



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO

MILTON TELES NETO

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE REVESTIMENTOS Ni/NiO COM APLICAÇÕES EM TUBOS RECEPTORES DE CONCENTRADORES SOLARES

Belo Horizonte 2023

MILTON TELES NETO

Análise das propriedades ópticas de revestimentos Ni/NiO com aplicações em tubos receptores de concentradores solares

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Wagner Sade

Linha de Pesquisa: Eficiência em Sistemas e Processos Mecânicos.

Belo Horizonte 2023

Teles Neto, Milton

T269a Análise das propriedades ópticas de revestimentos Ni/NiO com aplicações em tubos receptores de concentradores solares / Milton Teles Neto. – 2023.
 102 f. : il., gráfs, tabs.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Orientador: Wagner Sade.

Banca examinadora: Wagner Sade, Frederico Romagnoli Silveira Lima, Luís Antônio Bortolaia.

Bibliografia: f. 99-102.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

1. Coletores solares – Teses. 2. Energia solar – Teses. 3. Concentradores solares – Teses. 4. Eletrodeposição – Teses. I. Sade, Wagner. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Título.

CDD 620.112

Elaboração da ficha catalográfica pela bibliotecária Jane Marangon Duarte, CRB 6º 1592 / Cefet/MG



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

No dia 18 de novembro de 2022 às 19 horas, reuniu-se por meio de videoconferência pela Plataforma Teams e de forma síncrona a Banca Examinadora da Defesa de Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do CEFET-MG presidida pelo Prof. Dr. Wagner Sade, orientador e composta pelos examinadores Prof. Dr. Frederico Romagnoli Silveira Lima e Prof. Dr. Luis Antônio Bortolaia, para avaliar o trabalho intitulado ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE REVESTIMENTOS NI/NIO COM APLICAÇÕES EM TUBOS RECEPTORES DE CONCENTRADORES SOLARES apresentado pelo discente Milton Teles Neto como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica. Abrindo a sessão, o presidente da banca após expor as Normas da Defesa de Dissertação pediu para o discente iniciar a apresentação oral do seu trabalho. Ao final da apresentação iniciou-se a arguição do discente por todos os membros da Banca Examinadora, que, ao assinarem, declaram ter assistido e participado integralmente da defesa. Terminada a arguição a Banca Examinadora reuniu-se, em sessão reservada, para julgamento e análise dos formulários de avaliação da Defesa de Dissertação. Após deliberação, considerou o discente APROVADO com as revisões da dissertação propostas pela banca. O resultado final foi comunicado publicamente ao discente pelo Presidente da Banca. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a sessão às 21:00 horas e 15 minutos e lavrou a presente ata assinada pelo discente e por todos os membros participantes da Banca Examinadora.

Belo Horizonte, 18 de novembro de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wagner Sade - Orientador (CEFET-MG)	CONNECTION DOCUMENTO ASSINGTON DOCUMENTO ASSINGTON DOCUMENTO ASSINGTON DOCUMENTATION DOCUMENTATICO D
Prof. Dr. Frederico Romagnoli Silveira Lima (CEFET-MG)	COMPACT STATES S
Prof. Dr. Luís Antônio Bortolaia (UFOP)	COUNTERSTORE Documento assinado digitalmente LUIS ANTONIO BORTOLAIA Data: 21/11/2022 17:17:43-0300 Verifique em https://verificador.ltl.br
Discente:	
Milton Teles Neto	MILTON TELES NETO Data: 21/11/2022 12:08:07-0300 Verifique em https://verificador.iti.br

Dedico esse trabalho a meus amados avós, que nos deixaram nesse ano tão difícil.

A Deus por mais esta etapa superada, meus pais e família, pelo aporte.

A minha esposa, pelo amor, carinho e apoio.

A primeira turma do mestrado por todo o companheirismo!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todas as bênçãos em minha vida e a minha família em especial aos meus pais, Lindanilva e Weldon, por todo o apoio e amor. Em seguida gostaria de agradecer minha esposa, Rayza, por todo o amor, auxílio e carinho durante todo o curso de mestrado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Wagner Sade por toda a orientação, ensinamentos, disponibilização de todos os materiais e equipamentos e auxílio nos ensaios.

A todos os meus companheiros de turma que durante o mestrado me apoiaram e compartilharam conhecimento comigo.

À Thais Munique Sales Leite Hipólito, do Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, pela incrível disponibilidade e assistência, tornando possível a concretização deste trabalho pela utilização do Espectofotômetro UV-VIS do Laboratório de Análises Instrumentais da PUC.

Ao técnico Jorge Wanderson Barbosa, do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), pelos ensaios de Difração de raios X e Microscopia Óptica realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais.

Ao técnico Rodrigo Lopes, do Departamento de Engenharia Mecânica do CEFET-MG, pelo suporte e disponibilidade durante o período de pandemia e pela assistência no ensaio de rugosidade no Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies (LaMaTSu).

Ao professor Arthur Mottin, do Departamento de Engenharia Mecânica do CEFET-MG, pela contribuição nos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura realizados no Laboratório de Caracterização da Escola de Design da Universidade Estadual de Minas Gerais (UEMG).

Ao CEFET-MG pelo aporte financeiro e fornecimento de todos os equipamentos utilizados neste trabalho.

"O homem não é nada além daquilo que a educação faz dele".

(Immanuel Kant)

RESUMO

A necessidade do desenvolvimento de fontes alternativas de energia está cada vez maior com as constantes mudanças climáticas, que ameaçam a humanidade, e o crescimento quase constante da população mundial em conjunto com a incerteza da disponibilidade futura de energia frente a demanda. Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar superfícies seletivas de Ni/NiO tendo aço inoxidável como substrato com aplicações em tubos receptores de concentradores solares. A princípio, as amostras de aço inox foram preparadas, sendo lixadas, jateadas e ativadas em um banho de zincato. Na sequência, uma eletrodeposição foi realizada depositando uma camada de níquel fosco sobre o substrato, em cinco intervalos de tempo diferentes: 30s, 60s, 90s, 120s, 150s, duas amostras por condição. Após a eletrólise as amostras foram levadas ao forno de mufla, com o objetivo de se alcançar uma camada com níquel oxidado sob a camada de níquel fosco, o tempo de realização do tratamento térmico foi fixado em 0,5 horas e a temperatura em 450°C. Após o tratamento térmico, os filmes finos gerados foram caracterizados por MO, MEV, difração de raios X, rugosidade, ensaio de dureza tipo lápis, medição de espessura (antes e depois da etapa de oxidação) e espectrofotometria UV-Vis e FTIR. A partir da microscopia óptica foi possível perceber que as amostras que passaram por uma eletrodeposição por maior tempo apresentaram uma maior quantidade de NiO. Nas análises feitas em MEV foi possível notar que o aumento do tempo no processo de deposição eletrolítica possibilitou a formação de um filme fino mais homogêneo. Pela difração de raios X foram detectadas as fases: Ni e NiO. A menor espessura é vista na amostra 1A com $(1,43 \pm 0,043)$ μm, enquanto a maior foi expressa pela peça 5B, $(3,60 \pm 0,11)$ µm, característicos de filmes finos. Os valores de rugosidade são inversamente proporcionais ao tempo da eletrodeposição. Isso se deve ao fato de que uma espessura maior do filme de Ni minimiza o efeito do jateamento executado na fase de preparação da amostra. O teste de dureza mostrou que à medida que a quantidade de NiO no revestimento aumenta, a dureza ao risco aumenta, as condições de trabalho 4A, 4B, 5A e 5B apresentaram a maior dureza, 3H. A combinação da deposição eletrolítica de Ni seguida de sua oxidação possibilitou a produção de filmes de Ni/NiO com seletividade termossolar moderada. As amostras 4A e 4B apresentaram o maior fator de seletividade, com valores de 6,92 e 6,61, respectivamente. Por outro lado, as peças 1A e 1B apresentaram um fator de 4,50 e 4,56, respectivamente.

