INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTOS SELETIVOS PARA
CONVERSÃO FOTOTÉRMICA DE ENER-
GIA SOLAR"

Nelson José Heraldo Gallo

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de Dou-
tor em Ciências (Física Aplicada)

Orientador: Prof.Dr. MILTON FERREIRA DE SOUZA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Nelson José Heraldo Gallo

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27 DE maio DE 1985.

COMISSÃO JULGADORA:

Milton Ferreira de Souza

Dr. Milton Ferreira de Souza - Orientador

Michel André Aegerter

Dr. Michel André Aegerter

Luis Alberto Avaca

Dr. Luis Alberto Avaca

Carlos Ventura D'Alkaine

Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

Carlos Alberto Carrasco Altemani

Dr. Carlos Alberto Carrasco Altemani

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Milton Ferreira de Sousa, pela orientação e incentivo.
- Aos Professores Sérgio Carlos Zilio e Vanderlei Salvador Bagnato pelo interesse e discussões valiosas.
- Ao Professor Yehuda Arié pelo incentivo e informações valiosas.
- Aos técnicos Domingos Aiello, Nelson Maurício Antonio e João Frigo pela presteza com que me atenderam.
- A Marly pela datilografia deste trabalho.
- A todos os colegas do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC/USP pela amizade e apoio.

A minha esposa Odila e meus filhos Fernando,
Priscila, Patricia e Felipe.

A realização deste trabalho foi possível graças ao apoio
financiário das Instituições: CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP.

RESUMO

Processos para a produção de revestimentos seletivos de baixo custo foram desenvolvidos utilizando-se técnicas de eletrodeposição e imersão. A utilização de substratos facilmente encontrados no comércio a custos relativamente baixos, como o alumínio e o ferro galvanizado e a simplicidade dos métodos utilizados, tornam esses revestimentos altamente competitivos com os melhores já desenvolvidos. Valores de absorbância solar em torno de 0,95 e emittância térmica (100°C) em torno de 0,10 e a resistência à degradação térmica e química dos revestimentos, garantem a sua utilização em sistemas de aquecimento solar residencial ou industrial. Técnicas de espectroscopia na região do visível e infra-vermelho do espectro foram utilizadas para a caracterização ótica dos revestimentos. A descrição extremamente detalhada dos métodos utilizados permite a utilização imediata dos processos de obtenção, mesmo que não se esteja muito familiarizado com técnicas galvanoplásticas.

ABSTRACT

Low cost production of selective surfaces were developed using immersion and electroplating techniques. Substrates easily found in the market, like aluminium and galvanized iron, and the simplicity of the methods make those coatings highly competitive. Properties like solar absorptance of 0,95, thermal emittance (100°C) of 0,10 and the good resistance against thermal and chemical degradation give indications that those coatings can be used for industrial and residential solar heating systems. Spectroscopy measurements in the visible and infrared range were used to characterize the surfaces. A detailed description of the methods are given, allowing a fast action to get the selective surfaces even by people who are not familiarized with electroplating techniques.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - SUPERFÍCIES SELETIVAS	3
2.1. Métodos para se obter seletividade	5
2.1.1. Materiais com seletividade intrínseca	6
2.1.2. Combinação absorvedor-refle tor	8
2.1.2.1. Níquel Negro	10
2.1.2.2. Cromo Negro	12
2.1.2.3. Cobre Negro	13
2.1.2.4. Ferro Negro	15
2.1.2.5. Zinco Negro	16
2.1.3. Revestimentos com materiais compostos	16
2.1.4. Outros métodos	18
CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS	22
3.1. Absorbância, emitância e refletância	22
3.2. Medidas de absorbância solar e emitân cia térmica	25
3.2.1. Determinação indireta de α e ϵ	25
3.2.2. Determinação direta de α e ϵ	32
3.3. Testes de estabilidade térmica e quí mica	36
CAPÍTULO IV - EFICIÊNCIA E SELETIVIDADE - COLETORES PLANOS	39
CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL	43
5.1. Obtenção de superfície seletiva de cromo negro	43
5.1.1. Preparação do substrato	44

5.1.1.1. Cobre e latão	44
5.1.1.2. Ferro	48
5.1.2. Eletrodeposição da camada de cromo negro	49
5.1.2.1. Banho Harshaw	50
5.1.2.2. Banho Harshaw modifi- cado	51
5.1.3. Caracterização ótica - medidas de refletância	53
5.1.3.1. Refletância no I.V. médio ...	53
5.1.3.2. Refletância no visível e I.V. próximo	54
5.2. Obtenção de superfície seletiva de Al_2O_3 -Ni em substratos de alumínio	56
5.2.1. Preparação do substrato	59
5.2.2. Produção de camadas finas de Al_2O_3	60
5.2.2.1. Anodização em H_2SO_4	62
5.2.2.2. Anodização em H_3PO_4	63
5.2.3. Pigmentação das camadas de Al_2O_3 utilizando-se soluções de níquel	65
5.2.4. Testes de degradação térmica	68
5.2.5. Testes de degradação química	70
5.3. Obtenção de superfície seletiva em subs- tratos de ferro galvanizado	71
5.3.1. Preparação do substrato	74
5.3.2. Escurecimento em solução contendo o íon Cu^{+2}	75

6.1.1. Característica do revestimento obtido em solução Harshaw	79
6.1.2. Característica do revestimento obtido em processo Harshaw mo- dificado	82
6.2. Revestimento seletivo de Al_2O_3	84
6.2.1. Característica da camada de Al_2O_3	84
6.2.2. Pigmentação da camada de Al_2O_3	93
6.2.3. Estabilidade térmica	97
6.3. Revestimento seletivo sobre o ferro galvanizado	99
6.3.1. Efeito do tipo de sal de cobre	100
6.3.2. Efeito da adição de agentes oxidantes	103
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES	107
APÊNDICE	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A utilização de fonte de energia de baixa intensidade, como a radiação solar incidente na superfície da terra, para aquecimento de fluidos ou para a produção de vapor, requer captação e retenção eficientes para ser economicamente viável. Para que esta eficiência seja a maior possível, é necessário que o absorvedor solar possua máxima absorbância na região do espectro solar e ao mesmo tempo, um mínimo de emitância no infravermelho, e isto pode ser conseguido utilizando-se os chamados revestimentos absorvedores seletivos.

Durante as últimas décadas, este tipo de revestimento seletivo vem sendo exaustivamente estudado, e a tecnologia para a produção em larga escala está praticamente desenvolvida para revestimentos como o cromo negro, cobre negro, $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ e outros. Estudos de métodos de conversão química de superfícies metálicas e a preparação de óxidos metálicos a partir do metal (CuO sobre Cu , ZnO sobre Zn , etc.), tem levado à descoberta de novos absorvedores, principalmente para aplicações em sistemas de baixas temperaturas de operação ($<100^\circ\text{C}$).

A preparação de absorvedores seletivos para aplicações que requerem altas temperaturas é muito mais problemática, já que a conversão requer materiais que permaneçam estáveis e que retenham suas propriedades iniciais sob fluxo solar elevado e ciclagens térmicas extremas. Mesmo assim, revestimentos promissores que podem trabalhar em temperaturas de até 500°C foram desenvolvidos, como é o caso do revestimento AMA ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo-Al}_2\text{O}_3$) cujo período de vida é estimado em 20 anos.

que recentemente tem sido alvo de crescente interesse. Estas tintas absorvedoras, geralmente constituídas de partículas absorvedoras agrupadas com auxílio de ligantes orgânicos (resina de silicone) concorrem com os revestimentos seletivos mais eficientes mas o problema das bandas de absorção no infravermelho devido à presença do ligante ainda é um desafio a ser vencido. Além disso, o material ligante deve ser suficientemente forte para suportar o meio ambiente operacional e as técnicas de aplicação (spraying ou imersão) devem ser otimizados para assegurar propriedades consistentes e uniformes.

Qualquer que seja o tipo de revestimento seletivo ou o método empregado para produzi-lo, as características de alta absorção solar e baixa emitância não são os únicos parâmetros que devam ser levados em consideração, já que, para que um revestimento tenha garantida sua aplicabilidade ele deve, necessariamente possuir: estabilidade durante longo período na temperatura de operação; estabilidade suficiente para suportar super-aquecimento na eventual falha do sistema de extração de energia; estabilidade contra corrosão atmosférica e baixo custo de fabricação.

CAPÍTULO II

SUPERFÍCIES SELETIVAS

Coletores solares devem possuir alta absorvância para radiação no espectro de energia solar. Entretanto, eles perdem energia por uma combinação de mecanismos, incluindo radiação térmica pela superfície absorvedora, e assim é necessário que a emitância desta superfície seja a mais baixa possível para minimizar as perdas. A temperatura desta superfície, na maioria dos coletores planos, é menor que 200°C , enquanto que a temperatura efetiva na superfície do sol é de aproximadamente 6000K. Assim, o intervalo de comprimentos de onda da radiação emitida sobrepõem-se pouco ao espectro solar (98% da radiação solar extra terrestre está a comprimentos de onda menores que 3,0 microns, enquanto que menos que 1% da radiação de corpo negro de uma superfície a 200°C está a comprimentos de onda menores que 3,0 microns). Nestas circunstâncias, é possível idealizar superfícies tendo alta absorvância solar e, simultaneamente, baixa emitância térmica. Superfícies com estas características são chamadas superfícies seletivas.

O conceito de superfície seletiva é ilustrado na Figura 1. Para esta superfície hipotética a refletância abaixo do comprimento de onda de corte é muito baixa e como para uma superfície opaca, a absorvância é igual a unidade menos a refletância, teremos, neste intervalo, uma absorvância muito alta. Para comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda a refletância é quase total, e como, também neste caso, a emitância é igual à unidade menos a refletância, teremos, neste intervalo, uma emitância muito baixa.

Figura 1 - Superfície seletiva hipotética com comprimento de onda de corte em 3,0 microns.

Superfícies seletivas reais, além da característica de refletância diferenciada, devem conservar suas características espectrais durante longos períodos de tempo na temperatura de operação desejada e devem suportar, por razoáveis períodos, temperatura tão alta quanto a temperatura de estagnação, já que a circulação de fluido no coletor poderá eventualmente falhar. A superfície absorvedora também deve tolerar ciclagens térmicas intermitentes durante todo o seu tempo de vida, frequentemente estimado em 10-20 anos. Em algumas aplicações, o ambiente em que será utilizado o coletor pode ter grande influência no tempo de vida do revestimento, pois, embora em alguns casos o absorvedor trabalhe em ambientes evacuados, na maioria das vezes ele está em contato com a atmosfera.

como possíveis vazamento do fluido de trabalho, podem levar à degradação da superfície conservadora, o que, evidentemente, não é admissível.

Um outro aspecto que deve ser levado em consideração, é o aspecto econômico. Embora existam soluções tecnológicas para fabricar revestimentos seletivos com boas características espectrais, o custo de muitas destas superfícies tem sido proibitivo. As áreas relativamente grandes que são necessárias para coletar o fluxo solar incidente tem dirigido a pesquisa no sentido de encontrar soluções tecnológicas onde o custo de aplicação do revestimento seja o mais baixo possível.

2.1. Métodos para se obter seletividade

Embora o conceito de superfície seletiva tenha surgido por volta de 1955, nos últimos anos o interesse neste tipo de revestimento tem crescido principalmente no que diz respeito a métodos de obtenção de baixo custo a utilização de materiais que possuam durabilidade elevada. Muitas vezes os experimentos realizados no passado são revistos, principalmente quando se visualiza modificações que levem a obter produtos de mesma característica espectral a custos mais baixos.

Até o presente momento, estão identificados cinco tipos de sistemas que possuem as características óticas e físicas desejáveis em absorvedores seletivos de energia solar. São eles:

- materiais com seletividade intrínseca
- combinação absorvedor-refletor

- interferência de filmes finos
- discriminadores de onda frontal
- partículas metálicas embebidas num dielétrico (CEMETS)

Esta divisão é fenomenológica e depende do mecanismo associado com a performance funcional.

2.1.1. Materiais com seletividade intrínseca

A maneira mais simples de se obter seletividade espectral é quando se utiliza materiais que intrinsecamente já possuem a característica de alta absorção de radiação no intervalo solar e a baixa emitância térmica. Entretanto, não se encontra na natureza material que exibe comportamento seletivo e sim alguns materiais que possuem propriedades seletivas aproximadas. Assim, por exemplo, o carbeto de hafnio (HfC) apresenta diferentes refletâncias em partes diferentes do espectro (refletância alta para altos comprimentos de onda e refletância moderada para baixos comprimentos de onda). A curva de refletância em função do comprimento de onda adaptada por Seraphin⁽¹⁾ permite calcular valores de 0,10 para a emitância térmica e 0,65 para a absorbância solar (o significado destes valores e o método para calculá-los com base na curva de refletância é fornecido no Capítulo III). Infelizmente, para uso eficiente em conversão fototérmica, o valor da absorbância solar deve ser maior e a transição de baixa para alta refletância deve ser brusca.

Figura 2 - Refletância especular do carbeto de hafnio.

Adaptado de Seraphin (1974) ⁽¹⁾.

Também apresentam seletividade intrínseca monocristais dos óxidos Eu_2O_3 e ReO_3 e o óxido V_2O_5 .

Estes materiais possuem a transição de baixa para alta refletância muito mais acentuada que o HfC , mas, também neste caso, a absorbância solar não é muito elevada já que a transição ocorre a comprimentos de onda em torno de $0,5\mu\text{m}$. Caso semelhante ocorre com o hexaboreto de lantânio (LaB_6) cuja transição ocorre na região de $0,6-0,7$ microns

Figura 3 - Refletância especular dos monocristais Eu_2O_3 e ReO_3 e do óxido V_2O_5 .

Adaptado de Touloukian (1972) ⁽²⁾.

2.1.2. Combinação absorvedor-refletor

A seletividade espectral também pode ser obtida quando um revestimento que possui alta absorbância solar e alta transparência para altos comprimentos de onda, é aplicado sobre substratos metálicos com alta refletância na região do infravermelho do espectro. Assim, o sistema possuirá alta absorbância solar devido à camada exterior e, simultaneamente, baixa emitância térmica devido

Figura 4 - Representação esquemática do tipo de revestimento seletivo que utiliza combinação absorvedor-refletor.

Em sua forma mais simples, este tipo de revestimento seletivo pode ser obtido modificando-se o estado químico ou morfológico da superfície do metal de tal maneira que refletância no infravermelho seja mantida, enquanto que a composição química ou a textura da superfície fornece a desejada alta absorbância solar. Esta modificação superficial pode ser obtida através de oxidação térmica, imersão em banhos, eletrodeposição ou outros métodos de conversão, quase sempre facilmente aplicáveis em grandes áreas a custos relativamente baixos. Pertencem a esta classe de revestimentos seletivos o "níquel negro" e o "cromo negro", obtidos através de eletrodeposição, e o "cobre negro" e o "ferro negro" obtidos por oxidação, imersão ou eletrodeposição.

2.1.2.1. Níquel Negro

A primeira descrição do revestimento seletivo de níquel negro aplicado sobre superfícies metálicas de alta reflexão foi fornecida por H. Tabor em 1955⁽³⁾. A superfície negra, composta de NiS e ZnS, que é produzida por eletrodeposição, tem sido utilizada comercialmente em aquecedores de água em vários países nas últimas duas décadas. Para obtenção deste revestimento, o substrato metálico é colocado como cátodo em uma solução eletrolítica contendo:

. sulfato de níquel	→	75 g/l (105 g/l)
. sulfato de zinco	→	28 g/l (37 g/l)
. sulfato de amônio	→	24 g/l (18 g/l)
. tiocianato de amônio	→	17 g/l
. tiocianato de sódio	→	15 g/l

Os valores entre parentêsis foram fornecidos por G. McDonauld⁽⁴⁾ pesquisador da NASA que mais recentemente estudou extensivamente o revestimento de níquel negro. O pH da solução de eletrodeposição deve ser igual a 4 e a temperatura da solução de 30°C. Um anodo de níquel puro deve ser utilizado e a eletrólise dura 2-4 minutos numa densidade de corrente de 2mA/cm². Os melhores resultados são conseguidos quando se utiliza substratos que sofreram processo de niquelação brilhante.

A descoberta mais interessante realizada mais recentemente por Mar⁽⁵⁾, pesquisador da Honeywell Corp., foi que quando o revestimento de níquel negro é depositado a duas densidades de corrente o mínimo de refletância na região do espectro é alargado substancialmente, causando aumento considerável no valor da absorbância solar. A variação na densidade de corrente durante a obtenção do revestimento, fornece duas composições estáveis cada uma com diferente teor de zinco. A absorção ótica na região solar é causada

por fenômeno de interferência e absorção intrínseca do revestimento. A figura 5 mostra a curva de refletância do revestimento de níquel negro (duas camadas) obtida por Mar em substrato de ferro niquelado.

Figura 5 - Refletância espectral de níquel negro (duas camadas) depositado em ferro niquelado⁽⁵⁾.

A curva da figura 5, obtida por Mar, permite calcular valores de 0,96 para a absorbância solar e 0,07 para a emitância térmica. A utilização de substratos que não passaram por processo de niquelação brilhante também foram estudados por G. McDonald e os melhores resultados foram os obtidos em substratos de aço inoxidável que apresentaram valores de 0,84 para a absorbância solar de 0,18

negro perde suas características iniciais de refletância e na presença de umidade e calor a degradação ocorre em temperaturas ainda mais baixas ($\approx 220^{\circ}\text{C}$).

2.1.2.2. Cromo Negro

Iniciado com o trabalho de H.Tabor por volta de 1960 ⁽⁶⁾ o revestimento de cromo negro vem sendo exaustivamente estudado até os dias de hoje. O revestimento é constituído de partículas de cromo e seu óxido Cr_2O_3 , sendo que a relação Cr:O varia de 10:1 na interface filme-substrato para 1:1 na superfície. Revestimentos produzidos através de eletrodeposição utilizando-se formulações clássicas, (ver Capítulo V - parte experimental) mostraram-se instáveis quando submetidos à radiação ultra-violeta, mas quando se utiliza processo de propriedade da Harshaw Chem.Co. (Choromonyx) o revestimento é extremamente estável. A absorbância solar deste revestimento aumenta com a duração da eletro-deposição até um valor máximo que diminui pouco para longos períodos de aplicação. A emitância aumenta consideravelmente com a espessura do revestimento e um compromisso entre a e e deve ser estabelecido. Usualmente, o revestimento é aplicado em substratos que sofreram processo de ni-quelação e superfícies rugosas forneceram revestimentos de alta absorbância solar mas, nestes casos, a emitância também é alta. Medidas de absorbância solar em função do ângulo de incidência mostram que não há modificações consideráveis até ângulos de 50° ⁽⁷⁾.

O revestimento de cromo negro, utilizando-se os componentes da Harshaw, foram depositados diretamente sobre substratos de ferro ⁽⁵⁾ mas após testes de degradação em função da umidade (MIT STD-810B) a superfície apresentou numerosos pontos de ferrugem cobrindo a superfície. Para contornar este problema os pesquisadores cobriram o revestimento com um protetor orgânico que eleva a emi-

tância para valores de 0,20 enquanto que a absorbância solar permanece em torno de 0,94.

Mar e colaboradores de Honeywell Corp⁽⁵⁾ também eletrodepositaram cromo negro em placas de ferro galvanizado (Folha de Calhas) que sofreram pré-tratamento em solução diluída de $\text{HCl}-\text{CrO}_3$ durante cerca de 1 minuto. Este tratamento produz um filme uniforme na superfície do substrato e sua remoção é feita através de tratamento em solução de ácido crômico, após o que o revestimento de cromo negro é aplicado da maneira usual. A absorbância do revestimento é da ordem de 0,95 e a emitância térmica da ordem de 0,15. Testes de degradação mostraram, entretanto, que os revestimentos seletivos obtidos desta maneira não suportaram o teste de umidade MIL-STD-810B realizado durante 24 horas.

A utilização de substratos de cobre e banho de cromo negro fornecido pela Harshaw também leva a revestimentos seletivos que suportaram melhor os testes de umidade e que possuem absorbância solar de 0,95 e emitância térmica de 0,14.

Embora sendo facilmente aplicável em vários substratos, os revestimentos de cromo negro, obtidos em superfícies niqueladas, são os que melhores resistem aos testes de degradação térmica e química e por esta razão, são os que mais se tem utilizado comercialmente. Quando a niquelação é brilhante, os valores da emitância térmica são baixos, mas os valores da absorbância solar não são tão altos quantos os obtidos quando a niquelação é fosca (valores comparativos podem ser encontrados no Capítulo VI deste trabalho).

2.1.2.3. Cobre Negro

O revestimento negro de óxido de cobre, produzido em substratos de cobre ou alumínio, também tem encontrado aceitação na

indústria de coletores solares. Estes revestimentos podem ser produzidos por uma variedade de processos e entre eles estão: spraying, conversão química, abrillantamento e imersão, etc. Para produzir revestimentos seletivos de CuO em substratos de alumínio, Hottel e Unger⁽⁸⁾, utilizando a técnica de vaporização (spraying), conseguiram obter superfícies com absorbância solar de 0,93 e emitância de 0,11. O processo consiste em vaporizar, sobre chapas de alumínio aquecidas, solução de nitrato de cobre diluída. Este procedimento produz, na superfície do alumínio, uma fina camada verde claro que quando aquecida a 170°C transforma-se em óxido de cobre. A absorbância solar e a emitância térmica depende fortemente dos parâmetros preparativos como concentração de nitrato, tamanho das partículas vaporizadas, taxa de vaporização, temperatura de aquecimento, quantidade de depósito por unidade de área, etc.