Palavras-chave: Superfícies seletivas. Concentradores solares. Energia solar. Eletrodeposição.

ABSTRACT

ANALYSIS OF THE OPTICAL PROPERTIES OF Ni/NiO COATINGS WITH APPLICATIONS IN RECEIVER TUBES OF PARABOLIC TROUGH COLLECTORS

The need for the development of alternative energy sources is increasing with the constant climate change, which threaten humanity, and the constant growth of the world population together with the uncertainty of the future availability of energy in the face of demand. The goal of this work was to produce and characterize selective Ni/NiO surfaces using stainless steel as a substrate with applications in receiver tubes of parabolic trough collectors. Initially, the stainless steel samples were prepared, grinding, sandblasted and activated in a zincate treatment. Subsequently, an electrodeposition was carried out by depositing a layer of nickel on the substrate, at five different time intervals: 30s, 60s, 90s, 120s, 150s, two samples per condition. After electroplating, the samples were taken to the muffle furnace, in order to achieve a layer with oxidized nickel under the nickel layer, the time for the heat treatment was set at 0.5 hours and the temperature at 450° C. After heat treatment, the thin films generated were characterized by MO, SEM, X-ray diffraction, roughness test, pencil hardness test, thickness measurement (before and after the oxidation) and UV-Vis and FTIR spectrophotometry. From the optical microscopy, it was possible to perceive that the samples that underwent an electrodeposition for a longer time presented a greater amount of NiO. From the optical microscopy, it was possible to perceive that the samples that underwent an electrodeposition for a longer time presented a greater amount of NiO. In the analyzes carried out in SEM, it was possible to note that the increase in time in the electrolytic deposition process allowed the formation of a more homogeneous thin film. By X-ray diffraction, the phases were detected: Ni and NiO. The smallest thickness is seen in sample 1A with (1.43 \pm 0.043) μ m, while the largest was expressed by piece 5B, (3.60 ± 0.11) μ m, characteristic of thin films. The roughness values are inversely proportional to the electrodeposition time. This is due to the fact that a greater Ni film thickness minimizes the sandblasting effect performed in the sample preparation phase. The hardness test showed that as the amount of NiO in the coating increases, the risk hardness increases, the conditions 4A, 4B, 5A and 5B showed the highest hardness, 3H. The combination of electrolytic deposition of Ni followed by its oxidation allowed the production of Ni/NiO films with moderate thermosolar selectivity. The samples 4A and 4B showed the highest selectivity factor, with values of 6.92 and 6.61, respectively. On the other hand, parts 1A and 1B presented a factor of 4.50 and 4.56, respectively.

Keywords: Selective surfaces. Concentrating collectors. Solar energy. Electrolytic deposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis no mundo
Figura 2 - Geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis por países em 2019 19
Figura 3 - Mapa da irradiação direta normal no Brasil21
Figura 4 - Matriz elétrica do Brasil dos anos de 2020 e 202122
Figura 5 - Usina Solar do CEFET-MG23
Figura 6 - Geração de energia elétrica no mundo por CSP em 2019
Figura 7 - Esquema da concentração da radiação em um coletor cilíndrico parabólico27
Figura 8 - Sistema de rastreamento do sol no sentido leste-oeste
Figura 9 - Tubo receptor detalhado
Figura 10 - Diagrama esquemático de um tubo receptor
Figura 11 - Exemplo de usina heliotérmica utilizando a tecnologia PTC
Figura 12 - Poder emissivo espectral de corpos negros para diferentes temperaturas32
Figura 13 - Espectro da irradiação solar versus o comprimento de onda
Figura 14 - Bandas de energia de um condutor (a, b), isolante (c), semicondutor (d)37
Figura 15 - Formas de reflexão em uma superfície a) reflexão especular e b) reflexão difusa 39
Figura 16 - Superfície seletiva ideal com um comprimento de onda de corte de 3µm41
Figura 17 - Tipos de superfícies seletivas: aborvedor intrínseco (a), metal-semicondutor (b), multicamadas (c), metal-dielétrico (d), com superfície texturizada (e), seletivo com transmissão solar sobre absorvedor tipo corpo negro (f)41
Figura 18 – Esquema de um circuito eletrolítico44
Figura 19 - Esquemas da deformação de camada nas extremidades de peças revestidas por45
Figura 20 - Ilustração de superfície seletiva46
Figura 21 - Variação da absortância e emitância térmica pelo tempo de deposição dos filmes (A) sem a camada de <i>Ni</i> e (B) com a camada de <i>Ni</i> 46
Figura 22 – Variação do fator de seletividade pelo tempo de deposição
Figura 23 - Filmes de níquel preto depositados em 6 pH diferentes
Figura 24 - Filmes de níquel preto depositados em 6 temperaturas diferentes

Figura 25 – Microestrutura do filme de NiO das amostras recobertas com Ni/NiO. J1 (a), J2
(b), J3 (c), J4 (d) e J5 (e). Aumento 1500X51
Figura 26 – Multi-reflexão provocada por rugosidade53
Figura 27 – Multi reflexões causadas por ondulação53
Figura 28 - Esquema do procedimento de eletrodeposição do níquel fosco
Figura 29 - Foto medidor Digimess TT-21060
Figura 30 - Pontos de medição nas superfícies das amostras60
Figura 31 – Procedimento de oxidação das amostras61
Figura 32 - Fluxograma de caracterização das amostras62
Figura 33 - Pontos de aferição da rugosidade no filme63
Figura 34 - Procedimento de medição de rugosidade63
Figura 35 – Microscópio eletrônico de varredura de bancada64
Figura 36 - Difratômetro do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG65
Figura 37 - Escala de dureza tipo lápis66
Figura 38 - Procedimento do teste de dureza tipo lápis66
Figura 39 – Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 e acessório esfera integradora. Placas de sulfato de bário estão apontadas em vermelho67
Figura 40 - Software de coleta de dados UVProbe68
Figura 41 - Esquema de posicionamento das amostras para refletância difusa69
Figura 42 - FTIR com o acessório de refletância especular instalado, a amostra estudada aparece circulada em vermelho70
Figura 43 - Amostras com recobrimento de níquel71
Figura 44 - Oxidação do recobrimento de níquel72
Figura 45 - Variação de distância entre o cátodo e o ânodo durante o procedimento de eletrólise
Figura 46 - Espessura média por condição de trabalho dos recobrimentos de Ni74
Figura 47 - Espessura média por condição de trabalho dos recobrimentos de Ni/NiO