A produção de revestimento seletivo de CuO em substrato de alumínio através de eletrodeposição, foi proposta por H. Tabor em 1956⁽⁹⁾. Para tanto, a placa de alumínio é primeiramente anodizada em solução contendo 3% de H_2SO_4 e 3% de H_3PO_4 (% em peso) com densidade de corrente de 6mA/cm² durante 20-30 segundos. Após este procedimento a placa é colocada em solução contendo 25 g/l de $Cu(NO_3)_2$, 3g/l de HNO_3 e 15 g/l de $KMnO_4$ durante 15 minutos na temperatura de 85-90°C. Terminado o tratamento de imersão a placa é aquecida a 450°C durante algumas horas até que a superfície fique totalmente negra.

Se o substrato for cobre, o revestimento seletivo de CuO pode ser obtido através de simples imersão em solução aquosa contendo 120 g/l de NaOH e 60 g/l de $NaClO_2$. Esta solução trabalha na temperatura de 140-145°C e o tempo de imersão varia de 3 a 13 minutos⁽¹⁰⁾. Amostras tratadas por este processo durante 3 minutos apresentaram absorbância solar de 0,79 e emitância térmica de 0,05. Para 8 minutos de tratamento a absorbância solar aumenta para 0,89

mas a emitância térmica também aumenta (0,17). Tempos de oxidação maiores aumentam a emitância e modificam pouco a absorbância solar.

Sobre substratos de cobre, também se tem produzido revestimentos seletivos de cobre negro utilizando-se soluções de oxidação que são facilmente encontradas no comércio. Exemplo típico desta solução é o Ebanol C fornecido pela Enthone Inc. que foi utilizada por McDonald e Curtis⁽⁴⁾ para produzir revestimentos seletivos com absorbância solar de 0,91 e emitância térmica de 0,05. Análise de difração de raios-X revelam que o revestimento é composto quase que exclusivamente de CuO e Cu_2O . Testes de degradação indicam que os revestimentos seletivos obtidos por este processo não suportam temperaturas maiores que 120°C por mais de 30 dias e que não resistem a testes de umidade (MIL-STD-810B) por mais que 24 horas.

2.1.2.4. Ferro Negro

A utilização do metal ferro como base para revestimentos seletivos, apesar da alta densidade que este metal apresenta, é potencialmente interessante para o nosso país devido as nossas reservas. Processos para transformar a superfície de ferro em seu óxido negro Fe_3O_4 são conhecidas industrialmente e utilizam soluções fortemente alcalinas que trabalham próximo a seus pontos de ebulição. A exemplo da oxidação do cobre, a Enthone Inc. também fornece solução própria para oxidar o ferro (Ebanol S). Mar⁽⁵⁾ e colaboradores, utilizando esta solução, conseguiram revestimentos com valores de 0,85 e 0,10 para absorbância solar e emitância térmica respectivamente. Estes revestimentos possuem boa resistência à corrosão, tendo suportado por 5 dias o teste de umidade MIL-STD-810B sem mostrar nenhum sinal de degradação. Métodos de oxidação mais simples

como o aquecimento na presença de ar, também foram utilizados pelos pesquisadores da Honeywell⁽⁵⁾ para produzir revestimentos seletivos de ferro negro, mas embora obtivessem bons valores de absorvância solar e emitância térmica (0,88 e 0,12 respectivamente) eles verificassem que a camada de óxido é menos resistente à corrosão que a produzida com Ebanol S.

2.1.2.5. Zinco Negro

O interesse na utilização de zinco como base para revestimentos seletivos tem crescido ultimamente já que este metal é facilmente depositado em metais de baixo custo como o ferro e o alumínio. Processos para zincagem destes metais são descritos sucintamente na literatura sobre galvanoplastia⁽¹¹⁾. Van der Leij⁽¹²⁾ utilizando chapas de ferro que sofreram zincagem brilhante em solução cianídrica obteve revestimentos seletivos de zinco-negro, eletrolizando as peças zincadas numa solução contendo 10 g/l de NaOH e 20g/l de NaNO_3 . A passagem de corrente alternada de 20mA/cm^2 durante 1 minuto, produz um revestimento seletivo de ZnO com absorvância solar de 0,95 e emitância térmica de 0,08. O revestimento assim obtido não suporta temperaturas maiores que 80°C e portanto só podem ser utilizados em aplicações de baixa temperatura.

2.1.3. Revestimentos com materiais compostos

Filmes formados por agregados de partículas metálicas distribuídos em uma matriz dielétrica (chamados de filmes compostos) tem merecido especial atenção por parte dos estudiosos de conversão fototérmica, devido as suas características de seletividade espectral. O maior interesse provém do fato que podemos sintetizar

materiais componentes, que podem facilmente ser variados para fornecer parâmetros otimizados para uma particular aplicação. As bases teóricas utilizadas para explicar o mecanismo de absorção desses agregados, propostos por Maxwell-Garnet⁽¹³⁾, assume que as partículas são pequenas quando comparadas com o comprimento de onda da radiação, que as partículas estão suficientemente espaçadas para permitir espalhamento individual e que a forma e a fração em volume das partículas metálicas influenciam consideravelmente as características óticas do filme. Quando depositadas em substratos metálicos de baixa emissividade e quando possuem espessuras adequadas, esses filmes apresentam alta absorbância solar, mas afetam muito pouco a emitância térmica do substrato.

Mesmo tendo a teoria de Maxwell-Garnet para iniciar o estudo destes filmes compostos, os efeitos de espalhamento ressonante são difíceis de se determinar, já que a caracterização dos filmes com respeito ao grau de dispersão, tamanho e forma das partículas propriedades óticas das partículas individuais, efeitos de interação entre as partículas e análises de espalhamento múltiplo, tornam a análise um problema particularmente difícil. Como consequência, muitos dos avanços obtidos com estes sistemas são conseguidos através de métodos empíricos, sendo que os métodos analíticos tem servido somente para proporcionar uma orientação mais geral.

A utilização de partículas de ouro em matrizes de isolantes tais como MgO , MgF_2 e Al_2O_3 fornecem filmes compostos de boa seletividade, cuja característica principal é a alta estabilidade térmica. Fan⁽¹⁴⁾ preparou filmes de Au/MgO através de "RF Sputtering" com absorbância solar de 0,90-0,93 de emitância térmica de 0,04 utilizando um substrato de cobre. Quando depositados substratos de aço inoxidável cobertos com um refletor de molibidênio ($1000\text{\AA}$) a e-

peraturas da ordem de 400°C sem modificar os valores iniciais de α e ϵ .

Filmes contendo partículas de níquel metálico embebidas em matrizes de Al_2O_3 , MgO e SiO_2 , produzidos por coevaporação controlada dos componentes, foram estudados por Craighead⁽¹⁵⁾, que produziu os revestimentos em substratos de quartzo fundido e cobre. Com o filme composto de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, absorvedor seletivo de energia solar com absorbância de 0,94 e emitância de $\approx 0,1$ foram obtidas a partir de dados de refletância em função do comprimento de onda. Devido à estabilidade de Al_2O_3 e sua excelente capacidade de barrar difusão de oxigênio, estes filmes são estáveis mesmo em altas temperaturas. Depois de 500 horas na temperatura de 500°C em ar, apenas pequena degradação foi observada no filme de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produzido sobre substrato de Ni.

O interesse por filmes compostos de Al_2O_3 -Ni tem crescido nos últimos anos, principalmente porque a matriz de Al_2O_3 , de espessura desejada, pode ser facilmente obtida em substratos de alumínio através de oxidação anódica. Como este revestimento, além da durabilidade, tem estrutura altamente porosa, pode impregnar estes poros com partículas metálicas e, deste modo, reproduzir os revestimentos obtidos através de coevaporação à vácuo por um custo muito mais baixo, o que é um dos objetivos deste trabalho. A impregnação dos filmes de Al_2O_3 com partículas metálicas, também é realizada por eletro-deposição em solução contendo íons do metal a ser impregnado, o que garante o baixo custo do sistema como um todo.

2.1.4. Outros métodos

Revestimentos baseados em interferência ótica de filmes finos são largamente utilizados para modificar as características

de refletância, absorbância e transmitância de superfícies dentro de um amplo intervalo do espectro eletromagnético. A característica espectral da superfície revestida é determinada por interferência mútua entre as ondas sucessivamente refletidas e transmitidas nas interfaces das camadas. Para produzir revestimentos de baixa refletância no visível e alta refletância no infra-vermelho, utiliza-se combinações de camadas absorvedoras e não absorvedoras que suprimem a refletância na região do visível mas não alteram a refletância do substrato opaco e altamente refletor. Para isto, um filme metálico é primeiramente recoberto com uma camada parcialmente absorvedora, o que diminui substancialmente a refletância no visível. A seguir, uma camada não absorvedora é depositada para diminuir ainda mais a refletância e aumentar a largura da banda espectral da região de alta absorbância. Uma outra maneira de se utilizar interferência ótica de filmes finos para produzir revestimentos seletivos, consiste em depositar sobre superfícies refletoras, camadas sucessivas de um dielétrico e metal semitransparente, o que além de aumentar a largura da banda da região de alta absorção, também permite que a localização espectral desta banda de absorção seja variada dentro de um intervalo apreciável, simplesmente variando-se a espessura da camada de dielétrico. Exemplo típico deste sistema é o revestimento AMA formado por camadas de óxido de alumínio e molibidênio semi-transparente depositadas em um substrato de molibidênio⁽¹⁶⁾. Esta combinação fornece uma absorbância solar de 0,85 e emitância térmica de 0,22 a 1000°C e 0,11 a 500°C. O revestimento é extremamente estável mesmo em temperaturas da ordem de 900°C quando aquecido sob vácuo. Outro revestimento, que também tem merecido atenção devido as suas características óticas e estabilidade térmica e que também utiliza o efeito de interferência ótica, é o formado pelo sistema $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr-Al}_2\text{O}_3$ obtido por Meinel⁽¹⁷⁾ com valores de absorbância solar de 0,90-0,95 e emitância térmica de 0,02-0,04. Testes de degradação térmica sob vácuo mos

traram que as características iniciais de seletividade não se alteraram mesmo em temperaturas da ordem de 600°C .

Um outro método bastante simples de se obter seletividade espectral consiste em de produzir na superfície de metais irregularidades de dimensões adequadas para que radiação de baixos comprimentos de onda seja absorvida (geralmente através de múltiplas reflexões) e radiação de altos comprimentos de onda seja refletida. As dimensões destas irregularidades (cavidades ou arestas) devem ser comparáveis aos comprimentos de onda da radiação solar incidente para garantir a absorção nesta região espectral. Exemplo deste tipo de superfície seletiva é a superfície de rhenio obtida por deposição química de vapores (C.V.D.) onde "whiskers" de aproximadamente $1\mu\text{m}$ espaçados cerca de $10\mu\text{m}$ foram obtidos ⁽¹⁾. Superfície similar também foi obtida através de deposição química de vapores onde dendrites de tungstênio foram depositados em superfícies polidas de tungstênio ou aço inoxidável, conseguindo-se valores de 0,96 para a absorbância solar e 0,26-0,30 para a emitância térmica ⁽¹⁸⁾. Além da emitância relativamente alta, estes absorvedores seletivos perdem rapidamente a absorbância quando o ângulo de incidência da radiação se afasta da normal.

Um outro tipo de revestimento seletivo que tem sido exaustivamente estudado, são as chamadas tintas seletivas, constituídas de partículas de semicondutor, uniformemente distribuídos em um ligante orgânico e depositados em superfícies metálicas polidas. Estes revestimentos podem ser facilmente aplicados em coletores de dimensões relativamente grandes e possuem a grande vantagem de serem de baixo custo. Exemplo típico deste tipo de revestimento, obtido por Williams ⁽¹⁹⁾, é o formado por partículas de sulfeto de chumbo (PbS) misturados com resina de silicone, que é aplicado em substratos de alumínio puro. O sulfeto de chumbo utilizando para

do-se soluções de nitrato de chumbo e tioacetamina, sendo que o tamanho das partículas é controlado pela acidez e concentrações dos reagentes, tempo de reação, etc... Depois de preparadas, as partículas são dispersas em resina de silicone Dow Corning 805 e para proporcionar viscosidade adequada, é adicionado xileno para que o revestimento possa ser aplicado com o auxílio de um pequeno atomizador. Absorbância solar de 0,84 e emitância térmica de 0,19 foram obtidos para revestimentos com peso relativo de $0,18\text{mg/cm}^2$. Método alternativo proposto por Mar⁽⁵⁾; substitue o semicondutor por partículas de óxidos metálicos tais como FeMnCuO_x , que misturados com resina de silicone SR-125 (Dow corning) e aplicados em substratos de alumínio fornecem absorbância solar de 0,85 e emitância térmica de 0,16 quando o revestimento tem a espessura de aproximadamente 6 microns.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS

3.1. Absorbância, emitância e refletância

A absorbância de uma superfície plana, definida como sendo a fração de radiação incidente que é absorvida pela superfície, bem como a refletância, definida como sendo a fração de energia incidente que é refletida pela superfície, são quantidades que, dependem do comprimento de onda e do ângulo de incidência da radiação. Quando a radiação incidente está contida num intervalo definido de comprimentos de onda, a absorbância e a refletância são chamadas de espectrais.

De maneira similar, a emitância de uma superfície é definida como sendo a razão entre a potência emitida pela superfície e a potência emitida por um corpo negro de mesma temperatura, mesma área e sobre idênticas condições. Quando a potência de interesse é aquela irradiada sobre um hemisfério acima da superfície, a emitância é chamada "emitância hemisférica".

Quando a potência de interesse está contida num elemento de ângulo sólido fazendo um ângulo qualquer com a normal à superfície, a emitância é chamada "emitância angular". Quando este ângulo é igual a zero a emitância é chamada "emitância normal". O termo "emitância espectral" é utilizado quando a radiação está contida num intervalo definido de comprimentos de onda.

A expressão mais geral utilizada para a absorbância solar é:

$$\alpha_E(T) = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \alpha(\lambda, T, \theta, \phi) I(\lambda, \theta, \phi) \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi d\lambda}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\lambda, \theta, \phi) \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi d\lambda}$$

onde $I(\lambda, \theta, \phi)$ é a intensidade da radiação solar (potência por unidade de ângulo sólido por intervalo de comprimento de onda por unidade de área) incidente na superfície absorvedora, θ é o ângulo de incidência em relação à normal e ϕ é o ângulo azimutal medido no plano da superfície. $\alpha(\lambda, T, \theta, \phi)$ é a absorbância da superfície para cada comprimento de onda (λ) numa determinada temperatura (T).

Similarmente, a emitância é dada por:

$$\epsilon(T) = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \epsilon(\lambda, T, \theta, \phi) e_b(\lambda, T) \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi d\lambda}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e_b(\lambda, T) \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi d\lambda} \quad (3.2)$$

onde $e_b(\lambda, T)$ é a irradiância do corpo negro dada pela função de distribuição de Planck.

Convém salientar que a absorbância solar embora sendo função da temperatura, na maioria das vezes ela é considerada independente pois, praticamente todas as superfícies seletivas apresentam uma variação muito pequena, e portanto desprezível, com relação à temperatura. Entretanto, algum cuidado deve ser tomado, principalmente quando o revestimento seletivo utiliza semicondutores, pois variações na absorbância solar podem ocorrer em temperaturas elevadas. Já a emitância, sempre deve ser colocada com a temperatura específica, já que a dependência é inequívoca pela presença da função de radiação do corpo negro nas duas integrais da equação (3.2).

Na prática, como a variação direcional da emitância e absorbância espectrais são difíceis de se determinar e como não se encontram dados disponíveis de variação direcional da intensidade solar, algumas simplificações são realizadas nas equações (3.1) e (3.2). Primeiro, considera-se que o fluxo solar atinge a superfície absorvedora com incidência normal ($\theta=0$). Assim, a absorbância solar pode ser obtida através da equação

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} \alpha(\lambda) H(\lambda) d(\lambda)}{\int_0^{\infty} H(\lambda) d(\lambda)} \quad (3.3)$$

onde $H(\lambda)$ é a irradiância espectral solar em W/m^2 . A outra simplificação é utilizar emitância térmica normal ao invés de emitância hemisférica e assim a equação (3.2) transforma-se em

$$\epsilon(T) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon(\lambda, T) e_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} e_b(\lambda, T) d\lambda} \quad (3.4)$$

Mesmo sendo simplificações convenientes, as equações (3.2) e (3.4) devem ser utilizados com reserva já que mesmo podendo orientar a superfície absorvedora para que o fluxo solar incidente tenha incidência normal, esta superfície, quando aquecida, irradia energia em todo o hemisfério e neste caso a emitância hemisférica é uma quantidade mais importante do que a emitância normal. A absorbância solar também pode variar com o ângulo de incidência, principalmente quando a seletividade é alcançada por efeitos de rugosidade na superfície e assim a absorbância direcional é mais representativa que a absorbância normal, embora a maioria dos dados da literatura referem-se a absorbância normal.

As propriedades de emissão e absorção de um corpo estão intimamente relacionados através da lei Kirchhoff.

$$\epsilon(\lambda, T, \theta, \phi) = \alpha(\lambda, T, \theta, \phi) \quad (3.5)$$

Como, para corpos opacos, o fluxo espectral incidente ou é absorvido ou é refletido, podemos escrever que

Combinando-se (3.5) e (3.6) pode-se escrever

$$\alpha(\lambda, T, \theta, \phi) = \epsilon(\lambda, T, \theta, \phi) = 1 - R(\lambda, T, \theta, \phi) \quad (3.7)$$

Esta expressão é a base para as técnicas mais comuns de determinação de absorvância solar e emitância térmica, onde medidas de refletância em função do comprimento de onda, podem ser facilmente realizadas.

3.2. Medidas de absorvância solar e emitância térmica

A absorvância solar e a emitância térmica de superfícies seletivas são valores que são determinados para se poder realizar, principalmente, balanço térmico nos sistemas a que são aplicados. Este balanço permite determinar, com relativa precisão, a eficiência térmica dos diversos sistemas que utilizam conversão fototérmica de energia solar e assim, a temperatura de operação pode ser estimada para cada tipo de aplicação. A determinação destas quantidades pode ser realizada de duas maneiras principais: indiretamente através de medidas de refletância em função do comprimento de onda e diretamente através da determinação radiométricas e calorimétricas.

3.2.1. Determinação indireta de α e ϵ

A determinação da refletância espectral nas regiões do visível e infravermelho próximo, é um procedimento relativamente simples, facilitado pela existência de espectrofotômetros disponíveis comercialmente. Entretanto, duas dificuldades básicas estão asso-

mentos de comparação e determinam a refletância das amostras por comparação com a refletância de padrões conhecidos. Segundo, a refletância é determinada para ângulos da incidência fixos, geralmente perto da normal. Geralmente, os valores da absorbância solar para incidência normal ou próxima da normal são considerados adequados, já que pode-se trabalhar nestas condições com a maioria dos sistemas de conversão fototérmica, mas o problema da refletância dos padrões é mais significativo e algumas considerações a este respeito devem ser colocadas. Métodos para eliminar a utilização de refletores padrão são facilmente encontrados na literatura especializada⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾. Apesar das restrições, os valores da absorbância solar e emitância térmica encontrados para os revestimentos seletivos deste trabalho foram levantados a partir de dados de refletância, utilizando-se espectrofotômetros convencionais que utilizam acessórios de refletância próprios.

Quando a refletância espectral de uma superfície é determinada, as equações (3.3) e (3.4) e a relação de Kircchoff podem ser utilizadas para calcular os valores de α e ϵ e as integrais fundamentais a serem determinadas tem a forma geral

$$P = \frac{\int_0^{\infty} f(\lambda) J(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} J(\lambda) d\lambda} = \frac{1}{J} \int_0^{\infty} f(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

onde $J(\lambda)$ é a função distribuição da radiação.

Esta integral pode ser convenientemente determinada em termos de uma outra função $P(\lambda)$, que é a função da radiação contida em comprimentos de onda menores que λ . Como por definição:

$$P(\lambda) = \frac{\int_0^{\lambda} J(\lambda) d\lambda}{J} \quad \text{então} \quad (3.9)$$

$$P = \int_0^1 f(\lambda) dP = \int_0^1 g(P) dP \quad (3.11)$$

Hass e Bradford⁽²²⁾ visualizaram um método gráfico para determinar o valor de P , utilizando-se a escala mostrada na figura 6.

Neste exemplo, a função $J(\lambda)$ é função distribuição da radiação solar extraterrestre. A abscissa da figura 6 é linear em termos da $P(\lambda)$ (escala de cima) e então é não linear em λ . Os valores correspondentes de λ (Tabela I) são listados na escala inferior e a abscissa é graduada em termos da escala λ . Os valores de $f(\lambda)$ (que neste caso é escolhido como sendo a refletância) são plotados na carta nas posições λ correspondentes. A carta essencialmente realiza a transformação $f(\lambda)+g(P)$ e a área sob a curva plotada é a integral F . Gráficos similares podem ser facilmente construídos para corpos negros a temperaturas mais baixas e deste modo a emitância normal na temperatura especificada pode ser determinada.