Figura 48 - Amostras 1A e 1B– Tempo de deposição 30s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X77
Figura 49 - Amostras 2A e 2B - Tempo de deposição 60s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X
Figura 50 - Amostras 3A e 3B - Tempo de deposição 90s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X
Figura 51 - Amostras 4A e 4B - Tempo de deposição 120s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X
Figura 52 - Amostras 5A e 5B - Tempo de deposição 150s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X
Figura 53 - Microestruturas das amostras 1A e 1B com tempo de deposição 30s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X
Figura 54 - Microestruturas das amostras 2A e 2B com tempo de deposição 60s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X
Figura 55 - Microestruturas das amostras 3A e 3B com tempo de deposição 90s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X
Figura 56 - Microestruturas das amostras 4A e 4B com tempo de deposição 120s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X
Figura 57 - Microestruturas das amostras 5A e 5B com tempo de deposição 150s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X
Figura 58 - Difratograma amostra 1A e 1B83
Figura 59 - Difratograma amostra 2A e 2B84
Figura 60 - Difratograma amostra 3A e 3B84
Figura 61 - Difratograma amostra 4A e 4B85
Figura 62 - Difratograma amostra 5A e 5B85
Figura 63 - Difratograma de todas as condições de trabalho
Figura 64 - Médias das rugosidades por condição de trabalho
Figura 65 - Comparação das rugosidades entre uma amostra jateada e uma sem jateamento. 87

Figura 66 - Espectros de absortância solar das amostras ensaiadas, na região do visível,
ultravioleta e infravermelho próximo
Figura 67 - Espectros de absortância solar da amostra crua, na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo
Figura 68 - Espectros de absortância solar da amostra jateada, na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo90
Figura 69 - Espectros de absortância solar das amostras ensaiadas, na região do infravermelho médio/distante
Figura 70 - Espectros de absortância solar da amostra crua, na região do infravermelho médio/distante
Figura 71 - Espectros de absortância solar da amostra jateada, na região do infravermelho médio/distante
Figura 72 - Variação do fator de seletividade pelo tempo de deposição

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência do tempo de deposição nas propriedades ópticas	47
Tabela 2 - Parâmetros da oxidação no forno de mufla	51
Tabela 3 - Composição do banho do zincato	57
Tabela 4 - Parâmetros de eletrodeposição do níquel fosco.	57
Tabela 5 - Intervalos de tempo da deposição das amostras	58
Tabela 6 - Média e desvio padrão das espessuras dos recobrimentos de Ni.	73
Tabela 7 - Média e desvio padrão das espessuras dos recobrimentos de <i>Ni/NiO</i>	75
Tabela 8 - Dureza dos filmes de <i>Ni/NiO</i>	88
Tabela 9 - Valores da absortância solar média dos substratos revestidos com Ni/NiO	91
Tabela 10 - Emitância térmica de amostras	94
Tabela 11 – Fator de seletividade por condição de trabalho	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute				
ASTM	American Society for Testing and Materials				
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais				
CSP	Concentrated Solar Power				
DEMAT	Departamento de Materiais do CEFET-MG				
DRX	Difração de raios X				
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy				
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards				
LaMaTSu	Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies				
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura				
МО	Microscopia Eletrônica				
PTC	Parabolic Trough Collectors				
UEMG	Universidade Estadual de Minas Gerais				
USD	United States Dólar				
UV	Ultravioleta				
Vis	Visível				
VLS	Vapor-líquido-sólido				

LISTA DE SÍMBOLOS

Β (λ, Τ)	Radiação espectral do corpo negro
Е	Energia de radiação incidente
Ι	Potência emissiva por unidade de área
k	Constante de vibração
Κ	Kelvin
me	Massa do elétron
Pe	Momento de dipolo elétrico
Ra	Rugosidade média
R (λ)	Refletância solar
Т	Temperatura
α	Absortância solar média
ε(Τ)	Emitância térmica
λ	Comprimento de onda
f_0	Frequência natural de oscilação
ρ	Refletância
τ	Transmitância

SUMÁRIO

1	INT	FRODUÇÃO	17
	1.1	Justificativa	24
	1.2	Objetivos	25
	1.2.	1 Geral	25
	1.2.	2 Específicos	25
2	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
	2.1	Coletores solares	26
	2.1.	1 Coletores cilíndricos parabólicos	26
	2.1.	2 Receptores	28
	2.2	Usinas de energia solar concentrada	29
	2.3	Teorias do corpo negro e do espectro solar	30
	2.4	Fundamentos da absorção da energia solar térmica	34
	2.5	Absortância, refletância e transmitância em filmes finos	38
	2.6	Cálculo da emitância térmica	39
	2.7	Superfícies seletivas	40
	2.7.	1 Fator de seletividade	43
	2.8	Deposição eletrolítica	43
	2.8.	1 Deposição eletrolítica com Níquel	45
	2.8.	2 Influência do tempo de deposição nas propriedades ópticas	47
	2.8.	3 Influência do PH e temperatura na qualidade de filmes eletrodepositados	48
	2.9	Sistema de oxidação de recobrimentos de Ni eletrolítico	50
	2.9.	1 Influência da temperatura de oxidação na qualidade dos filmes	50
	2.10	Fatores determinantes da absortância solar de superfícies	52
	2.10	0.1 A absortividade do material	52
	2.10	0.2 A rugosidade da superfície	52
	2.10	D.3 A ondulação da superfície	53
3	ME	TODOLOGIA	
	3.1	Materiais utilizados	55
	3.2	Preparação das amostras	56
	3.3	Eletrodeposição	57
	3.4	Medição da espessura das amostras depositadas	59
	3.5	Oxidação da camada de níquel	60
	3.6	Caracterização das superfícies seletivas	61

A	NEXO – I	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	103
R	REFERÊN	CIAS	99
	5.2 R	ecomendações para trabalhos futuros	98
	5.1 U	oncrusoes	/۲۶
3	5 1 C	LUSUES E RECUIVIENDAÇUES PARA I RABALHUS FUTURUS	וע סס
5	CONC	U USÕES E DECOMENDA CÕES DADA TDADAL HOS EUTUDOS	07
	4.8 Fa	tor de seletividade	94
	4.7 Es	spectrofotometria FTIR	92
	4.6 Es	spectrofotometria UV-VIS	88
	4.5 Te	este de dureza tipo lápis	87
	4.4 M	edição da rugosidade	
	4.3.3	Difração de raios X	83
	4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	
	4.3.1	Microscopia óptica	
	43 A	nálise microestrutural	75
	4.2.1	Pós-tratamento térmico	72
	4.2 M	Prá tratamento tármico	12 72
	4.1 El	etrodeposição e oxidação	1
4		etro demosição o ovideoão	 / I
4	DEGU		7 1
	3.6.8	Espectrofotometria FTIR	69
	3.6.7	Espectrofotometria UV/VIS	67
	3.6.6	Teste de dureza tipo lápis	65
	3.6.5	Difração de raios X	64
	3.6.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
	3.6.3	Microscopia óptica (MO)	
	3.6.2	Medição de rugosidade das amostras oxidadas	62
	3.6.1	Medição de espessura das amostras oxidadas	

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias e o surgimento de novas necessidades, seguido de um crescimento quase constante da população mundial, trazem consigo a incerteza com relação à disponibilidade futura de energia frente a demanda, principalmente devido ao uso abusivo de fontes não renováveis (MAUAD *et al.*, 2017).