Figura 6 - Gráfico de λ distorcido para a radiação solar extraterrestre.

TABELA I											
IRRADIÂNCIA ESPECTRAL SOLAR (EXTRATERRESTRE)											
λ (μm)	H (λ)	P (λ)	λ (μm)	H (λ)	P (λ)	λ (μm)	H (λ)	P (λ)	λ (μm)	H (λ)	P (λ)
0,22	0,0030	0,02	0,42	0,192	11,7	0,62	0,174	39,7	1,2	0,0501	79,6
0,23	0,0052	0,05	0,43	0,178	13,0	0,63	0,170	40,9	1,3	0,0406	82,9
0,24	0,0058	0,09	0,44	0,203	14,4	0,64	0,166	42,1	1,4	0,1328	85,5
0,25	0,0064	0,13	0,45	0,220	15,9	0,65	0,162	43,3	1,5	0,0267	85,5
0,26	0,013	0,20	0,46	0,216	17,5	0,66	0,159	44,5	1,6	0,0220	87,6
0,27	0,025	0,34	0,47	0,217	19,0	0,67	0,155	45,6	1,7	0,0182	89,4
0,28	0,024	0,51	0,48	0,216	20,6	0,68	0,151	46,7	1,8	0,0152	90,83
0,29	0,052	0,77	0,49	0,199	22,0	0,69	0,148	47,8	1,9	0,01274	92,03
0,30	0,061	1,23	0,50	0,198	23,5	0,70	0,144	48,8	2,0	0,1079	93,02
0,31	0,076	1,69	0,51	0,196	24,9	0,71	0,141	49,8	2,1	0,00917	93,87
0,32	0,085	2,26	0,52	0,187	26,3	0,72	0,137	50,8	2,2	0,00785	94,58
0,33	0,115	3,02	0,53	0,195	27,6	0,73	0,134	51,8	2,3	0,00676	95,20
0,34	0,111	3,80	0,54	0,198	29,0	0,74	0,130	52,7	2,4	0,00585	95,71
0,35	0,118	4,63	0,55	0,195	30,5	0,75	0,127	53,7	2,5	0,00509	96,18
0,36	0,116	5,47	0,56	0,190	31,8	0,80	0,1127	57,9	2,6	0,00445	96,57
0,37	0,133	6,36	0,57	0,187	33,2	0,85	0,1003	61,7	2,7	0,00390	96,90
0,38	0,123	7,29	0,58	0,187	34,5	0,90	0,895	65,1	2,8	0,00343	97,21
0,39	0,112	8,13	0,59	0,184	35,9	0,95	0,0803	68,1	2,9	0,00303	97,47
0,40	0,154	9,03	0,60	0,181	37,2	1,0	0,0725	70,9	3,0	0,00268	97,72
0,41	0,194	10,3	0,61	0,177	38,4	1,1	0,0606	75,7	3,1	0,00230	98,08

A Figura 7 mostra o gráfico construído para determinação dos valores de absorvância solar dos revestimentos obtidos neste trabalho. Neste caso, os valores de P_{λ} são referentes a massa de ar igual a dois, ao invés de radiação solar sem absorção atmosférica. A Tabela III⁽²³⁾ fornece os valores de P_{λ} e os correspondentes λ uti-

lizados para a construção do gráfico, chamado por alguns autores como gráfico de comprimentos de onda distorcidos.

TABELA II			
FRAÇÃO DA RADIAÇÃO TOTAL (P_λ) CONTIDA EM COMPRIMENTO DE ONDA ABAIXO DE λ			
$\lambda (\mu m)$	$P(\lambda) 100^\circ C$	$\lambda (\mu m)$	$P(\lambda) 100^\circ C$
3.5	0.45	22.0	86.42
4.0	1.24	23.0	87.72
4.5	2.65	24.0	88.86
5.0	4.74	25.0	89.87
5.5	7.49	26.0	90.76
6.0	10.80	27.0	91.56
6.5	14.53	28.0	92.27
7.0	18.55	29.0	92.90
7.5	22.73	30.0	93.46
8.0	26.96	32.0	94.43
8.5	31.15	34.0	95.22
9.0	35.25	36.0	95.86
9.5	39.19	38.0	96.40
10.0	42.97	40.0	96.85
11.0	49.92	42.0	97.23
12.0	56.06	44.0	97.55
13.0	61.41	46.0	97.82
14.0	66.05	48.0	98.05
15.0	70.05	50.0	98.26
16.0	73.50	55.0	98.65
17.0	76.49	60.0	98.94
18.0	79.06	65.0	99.15
19.0	81.30	70.0	99.31
20.0	83.24	75.0	99.43
21.0	84.94	-	-

A Tabela II dá os valores de P_λ e os correspondentes λ para a temperatura de $100^\circ C$ e assim a emitância de nossas amostras referem-se a esta temperatura.

Figura 7 - Gráfico de λ distorcido para a radiação solar AM-2.

Figura 8 - Gráfico de λ distorcido para radiação de corpo

A figura 8 mostra o gráfico construído para as determinações dos valores de emitância térmica para os revestimentos seletivos obtidos neste trabalho.

TABELA III									
FRAÇÃO (P_{λ}) DE LUZ SOLAR (AM-2) CONTIDA EM COMPRIMENTOS DE ONDA ABAIXO DE λ									
λ (nm)	P (%)	λ (nm)	P (%)	λ (nm)	P (%)	λ (nm)	P (%)	λ (nm)	P (%)
0,315	0,02	0,61	33,2	0,91	70,0	1,21	86,7	1,72	98,13
0,320	0,05	0,62	34,7	0,92	70,4	1,22	87,2	1,74	98,41
0,33	0,15	0,63	36,3	0,93	70,7	1,23	87,8	1,76	98,63
0,34	0,32	0,64	37,9	0,94	71,0	1,24	88,4	1,78	98,73
0,35	0,55	0,65	39,5	0,95	71,5	1,25	88,9	1,80	98,75
0,36	0,83	0,66	41,1	0,96	72,3	1,26	89,3	1,82	98,75
0,37	1,18	0,67	42,6	0,97	73,1	1,27	89,7	1,84	98,75
0,38	1,59	0,68	44,2	0,98	74,0	1,28	90,26	1,86	98,75
0,39	2,09	0,69	45,6	0,99	74,8	1,29	90,75	1,88	98,75
0,40	2,67	0,70	47,0	1,00	75,7	1,30	91,17	1,90	98,75
0,41	3,44	0,71	48,5	1,01	76,5	1,32	91,74	1,92	98,76
0,42	4,39	0,72	49,8	1,02	77,4	1,34	92,05	1,94	98,77
0,43	5,42	0,73	51,0	1,03	78,2	1,36	92,11	1,96	98,82
0,44	6,57	0,74	52,4	1,04	79,0	1,38	92,11	1,98	98,90
0,45	7,86	0,75	53,7	1,05	79,8	1,40	92,11	2,00	98,92
0,46	9,27	0,76	54,6	1,06	80,5	1,42	92,12	2,02	98,98
0,47	10,8	0,77	55,7	1,07	81,2	1,44	92,14	2,04	99,13
0,48	12,3	0,78	56,9	1,08	81,9	1,46	92,90	2,06	99,25
0,49	13,9	0,79	58,2	1,09	82,6	1,48	92,34	2,08	99,45
0,50	15,6	0,80	59,4	1,10	83,1	1,50	92,67	2,10	99,64
0,51	17,2	0,81	60,4	1,11	83,4	1,52	93,17	2,12	99,02
0,52	18,8	0,82	61,4	1,12	83,5	1,54	93,76	-	-
0,53	20,5	0,83	62,5	1,13	83,6	1,56	94,36	-	-
0,54	22,1	0,84	63,7	1,14	83,8	1,58	94,93	-	-
0,55	23,7	0,85	64,9	1,15	84,0	1,60	95,49	-	-
0,56	25,3	0,86	66,0	1,16	84,4	1,62	96,02	-	-
0,57	26,9	0,87	67,1	1,17	84,8	1,64	96,53	-	-
0,58	28,5	0,88	68,0	1,18	85,2	1,66	97,00	-	-
0,59	30,0	0,89	68,8	1,19	85,7	1,68	97,42	-	-

Técnicas computacionais podem substituir este método gráfico mas nem sempre o computador é um instrumento de fácil acesso e quase sempre os custos com computação são relativamente altos. Deste modo, o método gráfico descrito acima é de relevante valia. A experiência mostra que a utilização destas escalas distorcidas fornecem precisão igual aos resultados de computador.

3.2.2. Determinação direta de α e ϵ

As técnicas radiométricas e calorimétricas utilizadas para a determinação da absorbância solar e emitância térmica de revestimentos seletivos são consideradas mais precisas que os métodos indiretos baseados em dados de refletância em função do comprimento de onda. Para determinações calorimétricas amostras com área de irradiação conhecidas são colocadas em ambientes controlados, onde a perda ou ganho de calor dá-se através de transferência de calor radiante. A emitância é então determinada através da quantidade de potência necessária para manter a amostra na desejada temperatura de equilíbrio. Esta técnica é conhecida como técnica de estado estacionário. Para exemplificar, tomemos como exemplo a técnica de

rizada pelo fluxo de calor que sai do corpo 1 e é dado por

$$Q_{\text{out}} = \frac{\sigma \epsilon_1 (T_1^4 - T_2^4)}{1 + \epsilon_1 A_1 (\epsilon_2 A_2)^{-1} (1 - \epsilon_2)} \quad \text{onde} \quad (3.12)$$

σ é a constante de Stefan-Boltzmann, A_1 , A_2 , T_1 e T_2 são as áreas e temperaturas das superfícies 1 e 2 e ϵ_1 e ϵ_2 são as emitâncias hemisféricas dos corpos 1 e 2 respectivamente. Se a área da superfície 2 for muito maior que A_1 e se ϵ_2 é conhecida e possui um valor próximo da unidade, então a equação (3.12) se transforma em

$$Q_{\text{out}} = \sigma \epsilon_1 (T_1^4 - T_2^4) \quad (3.13)$$

Se uma potência P_1 está sendo fornecida à amostra ou corpo 1, então, no equilíbrio $P_1 = P_{\text{out}}$, onde P_{out} é a potência de saída. Assim, medindo-se a temperatura de equilíbrio da amostra e a temperatura ambiente, pode-se, utilizando-se a equação 3.13, determinar a emitância do corpo 1. Para casos em que o corpo 1 não esteja em equilíbrio térmico pode-se utilizar a técnica do transiente onde, conhecendo-se a capacidade térmica da amostra e a razão de variação da temperatura, pode-se calcular a emitância. Para tanto, expressa-se a razão de variação da temperatura através da relação

$$P_1 - P_{\text{out}} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad \text{onde} \quad (3.14)$$

m é a massa da amostra, c_p o calor específico a pressão constante do corpo 1 e t é o tempo.

Colocando-se a equação (3.13) em (3.14) obtém-se

$$mc_p \frac{dT}{dt} = P_1 - \sigma \epsilon_1 A_1 (T_1^4 - T_2^4) \quad (3.15)$$

para a condição $\frac{dT}{dt} = 0$ tem-se uma temperatura de equilíbrio (T_{eq}) es

crita como

$$T_{eq} = \left(\frac{P_1}{\epsilon_1 \sigma A_1} + T_2^4 \right)^{1/4} \quad (3.16)$$

A equação (3.15) pode ser reescrita como:

$$mc_p \frac{dT(t)}{dt} = \epsilon_1 A_1 (T_{eq}^4 - T(t)^4) \quad (3.17)$$

cuja solução para $T(t)$ é dada por

$$T(t) = T_{eq} - C e^{-t/\tau} \quad \text{onde} \quad (3.18)$$

$$C \text{ é uma constante e } \tau = mc_p / 4 \epsilon_1 A_1 T_{eq}^3. \quad (3.19)$$

Assim, a amostra aproxima-se do equilíbrio exponencialmente com o tempo e a constante de tempo depende dos parâmetros indicados na equação (3.19) de onde pode-se tirar o valor de ϵ_1 .

Na determinação direta da absorbância solar através de técnicas transientes realizada por Muchnik e colaboradores⁽²⁵⁾, a razão de aquecimento e esfriamento da amostra, montada no foco de um concentrador de luz solar simulada, estão relacionadas com a absorbância através da relação

$$\alpha = \frac{mc \left[(dT/dt)_{aq} + (dT/dt)_{esfr.} \right]}{P_1 S} \quad \text{onde}$$

P_1 é o fluxo solar simulado (W/cm^2), S é a área da amostra (cm^2), m é a massa da amostra (Kg), c é a capacidade térmica ($J/Kg, grau$) T é a temperatura (K) e t o tempo (seg).

O fator de concentração de 100-150 é alcançado com o auxílio de 2 espelhos parabolóides de refletância igual a 0,85 cujo diâ-

até pressões de 5×10^{-5} torr e uma janela de vidro de molibidênio, cuja transmitância é de 92% no intervalo de 0,3-2,4 μ m, permite a entrada da radiação incidente. O sistema de medida é constituído simplesmente por termopares e um registrador.

Um emissometro portátil, de operação relativamente simples, foi desenvolvido recentemente pela Willey Corporation⁽²⁶⁾ e é constituído de uma cabeça de medida, que pode ser aquecida a 100°C, e uma unidade da leitura. A cabeça é composta de um refletor elipsoidal de alumínio onde num dos focos está o termopar detector e no outro a amostra cuja emitância se quer determinar (ver figura 9)

Figura 9 - Esquema do emissometro Willey.

O princípio de operação deste emissometro é baseado na troca de radiação entre o termopar detector e a amostra colocada na porta de medida. Se a amostra possuir alta refletância para radiação infravermelha, e portanto baixa emitância, a temperatura do detector será muito próxima da temperatura da cabeça de medida e se

a emitância for alta (baixa refletância para radiação infravermelha) a temperatura do detetor será menor que a temperatura da cabeça. A vantagem em se utilizar este tipo de instrumentação portátil está relacionada com a facilidade de transporte e instalação, permitindo que o revestimento seletivo possa ser monitorado no próprio local da aplicação antes e depois de sua instalação nos sistemas de captação.

3.3. Testes de estabilidade térmica e química

Mesmo existindo um grande número de revestimentos seletivos para conversão fototérmica de energia, muito pouco se sabe a respeito de seus desempenhos e possível degradação em situações reais de operação. Muitas vezes, a presença de umidade, calor e contaminantes atmosféricos tem desqualificado muitos revestimentos que devido às suas características óticas eram considerados revestimentos promissores.

A degradação de superfícies absorvedoras ocorre, principalmente por perda de adesão ao substrato e deterioração de suas propriedades óticas (diminuição de absorbância solar e aumento de emitância) e duas situações distintas devem ser consideradas quando se analisa as causas do processo de degradação: revestimentos trabalhando em ambientes inertes, como por exemplo em tubos evacuados, e revestimentos trabalhando em atmosferas reativas, como a maioria dos coletores planos. No primeiro caso, os problemas são causados exclusivamente pela elevada temperatura de operação dos sistemas, incluindo flutuações e choque térmico, e possivelmente pela radiação ultra-violeta. No outro caso, as condições climáticas determinam a durabilidade da superfície exposta.

Em ambientes inertes, a degradação pode ocorrer via os se

a) interdifusão entre as diferentes camadas ou fases que pode causar perda de absorção e/ou aumento de emissão.

b) mudanças na morfologia da superfície causando perda de absorção.

c) diferenças entre a expansão térmica do revestimento e substrato que pode causar perda de adesão e consequente perda de eficiência na condutância térmica.

d) reações com atmosfera residual ou produtos de desgaseificação.

Problemas de difusão parecem ocorrer com maior frequência em revestimentos eletrodepositados que utilizam soluções de eletrodeposição contendo aditivos orgânicos e inorgânicos que ficam incorporados ao revestimento e com o aumento de temperatura podem difundir no revestimento. Talvez esta seja a razão para que muitos revestimentos deste tipo não possam trabalhar em temperaturas mais elevadas. Mesmo os revestimentos especificamente desenvolvidos para operarem a altas temperaturas não resistem a atmosferas parcialmente evacuadas onde pequenas quantidades de agentes oxidantes podem causar a deterioração.

Em condições climáticas comuns, a degradação pode ocorrer devido a reações químicas na camada superficial, o que causa desintegração ou mudanças de composição, distribuição e tamanho das partículas, levando assim à perda de absorção e/ou aumento de emissão. Os agentes mais comuns causadores de degradação neste caso, são os cloretos (regiões costeiras), o dióxido de enxofre (áreas industriais ou urbanas) ou outros poluentes atmosféricos. A presença de umidade na atmosfera também é um problema a ser considerado já que a corrosão começa a ficar significativa quando a umidade relativa está em torno de 70%.

Até o presente momento não se estabeleceram testes padro-

nizados para se verificar a estabilidade térmica de revestimentos seletivos. Geralmente, o que se tem feito é colocar a amostra sob aquecimento controlado, por períodos de tempo relativamente longos e verificar as possíveis variações das características de absorbância solar e emitância. Caso não forem detectados variações significativas nas condições escolhidas como iniciais, pode-se variar estas condições até que uma temperatura limite é estabelecida. Assim é comum encontrar na literatura dados de estabilidade térmica referentes a revestimentos que resistem a temperaturas da ordem de 100°C durante alguns dias, e revestimentos que resistem 600 horas a 300°C. Alguns pesquisadores costumam realizar este tipo de teste térmico deixando as amostras na temperatura de teste durante aproximadamente 10 horas e desligando o sistema de aquecimento durante 14 horas.

Os testes de estabilidade química utilizados para garantir a utilização de revestimentos seletivos em sistemas de aquecimento são mais padronizados já que, geralmente, são os mesmos que os realizados para testes de resistência à corrosão de revestimentos protetores não seletivos.

CAPÍTULO IV

EFICIÊNCIA E SELETIVIDADE - COLETORES PLANOS

A comparação entre o desempenho térmico de coletores planos similares tendo absorvedores seletivos ou não, pode ser realizada utilizando-se equações completas de perdas térmicas, onde vários parâmetros de interesse operacional são levados em consideração (energia incidente, temperatura de operação, velocidade do vento, isolamento, etc.). De posse destes dados, a eficiência térmica pode ser calculada e a comparação em função dos parâmetros de seletividade (α e ϵ) pode ser realizada.

A quantidade de calor perdida por um coletor plano pela sua parte superior depende fundamentalmente dos seguintes parâmetros: temperatura da placa absorvedora (T_p), temperatura ambiente (T_a), emitância da placa absorvedora (ϵ_p), emitância da cobertura (geralmente vidro comum) (ϵ_g), número de coberturas (N), velocidade de vento (W) e inclinação do coletor (S) em relação à horizontal. A equação que relaciona esses parâmetros é:

$$Q_T = \frac{(T_p - T_a)}{\frac{N}{(C/T_p) [(T_p - T_a)/(N+f)]^{0,33}} + \frac{1}{h_w}} + \frac{\sigma(T_p^4 - T_a^4)}{\frac{1}{\epsilon_p + 0,05N(1-\epsilon_g)} + \frac{2N+f-1}{\epsilon_g} - N}$$

com $C = 365,9 (1 - 0,00883 S + 0,0001298 S^2)$ e

$$f = (1 - 0,04h_w + 0,0005h_w^2) (1 + 0,091N)$$

h_w é o coeficiente de convecção entre a cobertura e o ar ambiente e segundo McAdams⁽²⁸⁾, esta relacionado com a velocidade do vento

através da relação

$$h_w = 5,7 + 3,8w \text{ onde } w \text{ é a velocidade do vento em m/seg.}$$

A quantidade de calor perdida pela parte inferior de um coletor plano (fundo) depende, principalmente, da espessura da camada de isolante utilizada (e), de sua condutividade térmica (k), da temperatura da placa, da temperatura ambiente e do coeficiente de convecção entre o fundo e o ambiente (h_b). Estes parâmetros estão relacionados através da equação:

$$Q_B = (T_p - T_a) / (e/k + \frac{1}{h_b})$$

o valor de h_b , sugerido por Tabor⁽²⁹⁾ é de $12,5-25 \text{ W/m}^2 \text{ K}$.

Finalmente, o coletor plano também perde calor através de suas laterais, e esta quantidade, segundo tratamento de Whillier⁽³⁰⁾ é função das temperaturas da placa e ambiente, da área do perímetro lateral (A_p) e é dada pela relação

$$Q_E = h_e (A_p) (T_p - T_a)$$

o valor de h_e recomendado por Whillier é de $0,5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$.

De posse dos valores de Q_T , Q_B e Q_E pode-se calcular o valor do coeficiente total de perda de calor (Q_L) para o coletor plano nas condições desejadas.

Como a quantidade de calor útil (Q) absorvida pelo coletor por unidade de área é dada por

$$Q = \alpha I - Q_L \text{ onde}$$

α é a absorvância solar e I a intensidade da radiação solar que

chega na placa absorvedora e, como a eficiência térmica é dada por

$$\eta = \frac{Q}{I} \quad \text{pode escrever que}$$

$$\eta = \alpha = \frac{Q_L(\epsilon)}{I}$$

Se considerarmos um coletor de $1m^2$ com uma única cobertura de vidro (emitância = 0,88), com 5 cm de isolamento na parte inferior (condutividade térmica do isolante de 0,045 KCal/mhrC), inclinado de 30° com relação a horizontal e trabalhando numa localidade onde a velocidade do vento é de 2m/seg e a temperatura ambiente é de $20^\circ C$, pode-se, utilizando-se as equações acima, calcular a sua eficiência para o caso em que o absorvedor é seletivo ($\alpha = 0,90$ e $\epsilon = 0,10$) e para o caso em que o absorvedor não exibe seletividade ($\alpha = \epsilon = 0,90$).

Procedendo-se desta maneira, verifica-se que para uma temperatura de operação de $40^\circ C$ (T_p) as eficiências são:

$$\eta_{\text{sel.}} = 0,78 \quad \text{e} \quad \eta_{\text{comum}} = 0,69$$

Se a temperatura de operação escolhida for de $80^\circ C$, então as eficiências serão

$$\eta_{\text{sel.}} = 0,48 \quad \text{e} \quad \eta_{\text{comum}} = 0,16$$

Verifica-se por estes números, que para temperaturas de operação mais baixas, o ganho em eficiência pela aplicação de revestimento seletivo é baixo (apenas 9% para $T_p = 40^\circ C$) quando comparado com o ganho em eficiência quando a temperatura de operação é mais elevada (32% para $T_p = 80^\circ C$). Se levarmos em consideração que sempre teremos um custo adicional para se produzir o revestimento

seletivo, pode-se concluir que só existirá vantagem na utilização de superfície seletiva se o sistema for projetado para trabalhar com temperaturas relativamente elevadas. Costuma-se, por esta razão, enquadrar os revestimentos seletivos utilizados em coletores planos, na faixa de temperatura de utilização de 100-150°C.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Obtenção de Superfície Seletiva de cromo negro

O processo de preparação de acabamentos decorativos de "cromo negro" em superfícies metálicas que sofreram acabamento inicial de niquelação, é conhecido e comercializado pela Harshaw Chem. Co. com o nome de **Cromonyx**^(R). Segundo manual de informações, neste processo deposita-se uma camada funcional e decorativa de cromo preto que além de sua beleza aparente e baixa refletividade, possui características práticas tais como: proteção contra a corrosão, durabilidade e resistência à descoloração.

Em 1974, G.E. McDonald, pesquisador da NASA-Lewis Research Center - apresentou um trabalho⁽³¹⁾ onde o mesmo cromo negro, utilizado para fins decorativos, é apresentado como possuidor de propriedades óticas adequadas à utilização em sistemas de captação de energia solar, ou seja: esta absorbância na região do espectro solar e baixa emitância como corpo negro na região do espectro térmico.

A partir desta data muito se tem estudado a respeito desta eletrodeposição e o cromo negro vem sendo utilizado, principalmente em países desenvolvidos, como revestimento seletivo em coletores de energia solar para fins de aquecimento.

Com o objetivo de utilizar painéis solares como fonte quente em sistemas de refrigeração a absorção, adquirimos os componentes químicos do banho de cromo negro **Cromonyx**^(R) e, após modificações adequadas, um revestimento seletivo comparável aos melhores já obtidos pode ser desenvolvido e o método utilizado para este fim é descrito a seguir.

5.1.1. Preparação do substrato

Qualquer que seja a transformação que uma superfície metálica irá sofrer é sempre necessário que esta esteja livre de imperfeições tais como, manchas de gordura, ataques de corrosão, camadas de oxidação espontânea, etc... . A existência destes defeitos levam a acabamentos defeituosos e pouco protetivos, já que, nestes pontos, a transformação é parcial ou inexistente.

Na preparação do revestimento seletivo de cromo negro, utilizamos dois tipos de metais que atuam como base para a eletrodeposição. Os metais escolhidos foram o cobre (ou latão) e ferro, já que, além de boa condutividade térmica, são recomendados pelo fornecedor do banho de cromo negro, pois possuem características adequadas àquelas finalidades.

Como o banho de cromo negro é aplicado com melhores resultados em superfícies previamente niqueladas, a preparação dos metais é realizada para receber este revestimento e segue as normas apresentadas na literatura de galvanoplastia existente⁽³²⁾.

5.1.1.1. Cobre e latão

A primeira fase da preparação de cobre ou suas ligas para posterior revestimento, consiste em remover de sua superfície manchas e óxido que normalmente existem, já que a reação química entre este e o oxigênio do ar é espontânea na temperatura ambiente.

A literatura especializada cita a seguinte formulação para limpeza de cobre e suas ligas:

- Ácido sulfúrico 7,6 litros
- Ácido nítrico 3,8 litros

- Água..... 5,7 litros
- Ácido clorídrico.. 14,8 ml

A solução trabalha na temperatura ambiente e o tempo de imersão das peças varia de meio a 3 minutos. O espectro visual das peças após lavagem em água corrente, determina o tempo exato de imersão. Durante o processo de limpeza há despreendimento de gás nítrico (NO_2) que é irritante e prejudicial à saúde. Recomenda-se, por este motivo, a utilização da solução em ambientes arejados ou com exaustão.

Uma solução mais diluída que minimiza estes efeitos indesejáveis mas que funciona muito bem, foi preparada segundo a formulação:

- Ácido sulfúrico 7 litros
- Ácido nítrico 2,5 litros
- Água 16 litros
- Cloreto de sódio 5 gramas

Esta solução também trabalha na temperatura ambiente e deve-se agitar as peças durante a limpeza. Por ser mais diluída, o tempo de imersão aumenta alguns minutos mas os resultados são satisfatórios. Também neste caso, o tempo de imersão exato é determinado visualmente após lavagem em água corrente.

Nos dois casos, além da limpeza, as superfícies adquirem um certo brilho que é muito útil na obtenção da camada de níquel brilhante necessária na produção do revestimento de cromo negro.

A segunda fase da preparação do cobre e suas ligas para posterior revestimento consiste em retirar de sua superfície óleos e graxas que são resistentes ao ataque químico mencionado anteriormente.

Várias firmas que trabalham com produtos para galvanoplastia fornecem a solução de desengraxe adequada para cada utilização.

Entretanto, pode-se preparar uma boa solução com a seguinte composição⁽³³⁾:

- Hidróxido de sódio 42 g/l
- Carbonato de sódio..... 55,5 g/l
- Fosfato de sódio 0,8 g/l

As peças a serem desengraxadas devem ser colocadas no polo negativo de uma fonte de corrente contínua e a densidade de controle varia de 4 a 10 AMP/dm² dependendo da temperatura com que se trabalha.

Bons resultados foram obtido, com a solução acima, trabalhando com as seguintes condições experimentais:

- Temperatura 60°C
- Densidade de corrente..... 4 A/dm²
- Contra-elétrodo aço inox
- Duração 3 minutos

Após o desengraxe as peças são lavadas exaustivamente em água corrente para remover qualquer traço de substâncias alcalinas que porventura possam estar impregnadas. É recomendável, ainda, um tratamento de neutralização em solução diluída de ácido nítrico (aproximadamente 20% em peso) para completar definitivamente esta remoção alcalina.

Completadas estas duas fases iniciais, as peças de cobre ou latão podem receber o revestimento de níquel brilhante e posteriormente o revestimento seletivo de cromo negro.

A aplicação da camada de níquel brilhante foi realizada num banho cuja composição é:

- NiSO₄ - 6H₂O 330 g/l

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l
 - H_3BO_3 40 g/l

Para preparar esta solução os três sais são adicionados em água destilada de tal maneira que o volume total seja 200-300ml menos que o volume final desejado. Nesta fase, ajusta-se o pH da solução para um valor próximo de 4, utilizando-se NiCO_3 para aumentar e H_2SO_4 para diminuir.

Após este ajuste prévio de pH, toda a solução é aquecida a 50-70°C e o volume final desejado é completado com água destilada. Com a solução ainda quente é necessário proceder a uma filtração simples para remover possíveis contaminações insolúveis que possam existir nos sais de níquel que foram utilizados. O filtrado final deve possuir coloração verde semi-transparente e o volume de solução assim obtido é anotado para se proceder posteriores adições de água para repor as perdas por evaporação durante o uso.

Vários agentes adicionais devem ser introduzidos nesta solução inicial para que o depósito de níquel tenha as características de brilho e resistência desejáveis. Em nosso caso, utilizamos, como aditivos, produtos prontos fornecidos comercialmente pela Harshaw Chem.Com. com o nome de Zodiack^(R) 220.

Durante o processo de niquelação é necessário agitar a solução para manter um certo grau de homogeneidade dos componentes e do depósito. Esta agitação pode ser mecânica ou realizada com ar comprimido e por questões de simplicidade resolvemos utilizar a agitação a ar filtrando-o com filtro de ar comum.

A temperatura de operação do banho de niquelação, preparado como o descrito, é da ordem de 60°C e a densidade de corrente utilizada é de 4-6 A/dm² com duração de 2-3 minutos.

Após a utilização é conveniente deixar a solução traba

lhando durante aproximadamente 12 horas com uma baixa voltagem aplicada entre os eletrodos (0,5 volts). No polo negativo coloca-se um eletrodo de ferro e este procedimento é realizado para se remover impurezas metálicas solúveis (principalmente o cobre) que possam existir na solução e que prejudicam a qualidade do depósito de níquel brilhante. Este procedimento é recomendado uma vez a cada 30 dias.

Caso a peça niquelada venha a ser utilizada como base para outro depósito, ela dever ser utilizada logo após a sua obtenção. Caso contrário, é necessário ativar a superfície com solução de HCl 30% durante alguns segundos na temperatura ambiente.

5.1.1.2. Ferro

O processo de niquelação brilhante Zodiac^(R) 220 fornecido pela Harshaw, tem uma vantagem adicional sobre os outros métodos pois pode ser aplicado diretamente sobre o ferro. Os métodos convencionais requerem um pré tratamento de cobreação antes da niquelação.

Como as placas com superfície seletiva de cromo negro serão utilizados como fonte quente em sistemas de refrigeração a absorção que utilizam o par amônia-H₂O como refrigerante e absorvente respectivamente e estes sistemas são totalmente construídos de ferro para evitar problemas de corrosão em presença de amônia, houve a necessidade de se aplicar o revestimento seletivo, também em placas de ferro para facilitar o acoplamento com o sistema de refrigeração.

Para se retirar camadas de oxidação em superfícies de ferro pode-se utilizar uma solução de ácido clorídrico a 30% em peso

em água a temperatura ambiente. Esta solução não fornece bri

lho e o tempo de ataque deve ser mínimo para evitar corrosão.

Quando se necessita brilho, pode-se limpar as placas em solução que contém⁽³²⁾:

- Ácido oxálico 25 g/l
- Água oxigenada 100Vol. .. 13 g/l
- Ácido sulfúrico 0,1 g/l

A qualidade visual das peças é tanto melhor quanto melhor for a qualidade inicial das placas e o tempo total de tratamento, realizado na temperatura ambiente, é determinado através de inspeção visual após lavagem em água corrente.

Para o desengraxe utiliza-se a mesma solução alcalina que a utilizada para o metal cobre, mas neste caso, deve-se aplicar a corrente com polaridade invertida. A densidade de corrente, o tempo de desengraxe e a temperatura da solução são iguais aos utilizados para o desengraxe de cobre.

Depois do desengraxe a aplicação da camada de níquel brilhante é realizada nas mesmas condições que a utilizada para o cobre ou latão. Entretanto, caso a superfície inicial do ferro apresente muitas irregularidades, é necessário aumentar o tempo de niquelação para até 15 minutos para se obter bons resultados.

5.1.2. Eletrodeposição da camada de cromo negro

Tendo concluído a etapa de niquelação do substrato e certificando-se de que a camada de níquel brilhante é de boa qualidade (refletância, aderência, homogeneidade, etc...), pode-se passar à fase final do processo que é a obtenção da camada seletiva de cromo negro. Convém lembrar que caso a camada de níquel brilhante

sário ativá-la em solução de ácido clorídrico a 30% em peso durante alguns segundos. Este procedimento é necessário pois compromete a qualidade da camada de cromo negro quando não realizado.

5.1.2.1. Banho Harshaw

Como dito anteriormente, a solução eletroquímica utilizada para depósitos decorativos de cromo negro, é comercializada pela Harshaw Chem.Co. que fornece todas as condições ótimas de operação para se obter os melhores resultados com o seu banho.

O componente principal deste banho é o ácido crômico que é introduzido na solução na forma de seu anidrido CrO_3 . A reação que transforma este composto em ácido crômico é:

Sendo o depósito de cromo negro constituído essencialmente de Cr_2O_3 e Cr_xO_y , a presença de ácido crômico no banho é, obviamente, justificável.

O outro componente ativo presente no banho é fornecido pela Harshaw com o nome de agente aditivo cromonyx e sua composição não é fornecida. Entretanto, pode-se distinguir como parte principal deste componente o ácido acético pelo odor característico que a solução apresenta.

Segundo o manual explicativo da Harshaw, a eletrodeposição de cromo negro deve ser realizada em soluções livres do íon sulfato, já que este modifica o campo de atuação da corrente na formação do depósito. Assim, é recomendado adicionar à solução algum sal de bário que precipita o íon sulfato na forma de sulfato

As condições típicas de operação deste banho são:

- Ácido crômico + 300 g/litro
- Agente aditivo crmonyx + 250 ml/litro
- Temperatura + 22°C
- Densidade de corrente + 25 A/dm^2
- Tempo de imersão + 4 minutos
- Anodos + aço com baixo teor de carbono
- Refrigeração forçada + necessário
- Relação entre área
anódica e catódica + 2 a 3 vezes por 1
- Carbonato de bário + 10 g/litro

A necessidade da existência de um sistema de refrigeração forçada no banho de cromo negro está relacionada com o calor gerado na solução pela passagem de altas correntes. Quando a temperatura da solução ultrapassa os 26°C a camada obtida possui coloração acinzentada e irregular, logo a refrigeração forçada é um fator determinante na qualidade do depósito de cromo negro.

5.1.2.2. Banho Harshaw modificado

Mesmo tendo seguido à risca todas as especificações recomendadas pela Harshaw para produzir o depósito de cromo negro, as características óticas do produto pronto nunca alcançaram o grau de seletividade desejado.

Medidas de refletividade em função do comprimento de onda revelaram que quando se utiliza o banho Harshaw, uma refletância em torno de 20% na região do visível do espectro sempre aparece mesmo para os melhores depósitos.

Deste modo, decidimos realizar algumas modificações neste processo para minimizar este inconveniente.

O procedimento adotado para este fim foi o de fixar um dos parâmetros envolvidos na obtenção e modificar todos os outros até que um ponto ótimo fosse estabelecido. Movimentando-se cada resultado com espectrofotometro conseguimos, desta maneira, encontrar todas as condições ótimas para que um excelente depósito seletivo pudesse ser obtido.

O novo banho, passou, desta forma, a ter a seguinte composição:

- Ácido crômico + 270 g/l
- Agente aditivo cromonyx + 270 ml/litro
- Carbonato de bário + 10 g/l

As condições de operação que, quando aplicadas ao banho acima, fornecem o melhor depósito seletivo são:

- Densidade de corrente + 20 A/dm²
- Temperatura da solução + 20-26°C
- Eletrodo + ferro
- Relação entre áreas anódicas e catódicas + 1 para 1
- Distância entre os eletrodos + 10-12 cm
- Duração do processo + 10 minutos

Para que a temperatura fosse mantida nos níveis desejados, um sistema de refrigeração a compressão foi utilizado, onde o evaporador foi transformado em cuba, que, cheia de H₂O e com o tanque de solução no seu interior permitia que a eletrodeposição sempre fosse realizada na temperatura ideal.

Para que os resultados sejam repetitivos é necessário manter todos os componentes dentro das faixas indicadas, e para isto,

certo tempo de utilização, também é necessário eletrolizar o banho durante algumas horas entre dois eletrodos de ferro com uma tensão de aproximadamente 10 Volts. Este procedimento elimina do banho qualquer traço de impureza que tenha sido introduzida involuntariamente e introduz no banho pequena quantidade de Fe^{+3} necessária para colocar a solução em condições ideais de uso.

5.1.3. Caracterização Ótica - medida de refletância

Como discutido anteriormente, a medida de refletância em função do comprimento de onda é o experimento que indica o grau de seletividade de qualquer depósito obtido sobre qualquer tipo de substrato.

Entretanto, uma inspeção visual logo após a obtenção do depósito escuro, fornece uma indicação, mesmo a grosso modo, da qualidade deste depósito quanto a sua homogeneidade e refletividade na região visível do espectro.

Tendo então confirmado a homogeneidade do depósito e sua "baixa refletividade" no visível as amostras eram submetidas a testes de refletância na região do infravermelho térmico. Quando os resultados destas medidas indicavam possibilidade de alta seletividade (refletância acentuada nesta região do espectro), então as amostras eram submetidas a testes reais na região do visível e do infravermelho próximo.

5.1.3.1. Refletância I.V. médio

As medidas de refletância em função do comprimento de onda para a região do I.V. médio (2,5 - 25 μ m) foram realizadas utilizando-se espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 180 acoplado com a-

cessório de refletância especular (micro specular reflectance accessory-2x)

Figura 10 - Esquema óptico do sistema utilizado para as medidas de refletância em função do comprimento de onda (I.V. médio).

A calibração inicial para verificação de máximo e mínimo de reflexão (0-100%) era realizada com espelho de alumínio fornecido pela Perkin-Elmer como parte integrante do acessório. O manual de instruções descreve o procedimento utilizado para a calibração.

5.1.3.2. Refletância - Visível e I.V. próximo

As medidas de refletância em função do comprimento de onda para as regiões do visível e I.V. próximo (0,36-2,5 μ m), foram realizadas utilizando-se espectrofotômetro Cary-17 acoplado com

cia dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, pelo grupo de Ótica e filmes finos⁽³⁴⁾.

Utilizando-se este sistema, as medidas de refletância podem ser tomadas com ângulo de $7,5^\circ$ ou $52,5^\circ$ o que possibilita a verificação de possíveis variações na refletividade em função do ângulo de incidência da radiação.

Figura 11 - Acessório utilizado para medidas de refletância em função do comprimento de onda na região do visível e I.V. próximo.

Para calibração inicial utilizou-se o mesmo espelho de alumínio fornecido pela Perkin-Elmer para calibração de seu acessório.

Para modificar o ângulo de incidência da radiação, o espe

lho plano removível era retirado e em seu lugar era colocada a amostra cuja refletância se desejava determinar.

5.2. Obtenção de Superfície Seletiva de Al_2O_3 -Ni em substrato de Alumínio

Muitos processos, patenteados ou não, são conhecidos para se produzir superfícies de alta absorbância solar e baixa emitância térmica tendo como substrato o metal alumínio.

Em 1955, H. Tabor, na patente Israelense nº. 8678, descreve um método para se produzir revestimento seletivo de óxido de cobre sobre o alumínio, onde a chapa é inicialmente coberta com uma película de Al_2O_3 através de anodização e em seguida imersa em solução contendo $Cu(NO_3)_2$, HNO_3 e $KMnO_4$. Depois deste tratamento a placa é aquecida a $450^\circ C$ por algumas horas até que a superfície esteja completamente preta. Segundo Tabor, este método é extremamente sensível ao tipo, composição e estrutura granular do alumínio e os resultados não são igualmente bons para qualquer tipo de alumínio fornecido comercialmente.

A patente francesa nº. 82 08784 de 1982 descreve um método para se produzir superfície seletiva sobre o alumínio onde chapas deste metal com pureza de 99,5% sofrem ataque químico em solução de HCl diluído através de passagem de corrente elétrica alternada. Controlando-se as condições de ataque tais como, temperatura do banho, densidade de corrente e frequência, consegue-se produzir na superfície do alumínio rugosidades de dimensões apropriadas para absorver energia com baixo comprimentos de onda e refletir energia com grandes comprimentos de onda.

A patente francesa nº. 78 82825 de 1978, descreve um método para a produção de revestimento seletivo, onde placas de alumí-

nio, cujo teor em ferro é inferior a 0,25% em peso e cujo teor de silício é inferior a 0,12% em peso, são tratadas inicialmente em solução de HNO_3 a 200 g/l durante 5 minutos; lavadas em H_2O fria corrente; imersas em solução de NaOH a 50 g/l durante 3 minutos na temperatura de 50°C ; lavadas em H_2O fria corrente; tratadas em solução de HNO_3 a 200 g/l durante 1 minuto e novamente lavadas em água corrente fria. Este procedimento inicial é significativo e realizado para preparar a superfície do alumínio para posterior anodização que é preferencialmente realizada em solução diluída de H_3PO_4 onde a composição, a temperatura e a tensão aplicada são escolhidas de tal modo que a espessura da camada de óxido seja inferior a 1 micron. Após a anodização, os poros da camada de óxido de alumínio são impregnados com um dos seguintes metais: Ni, Co, Cu, Fe, Sn, Ag, Zn ou combinações destes metais variadas a vontade. O tratamento final conhecido como selagem, é realizado em H_2O deionizada na temperatura de 98°C durante 30 minutos. A solução de tingimento contém NiSO_4 , MgSO_4 e H_3BO_3 como elementos ativos e possuem pH de 5,5 a 6, sendo que a placa anodizada é eletrolizada durante 15 minutos em corrente alternada com tensão de 8 Volts, tendo como contra-eletrodo o metal níquel. Os melhores resultados foram os obtidos quando se utilizou alumínio com teores de Ferro 0,15% e teores de silício de 0,10% em peso (alumínio mais puro).