Perante esta realidade, fontes alternativas têm sido buscadas não apenas para diversificar a matriz energética dos países, mas também visando reduzir os impactos ambientais, causados pela geração, distribuição e consumo de energia (MAUAD *et al.*, 2017).

Durante a última década, a utilização de fontes renováveis vem se estabelecendo e substituindo antigas formas de se obter energia. A partir da Figura 1 é possível observar o aumento da geração de energia elétrica através de fontes renováveis de energia na última década. Segundo Panwar *et al.* (2011), as principais fontes de energia renovável são:

- Hidroelétricas;
- Biomassa;
- Geotérmica;
- Solar;
- Eólica;
- Maremotriz.



Figura 1 - Geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis no mundo.

O Brasil ocupa um lugar de destaque na geração de energia renovável, porém isso se deve a utilização das hidroelétricas e da geração por biomassa. A China, por outro lado, é a líder absoluta neste ranking devido a enorme geração por hidroelétricas, com mais que o dobro de GWh que o segundo colocado, os Estados Unidos. O ranking é apresentado na Figura 2.

Fonte: Adaptado de IRENA (2021).



Figura 2 - Geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis por países em 2019.

Dentre as várias fontes de energia renovável, a energia solar é uma das mais promissoras, devido ao seu potencial e por ser uma energia quase que totalmente limpa. A partir de uma simples estimativa é possível constatar isso, a energia térmica oriunda do sol para a terra durante 1h é de $4,3x10^{11}$ GJ, maior que toda a energia consumida pelo mundo no ano de 2001 ($4,1x10^{11}$ GJ) (XU *et al.*, 2016).

Contudo, a energia solar recebida pelo planeta não é igualitariamente distribuída, regiões desérticas, áridas ou semiáridas possuem um potencial maior devido à irradiância direta normal, esse tipo se trata da radiação solar incidente diretamente em uma superfície normal ao Sol, nesse caso o planeta Terra, e não considera a radiação solar difusa. Ela passa diretamente através da atmosfera alcançando a superfície terrestre. A energia térmica recebida pelas regiões desérticas por 6 h é aproximadamente maior que a energia consumida pela humanidade em um ano (XU *et al.*, 2016).

Segundo Xu *et al.* (2016), hoje os concentradores solares, em inglês *concentrated solar power* (*CSP*), e os painéis fotovoltaicos são as duas principais tecnologias para o aproveitamento da energia solar. Os concentradores, como o nome indica, empregam um conjunto de espelhos ou lentes para concentrar os raios solares em um foco e em seguida, utilizam um fluido de transferência de calor para gerar vapor d'água e, posteriormente, eletricidade com turbinas a vapor.

Fonte: Adaptado de IRENA (2021).

Os painéis fotovoltaicos convertem diretamente a energia solar em eletricidade usando células solares. A desvantagem da célula fotovoltaica é que sua eficiência diminui à medida que a temperatura ambiente aumenta. A produção de energia em dias nublados e à noite também é um problema. No entanto, um sistema de armazenamento de energia térmica pode ser integrado ao *CSP* para fornecer energia disponível sob demanda, independentemente da hora ou das condições climáticas (XU *et al.*, 2016).

Além das vantagens supracitadas, o *CSP* é relativamente barato e mais adequado para aplicações em larga escala, superiores a 100 MW, pois a eletricidade é gerada usando turbinas a vapor convencionais (COOPER; SOVACOOL, 2013).

Apesar da boa adequação do cenário energético brasileiro as fontes renováveis, o Brasil ainda não está explorando o seu potencial em sua totalidade. A irradiação direta normal no Brasil pode ser vista na Figura 3, uma parte significativa do território brasileiro, em especial a região Nordeste, recebe anualmente uma grande irradiação, corroborando o potencial nesta área.



Figura 3 - Mapa da irradiação direta normal no Brasil.

Fonte: Adaptado de Global Solar Atlas (2019).

A matriz elétrica do Brasil dos anos de 2020 e 2021 é elucidada na Figura 4. Apesar do considerável aumento da produção por energia solar no ano de 2021, se comparado a 2020, a relevância desta para a matriz elétrica do Brasil é mínima, aproximadamente 2,5%.

ESPECIEICAÇÃO	GWh		21 (20.0)	Estrutu	Estrutura (%)	
ESPECIFICAÇÃO	2020	2021	21/20 %	2020	2021	
HIDRÁULICA	396.381	362.818	-8,5	60,7	53,4	
BAGAÇO DE CANA	38.776	34.326	-11,5	5,9	5,1	
EÓLICA	57.051	72.286	26,7	8,7	10,6	
SOLAR	10.748	16.752	55,9	1,6	2,5	
OUTRAS RENOVÁVEIS (a)	19.966	21.398	7,2	3,1	3,2	
ÓLEO	9.013	17.327	92,3	1,4	2,6	
GÁS NATURAL	59.480	86.957	46,2	9,1	12,8	
CARVÃO	11.946	17.585	47,2	1,8	2,6	
NUCLEAR	14.053	14.705	4,6	2,2	2,2	
OUTRAS NÃO RENOVÁVEIS (b)	11.350	11.955	5,3	1,7	1,8	
IMPORTAÇÃO	24.718	23.103	-6,5	3,8	3,4	
TOTAL (c)	653.481	679.212	3,9	100,0	100,0	
Dos quais renováveis	547.640	530.684	-3,1	83,8	78,1	

Figura 4 - Matriz elétrica do Brasil dos anos de 2020 e 2021.

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2022).

Ainda que a utilização de fontes de energia de origem solar esteja se popularizando no Brasil, a geração de energia elétrica do tipo concentradores solares ainda é pequena. Na Figura 5 é apresentada a Usina Solar do CEFET-MG, com fins de pesquisa e que ainda está em fase de conclusão.

Figura 5 - Usina Solar do CEFET-MG



Fonte: Chaim (2019).

A usina heliotérmica é caracterizada pela geração de energia elétrica proveniente dos raios solares de maneira indireta. O processo é indireto porque a energia é captada e armazenada, para depois ser transformado em energia solar mecânica e, por fim, em eletricidade. Os países que mais geram eletricidade através dessa tecnologia são mostrados na Figura 6.



Figura 6 - Geração de energia elétrica no mundo por CSP em 2019.

Os *CSP* são amplamente desenvolvidos na Espanha. A construção começou em 2007 e atingiu seu auge no período de 2010 e 2012, principalmente devido a um programa governamental de subsídios para esse tipo de instalações. Durante esse período, 74% das usinas heliotérmicas, atualmente em operação, foram montadas (MERINO *et al.*, 2018).

Atualmente, a implantação de novas usinas foi interrompida na Espanha, pois os incentivos foram cortados devido a crises econômicas. Contudo, vários projetos foram aprovados ou estão em estágios muito avançados e próximos da finalização (MERINO *et al.*, 2018).

1.1 Justificativa

A ausência, no Brasil, de usinas heliotérmicas em larga escala, visando aproveitar todo o seu potencial climático e produtivo e a necessidade de diversificar a matriz energética brasileira torna esse estudo de grande relevância para o país.