Um outro processo semelhante, descrito na patente francesa nº. 7723051, também utiliza placas de alumínio puro ou contendo pequenas quantidades de impurezas que são oxidadas em solução de H_3PO_4 através da passagem de corrente contínua com uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A/dm}^2$ durante 20 minutos. Após esta etapa, as placas são eletrolizadas em solução aquosa contendo 30 g/l de H_3BO_3 e 30 g/l de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A eletrólise dura 25 minutos, e é realizada a 30°C com passagem de corrente alternada entre os eletrodos. Absorbância solar de 0,92 e emitância térmica a 100°C de 0,10 foram

encontrados.

A patente inglesa nº.1.580.994 de 1977, fornece um método semelhante para a produção de filmes seletivos sobre o alumínio, on de placas deste metal com pureza de 99,5% contendo 0,014% de Si , 0,033% de Fe e 0,003% de Cu, são polidas quimicamente por imersão em solução contendo 70% de H_3PO_4 , 3% de HNO_3 e 27% de H_2O em peso. A temperatura da solução é de $95^{\circ}C$ e o processo dura 1,5 minutos. Após lavagem com água a amostra é anodizada em solução de H_2SO_4 a 15% em peso durante 50 segundos com densidade de corrente de $2A/dm^2$, tendo uma placa de chumbo como contra-eletrodo. Após lavagem em H_2O , a amostra é reanodizada com tensão constante de 11 volts durante 4 minutos em solução contendo 10% de H_3PO_4 e 1% de H_2SO_4 em peso, tendo como contra-eletrodo uma placa de Pb. A coloração das amostras é realizada em solução aquosa contendo 50 g/l de $CuSO_4$ e 30 g/l de H_3BO_3 na temperatura de $30^{\circ}C$, tendo uma placa de níquel como contra-eletrodo. A polaridade da corrente foi variada da seguinte maneira:

- eletrólise catódica	$\rightarrow$ 0,6 A/dm ²	$\rightarrow$ 15 segundos
- eletrólise anódica	$\rightarrow$ 7 Volts	$\rightarrow$ 10 segundos
- eletrólise catódica	$\rightarrow$ 0,6 A/dm ²	$\rightarrow$ 10 segundos
- eletrólise anódica	$\rightarrow$ 7 Volts	$\rightarrow$ 10 segundos
- eletrólise catódica	$\rightarrow$ 0,6 A/dm ²	$\rightarrow$ 10 segundos

As amostras assim obtidas possuem absorbância solar de 0,85 e uma emitância térmica de 0,01 na temperatura de $100^{\circ}C$.

Mais recentemente, Kumar e outros ⁽³⁵⁾ analisaram exaustivamente todos os parâmetros envolvidos na coloração de placas de alumínio que sofreram oxidação anódica e fornecem resultados que variam de 0,90 a 0,96 para a absorbância solar de 0,06 a 0,46 para a emitância a $100^{\circ}C$.

Nota-se claramente pelo exposto que, apesar das pequenas diferenças apresentadas em um método ou outro, todos trabalham no sentido de aumentar a absorbância solar e diminuir a emitância para altas temperaturas. Assim todos os trabalhos existentes procuram desenvolver processos que levem à obtenção de superfícies seletivas cujas características se aproximem o mais possível da superfície seletiva ideal, mesmo que o método utilizado para este fim não seja simples ou de baixo custo.

Obviamente, propriedades seletivas otimizadas não são exclusivamente necessárias, já que além da seletividade, o fator durabilidade é de grande importância, pois placas coletoras de energia solar são expostas às condições ambientais relativamente severas. Neste sentido, procuramos desenvolver um método de obtenção de superfície seletiva tendo como substrato o metal alumínio, que possuisse as seguintes características principais: simplicidade de execução para produção em larga escala; utilização de soluções eletroquímicas bastante diluídas e aplicação de baixas densidades de corrente para diminuição de custos; utilização de chapas de alumínio comercial sem elevado grau de pureza; propriedades seletivas otimizadas para uma maior eficiência; estabilidade térmica em temperaturas relativamente altas e grande resistência à corrosão.

O método que desenvolvemos para a obtenção de superfícies com as características acima é descrito a seguir e foi objeto de solicitação de Previlégio de Invenção junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

5.2.1. Preparação do Substrato

Antes de qualquer tipo de oxidação anódica sobre o alumí-

ra que o eletrólito molhe uniformemente essa superfície e a camada produzida seja de boa qualidade. Para esse fim, vários procedimentos podem ser adotados e o mais simples consiste na imersão das peças em solução de NaOH. Quando se utiliza essas soluções com baixa concentração (em torno de 50 g/l) o processo é lento e embora eficiente não foi utilizado porque o fator tempo pesa na produção em larga escala. Quando se utiliza soluções muito concentradas (em torno de 400 g/l) o processo é rápido mas a superfície do alumínio perde suas características iniciais de brilho e assim um processo adicional de abrilhantamento torna-se necessário o que encarece o processo e não é objetivo deste trabalho.

Verificou-se então que uma solução de NaOH com concentração de 170 g/l, trabalhando na temperatura ambiente, com duração não superior a um minuto, deixa a superfície do alumínio pronta para a oxidação sem perder sua característica refletora inicial. Após este tratamento as peças devem ser exaustivamente lavadas em H_2O corrente fria e colocadas no eletrólito de oxidação.

5.2.2. Produção de camadas finas de Al_2O_3

Durante qualquer processo de oxidação anódica, a espessura da camada de óxido formada, depende da capacidade de dissolução que o eletrólito utilizado possui em relação ao óxido. Dependendo do eletrólito, esta capacidade de dissolução pode ser alta, moderada ou baixa. Eletrólitos de baixa capacidade de dissolução são utilizados em aplicações especiais quando se deseja camadas espessas de óxido como por exemplo no tratamento de capacitores eletrolíticos. Eletrólitos de alta capacidade de dissolução são utilizados para polimento eletroquímico dos metais. Quando se deseja camadas de espessuras médias, para fins de proteção contra corrosão, utili-

Para fins decorativos e de proteção sobre o alumínio (decorativo porque a camada de óxido pode ser tingida com corante especial) são utilizados eletrólitos de H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácido crômico, ácido oxálico, etc., ou mistura destes ácidos.

Quando o eletrólito utilizado é o ácido sulfúrico, costuma-se utilizar soluções aquosas em torno de 20% em peso (231 g/l de H_2SO_4), na temperatura de $20^{\circ}C$ com tensão de 12-20V com densidade de corrente de 1,5-2 A/dm². Nestas condições, a espessura da camada depende da duração da oxidação e para tempos em torno de 30 minutos a camada formada tem espessura de 12-16µm.

A camada, quando formada nestas condições, tem excelente poder de proteção e devido a sua estrutura altamente porosa pode ser colorida de diversas tonalidades. Este tingimento consiste em introduzir nos poros do revestimento, partículas de pigmentos especiais orgânicos que possuem diâmetros compatíveis com os diâmetros dos poros produzidos na anodização.

A quantidade de poros produzidos na camada anódica, bem como o volume destes poros, dependem das condições experimentais nas quais a oxidação foi realizada e do eletrólito utilizado. Nas condições citadas anteriormente para anodização com H_2SO_4 20%, a camada de óxido formada tem cerca de 800 poros por micron quadrado sendo o diâmetro médio dos poros de 0,015µm. Oxidações realizadas em ácido oxálico em condições usuais, produzem camadas mais espessas (aproximadamente 30µm) com cerca de 60 poros por micron quadrado sendo o diâmetro médio dos poros de 0,025µm.

Quando se necessita utilizar a anodização do alumínio como base para pigmentação (escurecimento) e posterior utilização como revestimento seletivo para conversão fototérmica de energia solar, um inconveniente aparece e deve ser eliminado. Este inconveniente aparece devido a espessura da camada de óxido de alumínio, que quando formada em condições usuais, apresenta níveis de absor-

ção de luz na região do infravermelho do espectro o que leva a um aumento na emissividade e consequentemente perda da característica seletiva do revestimento.

A diminuição da espessura da camada de óxido de alumínio e a consequente diminuição dos picos de absorção indesejáveis pode ser realizada de várias maneiras. Vimos anteriormente que a simples troca do eletrólito (H_2SO_4 para ácido oxálico) causa um aumento na espessura da camada de óxido de aproximadamente $15\mu m$ para $30\mu m$. Assim, a escolha de um eletrólito apropriado pode resolver o problema. Vimos também que a duração é fator relevante na formação da camada e que para soluções de H_2SO_4 20% e condições de utilização usuais a espessura é proporcional ao tempo de oxidação, logo oxidações com curta duração levam a camadas mais finas. Vimos também que a capacidade de dissolução do eletrólito com relação ao óxido influi diretamente na espessura da camada. Assim, para um mesmo eletrólito, a concentração deste na solução modifica a espessura pois soluções mais concentradas levam a camadas mais finas (poder de dissolução aumenta com a concentração do eletrólito).

5.2.2.1. Anodização em H_2SO_4

A utilização do ácido sulfúrico na produção de camadas de oxidação anódica sobre o alumínio para fins decorativos e de proteção é de grande sucesso na indústria mundial.

Soluções com concentração em torno de 15% são utilizadas na temperatura ambiente com densidades de corrente da ordem de $1-2 A/dm^2$ com duração de 30-40 minutos. A espessura da camada é de aproximadamente $15\mu m$ e as dimensões dos poros produzidos nestas condições, são tais que pigmentos orgânicos podem ser introduzidos por simples imersão em soluções aquecidas de corantes.

Medidas de refletividade em função do comprimento de onda revelam, entretanto, que estas camadas absorvem toda radiação incidente para comprimentos de onda maiores que $7\mu\text{m}$. Dentre as maneiras citadas anteriormente para redução desta espessura, resolvemos escolher uma que não acarretasse custos adicionais já, que o objetivo principal é obter superfícies seletivas de simples obtenção e de baixo custo. Obviamente, a escolha recai sobre a utilização de tempos reduzidos de oxidação que verificamos ser da ordem de 1-2 minutos quando se utiliza H_2SO_4 a 15% em peso e condições experimentais idênticas às realizadas para se oxidar o alumínio industrialmente. Nestas condições, o alumínio anodizado mantém todas as suas características iniciais de refletância na região do infravermelho de espectro ($2,5 - 50\mu\text{m}$).

Tentativas no sentido de introduzir nos poros desta camada pigmentação orgânica realizada da mesma maneira que a industrial (imersão a quente), mostraram que somente uma pequena quantidade do corante consegue penetrar nos poros tornando a camada debilmente colorida e portanto sem um alto valor de absorbância solar, o que descarta a possibilidade de utilizar este tipo de coloração para se obter o revestimento seletivo.

Este problema foi parcialmente sanado quando se utilizou um outro tipo de processo de coloração que utiliza uma solução aquosa de sal de níquel e passagem de corrente alternada (o método será comentado posteriormente). Mesmo assim, a coloração não é intensa e portanto valores de alta absorbância solar não puderam ser obtidos.

5.2.2.2. Anodização em H_3PO_4

feito de dissolução moderado na camada de óxido formada através de oxidação anódica. Entretanto, este eletrólito fornece camadas de óxido que possuem características estruturais completamente diferentes das obtidas com H_2SO_4 .

A diferença mais importante para o nosso caso, está relacionada com o diâmetro dos poros formados, que para o caso de anodização em H_3PO_4 possui um valor de aproximadamente $330\text{\AA}$, três vezes maior que o diâmetro dos poros formados na anodização com H_2SO_4 .

Embora a quantidade de poros formados com o eletrólito de H_3PO_4 ($\approx 120 \times 10^9$ poros por polegada quadrada) seja substancialmente menor que a quantidade formada com o eletrólito de H_2SO_4 ($\approx 400 \times 10^9$ poros por polegada quadrada), resolvemos utilizá-lo como eletrólito de anodização, já que diâmetros de poros maiores facilitam a introdução de pigmentos para proporcionar a coloração.

A concentração da solução escolhida para fornecer a espessura desejada não maior que $2\mu m$ foi de 4% em peso (40.8 g/l) e esta espessura (aproximadamente $1\mu m$) é atingida quando a eletrólise dura 10-15 minutos e a tensão aplicada entre os eletrodos é de 30 volts d.c. Como contra-eletrodo utilizou-se uma placa de grafite comum cuja área era aproximadamente igual a área da peça a ser anodizada. Contra-eletrodos de chumbo (comumente utilizados na oxidação anódica do alumínio) também foram utilizados sem modificar os resultados obtidos.

A camada de óxido de alumínio obtida nestas condições experimentais são totalmente transparentes de modo que a refletividade inicial do alumínio é mantida principalmente para comprimentos de onda maiores que $2\mu m$. A quantidade de poros e seus respectivos diâmetros são tais que aceitam muito bem pigmentações com soluções diluídas de sais de níquel. Entretanto, quanto se tentou realizar a coloração via pigmentação orgânica por imersão a quente ve

rificou-se que o corante fica débilmente aderido à camada pois sua remoção tornou-se muito fácil (água corrente na superfície remove quase que totalmente o corante).

Conclui-se, desta forma, que cada tipo de coloração exige um tipo de oxidação anódica para que os resultados sejam satisfatórios. Assim, o eletrólito de H_3PO_4 com concentração de 40,8 g/l utilizado nas condições de operação descritas anteriormente foi escolhido, já que, após a coloração com pigmento inorgânico, altos valores de absorbância solar foram encontrados.

5.2.3. Pigmentação das camadas de Al_2O_3 utilizando-se solução de níquel

A possibilidade de utilizar soluções aquosas de sais inorgânicos para colorir alumínio que sofreu processo de oxidação anódica foi visualizada primeiramente por Caboni em 1936⁽³⁶⁾. Ele tentou colorir alumínio anodizado por imersão em soluções de Cu, Ni e Ag através de precipitação do metal nos poros do óxido. Durante seus experimentos ele verificou que o processo era acelerado quando uma corrente alternada era aplicada.

Em 1940, Phanhauser⁽³⁷⁾ verificou que colorações fortes podiam ser obtidas quando contra-eletrodos do mesmo metal a ser depositado era utilizado e ampliou os metais que podiam ser impregnados, acrescentando cobalto, manganês e cromo aos já citados por Caboni. Estes processos não foram comercialmente desenvolvidos e permaneceram no esquecimento até que em 1960 Asada⁽³⁸⁾ investigou detalhadamente o processo e incluiu sais de Se, Te, Cd, Ti, Mo, Fe, Ca, Mg, Va, Av, Pb e Zn aos já mencionados anteriormente. Ele utilizou contra-eletrodos de grafite, alumínio ou metais mais eletropositivos que o alumínio tais como níquel e chumbo e concluiu que

a coloração obtida era devida à formação de óxidos dos metais em questão. Os filmes coloridos assim produzidos revelaram propriedades excelentes principalmente em relação à resistência ao calor e estabilidade frente à luz.

Dependendo do tipo de eletrólito utilizado para a coloração um grande número de tonalidades podem ser obtidas. Assim, colorações que variam de bronze até preto podem ser obtidas quando se utiliza eletrólitos contendo sais de níquel, cobalto ou mistura destes sais. Tonalidades escuras também podem ser obtidas utilizando-se sais de cobre e acabamentos dourados são obtidos quando o eletrólito utilizado contém o íon selênio. A coloração azul é obtida quando se utiliza soluções de cobalto ou tungstênio (na forma do íon tungstato).

A concentração da solução varia muito dependendo do método, tonalidade e aplicação que se deseja. Geralmente as soluções são tamponadas com ácido bórico e NH_4Cl é adicionado para aumentar a condutividade elétrica das soluções. Nas patentes comentadas anteriormente pode-se verificar as pequenas variações existentes na concentração de sais de níquel, aditivos, etc... embora o objetivo seja o mesmo: obter superfícies negras.

Mais recentemente, Wada⁽³⁹⁾ e co-autores apresentaram um método de coloração de alumínio onde pode-se obter várias tonalidades variando-se somente a duração da eletrólise a.c. Após anodizar as peças de alumínio puro (99,8%) em soluções composta de H_3PO_4 e H_2SO_4 a coloração é executada utilizando-se por exemplo, solução contendo CoSO_4 , H_3BO_3 e dietanolamina. Variando-se a duração da eletrólise pode-se obter as seguintes colorações: marrom, azul, verde, amarelo, laranja, vermelho e preto (as colorações aparecem na ordem de obtenção, com tempos crescentes de eletrólise).

Em 1979 Anderson⁽⁴⁰⁾ e colaboradores verificaram que impregnações utilizando soluções de níquel e corrente alternada pro-

duzem nos poros da camada de óxido de alumínio partículas de níquel metálico ao invés de óxido de níquel como se supunha. Eles verificaram, também, que as características de absorbância solar e emitância térmica variam consideravelmente com o conteúdo de níquel metálico impregnados nos poros da camada (fator de enchimento).

Uma vez que os poros são preenchidos por partículas do metal, o níquel, por ser um metal altamente resistente à oxidação térmica, é o escolhido para pigmentar a camada de óxido produzida por oxidação anódica.

Para fornecer o íon Ni^{+2} necessário à redução nos poros da camada, passamos a utilizar o acetato de níquel que embora possuindo solubilidade em H_2O menor que o sulfato de níquel (sal normalmente utilizado nas eletrodeposições de níquel) forma um tampão melhor quando combinado com H_3BO_3 . Desta forma a eletrodeposição de níquel é mais homogênea e os indesejáveis efeitos de falhas de deposição por falta de otimização de pH fica minimizado. Experiências que realizamos com o $NiSO_4$ mostraram que embora as variações de coloração sejam pequenas, a superfície da camada de óxido apresenta pontos de ataque quando observada com microscópio ótico. A concentração de acetato de níquel utilizada para se obter os melhores resultados (homogeneidade e absorbância solar) está em torno de 20-40 gramas por litro com ponto ótimo em torno de 30 g/l. Acompanhando o acetato, utilizamos ácido bórico com concentração de 30-50 gramas por litro com ponto ótimo a 40 g/l. Quando a solução tem esta composição as condições de operação devem ser: tensão a.c. aplicada de 8-12 volts; duração da eletrólise de 10-15 minutos; contra-eletrodos de grafite; relação áreas (placa-grafite) de aproximadamente 1:1; distância entre os eletrodos de aproximadamente 5cm.

Após a coloração as peças devem ser exaustivamente lavadas em H_2O corrente fria e secadas ao ar.

Os revestimentos produzidos desta maneira possuem coloração preto profundo, absorvem muito bem radiação com comprimentos de onda menores que $2\mu\text{m}$, são transparentes para radiação com comprimentos de onda maiores que $3\mu\text{m}$, resistem a temperaturas da ordem de 200°C sem perderem suas características iniciais de refletância para todos os comprimentos de onda e são quimicamente resistentes à ação de produtos químicos que normalmente causam corrosão em peças que não sofreram os citados processos de oxidação e anódica e tingimento.

5.2.4. Testes de degradação térmica

Muitos revestimentos, seletivos ou não, sofrem modificações em sua estrutura inicial quando colocadas sob ação de temperaturas relativamente elevadas. Estas modificações levam à mudanças no comportamento ótico destes materiais tornando-os, geralmente, maus absorvedores e bons emissores de radiação.

Assim muitos revestimentos seletivos de fácil obtenção tecnológica não podem ser utilizados comercialmente pois não conseguem ser aquecidos em temperaturas em torno de 150°C sem perderem suas características iniciais de seletividade.

A maioria dos coletores planos, tem seus revestimentos absorvedores expostos à condições ambientais que geralmente são atmosferas agressivas pela presença de H_2O , SO_2 , CO_2 , Cl^- , etc... e o efeito desta atmosfera é que determina a durabilidade da superfície exposta quando aquecidas. Basicamente, as causas que podem ocasionar a degradação estão relacionadas com reações químicas ou eletroquímicas que causam desintegração ou mudanças na composição, distribuição e tamanho dos grãos do revestimento, e reações de corrosão interfaciais que favorecem perda de adesão do revestimento com

o substrato.

Em situações em que o revestimento é utilizado em atmosferas relativamente inertes, como por exemplo em coletores tubulares evacuados, a degradação é causada quase que exclusivamente pela temperatura, que pode ocasionar: interdifusão entre diferentes camadas ou fases que podem causar perda de absorbância e/ou aumento de emitância; mudanças na morfologia da superfície causando perda de absorbância; expansão térmica diferenciada para o revestimento e substrato causando perda de adesão e consequente diminuição de eficiência térmica.

Para verificar a capacidade de resistir temperaturas relativamente elevadas sem perder suas características iniciais de refletância para todo o intervalo de comprimentos de onda, (0,3 a 50 μm), as amostras, logo após a confecção e determinação de suas características óticas, eram colocadas sob aquecimento controlado e mantida nestas condições durante três dias. Este aquecimento era realizado em forno comum acoplado a um controlador de temperatura para manter o aquecimento no valor pré-estabelecido.