A eficiência de coletores solares cilíndricos parabólicos está estritamente ligada à capacidade do tubo concentrador em absorver calor com perdas mínimas. Para tanto, estudos de revestimentos de baixo custo, com características seletivas, são necessários para melhorar a aplicabilidade desse sistema.

Fonte: Adaptado de IRENA (2021)

A utilização da eletrodeposição para o recobrimento das amostras possibilita que o processo seja reproduzido em âmbito industrial, tendo em vista que este processo possui um baixo custo e um baixo tempo operacional, se comparados a outros processos de recobrimento, além de ser amplamente dominado. Outra vantagem desse processo é que a camada depositada possui irregularidades, melhorando as propriedades ópticas da superfície seletiva.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Produzir e caracterizar superfícies seletivas de *Ni/NiO* tendo aço inoxidável como substrato, visando à aplicação em tubos concentradores de coletores solares cilíndricos parabólicos.

1.2.2 Específicos

- Realizar o recobrimento de níquel por eletrodeposição em substrato de aço inoxidável AISI 304, visando à aplicação em tubos concentradores de coletores solares cilíndricos parabólicos;
- Promover tratamento térmico das amostras previamente recobertas, visando à criação de uma camada de *NiO*;
- Caracterizar as superfícies seletivas obtidas por: MO, MEV, difração de raios X e espectrofotometria;
- Estudar a influência do tempo de deposição nas propriedades ópticas das amostras obtidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Coletores solares

Os coletores de energia solar são tipos especiais de trocadores de calor que absorvem a radiação solar recebida, converte ela em calor e transfere o calor para um fluido (geralmente ar, água ou óleo) que flui através do coletor (KALOGIROU, 2009).

Existem, basicamente, dois tipos de coletores solares, os não-concentradores ou estacionários e os concentradores. Os não-concentradores possuem a mesma área para interceptação e absorção da radiação solar, por outro lado os concentradores solares geralmente possuem superfícies côncavas, para interceptar e concentrar a radiação do feixe-solar em um foco, este tipo é adequado para aplicações de altas temperaturas, como afirma Kalogirou (2009).

Segundo Bellos *et al.* (2017) os coletores de placa plana operam, geralmente, com temperaturas de até 100 °C. Níveis de temperatura de até 200 °C podem ser alcançados com coletores de tubos evacuados, enquanto que para temperaturas mais altas a única solução possível é o emprego dos concentradores solares.

2.1.1 Coletores cilíndricos parabólicos

Os *parabolic trough collectors (PTCs)* ou coletores cilíndricos parabólicos são do tipo concentradores. Os *PTC* concentram a radiação solar, a partir de superfícies refletoras, em uma linha focal e aquece o fluido de trabalho a temperaturas entre 300 e 400 °C, como é exibido na Figura 7 (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2010).

A primeira demonstração desta tecnologia é datada de 1864, quando o capitão John Ericsson inventou um motor de ar quente movido à energia solar utilizando um *PTC* para gerar o vapor usado para acionar seu motor Stirling (KONGTRAGOOL; WONGWISES, 2003).



Figura 7 - Esquema da concentração da radiação em um coletor cilíndrico parabólico.

Fonte: Solar Paces apud Lodi (2011).

Geralmente concentradores cilíndricos parabólicos possuem um sistema de rastreamento do sol, podendo ser orientados na direção leste-oeste, rastreando o sol do norte para o sul ou na direção norte-sul, rastreando o sol do leste para o oeste. As vantagens da primeira direção de rastreamento é que o ajuste necessário durante o dia é mínimo e o coletor sempre fica voltado para o sol ao meio-dia, porém o desempenho durante o início da manhã e o fim da tarde é bastante reduzido, devido aos grandes ângulos de incidência da radiação. O contrário vale para a segunda direção, que possui um bom desempenho no nascer e no pôr do sol e o pior desempenho ao meio dia (KALOGIROU, 2009).

Dentro de um ano, um coletor na direção norte-sul costuma coletar um pouco mais de energia se comparado à direção leste-oeste, porém o norte-sul coleta muito mais energia no verão e bem menos no inverno, já o leste-oeste mantém uma coleta constante ao longo do ano. Sendo assim, a escolha da orientação depende da aplicação e se mais energia é necessária no verão ou no inverno. Um exemplo do sistema de rastreamento do sol é apresentado na Figura 8 (KALOGIROU, 2009).

Reddy *et al.* (2015) listou os parâmetros que podem afetar o desempenho de um coletor cilíndrico parabólico:

- Estrutura da parábola;
- Refletividade do espelho;
- Ângulo de incidência;
- Erros de rastreamento;

- Fator de interceptação do tubo;
- Absortividade do receptor;
- Desalinhamento do tubo receptor e
- Perdas de calor do receptor.



Figura 8 - Sistema de rastreamento do sol no sentido leste-oeste.

Fonte: Adaptado de ABS apud Malagueta (2012).

2.1.2 Receptores

O receptor de um coletor cilíndrico parabólico se trata de um tubo linear, localizado ao longo da linha de foco dos raios solares, seu comprimento é determinado pelo tamanho dos espelhos parabólicos e limites produtivos, mas geralmente varia entre 25 a 150 m. Normalmente a superfície do receptor é recoberta com um revestimento seletivo, objetivando melhores propriedades ópticas, como será explicado no item 2.7 (KALOGIROU, 2009).

A sua função é aquecer o fluido de trabalho e transportá-lo para as etapas posteriores do processo. São fabricados em vários materiais e podem ser encapsulados por um tubo de vidro que favorece a diminuição das perdas de calor por convecção para o meio externo, através do vácuo criado entre o vidro e o tubo (PENG *et al.*, 2019). O tubo de vidro geralmente possui um revestimento antirreflexo para melhorar a transmissividade (KALOGIROU, 2009). Exemplos de receptores são retratados na Figura 9 e Figura 10.





Fonte: Autor.



Figura 10 - Diagrama esquemático de um tubo receptor.

Fonte: Adaptado de Peng et al. (2019).

2.2 Usinas de energia solar concentrada

Segundo Baharoon *et al.* (2015), os coletores cilíndricos parabólicos são uma tecnologia madura. Estão provados tecnicamente e comercialmente. A primeira usina heliotérmica utilizando a tecnologia *PTC* foi construída no ano de 1913 na cidade de Maadi no Egito e objetivava a irrigação.

O diagrama do funcionamento de uma usina de energia solar concentrada utilizando coletores cilíndricos parabólicos pode ser visto na Figura 11. A planta consiste em duas partes principais: a) campo solar, onde se localiza os coletores e há a conversão de energia solar em energia térmica; b) bloco de geração, onde ocorre a conversão da energia térmica em energia elétrica (LODI, 2011).

O campo solar consiste em vários coletores dispostos em linha em uma área extensa, que se movimentam rastreando o sol. O fluido de transferência de calor é aquecido à medida que ele circula no interior dos receptores, em um circuito fechado, e troca calor com água, em diversos trocadores de calor do bloco de geração, gerando vapor superaquecido a alta pressão. Esse vapor superaquecido é direcionado para uma turbina a vapor, que gera a eletricidade. Em seguida esse vapor é condensado e bombeado de volta para os trocadores de calor (PHILIBERT *et al. apud* LODI, 2011).