A primeira temperatura, escolhida como temperatura mínima para que um revestimento possa ter interesse prático, era de 150°C e aumentava gradativamente, ao final de cada teste, em intervalos de 25°C . Comparando-se os gráficos de refletância em função do comprimento de onda obtidos antes e depois de cada teste, pode-se estabelecer a temperatura máxima que o revestimento resiste sem perder suas características óticas iniciais.

Tendo encontrado esta temperatura, um novo teste com duração de uma semana, era realizado para confirmação da resistência do revestimento. Neste teste, ao invés da temperatura manter-se constante durante todo o experimento, ao final das dez primeiras horas o aquecimento era desligado e somente era aplicado depois de 14 horas. Desta maneira, procurava-se verificar a resistência térmica

das amostras em situação semelhante à encontrada pelas mesmas em períodos de isolação.

Após este teste de degradação térmica realizado em laboratório, as amostras que mostraram resistência eram testadas em situação de insolação real e para isto eram colocadas em pequeno coletor solar construído de maneira semelhante aos coletores convencionais existentes no comércio. Depois de 30 dias nestas condições as placas eram retiradas e nova medida de refletância em função do comprimento de onda realizada.

Não constatando nenhuma variação nas características óticas do revestimento depois deste teste, a superfície é considerada viável para aplicações solares para fins de aquecimento.

Obviamente, estes testes somente dão uma indicação temporal relativa da qualidade do revestimento já que, se considerarmos que um bom revestimento deve suportar condições de isolação sem perder suas características iniciais durante 20 anos (10 horas de operação por dia), teríamos que realizar os testes durante aproximadamente 8 anos.

5.2.5. Testes de degradação química

A resistência à corrosão que camadas de óxido de alumínio, produzidas sobre o alumínio através de oxidação anódica possuem, pode ser determinada de maneira simples através de imersão em soluções agressivas.

Um teste bastante simples que dá bons resultados consiste em imergir a amostra em soluções de HCl ou NaOH e medir a quantidade de hidrogênio gasoso que se desprende da reação durante um intervalo de tempo pré-estabelecido. Assim, por exemplo, quando placas de alumínio comum que não sofreram tratamento de oxidação anó-

dica são colocadas em solução de HCl a 1,5N durante 30 minutos há desprendimento de 200 ml de H_2 medidos nas CNPT. Amostras que sofreram tratamento de oxidação anódica em solução de H_2SO_4 a 15% (aproximadamente 15 μm de espessura), libertam somente 20 ml de H_2 (CNPT) durante o mesmo intervalo de tempo. A quantidade de hidrogênio desprendida está relacionada com a espessura da camada de Al_2O_3 e principalmente com a capacidade de proteção que ela dá ao substrato de alumínio, já que só há desprendimento de H_2 quando a camada de Al_2O_3 é destruída (a reação de HCl ou NaOH com Al_2O_3 fornece produtos não gasosos).

Em nosso caso, este teste sofreu uma pequena modificação pois ao invés de medirmos a quantidade de H_2 liberada na reação do HCl com o alumínio, estivemos medindo o tempo em que as primeiras bolhas de H_2 aparecem na solução (medida qualitativa ao invés de medida quantitativa). Desta maneira pode-se comparar a resistência ao ataque de peças oxidadas de maneira convencional (espessura maior que 10 microns) e das peças com camadas mais finas (todos os revestimentos seletivos sobre o alumínio deste trabalho).

5.3. Obtenção de superfície seletiva em substratos de ferro galvanizado

Sobre o metal zinco, bem como em superfícies zincadas, pode-se produzir revestimentos escuros que quando obtido em situações experimentais adequadas, tornam-se revestimentos seletivos que podem ser utilizados para conversão fototérmica de energia solar.

Em 1955, H. Tabor⁽³⁾ apresentou um método para obtenção de revestimento seletivo sobre ferro galvanizado (ferro zincado), conhecido pelo nome de "níquel preto", que consiste em eletrolizar folhas de ferro galvanizado durante 1 minuto com densidade de cor-

rente de 1 mA/cm^2 , seguida de nova eletrólise durante 1-2 minutos com densidade de corrente de 2 mA/cm^2 . O filme preto seletivo é obtido quando as peças são feitas catodos em uma solução que contém por litro: 75 gramas de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 28 gramas de ZnSO_4 ; 24 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 17 gramas de NH_4SCN e 2 gramas de ácido cítrico. O pH da solução deve estar por volta do valor 4 e um anodo de níquel puro é utilizado. O valor da emitância térmica encontrado para as placas obtidas nas condições experimentais acima é da ordem de 0,12 para a temperatura de 35°C e o valor da absorbância solar em torno de 0,90.

Um processo semelhante, que elimina a utilização de corrente elétrica para se obter o mesmo revestimento, é apresentado na patente australiana nº. 519486 de 1978⁽⁴¹⁾ onde superfícies zincadas são eletroquimicamente convertidas em "níquel preto". A solução utilizada pelos autores contém sais de níquel e íons tiocionato (SCN^-) e amônia (NH_4^+). A concentração de cada componente da solução e as condições de operação variam de acordo com o tipo de zincagem realizada sobre o ferro. O pH da solução é tamponado com solução de acetato de sódio/ácido acético até o valor desejado (valores de pH que variam de 4 a 6 foram utilizados). Temperaturas de solução não superiores a 45°C foram utilizados na deposição e tempos de imersão de até 2 minutos ainda depositam um filme seletivo sobre o substrato. O valor da emitância térmica encontrado para as placas obtidas pelo processo acima é da ordem de 0,08 e o valor da absorbância solar da ordem de 0,93. Testes de degradação em função da temperatura realizadas a 200°C durante 50 horas, revelaram que embora o valor da absorbância solar permanece inalterado, um aumento na emitância térmica é observado.

Em 1978, M. van der Leij⁽¹²⁾ discute a possibilidade de se produzir camadas espectralmente seletivas de óxido de zinco negro para aplicações de baixa temperatura, onde superfícies zincadas

são oxidadas em solução contendo NaOH e NaNO_3 através de passagem de corrente elétrica alternada durante alguns minutos. Soluções contendo 20-30 gramas de NaOH por litro e 15-20 g/l de NaNO_3 trabalhando na temperatura de $25-40^\circ\text{C}$ com densidade de corrente de $10-140 \text{ A/dm}^2$ foram utilizadas com tempos de tratamento de 8-15 minutos. Valores de absorbância solar e emitância térmica da ordem de 0,93 e 0,12, respectivamente, foram encontrados. O autor conclui que as superfícies zincadas enegrecidas por este processo somente terão utilização práticas em situações que requeiram baixas temperaturas de utilização, já que, a partir de 80°C os revestimentos começam a mostrar degradação. O melhor revestimento obtido pelo autor, possui absorbância solar de 0,96 e emitância térmica (60°C) de 0,12 e foi produzido em solução contendo 30 g/l de NaOH , 20 g/l NaNO_3 e 5 g/l de NaClO_2 , na temperatura de 40°C com densidade de corrente de $20 \text{ A (a.c.)}/\text{dm}^2$, durante 1 minuto. Duas semanas na temperatura de 80°C não modificam os valores de α e ϵ mas a 180°C pequenas modificações começam a aparecer (teste com duração de uma semana).

Um método simples e não dispendioso para se obter um revestimento seletivo, de aspecto escuro, sobre substratos de ferro galvanizado para conversão fototérmica eficiente de energia solar para fins domésticos ou industriais foi desenvolvido em nossos laboratórios, tendo como características principais a não utilização de corrente elétrica, a baixa concentração dos componentes do banho, o baixo número de componentes envolvidos e a ausência de tratamentos iniciais tais como, decapagem, desengraxe, etc... Sendo um método que não encontra similaridade com os outros métodos existentes na literatura e que pode ser utilizado com sucesso pela indústria nacional, resolvemos solicitar obtenção de privilégio de invenção (P.I.) junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

5.3.1. Preparação do Substrato

O ferro galvanizado comumente encontrado no comércio (folha utilizada principalmente na confecção de calhas) além da camada de zinco que o reveste, sofre pós-tratamentos de cromatização ou fosfatização para aumentar-lhes a resistência à corrosão. Estes tratamentos adicionais, tornam a superfície das chapas extremamente passivas e portanto de difícil transformação. Para a aplicação de revestimentos de qualquer natureza nestas chapas, portanto, é necessário remover esta camada não reativa.

Na patente australiana de 1978 comentada anteriormente, a preparação do substrato de ferro galvanizado é realizada quimicamente e consiste em imergir as peças a serem tratadas em solução desoxidante ácida durante 2 minutos (componentes e composição não fornecidos) seguida de nova imersão em solução alcalina de permanganato contendo 20 g/l de NaOH e 1-4 g/l de KMnO_4 durante 0,5-5 minutos na temperatura de 50°C . Este tratamento produz um filme de MnO_2 na superfície do zinco e pode ser removido, por exemplo, em solução de H_2SO_4 a 5 g/l contendo 3ml/l de H_2O_2 (30%) ou 3 g/l de metabisulfeto de sódio. O filme é totalmente removido com tempos de imersão de 10 seg. a 25°C . Após este tratamento a superfície está suficientemente ativada e pode receber o tratamento de conversão (níquel preto) mencionado ou qualquer outro tipo de transformação que se deseje.

Em nosso caso, resolvemos não utilizar este procedimento de ativação (embora de funcionalidade comprovada), já que o objetivo principal é obter o revestimento seletivo de maneira simples e de baixo custo.

Um procedimento alternativo que também fornece bons resultados, consiste na remoção desta camada não reativa sobre o ferro galvanizado, por simples abrasão mecânica utilizando "palha de a-

ço", sabão e H_2O . Este tratamento de limpeza, além de remover a camada passiva, fornece um certo brilho à superfície o que aumenta a seletividade do produto pronto. Após lavagem exaustiva em água fria corrente as peças podem ser desengraxadas eletroquimicamente em solução alcalina (a mesma solução que a utilizada para o desengraxe de latão e ferro para obtenção de cromo negro), e imediatamente coloridas na solução de tingimento. O filme produzido sobre a superfície do ferro galvanizado que sofreu abrasão mecânica e passou ou não sobre tratamento desengraxante, tem características óticas semelhantes mas os filmes produzidos sobre superfícies desengraxadas mostram maior aderência e resistem melhor a temperaturas elevadas.

5.3.2. Escurecimento em solução aquosa contendo o íon Cu^{+2}

Quando se coloca o metal zinco em contacto com uma solução que contém o íon Cu^{+2} a superfície deste metal fica recoberta com uma camada escura composta principalmente de óxido de cobre. Em situações experimentais não adequadas, este revestimento praticamente não tem aderência à superfície (facilmente removível com jato de H_2O corrente), não modifica a capacidade de proteção contra a corrosão atmosférica e não possui características especiais que o torne um absorvedor seletivo de energia solar. Entretanto, quando produzido em condições experimentais adequadas, o revestimento torna-se extremamente aderente e confere à superfície do zinco um poder de resistência à corrosão superior ao revestimento de cromatização ou fosfatização comumente empregadas. O mais importante, entretanto, é que sob estas condições especiais o depósito obtido possui características óticas tais que o tornam um absorvedor seletivo de radiação solar.

Quando se utiliza solução de sulfato de cobre pentahidratado para a produção dos revestimentos, verifica-se que concentrações superiores a 7 g/l produzem filmes muito espessos que absorvem toda radiação incidente (intervalo de comprimentos de onda de 0,4-50 μ m) sem portanto exibir qualquer seletividade, além de possuírem aderência pobre com o substrato. Para se conseguir revestimentos mais finos e com seletividade, necessita-se utilizar tempos de imersão muito curtos (perto de 1 segundo) o que causa impedimentos de natureza prática.

Para se conseguir os revestimentos com as desejadas características óticas, de aderência e de espessura, utilizou-se soluções aquosas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com concentrações de 2-7 gramas por litro com correspondentes tempos de imersão de 60-20 segundos. Estas deposições foram realizadas em bequers de 250 ml já que as dimensões das peças de testes permitiam a utilização destes pequenos recipientes (2,5x5x0,1cm).

As soluções de menores concentrações eram obtidas através de diluições a partir de uma solução com concentração de 10 gramas por litro.

Para realizações experimentais em temperaturas maiores que a ambiente, utilizou-se aquecedor elétrico com controle automático de temperatura, o que permitiu obter os revestimentos em temperaturas de até 90°C. Deste modo, pode-se estabelecer os intervalos de temperatura para os quais o revestimento seletivo possui as características desejadas. Como os depósitos seletivos foram obtidos com tempos de imersão não superiores a 60 segundos, a indicação correta da temperatura de deposição pode ser realizada com termometro comum.

Variando-se o pH da solução de tingimento pela adição de H_2SO_4 , verificou-se que as propriedades óticas do revestimento obtido praticamente não se alteram. Mantendo-se a concentração de

pio metalográfico (1000x) revelaram entretanto, que o revestimento obtido a pH baixos possuem muitos pontos de ataque (falhas de deposição). A modificação no pH da solução original era realizada através de gotejamento de ácido sulfúrico concentrado até que a leitura em pHmetro digital indicasse o valor desejado.

Para verificarmos a influência de um agente oxidante nas características do filme obtido em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, adicionou-se o sal KClO_3 com concentração sempre igual ao sal de cobre. Estas adições foram realizadas utilizando-se o KClO_3 no estado sólido, sempre adicionado na solução de cobre obtida através da solução inicial de maior concentração. Assim para se obter uma solução de tingimento com concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e KClO_3 a 5 g/l, tomou-se a solução de sal de cobre a 5 g/l (a mesma utilizada anteriormente para se obter os revestimentos sem aditivos) e adicionou-se a massa de KClO_3 suficiente para que a solução ficasse com a concentração desejada.

A influência de agentes de oxidação moderados pode ser verificada pela simples utilização do sal nitrato cuproso ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) já que o radical nitrato comporta-se como oxidante. A vantagem de se utilizar este sal é que fica eliminada a necessidade de se adicionar um novo componente ao banho o que simplifica e diminui os custos do processo.

A preparação desta nova solução, utilizada para a obtenção do revestimento seletivo, foi realizada de maneira idêntica à utilizada com o sulfato de cobre (obtenção de todas as soluções através de diluições da solução de maior concentração) e as concentrações utilizadas também variavam de 2 a 7 gramas por litro, já que os melhores resultados são obtidos dentro deste intervalo. O mesmo sistema de aquecimento foi utilizado para se obter os revestimentos em temperaturas superiores à temperatura ambiente.

Também neste caso pode-se variar o pH desta nova solução de tingimento pela simples adição de ácido nítrico concentrado, realizada através de gotejamento de ácido até que a leitura no pHmetro indicasse o valor desejado. Valores de pH em torno de 3 foram utilizados com sucesso, mas abaixo deste valor o revestimento apresenta falhas quando observado com microscópio ótico (1000X).

CAPÍTULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

6.1. Revestimento seletivo de cromo negro

6.1.1. Características do revestimento obtido em solução Harshaw

Quando se utiliza a solução de eletrodeposição de cromo negro fornecida pela Harshaw Química do Brasil, seguindo-se as especificações contidas em manual técnico de informações, o depósito de cromo negro, obtido sobre substratos que sofreram processo de niquelação brilhante, apresenta características óticas que se afastam muito do comportamento seletivo ideal. Quando se consegue depósitos homogêneos (mesma tonalidade de cor em toda a superfície), os valores de absorbância solar são relativamente baixos e os valores da emitância térmica são altos. Os melhores resultados conseguidos com este processo foram de 0,87 para a absorbância solar e 0,25 para a emitância a 100°C . A figura (13) mostra a curva de refletância em função do comprimento de onda obtido para o melhor depósito de cromo negro. Apesar de exibir seletividade moderada, este depósito é extremamente estável e suportou teste de degradação térmica na temperatura de 250°C durante 30 dias sem exibir qualquer modificação em sua característica ótica.

Obviamente, valores de absorbância solar mais elevados e valores de emitância mais baixos devem ser conseguidos para que a conversão fototérmica seja mais eficiente, principalmente quando o método empregado na obtenção do revestimento seletivo é caro, como é o caso do cromo negro. Assim, modificações na formulação do banho tiveram que ser introduzidas e novas condições de operação tiveram que ser encontradas para que o revestimento obtido apresen-

Figura 13 - Refletância do revestimento de cromo negro depositado sobre cobre níquelado segundo formulação Harshaw.

Figura 14 - Refletância do revestimento de cromo negro obtido sobre substrato de ferro níquelado em solução Harshaw modificada.

tassem valores de α e ϵ próximos aos melhores já conseguidos por outros pesquisadores. Além da otimização dos valores de absorvância solar e emitância térmica, estas novas condições tiveram que ser escolhidas de tal maneira que o revestimento também apresentasse elevada estabilidade térmica e química.

6.1.2. Características do revestimento obtido com processo Harshaw modificado

As modificações introduzidas no processo Harshaw e que levam a revestimentos de alta seletividade e resistência à degradação, estão descritas com detalhes na parte experimental deste trabalho.

A Figura 14 mostra a curva da refletância em função do comprimento de onda para o melhor revestimento de cromo negro obtido sobre substrato de ferro que sofreu tratamento inicial de niquelação brilhante. Este revestimento, além da excelente característica ótica, é extremamente estável, e também suportou degradação térmica na temperatura de 250°C sem apresentar qualquer modificação em seu comportamento ótico inicial. Aplicado sobre placas de $45 \times 45 \times 0,2$ que foram montados em coletor plano de dupla cobertura, conseguiu-se, com este revestimento, temperatura de estagnação da ordem de 200°C .

Este processo de eletrodeposição de revestimento seletivo de alta qualidade, é um processo caro, principalmente pelo fato de utilizar alta densidade de corrente e alta concentração dos componentes do banho. Isto é agravado pelo fato de os tratamentos iniciais de preparação do substrato e niquelação brilhante também serem processos caros que consomem tempo e trabalho talvez até maiores que a própria eletrodeposição do cromo negro.

Para tentar solucionar este importante problema, resolve-

Figura 15 - Refletância do revestimento de cromo negro obtido segundo processo Harshaw modificado. Sobre substrato de cobre polido mecanicamente.

mos verificar a funcionalidade do revestimento de cromo negro obtido com a solução modificada quando aplicado diretamente sobre substratos de cobre e latão que somente passaram por polimento mecânico inicial. Nos dois casos (cobre e latão), a solução modificada mostrou-se adequada à obtenção do revestimento e depósitos de cromo negro de características óticas semelhantes às obtidas sobre substratos níquelados foram conseguidos. Entretanto, quando submetidos a testes de degradação térmica, estes revestimentos mostraram-se muito menos resistentes que os obtidos sobre níquel. A temperatura máxima que estes depósitos podem suportar é da ordem de 170°C . Acima deste valor, o depósito perde quase que totalmente a aderência ao substrato e em alguns pontos pode ser removido através de simples fricção. A Figura 15 mostra a curva de refletância em função do comprimento de onda para um revestimento de cromo negro obtido sobre substrato de cobre que sofreu polimento mecânico e posterior desengraxe eletrolítico.

6.2. Revestimento Seletivo de Al_2O_3

6.2.1. Características da camada de Al_2O_3

A camada de óxido de alumínio, presente sobre a superfície do metal alumínio devido à reação espontânea deste metal com o oxigênio do ar, é extremamente fina e praticamente não confere poder protetor adicional. Entretanto, quando se consegue crescer artificialmente esta camada de óxido com espessuras maiores que 10 microns, o alumínio fica extremamente resistente à corrosão e ataques químicos, pois o revestimento de óxido possui elevada dureza, alta resistência à abrasão, excelente inércia química e uma forte adesão ao metal que serve como base.

O método utilizado para se produzir esta camada de óxido

protetor sobre o alumínio é bastante conhecida e largamente utilizada na indústria tanto para fins protetivos quanto para fins decorativos. Basicamente, este método consiste em colocar o alumínio como anodo numa solução de eletrólito apropriado e através de passagem de corrente elétrica fazer com que o revestimento apareça e cresça juntamente com o tempo que dura o processo. Geralmente, o processo utiliza eletrólito de ácido sulfúrico com 15-20% em peso e densidades de corrente da ordem de 1-2 A/dm². Nestas condições tempos de 30-60 minutos são suficientes para se produzir revestimentos de 10-20 microns de espessura.

Por possuírem uma estrutura altamente porosa, a camada de óxido de alumínio, obtida desta maneira, pode ser pigmentada com corantes orgânicos ou inorgânicos e assim, o aspecto visual do alumínio pode ser melhorado. Na maioria dos casos, os processos industriais utilizam a pigmentação orgânica com anilinas especiais que são impregnadas através de imersão a quente das peças oxidadas. Para pigmentação inorgânica, os poros da camada de Al₂O₃ são preenchidos com partículas de metais (níquel, cobre, cobalto, molibdênio, etc...) utilizando-se soluções destes sais e passagem de corrente elétrica.

Quando a camada de óxido de alumínio é produzida através de oxidação anódica (anodização) e sua espessura é da ordem de 10 microns ou mais (método convencional), consegue-se, através de pigmentação orgânica, obter-se revestimentos negros altamente absorvedores de radiação solar incidente. Entretanto, estes revestimentos apresentam uma absorção acentuada de radiação na região do infravermelho do espectro e portanto são bons emissores de energia radiante (o que obviamente, não é desejável em absorvedores seletivos de energia solar). A única maneira de se eliminar este inconveniente é reduzir drasticamente a espessura da camada de

Figura 16 - Variação da refletância na região do infravermelho do espectro para revestimentos de Al_2O_3 de diferentes espessuras, obtidos através de anodização em solução de H_2SO_4 a 15%
a → 8,0 microns; b → 4,0 microns; c → 0,7 microns.