Algumas plantas utilizando *PTC* podem integrar um sistema de armazenamento para reter uma parte do calor concentrado em dias ensolarados para gerar eletricidade em dias nublados ou durante a noite, e pode ser hibridizado com o combustível fóssil fazendo com que a usina produza eletricidade 24 h/dia, a fim de melhorar sua eficiência térmica e o fator de capacidade e, portanto, reduzir o custo da tecnologia, como afirma Baharoon *et al.* (2015).





Fonte: Solar Paces apud Lodi (2011).

2.3 Teorias do corpo negro e do espectro solar

Segundo Sade (2011), a energia absorvida por um corpo sob a forma de calor, a partir da radiação solar, é chamada de energia solar fototérmica. A conversão fototérmica da energia

solar se fundamenta em mecanismos que variam segundo as propriedades do material absorvente, envolvendo difusão de átomos, absorção de fótons e aceleração de elétrons.

Por definição, um corpo negro trata-se de um absorvedor perfeito de radiação em todos os comprimentos de onda, independente da direção. Este conceito é ideal, tendo em vista que corpos reais refletem radiação incidente e/ou permitem que passe através deles (MORO, 1979).

A distribuição de Planck, Figura 12, relaciona o comprimento de onda (λ) com o poder emissivo espectral (B) para diferentes temperaturas de corpos negros, essa distribuição é descrita pela Equação 1, também conhecida como Lei de Planck para a radiação (INCROPERA; DEWITT, 2008).

$$B(\lambda T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}$$
(1)

Onde a primeira constante da radiação é $c_1 = 2\pi hc^2 = 3,742x10^8 \text{ W}\cdot\mu\text{m}^4/\text{m}^2$ e a segunda $c_2 = (hc/k) = 1,439x10^4 \mu\text{m}\cdot\text{K}$, para estas duas constantes $h = 6,63x10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ e $k = 1,38x10^{-23} \text{ J/K}$ são as constantes universais de Planck e Boltzmann, respectivamente, $c = 2,99x10^8 \text{ m/s}$ é a velocidade da luz no vácuo, e T é a temperatura absoluta do corpo negro, em Kelvin.



Figura 12 - Poder emissivo espectral de corpos negros para diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptado de Martins (2010).

A Lei de Stefan-Boltzmann, conforme Equação 2, é originada do cálculo da integral da curva da Figura 12 e relaciona o poder emissivo espectral (E) com a quarta potência da temperatura (INCROPERA; DEWITT, 2008).

$$\mathbf{E} = \mathbf{\sigma} \mathbf{T}^4 \tag{2}$$

Onde, $\sigma = 5,6696 \times 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$, a constante de Stefan-Boltzmann.

A partir da derivada, em relação à λ , da Equação 1 e igualando o resultado a zero é possível obter o comprimento de onda correspondente a máxima potência emissiva, denominado $\lambda_{máx}$. Ao fazer isso, obtém-se a Equação 3 (INCROPERA; DEWITT, 2008).

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{2898}{\text{T}} \tag{3}$$

Onde T é a temperatura (em K) do corpo negro.

A Equação 3 é chamada de Lei do Deslocamento de Wien e mostra que o $\lambda_{máx}$ e T são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a temperatura ou energia do corpo negro, menor será o comprimento de onda da luz emitida por ele (SADE, 2011).

O espectro solar é exibido na Figura 13.



Figura 13 - Espectro da irradiação solar versus o comprimento de onda.

Segundo Zhao (2007), os mínimos locais ao longo do espectro são causados pela absorção de radiação na atmosfera, principalmente por vapor d'água, dióxidos de carbono e ozônio. Os valores máximos de irradiância solar concentram-se na região do visível. Dessa maneira, um material com maior eficiência para equipamentos que convertam a energia solar

Fonte: Martins apud Sade (2011).

em energia térmica deve apresentar a maior absortância possível na região do visível até o infravermelho próximo e baixa emitância na região do infravermelho médio e distante (SADE, 2011).

2.4 Fundamentos da absorção da energia solar térmica

A radiação eletromagnética interage com os materiais de acordo com alguns mecanismos, são eles: mudança no momento de dipolo, polarização eletrônica e transição eletrônica.

O mecanismo conhecido como mudança no momento de dipolo ocorre devido a interação do campo elétrico da onda eletromagnética com o momento de dipolo intrínseco do material. A Equação 4 relaciona o momento de dipolo elétrico (p) para uma distribuição de cargas pontuais (q) com o produto da carga (q) pela posição vetorial (x) de cada carga. Quando uma molécula ou átomo interage com a radiação, no qual o dipolo elétrico oscila em ressonância com a radiação eletromagnética, ocorre a absorção de calor (SALA, 2008).

$$\vec{p} = \sum_{i} q_{i} \vec{x_{i}}$$
(4)

A ressonância trata-se da transferência de um sistema oscilante para outro quando as frequências naturais são coincidentes. Assim, quando os átomos ou moléculas de um determinado corpo entram em ressonância com a radiação incidente ocorre a transferência de energia pelo campo elétrico da radiação. A energia transferida ao material ocasiona o deslocamento dos elétrons livres. O elétron de massa m_e e constante vibração k possui uma frequência natural de oscilação $f_0=(k/m_e)^{0.5}$. Dois casos são possíveis e estes são dependentes da frequência de radiação f incidente sobre o átomo, são eles: $f = f_0$ e $f \neq f_0$. Na ressonância, em um meio denso, as condições são adequadas para a absorção da radiação pelo corpo devido ao fato da amplitude da oscilação do elétron ser máxima. Esse fato favorece a colisão do elétron com os átomos e desta forma a energia solar incidente é absorvida, sendo transformada em calor. Já para $f \neq f_0$, a probabilidade de colisão diminui, uma vez que a amplitude da vibração dos elétrons é menor. Neste caso, são formados os dipolos elétricos que emitem a energia da radiação incidente (TIPLER *et al.*, 2006).
O segundo mecanismo é a polarização eletrônica que acontece devido a movimentação da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo em um intervalor de tempo inferior a 10⁻⁵s. A polarização eletrônica é um processo muito veloz e duas de suas consequências são (SADE, 2011):

- Absorção térmica: ela se manifesta quando uma parcela da energia radiante é absorvida sob a forma de calor;
- Refração: consiste no fenômeno de mudança de direção e velocidade da propagação da luz quando essa passa por uma interface que separa duas regiões opticamente diferentes.

O campo elétrico da onda eletromagnética varia rapidamente e interage com a nuvem eletrônica da matéria induzindo a sua polarização. Este fenômeno independe da temperatura e pode ser descrito pela Equação 5:

$$P_e = N_e \alpha_e E_l \tag{5}$$

Em que:

 N_e é o número de átomos, α_e é a polarizabilidade eletrônica e E_l é o campo elétrico local no dipolo (ROBERT *et al.*, 2008).