ção da oxidação. Na Figura 16 são mostradas curvas de refletância em função do comprimento de onda (região do infravermelho) para revestimentos de Al_2O_3 obtidos em solução de H_2SO_4 a 15% em peso com densidade de corrente de 1 A/dm^2 , onde pode-se notar claramente o efeito da espessura na capacidade de absorção das amostras. As diferentes espessuras foram obtidas variando-se a duração da oxidação e foram calculadas através da relação empírica.

$$E = \frac{0,4 \times w \times T \times I}{A} \quad (7.1)$$

fornecida por W.W.Hübner⁽⁴²⁾, onde

E é a espessura em microns

W é a eficiência anódica (0,65)

T é o tempo em minutos

I é a corrente (A)

A é a área da peça em dm^2

A equação (7.1.) somente tem validade garantida quando o eletrólito de anodização for o H_2SO_4 e mesmo assim quando utilizado a 15-20% em peso com densidades de corrente de $1-2 \text{ A/dm}^2$.

Para qualquer tipo de eletrólito utilizado na oxidação e quaisquer condições de utilização, a espessura da camada anódica pode ser determinada dissolvendo-se a camada de óxido em uma solução apropriada que possua a propriedade de não atacar o metal base (alumínio), e determinar a perda em peso da amostra de área conhecida. Para tanto, a área da peça é determinada com uma precisão de 1% e desengraxada em vapores de tricloroetileno ou tetracloreto de carbono e secada com jato de ar. Após anodização no eletrólito escolhido e nas condições experimentais desejadas, a amostra é pesada. Após a pesagem a peça de testes é colocada em uma solução que

remove totalmente a camada de óxido e cuja composição é:

Esta solução de remoção trabalha na temperatura de ebulição que é de aproximadamente 90°C e o tempo de imersão necessário para consumir todo o óxido está em torno de 10 minutos. Completada a remoção a amostra é exaustivamente lavada com água destilada, secada com jato de ar e novamente pesada. Para garantir a remoção total o processo deve ser repetido até que um peso constante seja obtido (convém lembrar que certas ligas de alumínio que contêm quantidades apreciáveis de magnésio e cobre são atacadas pela solução de remoção e continuam perdendo peso se a imersão for prolongada). Tomando-se a perda em peso da amostra como sendo o peso da camada anódica, a espessura média da camada é calculada através da relação:

$$E = \frac{10 \cdot G}{A \cdot d} \quad \text{onde} \quad (7.2)$$

E é a espessura em microns

G é o peso da camada anódica em miligramas

A é a área da superfície em cm^2

d é a densidade da camada ($2,5 \text{ g/cm}^3$)

Este método de determinação foi utilizado para ser encontrar a espessura de camadas de Al_2O_3 obtidos em eletrólito de H_3PO_4 e serviu para garantir a validade da equação empírica fornecida por Häbner.

Assim, com o uso do espectrofotometro e as equações para cálculo de espessura, conseguimos estabelecer uma espessura máxima

sa ser utilizado sem problemas como absorvedor seletivo de energia solar. Esta espessura, independente do tipo de eletrólito utilizado na oxidação, é de aproximadamente 1 micron.

Tentativas de coloração destas camadas finas de Al_2O_3 utilizando-se o método de coloração convencional via pigmentação orgânica com anilinas através de imersão a quente, mostraram que, quaisquer que fossem as condições utilizadas (concentração, temperatura, pH e duração) nunca se consegue obter colorações que possam fazer com que o revestimento seja um bom absorvedor de radiação na região do espectro solar. Neste caso, a coloração conseguida é tão débil que praticamente não altera a reflexão do substrato anodizado. Por este motivo, um outro método de coloração teve que ser utilizado para colorir as amostras deste trabalho.

A outra característica importante que os revestimentos de óxido de alumínio obtidos por oxidação anódica possuem é a estrutura celular porosa onde os pigmentos utilizados na coloração ficam depositados. O mecanismo da formação e a estrutura destes revestimentos anódicos sobre o metal alumínio foram estudadas por Keller (43) que utilizando técnicas especiais da microscopia eletrônica, verificou que a camada porosa tem uma estrutura celular que aparece devido à ação de dissolução do eletrólito em células individuais formadas nas bases dos poros. A dissolução do óxido foi considerada como resultado do aumento da temperatura da solução devido ao fluxo de corrente e este fenômeno é o responsável pela formação dos poros. Enquanto a corrente passa através de cada poro, células cilíndricas crescem na direção do campo elétrico. Com o passar do tempo, cada célula faz uma junção linear com os seis cilindros vizinhos e finalmente forma uma coluna hexagonal. Ao mesmo tempo, os poros adquirem o aspecto de uma estrela com os seis braços apontados diretamente para os vértices do hexágono. A figura

co baseado nas observações de Keller.

Figura 17 - Modelo da célula de óxido anódico formado em ácido fosfórico segundo as observações de Keller.

Com base em medidas de porosidade e outras propriedades de revestimentos anódicos, Keller calculou as dimensões da célula de óxido baseando-se no fato que o diâmetro dos poros é sempre constante para cada tipo de eletrólito utilizado e que a espessura da parede da célula é função somente da tensão aplicada durante a formação. Assim, por exemplo, para o eletrólito de H_2SO_4 a 1,5% em peso o diâmetro dos poros é de $120\text{\AA}$ e a espessura da parede é de $8\text{\AA}$ para cada Volt aplicado. Para o eletrólito de H_3PO_4 a 4% em peso o diâmetro dos poros é de $330\text{\AA}$ e a espessura da parede da célula é de $10\text{\AA}$ por Volt aplicado.

As figuras 18 e 19 são representações da estrutura celular e porosa dos revestimentos de Al_2O_3 obtidos nas condições

Figura 18 - Estrutura porosa do revestimento de Al_2O_3 (vista de topo) obtido em solução de H_2SO_4 a 15% - 10 Volts d.c. O número de poros por centímetro quadrado é de 138×10^9 .

Figura 19 - Estrutura porosa do revestimento de Al_2O_3 (vista de topo) obtido em solução de H_3PO_4 a 4%, 10 Volts d.c. O número de poros por centímetro quadrado é de 41×10^9 .

culadas a partir dos valores apresentados por Keller.

6.2.2. Pigmentação da camada de Al_2O_3

Quando a camada de óxido anódico obtida em eletrólito de H_2SO_4 ou H_3PO_4 possui a espessura desejada de 1 micron ou menos verificamos ser impossível pigmentá-la adequadamente via imersão a quente em anilinas especiais. Esta "não aceitação" do corante pode ser facilmente entendida se observarmos os detalhes estruturais mostrados nas figuras 18 e 19. Quando a camada é obtida no eletrólito de H_3PO_4 a 4%, o diâmetro dos poros é suficientemente grande para que uma certa quantidade de pigmento penetre nesses poros. Entretanto, as partículas sólidas destes pigmentos, que ficam na parte superior dos poros, não conseguem se fixar, já que a estrutura celular é muito aberta. Isto explica, inclusive, a fácil remoção do pigmento com simples passagem de água corrente. Por outro lado, para as camadas obtidas em H_2SO_4 a 15%, os diâmetros dos poros, que são menores, facilitam a fixação das partículas de pigmento mas como a quantidade fixada é muito pequena a coloração é muito débil e a capacidade de absorção fica prejudicada.

Descartada a possibilidade de pigmentação através de imersão simples em solução aquosa de pigmentos orgânicos (o que teria sido de grande valia já que o método é simples e relativamente barato), restou o método da pigmentação através de passagem de corrente (eletrodeposição).

Diante da possibilidade de impregnar nos poros da camada anódica metais como cobre, ferro, zinco, níquel, molibdênio, etc..., resolvemos escolher, dentre eles, o que tivesse uma maior estabilidade química, principalmente frente ao oxigênio e umidade. Assim

portantes, ele é facilmente impregnado nos poros da camada de óxido (dentre os citados ele é o que necessita de menor densidade de corrente para ser impregnado). Esta facilidade de impregnação também está relacionada com a estrutura celular da camada de óxido de alumínio, que, sendo gerada em eletrólito de H_3PO_4 a 4%, possui poros de diâmetros grandes e portanto permite a entrada das partículas de níquel com mais facilidade (lembrar que na pigmentação eletrolítica a redução $Ni^{+2} + Ni^0 - 2e$ dá-se na superfície do alumínio e portanto as partículas de níquel ficam depositados no fundo dos poros da camada de óxido). Isto pode ser comprovado pois realizando-se pigmentação de níquel em condições experimentais idênticas sobre camadas de óxido obtidas com o eletrólito de H_2SO_4 a 15%, a quantidade de níquel impregnada era muito menor do que quando se utilizou o eletrólito de H_3PO_4 a 4% para se obter camadas de óxido de mesma espessura. Mesmo alterando as condições de pigmentação de níquel nos poros de camadas obtidas com o eletrólito de H_2SO_4 a 15% (aumento na densidade de corrente, temperatura e duração), não foi possível impregnar quantidade de níquel suficiente para causar um aumento significativo na capacidade de absorção de radiação solar das amostras.

Para amostras de mesma espessura e mesma característica estrutural obtidas com o eletrólito de H_3PO_4 a 4% em peso, foi possível modificar o conteúdo de níquel metálico impregnado nos poros variando-se a duração da eletrólise a.c. em solução de níquel, e verificar que o aumento no tempo da impregnação (e consequente aumento da quantidade de níquel impregnada) leva a depósitos com grande capacidade de absorção na região do espectro solar ($\alpha > 0,95$) mas que, ao mesmo tempo, possuem uma emitância relativamente elevada ($\epsilon > 0,20$). Tempos de impregnação menores reduzem a emitância mas, ao mesmo tempo, reduzem a absorbância solar. A figura 20 mostra curvas de refletância em função do comprimento de onda para dois

Figura 20 - Refletância do revestimento de Al_2O_3 de mesma espessura (anodização em H_3PO_4 a 4%) com diferentes teores de níquel metálico impregnado nos poros (espessura = 1 micron).

Figura 21 - Refletância do revestimento de Al_2O_3 sobre alumínio comum pigmentado via eletrólise a.c. em solução de níquel. O teor de níquel é de $0,71 \text{ g/m}^2$ e a anodização foi realizada em H_3PO_4 a 4%.

revestimentos de Al_2O_3 impregnados com diferentes teores de níquel metálico. O revestimento com teor de níquel igual a $0,4 \text{ g/m}^2$ possui $\alpha=0,90$ e $\epsilon=0,10$. Quanto este teor de níquel é triplicado os valores de α e ϵ passam a ser $0,95$ e $0,23$ respectivamente.

Desta maneira, conseguimos obter revestimentos com valores diversos de α e ϵ até encontrarmos um teor de níquel que fornecesse o maior valor de absorbância solar e o menor valor de emitância. Esses valores otimizados são de $0,96$ para a absorbância solar e $0,04$ para a emitância a 100°C . O teor de níquel que fornece esses valores pe de $0,71 \text{ g/m}^2$ e a curva de refletância em função do comprimento de onda deste revestimento é mostrada na figura 21.

6.2.3. Estabilidade térmica

Os revestimentos de óxido de alumínio obtidos através de oxidação anódica sobre o metal alumínio que são usados industrialmente para fins decorativos e de proteção, recebem, após pigmentação orgânica, um tratamento final conhecido pelo nome de selagem. A maneira mais simples de se realizar este acabamento é imergir as peças oxidadas e tingidas em água destilada na temperatura de ebulição durante alguns minutos. Este procedimento hidrata totalmente a camada superficial do revestimento de óxido e como as moléculas do óxido hidratado são maiores que as do óxido comum, elas fecham totalmente a parte superior dos poros. Deste modo, o pigmento impregnado fica aprisionado na estrutura porosa, livre do contato com a atmosfera o que aumenta a estabilidade do revestimento.

Quando a camada de óxido é obtida em eletrólito de H_2SO_4 em torno de 15% em peso, o fenômeno de selagem fica facilitado pois os poros possuem diâmetros reduzidos e assim uma pequena hi-

do o diâmetro dos poros é maior, (caso obtido quando o revestimento é produzido em eletrólito de H_3PO_4 a 4% em peso), a hidratação total da camada superficial não se realiza, pois a quantidade de óxido hidratado formado nas bordas dos poros não é suficiente para fechar totalmente os poros. Esse efeito de selagem incompleta modifica a característica da superfície e o aspecto visual das peças modifica-se. Medidas de refletância em função do comprimento de onda realizadas antes e depois do processo de selagem mostraram que os valores de α e ϵ alteram-se substancialmente quando a camada superficial de óxido está parcialmente hidratada.

Deste modo, resolvemos não realizar o processo de selagem em nossas amostras seletivas e isto, de certo modo, diminui a resistência do revestimento principalmente para o caso em que ele é obtido em eletrólito de H_3PO_4 . Neste caso, a estrutura porosa muito aberta deixa as partículas de pigmento mais expostas e portanto mais susceptíveis de degradação principalmente quando a temperatura é relativamente elevada.

Os testes de degradação térmica realizados durante 30 dias (10 horas na temperatura de teste e o restante do tempo com o aquecedor desligado) confirmaram esta expectativa e os revestimentos seletivos de Al_2O_3 -Ni obtidos neste trabalho não resistem a temperaturas maiores de $200^{\circ}C$ sem perderem suas características iniciais de refletância. Acima desta temperatura o valor da emitância térmica praticamente não muda mas a absorbância solar decresce para valores de até 0,40. A Tabela IV mostra as modificações encontradas para os valores de α e ϵ nas respectivas temperaturas de teste.

TABELA IV

TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	α	ϵ (100°C)
Ambiente (após fabricação)	0,96	0,04
100	0,96	0,04
150	0,95	0,04
200	0,94	0,04
225	0,60	0,08
250	0,48	0,10

6.3. Revestimento seletivo sobre ferro galvanizado

Dentre os revestimentos seletivos depositados sobre superfícies zincadas, o níquel preto é o que tem merecido maior atenção dos pesquisadores devido as suas características óticas, boa aderência ao substrato, relativa estabilidade térmica e baixo custo de fabricação. Apesar de todas estas vantagens, um revestimento seletivo composto principalmente de óxido cuproso e cúprico, de características ligeiramente inferiores ao níquel negro, pode ser obtido através de simples imersão em solução aquosa contendo o íon Cu^{+2} . A vantagem principal que este processo oferece em relação à deposição do níquel negro é a não utilização de passagem de corrente elétrica e o método relativamente simples de preparação do substrato (limpeza simples realizada com água, sabão e palha de aço).

O aparecimento de uma camada de óxido de cobre sobre o material zinco, quando este é mergulhado em uma solução aquosa de sal de cobre II, depende da presença de agentes oxidantes que transformam o filme de cobre (formado pela reação de zinco com o íon Cu^{+2}) em seu respectivo óxido. A quantidade de óxido cuproso ou cúprico formada e a quantidade de cobre que permanece sem sofrer oxidação, depende, principalmente, do tipo de sal de cobre utilizado, da concentração e característica do agente oxidante e da temperatura em que foi realizada a imersão.

6.3.1. Efeito do tipo de sal de cobre

Os dois sais de cobre II utilizados para produzir os revestimentos deste trabalho foram o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nos dois casos, os produtos possuíam pureza comercial e são os utilizados na indústria galvanoplástica para a produção de depósitos de cobre. A opção pela utilização destes sais de purezas relativamente baixas está unicamente relacionada com a necessidade de se produzir os revestimentos seletivos a custos baixos (o preço destes sais praticamente dobra quando a pureza é elevada para o grau Prô-Análise-P.A.).

Quando qualquer destes sais é utilizado dentro da faixa de concentração de 2-7 g/l e os tempos de imersão das peças de ferro galvanizado são tais que depósitos de aproximadamente 1 micron de espessura são obtidos, a característica visual das peças é praticamente a mesma (preto profundo) e medidas de refletância em função do comprimento da onda revelam que os valores de absorbância solar e emitância são praticamente iguais para os dois casos. Entretanto, quando colocados sob aquecimento moderado ($\approx 100^\circ\text{C}$), o depósito obtido em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mostrou-se muito menos resistentes que o revestimento obtido em solução de nitrato de cobre II.

Análises de difração de raios-X, realizadas com difratômetro Phillips PW-1380/01, logo após a obtenção dos revestimentos revelaram que os depósitos em solução de sulfato de cobre II são constituídos basicamente de cobre metálico e que os revestimentos obtidos em solução de nitrato são constituídos de mistura de CuO e cobre metálico e isto explica a baixa resistência à degradação térmica que estes depósitos exibem, pois as partículas de cobre, finamente divididas, estão sujeitas à oxidação não controlada através de reação com o oxigênio do ar. Como a única diferença que existe nas soluções de cobre é o radical negativo (NO_3^- e SO_4^-) e como o revestimento mais resistente é o obtido em solução que contém o radical nitrato (maior quantidade de cobre oxidado), que possui um caráter mais oxidante que o radical sulfato, era de se esperar que se imersões de ferro galvanizado em soluções contendo o íon Cu^{+2} fosse realizada na presença de agentes oxidantes enérgicos, o revestimento obtido possuísse uma maior quantidade de óxido de cobre e portanto fosse mais resistente à degradação térmica. Essa expectativa foi realmente confirmada quando substâncias oxidantes como o clorato de potássio e o permanganato de potássio foram adicionados nestes soluções de cobre (ver comentários e resultados adiante).

Modificando-se o PH das soluções de nitrato e sulfato de cobre II pela adição de ácido nítrico e ácido sulfúrico, verificamos que a composição dos revestimentos praticamente não muda e que os valores de absorbância solar e emitância (após preparação) permanecem inalterados. Consequentemente, os depósitos assim obtidos são pouco resistentes à degradação térmica. Observações em microscópio ótico Carl Zeiss, Neophot 21 - revelaram, ainda, que os depósitos obtidos nessas soluções acidificadas apresentam falhas de deposição e pontos de ataque causados pela ação do ácido em regiões

Figura 22 - Refletância do revestimento depositado sobre ferro galvanizado em solução de nitrado de cobre.

Imersões realizadas em temperaturas maiores que a ambiente (temperaturas de até 90°C foram utilizadas) com qualquer das soluções acidificadas ou não, mostraram-se insuficientes para transformar todo o cobre em seu respectivo óxido e desta forma aumentar a resistência à degradação térmica dos revestimentos seletivos.

A figura 22 mostra a curva de refletância em função do comprimento de onda para o revestimento obtido em solução de nitrato de cobre II logo após sua fabricação. Os valores de absorbância solar e emitância (100°C) são 0,98 e 0,21 respectivamente. Entretanto, após teste de degradação térmica na temperatura de 100°C realizado durante 48 horas, os valores de α e ϵ modificam-se para 0,72 e 0,40.

6.3.2. Efeito da adição de agentes oxidantes

Quando nas soluções de sulfato e nitrato de cobre II é adicionada a substância oxidante $K_2Cr_2O_7$, a composição dos filmes obtidos através de imersão das peças de ferro galvanizado modifica-se substancialmente e o componente majoritário passa a ser o óxido de cobre II (CuO) ao invés de cobre metálico como anteriormente. Isto modifica o comportamento dos revestimentos frente aos testes de degradação térmica e estes passam a suportar temperaturas da ordem de 120°C sem perderem suas características iniciais de refletância para todo o intervalo de comprimentos de onda (os valores de absorbância solar e emitância a 100°C permanecem inalterados). Os testes tiveram a duração de uma semana e transcorridas 10 horas de aquecimento, este era desligado permanecendo nestas condições durante as restantes 14 horas de cada dia de teste.

Revestimentos obtidos com essas soluções aditivadas, em temperaturas superiores à ambiente, apresentam características óticas semelhantes às obtidas na temperatura ambiente, mas com maior

Figura 23 - Refletância do revestimento de óxido de cobre depositado sobre ferro galvanizado com solução de sulfato de cobre e clorato de potássio.

são mais resistentes à degradação térmica. Testes de degradação realizadas durante uma semana na temperatura de 150°C , mostram que os revestimentos conservam suas características iniciais de baixa emitância e alta absorbância solar. Acima desta temperatura o valor da absorbância solar permanece inalterado mas a emitância aumenta consideravelmente.

A figura 23 mostra a curva de refletância em função do comprimento de onda para o revestimento obtido em solução de sulfato de cobre pentahidratado e clorato de potássio na temperatura ambiente. Os valores de absorbância solar e emitância (100°C) são 0,93 e 0,11 respectivamente.

Apesar do resultado significativo obtido com o revestimento obtido desta maneira bastante simples, outro tipo de substância oxidante foi testado juntamente com as soluções de sulfato e nitrato de cobre II. Essa substância é permanganato de potássio, escolhida principalmente pela facilidade de aquisição no mercado e seu custo relativamente baixo. Gotas de ácido sulfúrico foram adicionadas para aumentar a capacidade de oxidação do permanganato, mas para evitar os problemas de pontos de ataque na superfície do zinco como ocorrera no caso anterior, o pH foi mantido sempre acima do valor de 3. Também nesse caso, os revestimentos obtidos, além da seletividade, mostraram-se resistentes à degradação térmica e análise de difração de raio-X mostrou que o depósito é constituído essencialmente de óxido de cobre II (CuO).

A figura 24 mostra a curva de refletância em função do comprimento de onda para o revestimento obtido em solução de sulfato de cobre pentahidratado ativada com permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Nesse caso a deposição foi realizada na temperatura de 45°C e os valores de α e ϵ são os melhores encontrados. Quando os depósitos são obtidos na temperatura ambiente, o valor da emitância permanece inalterado mas a absorbância solar cai pa-

Figura 24 - Refletância do revestimento de óxido de cobre depositado sobre ferro galvanizado com solução de sulfato de cobre e permanganato de potássio acidificada com ácido sulfúrico

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Os revestimentos seletivos obtidos neste trabalho podem ser considerados, quanto a sua capacidade de absorver radiação solar incidente e minimizar as perdas de calor por radiação, semelhantes aos melhores já apresentados por pesquisadores nas diversas partes do mundo. A estabilidade térmica e química de nossos revestimentos, entretanto, mostrou-se estar intimamente relacionada com a sua facilidade de obtenção e custos, fato que tem ocorrido com a grande maioria dos revestimentos seletivos estudados nos diversos centros de pesquisa. Assim, por exemplo, o revestimento seletivo de óxido de cobre II, obtido sobre substratos de ferro galvanizados, de execução extremamente simples e custo muito baixo apresenta uma menor resistência à uma degradação que o revestimento de cromo negro, de execução muito mais trabalhosa a custos relativamente altos.

A aplicação destes revestimentos seletivos em sistemas de aquecimento solar, fica portanto limitada pela temperatura de operação do sistema em questão e pode ser subdividida em três classes principais:

até 150°C	→ CuO sobre ferro galvanizado
de 150°C a 250°C	→ Al_2O_3 -Ni sobre alumínio
maior que 250°C	→ cromo negro ou outro.

O revestimento seletivo de óxido de cobre obtido sobre substrato de ferro galvanizado, merece ser olhado com maior atenção, pois além do processo bastante simples utilizado na sua preparação, o seu custo total é extremamente baixo já que as substâncias utilizadas na sua preparação estão presentes em quantidades peque-

nas. Também contribue para a redução dos custos, a não utilização de corrente elétrica externa, os tempos de oxidação extremamente baixos e a utilização de chapas de ferro galvanizado como substrato.

Apesar de ter-se noticiado a utilização de substratos de ferro galvanizado como base para vários dos revestimentos estudados no mundo, o método apresentado neste trabalho, que também utiliza uma superfície zincada como substrato, não apresenta similaridade com os outros procedimentos e por este motivo, um pedido de privilégio de invenção foi solicitado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial, órgão vinculado ao Ministério da Indústria e do Comércio.

Como todo revestimento seletivo novo, o óxido de cobre ainda necessita de melhorias, principalmente no que diz respeito a sua estabilidade térmica. Temperaturas de operação da ordem de 200°C seriam de grande valia, principalmente se isto puder ser conseguido sem um aumento exagerado de custos. Modificações que levem a produtos com esta característica deverão ser realizadas em futuro próximo.

O processo utilizado neste trabalho para se obter o revestimento seletivo de óxido de alumínio pigmentado com partículas de níquel, também foi objeto de solicitação de privilégio de invenção junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial, já que, apesar da similaridade com outros métodos, pode ser aplicado com sucesso em substratos de alumínio de pureza comercial, é realizado a baixas densidades de corrente e utiliza soluções de baixa concentração de componentes. O fato mais importante, entretanto, está relacionado com a seletividade do revestimento e sua alta estabilidade térmica e química, que é superior aos outros revestimentos similares.

APÊNDICE

UTILIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO NEGRO EM COLETORES PLANOS E SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO

1. Construção de Coletores Planos

Tendo verificado a qualidade ótica dos depósitos de cromo negro através da medida de refletância em função do comprimento de onda, pode-se escolher as condições experimentais ideais para a obtenção do filme seletivo e aplicá-las em placas grandes que foram utilizadas em coletores planos.

A primeira placa absorvedora com revestimento seletivo de cromo negro foi construída utilizando-se chapa de latão de 2mm de espessura medindo 45x45cm. Estas dimensões foram as escolhidas por que o cromo negro sendo depositada a altas densidades de corrente, exige equipamentos industriais não existentes em nossos laboratórios e assim os equipamentos de uma indústria galvanoplástica existente em nossa cidade tiveram que ser utilizados. Esta indústria, de pequeno porte, possui retificadores que fornecem no máximo, somente a corrente necessária para depositar cromo negro em placas de dimensões relativamente pequenas (aproximadamente 300 A).

Todos os tratamentos iniciais de preparação do substrato e posterior niquelação brilhante, também foram realizadas na referida indústria, que realiza este tipo de trabalho rotineiramente. A grande quantidade de soluções eletrolíticas, tanques e sistemas especiais de aquecimento necessários a este processo de niquelação fizeram com que adotássemos este procedimento.

Para permitir que a face da folha metálica estivesse livre de qualquer descontinuidade, a serpentina de circulação de fluí-

no coletor foi soldada na parte inferior da placa. Isto facilita a limpeza e a eletrodeposição dos depósitos de níquel e cromo negro, embora a colocação da serpentina na parte superior melhore a eficiência de transmissão de calor para o fluido circulante.

A serpentina foi totalmente construída com tubos de cobre de diâmetro externo de 1/4 de polegada com espessura da parede de 1/16 (tubo padrão utilizado em instalações frigoríficas), com espaçamento de aproximadamente 2cm entre eles. A altura e a largura total dos tubos era de 40cm o que fornece um comprimento total de aproximadamente 8 metros para a circulação do fluido.

Somente após concluída a sua construção, a serpentina foi soldada na placa de latão para compor o absorvedor e transferidor de calor.

A isolação lateral e inferior foi feita com polivretano expandido (a mesma isolação utilizada em sistemas de refrigeração) cujas placas foram fornecidas pela Indústria Pereira Lopes Ibesa. Apesar da boa capacidade de isolar, estas placas mostraram certo grau de degradação nas partes que receberam insolação direta. Por este motivo, as partes superiores, sujeitas a radiação solar direta, foram recobertas com manta isolante fornecida pela Carborundum com o nome comercial de Fiberfrax.

A cobertura superior do coletor foi realizada utilizando-se duas placas de vidro comum (3mm de espessura) com espaçamento de 3cm entre elas. A distância entre a segunda cobertura e a placa absorvedora também era de 3cm.

Figura 25 - Coletor construído com placa de latão niquelado revestida com cromo negro.

2. Utilização dos coletores em sistemas de refrigeração do tipo intermitente

Para dar uma aplicação prática aos coletores de alta eficiência construídos em nossos laboratórios, resolvemos acoplá-los a sistemas de refrigeração a absorção do tipo intermitente que necessitam de temperaturas próximas de 150°C para operarem convenientemente.

Estes sistemas, comercializados na década de 30 pela Crosley com o nome comercial de "Icyball", são basicamente consti

substância refrigerante (amônia, por exemplo) e uma substância absorvente (H_2O , por exemplo) são aquecidas através de energia solar ou qualquer outra fonte de energia convencional ou não.

Sendo a substância refrigerante muito mais volátil que a absorvente, esta é retirada da solução (pelo efeito da temperatura) indo condensar-se no segundo recipiente da unidade.

Quando toda a massa do refrigerante foi retirada, o recipiente aquecido contém somente o absorvente e o recipiente frio contém somente o refrigerante. Esfriando-se de qualquer maneira o recipiente que contém o absorvente, toda a massa de refrigerante será reabsorvida e durante este ciclo, teremos a produção de frio no recipiente que contém o refrigerante.

Quando todo o refrigerante foi absorvido, a refrigeração cessa e o sistema está pronto para reiniciar o ciclo de aquecimento, onde, obviamente, não existe refrigeração.

Na figura 26 é esquematizado o ciclo a absorção intermitente separado em duas fases. Na primeira, a solução é aquecida para retirar-se o refrigerante (fase de regeneração) e na segunda o refrigerante é reabsorvido (fase de refrigeração).

Figura 26 - Esquema de um ciclo de refrigeração a absorção intermitente.

Nota-se claramente na figura 26 que o recipiente da esquerda funciona como gerador na fase de regeneração e como absorvedor na fase de refrigeração enquanto que o recipiente da direita funciona como condensador na fase de regeneração e como evaporador (congelador) na fase de refrigeração.

No sistema de refrigeração solar construído, o gerador da unidade faz parte integrante do próprio coletor e é constituído de tubos de ferro que foram soldados na parte inferior de uma placa de ferro de 2mm de espessura com 80cm. de comprimento e 40cm de largura, que recebeu o revestimento seletivo de cromo negro como descrito anteriormente.

Na saída do gerador foi colocado um condensador esfriado a ar do tipo aletado, o mesmo utilizado em sistemas de refrigeração a absorção do tipo contínuo fabricados comercialmente em São Carlos pela Pereira Lopes Ibesa. Este condensador é projetado para não permitir que qualquer quantidade de água passe para o evaporador o que diminui o rendimento da máquina. Para isto, o primeiro aletado deste condensador tem inclinação contrária aos demais tubos para permitir refluxo da água que porventura possa sair da solução na forma de vapor.

Na saída do condensador foi colocado um recipiente cilíndrico com diâmetro de 9cm e altura de 22cm para servir de evaporador (congelador) da unidade.

Entre o coletor (gerador) e o evaporador um outro recipiente cilíndrico de 9cm de diâmetro e 28cm de altura foi colocado para funcionar como absorvedor do sistema.

Figura - Sistema de refrigeração a absorção intermitente construído para testar o coletor solar revestido com s.s. de cromo negro.

Entre o condensador e o gerador e entre o absorvedor e o evaporador foram colocadas válvulas do tipo abre-fecha para permitir que cada etapa fosse realizada independentemente.

Durante o período de regeneração a válvula do condensador permanece aberta e a válvula do evaporador fica fechada. Terminada a regeneração (final do dia) a válvula do condensador é fechada e quando o coletor está suficientemente frio, então a válvula do evaporador é aberta.

Os tubos do gerador e o absorvedor, depois que todo o sis-

tema foi evacuado, foram carregados com solução de $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 33,5% em peso (mesma concentração que a utilizada para carregar os sistemas convencionais). Esta operação foi realizada com as duas válvulas do sistema totalmente fechados para garantir a não existência de líquidos no evaporador.

A quantidade de solução colocada no sistema foi de 2,3 litros o que dá uma massa total de NH_3 disponível para refrigeração de aproximadamente 678 gramas.

A circulação de solução contida no absorvedor e gerador é realizada por combinação de termosifão e "vapor lift pumps". Isto garante um maior aproveitamento da solução no que diz respeito à liberação de amônia. Como a solução circula pelo absorvedor que está fora do coletor, foi necessário isolá-lo termicamente durante toda a fase de regeneração. Este isolamento foi realizado utilizando-se a mesma manta isolante usada para isolar o coletor solar.

Terminado o período de regeneração, a válvula do condensador era fechada e a isolação em torno do absorvedor era retirada. Deste modo, um efeito de termosifão invertido se verifica e o líquido absorvente que restou nos tubos do gerador esfria mais rapidamente. Este efeito de termosifão também se verifica na fase de refrigeração já que a absorção dos vapores de NH_3 pela H_2O que restou no absorvedor é feita com liberação de calor (a reação entre o NH_3 e a H_2O é exotérmica).

Este sistema, colocado para operar em dia de sol aberto, durante 7 horas de insolação, com uma temperatura máxima alcançada pelo gerador de 130°C , conseguiu produzir frio suficiente para abaixar a temperatura do evaporador a menos que zero graus centígrados durante um período de tempo de aproximadamente quatro horas.

Um outro sistema de refrigeração a absorção de ciclo intermitente, semelhante ao anterior, também foi construído para per

mitir a obtenção de tempos de refrigeração mais longos. Para isto, algumas modificações foram introduzidas de modo a proporcionar um aumento na quantidade de refrigerante (NH_3) - e consequentemente um aumento na quantidade de frio produzida - sem que a temperatura fornecida ao gerador fosse modificada⁽⁴⁴⁾.

O gerador deste nosso sistema, como no caso anterior, é parte integrante do coletor solar composto de 3 placas de ferro de 2mm de espessura com 40cm de comprimento e 40cm de largura cada uma, com revestimento seletivo de cromo negro obtido como o descrito anteriormente.

Duas destas placas possuem serpentinas de ferro soldadas em sua parte inferior. A figura 28. dá detalhes de sua construção.

Figura 28- Tubulações soldadas nas placas do coletor solar que funciona como gerador do sistema de refrigeração.
B- parte inferior ; A- parte superior

A terceira placa também possui uma serpentina de ferro soldada em sua parte inferior mas possui uma configuração especial

para permitir liberação de vapores de NH_3 mais facilmente que no caso anterior. Para isto, o tubo de ferro que sai da segunda placa vai diretamente para um recipiente cilíndrico com diâmetro de 5cm e comprimento de 10cm que funciona como separador de vapor. Isto ocorre porque quando a solução é aquecida nas placas inferiores, a alta temperatura reinante faz com que bolhas de vapor de NH_3 arrastem solução de $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ para as partes altas do sistema. Ao chegarem no recipiente cilíndrico estas bolhas são destruídas e os vapores de NH_3 são liberados. A solução de $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (agora mais diluída mas ainda com uma certa quantidade de NH_3) desce por gravidade através de uma serpentina que também estando soldada na placa, está suficientemente quente para permitir liberação de mais NH_3 que porventura não tenha sido liberada no separador e vai para o absorvedor.

Os vapores de NH_3 liberados por este processo vão para o condensador e evaporador para produzir o desejado efeito de refrigeração. A solução restante, agora muito fraca em NH_3 , desce para o absorvedor que é formado por dois recipientes cilíndricos de 9cm de diâmetro e 30cm de comprimento, ligados em série.

Para auxiliar este transporte de massa e portanto permitir que uma maior quantidade de solução circule pelo coletor (gerador), uma pequena bomba foi construída e colocada na saída do segundo recipiente cilíndrico que funciona como absorvedor (ver figura 29).

Figura 29 - Posicionamento da bomba de circulação construída para aumentar o fluxo de solução pelo coletor.

Basicamente, a bomba é composta de um envólucro de aço inoxidável que possui em seu interior um pequeno rotor de nylon (Tecnil.). Na parte inferior deste rotor está fixada uma pequena chapa de ferro para permitir que o rotor gire por força de um campo magnético externo. Para gerar este campo, um ímã em forma de U foi utilizado, sendo o mesmo acoplado a um pequeno motor elétrico (ver figura 30).

Figura 30 - Esquema da bomba de circulação.

Antes da solução que sai da bomba entrar no coletor, ela passa por um trocador de calor para receber aquecimento da solução diluída em NH_3 que sai na parte alta do gerador. Deste modo, a solução chega ao coletor pré-aquecida e a solução que chega ao absorvedor é esfriada (ver figura 31).

Figura 31 - Posicionamento do trocador de calor e gerador (coletor) do

Até a conclusão deste trabalho, somente alguns testes de operação do sistema de circulação do fluido foram realizados com relativo sucesso. A continuação da pesquisa em refrigeração a absorção utilizando a energia solar como fonte de aquecimento, está tendo continuidade no trabalho desenvolvido por pesquisador da Universidade Estadual de Maringá - Paraná - e os resultados deverão ser apresentados em futuro próximo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) B.O. SERAPHIN e A.B. MEINEL - Optical Properties of solids :
New Developments - North Holland Publ. Co., Amsterdam,
1976; B.O. Seraphin Ed.
- (2) Y.S. TOULOUKIAN e outros - Thermophysical Properties of Mat-
ter, Vol. 9, IFI/(Plenum Data Company, New York, 1972)
- (3) H. TABOR - Trans. Conf. Use of Solar Energy - Tucson, AZ,
October 31, 1955; E.F. Carpenter Ed. (Univ. of Arizona
Press, Tucson, AZ, 1955), Vol 2. Part 1, Sec. A, p.1.
- (4) G.E. McDONALD and H.B. CURTIS - Techn. Rept. nº NASA-TMX-
73498 (1976).
- (5) H.Y.B. MAR e Outros - Techn. Rept. nº PB252-383-Honeywell
Corporation (1976).
- (6) H. TABOR - "Research on Optics of Selective Surfaces" -
Final Rep., U.S.A.F. Contract AF 61(052) - 279 (1963).
- (7) D.M. MATTOX - J.Vac. Sci. Technol. Vol.13 (1976) p.596.
- (8) H.C. HOTTEL e T.A. UNGER - Solar Energy Vol.3 (1959) p.10
- (9) H.TABOR - U.S.Patent 2.917.817 (1955).
- (10) H.TABOR - "Selective Surfaces for Solar Collector - Low
Temperature Engineering Applications of Solar Energy"-
ch. IV. ASHRAE (1967).
- (11) H. SILMAN - "Acabado Químico y Galvanoplastico de los Me-
tales" - José Montesó, Editor (1961).
- (12) M.Van der LEIJ - Proc. I.S.E.S., New Delhi, India, January
1978, F. de Winter e M.Cox Eds. (Pergamon Press, New York
- N.Y. 1978) p.837.
- (13) J.C. MAXWELL-GARNETT, Phil. Trans. R. Soc. London - Vol.203,
(1904) p.385; Vol. 205 (1906) - 227.

- (14) J.C.C. PAN e P.M. ZAVRACKY - Appl. Phys. Lett. Vol.29, (1977) p.478.
- (15) H.G.GARIGHEAD e outros - Solar Energy Mat., Vol.1 (1979)
- (16) R.N.SCHMIDT e outros - "High Temperature Solar Absorber Coating" - Wright Patterson Air Force Base, Tech.Rep. Nº ML-TDR-64-250, Part I (1963) e Part II (1964).
- (17) A.B.MEINEL e outros - "Air Stable Selective Surfaces for Solar Energy Collectors" - Rep. NSF/RANN/SE/GE-41895/PR/74/7 (1975).
- (18) J.J.CUOMO e outros - Appl. Phys. Lett. Vol.26 (1975) p.557.
- (19) D.A.WILLIAMS e outros - J.Eng. Power Vol.85A (1963) p.213.
- (20) D.M.GATES e outros - J.Opt.Soc.Am. Vol.48 (1958) p.88.
- (21) H.E. BENNETT e W.E. KOEHLER - J.Opt.Soc.Am. Vol.50 (1960) p.1.
- (22) G.HASS e A.P.BRADFORD - J. Opt. Soc. Am. Vol. 53 (1963) p. 1096.
- (23) L.F. DRUMMETER e G.HASS - Physics of Thin Films Vol. 2 (1964) p. 305 - A.G.Hass e R.F. Thun, Eds., Academic, New York, N.Y.
- (24) R.B.PETTIT - Rept. Nº. 75.0079, Sandia Laboratoires (1975)
- (25) G.F.MUCHNIK e outros - "Modified time - dependent method of determining the absorptance of materials" - Applied Solar Energy, Nº. 5 (1968).
- (26) R.R.WILLEY - AES Coating fo Solar Collector Symp. Atlanta, GA, 1976, p. 9.
- (27) S.A. KLEIN - Solar Energy, Vol. 17 (1975) p. 79-80.

- (29) H. TABOR - "Radiation, convection and conduction coefficients in Solar Collectors" - Bull. Res.Coun. Israel GC, 155 (1958)
- (30) A. WHILLIER - "Solar Energy Collection and its utilization for house heating" - ScD Thesis Massachusetts Institute of Technology (MIT) (1953).
- (31) G.E.McDONALD - U.S. Patent 4.055.707 e NASA Technical Memo X-3136, Dec. 1974.
- (32) Metal Finishing - Guidebook and Directory Vol.17, nº. 13 (1979).
- (33) Galvanotécnica Prática - Vol. 1 e 2 Polígno/EDUSP - 1973.
- (34) J.F.ARAÚJO - "Ótica e Tecnologia de Filmes Finos" - Tese de Mestrado - IFQSC/USP (1983).
- (35) S.N. KUMAR e outros - Solar Energy Materials - Vol. 7, (1983) p. 439-452.
- (36) Patente Italiana nº. 339.232 (1936).
- (37) Patente Germânica nº. 741.753 (1940).
- (38) Patente Japonesa nº. 310.401 (1960).
- (39) K.WADA; T. HATANO e K.UCHIDA - Journal of Applied Electrochemistry - Vol. 9 (1979) p. 445-455.
- (40) A.ANDERSON e outros - J.Appl. Phys. Vol. 51(1), January 1980, p.754-763.
- (41) K.J. CATHRO - "Nickel on Zinc Solar Absorber Surfaces" - Patente Australiana nº. 519-486 (1978).
- (42) W.W.HÜBNER e A.SCHILTKNECHT - Aluminium-Verlag GmbH,

(43) P. KELLER e outros - J.Electrochem.Soc., Vol.100 (9),
p. 411-419 (1953).

(44) N.J.GALLO e M.F.DE SOUZA - "Solar powered intermittent
absorption cooler" - Trabalho apresentado no Congresso so-
bre utilização de energia solar para fins de refrigeração
e ar condicionado, Jerusalem (Israel) 1982.