O terceiro mecanismo, e talvez mais importante, são as transições eletrônicas. Elas são baseadas na energia de excitação necessária para a transição dos elétrons dos estados menos energéticos para os estados mais energéticos. Um elétron de um átomo qualquer pode ser excitado de um estado ocupado com energia E_1 para um estado vazio e de maior energia E_2 a partir da absorção de um fóton de energia. A variação de energia do elétron, ΔE (em J), é dependente da frequência da radiação (*f*) de acordo com a Equação 6 (SADE, 2011).

$$\Delta E = hf \tag{6}$$

Sendo h a constante de Planck, $6,63 \times 10^{-34}$ J.s. Reescrevendo a Equação 6 em termos do comprimento de onda temos a Equação 7.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \tag{7}$$

Sendo *c* a velocidade da luz no vácuo, $3x10^8$ m/s, e λ o comprimento de onda (m). A energia interna de uma molécula E_i é dada pela Equação 8.

$$E_i = E_e + E_v + E_r + \varpi \tag{8}$$

Onde E_e : energia dos elétrons, E_v é a energia do movimento vibracional, E_r é a energia rotacional e ϖ é a energia de interação.

Sade (2011) afirma que os átomos e moléculas apresentam espectros que podem ser eletrônicos, vibracionais, caracterizados pela energia E_v , rotacional pela energia E_r ou pela combinação destes. As transições eletrônicas são caracterizadas pela absorção da radiação do visível e ultravioleta, o vibracional pela região do infravermelho próximo e o rotacional pelo infravermelho distante. As bandas de energia têm origem na sobreposição dos níveis de energia dos átomos quando estes se agrupam para formar o sólido, elas possuem influência direta nas propriedades ópticas de um sólido cristalino como absorção e emissão. Essas bandas possuem uma estrutura que está estreitamente relacionada com o arranjo cristalino e podem ser consideradas como um mapeamento de níveis de energia permitidos aos elétrons de valência do sólido com relação ao vetor de onda (k) do elétron (LAURETO *et al.*, 2005). A partir da Figura 14 é possível observar as bandas de energia de um sólido.



Figura 14 - Bandas de energia de um condutor (a, b), isolante (c), semicondutor (d).

Fonte: (TIPLER et al., 2006).

A banda de energia ocupada pelos elétrons da última camada dos átomos é a chamada banda de valência. A banda permitida imediatamente acima é a chamada banda de condução (COHEN *et al.*, 2006). Para um sólido condutor o nível mais elevado ocupado pela energia de Fermi (E_F) no zero absoluto está localizado dentro de uma banda permitida. Os elétrons podem ser acelerados desde que os níveis mais altos estejam disponíveis. Os elétrons livres com mais alta energia se comportam como partículas livres em um condutor.

Em um sólido em que o estado fundamental é constituído por bandas permitidas inteiramente ocupadas, a Energia de Fermi é igual ao limite superior de uma banda permitida. Já em um isolante os elétrons podem ser excitados somente atravessando a banda proibida, após o fornecimento da diferença de energia entre dois estados a um elétron. A principal diferença entre um isolante e um semicondutor é a largura da banda proibida os materiais com bandas maiores que 2,0 eV são considerados isolantes já materiais com energia entre bandas menores que 2,0 eV são considerados semicondutores (EISBERG e RESNICK, 1994 e TIPLER, 2006). Quando $hc/\lambda > E_g$ ocorrem as excitações dos elétrons de um estado com menor energia para um estado de maior energia, com as consequentes absorções de energia.

Conforme Sade (2011) os metais absorvem a radiação eletromagnética pelos elétrons livres que estão próximos do nível de Fermi. O calor, por outro lado, é transportado em materiais sólidos pela vibração do retículo (fônons) e também pelos elétrons livres.

Um fônon é análogo ao quantum de radiação eletromagnético, o fóton, e pode ser considerado como uma forma de transferência de calor. Um fóton oriundo do sol pode ser

absorvido pelo material e decair na forma de fônos. No caso do *NiO*, com comportamento isolante, esse é o principal mecanismo de condução de calor (CALLISTER, 2008).

2.5 Absortância, refletância e transmitância em filmes finos

Conforme explica Sade (2011), o calor pode ser transferido entre corpos por três processos: condução, convecção ou radiação. A parcela referente à radiação que atinge uma superfície pode ser decomposta na soma da energia absorvida, da energia refletida e da energia transmitida. Se $E_I(\lambda)$ é a energia radiante incidente, que depende das propriedades físicas do material para um determinado comprimento de onda (λ), sua decomposição é dada pela soma das energias absorvida $E_A(\lambda)$, refletida $E_R(\lambda)$ e transmitida $E_T(\lambda)$, para certo comprimento de onda. A Equação 9 descreve a decomposição:

$$E_{I}(\lambda) = E_{A}(\lambda) + E_{R}(\lambda) + E_{T}(\lambda)$$
(9)

Realizando a divisão dos termos pela energia incidente, tem-se a Equação 10.

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1 \tag{10}$$

Em que, α_{λ} é a absortância, ρ_{λ} é a refletância e τ_{λ} é a transmitância, (espectral).

Segundo Wolfgang *apud* Peixoto (2018), a absortância média (α) é calculada em função do comprimento de onda (λ), segundo a Equação 11.

$$\alpha = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \alpha_{\lambda} d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \tag{11}$$

A refletância pode ser classificada em difusa ou especular. A refletância difusa ocorre quando a luz é incidente em superfícies irregulares e é refletida em todas as direções. Por outro lado, o modo especular ocorre quando a luz incide em superfícies, refletindo em uma só direção, Figura 15.



Figura 15 - Formas de reflexão em uma superfície a) reflexão especular e b) reflexão difusa

2.6 Cálculo da emitância térmica

A partir da Lei de Kirchoff, a absortância pode ser expressa em termos da refletância total, $\rho(\lambda, \theta)$, para materiais opacos, Equação 12 e Equação 13 (KENNEDY, 2002).

$$\alpha(\lambda, \theta) = 1 - \rho(\lambda, \theta) \tag{12}$$

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T)$$
 (13)

Onde θ é o ângulo de incidência da luz e T é a temperatura (em K).

Sendo assim, o cálculo da emitância térmica (ɛ) é dado pela Equação 14.

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_{min}=0}^{\lambda_{max}=\infty} [1 - \rho(\lambda, T)] B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4}$$
(14)

Fonte: Autor.

Onde $\sigma = 5,6696 \times 10^{-8} \text{Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann e B(λ ,T) trata-se da irradiância espectral de um corpo negro, e esta é dada pela Equação 1.

A emitância poderia ser definida como a capacidade de um corpo irradiar o calor absorvido, ela é uma propriedade da superfície do material e depende da condição desta, sendo afetada pela presença de camadas de óxidos ou filmes e também pela rugosidade (KENNEDY, 2002).

2.7 Superfícies seletivas

De maneira geral, as superfícies dos materiais absorvem ou refletem as radiações solares que variam em intensidade, entretanto que apresentam distribuições de comprimentos de ondas semelhantes ao longo do espectro. Alguns materiais, entretanto, apresentam um comportamento denominado seletivo, pelo fato de absorverem ou refletirem com maior intensidade em intervalos particulares de comprimento de onda. Devido a estas propriedades, estes materiais podem ser utilizados para fins específicos como, por exemplo, a melhoria da eficiência de coletores solares, explica Sade (2011).

Conforme Nunes *et al.* (2018) as superfícies seletivas combinam alta absortância na radiação ultravioleta, visível e infravermelho próximo com baixa emissividade (regiões infravermelhas médias/distantes, essa combinação só é possível porque 98% da energia da radiação recebida está contida em comprimento de onda abaixo de 3 μ m, além disso, 99% da radiação emitida por superfícies pretas ou cinzas, a 400 K, possuem comprimentos de onda maior que 3 μ m (MADHUKESHWARA; PRAKASH, 2012).

O conceito de uma superfície seletiva ideal é ilustrado na Figura 16, a refletância abaixo do comprimento de onda de corte (λ_c) é muito baixa, considerando uma superfície opaca a Equação 7 é válida, logo para este intervalo α_{λ} é muito alto. Para comprimentos de onda maiores que λ_c a refletância é próxima de 1, sendo assim, a partir da Equação 8, concluise que a emitância para este intervalo é baixa (DUFFIE; BECKMAN, 2013).



Figura 16 - Superfície seletiva ideal com um comprimento de onda de corte de 3µm.

Fonte: Adaptado de Duffie e Beckman (2013).

Segundo Kennedy (2002), as superfícies seletivas podem ser divididas em seis diferentes tipos, como é mostrado na Figura 17:

Figura 17 - Tipos de superfícies seletivas: aborvedor intrínseco (a), metal-semicondutor (b), multicamadas (c), metal-dielétrico (d), com superfície texturizada (e), seletivo com transmissão solar sobre absorvedor tipo corpo negro (f).



Fonte: Kennedy apud Sade (2011).

- a) Absorvedores intrínsecos: são aqueles materiais em que a seletividade está intrínseca em suas propriedades, são mais estáveis, mas possuem propriedades ópticas inferiores a multicamadas, citadas no item (c). Essas propriedades seletivas são encontradas em metais de transição e semicondutores, são exemplos de materiais intrínsecos: W, MoO₃ dopado com Mo, Si dopado com B, CaF₂, HfC, ZrB₂, SnO₂, V₂O₅ e LaB₆.
- b) Metais semicondutores: os semicondutores com energia de espaçamento entre bandas de 0,5 a 1,26 eV absorvem radiação com curtos comprimentos de onda e o metal adjacente propicia baixa emissão para assim fornecer a seletividade desejada. De maneira geral, os materiais semicondutores possuem altos índices refrativos, resultando em perdas por refletância, esse empecilho pode ser resolvido com a adição de filmes finos com alta porosidade ou de um revestimento antirreflexo. São exemplos de semicondutores de interesse: *Si* (1,1 eV), *Ge* (0,7 eV) e *PbS* (0,4 eV).
- c) Multicamadas absorvedoras: o efeito da seletividade parte das múltiplas reflexões entre as camadas. As multicamadas possuem uma alta absortância, baixa emitância e, além disso, são estáveis em temperaturas maiores que 400 °C, dependendo do material utilizado. Vários metais são utilizados para este tipo de superfície seletiva, tais como: *Mo*, *Ag*, *Cu* e *Ni*, e as camadas dielétricas são constituídas por: *Al*₂*O*₃, *SiO*₂, *CeO*₂, *ZnS*.
- d) Revestimentos compósitos metal-dielétrico: são formados por *cermets*, consistindo de finas partículas de metal em um dielétrico, matriz cerâmica ou mesmo um óxido poroso impregnado com metal. O conceito metal-dielétrico oferece um alto grau de flexibilidade, e a sua seletividade pode ser otimizada pela escolha correta dos constituintes, espessura do revestimento, concentração, tamanho, forma e orientação das partículas. Segundo Sade (2011), os metais mais usuais são *Ni*, *Cr*, *Cu* e *Ag* enquanto os cerâmicos são *Al*₂O₃, *SiO*₂ e *NiO*.
- e) Superfície texturizada: trata-se de uma técnica para obter-se seletividade a partir das multireflexões. A textura da superfície possui forma de agulhas, dendritas ou microestruturas porosas e podem ser obtidas a partir de métodos diversos, como:

solidificação unidirecional de ligas eutéticas, litografia por raios X, reação de troca iônica entre metais, mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) e oxidação de metais a altas temperaturas. Sade (2011) comenta exemplos de superfícies texturizadas: Al_3 , Cu-O e $Ni-Al_2O_3$.

f) Revestimentos seletivos com transmissão solar em um absorvedor tipo corpo negro: são utilizados em coletores solares planos a baixas temperaturas e possuem uma grande durabilidade. São exemplos: SnO_2 dopado com F ou Sb e ZnO dopado com Al.

2.7.1 Fator de seletividade

O fator de seletividade, Equação 15, ou apenas seletividade é um parâmetro tipicamente utilizado para qualificar a performance de superfícies seletivas e é definido como a razão entre a absortância solar na região do visível e infravermelho próximo e a emitância térmica na região do infravermelho médio e distante, a emitância térmica é geralmente medida a 100 °C.

seletividade =
$$\frac{\alpha}{\epsilon}$$
 (15)

Krenzinger (1979) afirma que, para fins fototérmicos, uma superfície seletiva deve apresentar o fator de seletividade maior que 5,67, com uma absortância solar superior a 85% e a emitância térmica menor que 15%. Quando a seletividade for superior a 10 a superfície é classificada como altamente seletiva.

2.8 Deposição eletrolítica

A deposição eletrolítica ou eletrodeposição é um método para a obtenção de revestimentos metálicos, muito utilizado na indústria. A partir dele é possível obter uma camada de revestimento com uma fina espessura e com uma elevada aderência, boas propriedades físicas e qualidades químicas e mecânicas (PEIXOTO, 2018). Estes revestimentos são obtidos a partir da deposição de um filme em um substrato, utilizando corrente elétrica. Este processo ocorre em uma célula eletrolítica, esta última é formada por

uma solução eletrolítica (eletrólito) de um sal ácido e de dois eletrodos. O eletrodo ligado ao polo positivo é denominado de ânodo, sendo este um material da natureza da solução ou do metal que será depositado, onde ocorrerá a oxidação. O eletrodo ligado ao polo negativo é chamado cátodo e se trata do substrato a ser revestido. Um exemplo de uma célula eletrolítica é ilustrado na Figura 18.



Figura 18 – Esquema de um circuito eletrolítico.

Fonte: Adaptado de Britannica Academic (2020).

A técnica de eletrodeposição possui muitas vantagens sobre outros métodos de produção de revestimentos metálicos, incluindo baixo custo, simplicidade de operação, versatilidade e poucas limitações de tamanho e formas (LI *et al*, 2013). Além disso, os revestimentos obtidos apresentam boas propriedades ópticas (absortância e emitância) e, também, o fato desta técnica ser realizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o que a torna, particularmente, atraente para aplicações industriais (MEDEIROS *et al.*, 2019).

Sade (2005) elucida outro ponto positivo desta técnica, a heterogeneidade de espessura, como na Figura 19, onde se compara a deposição eletrolítica com a química.

Figura 19 - Esquemas da deformação de camada nas extremidades de peças revestidas por

processos: (a) eletrolítico, (b) químico.



Fonte: Sade (2005).

2.8.1 Deposição eletrolítica com Níquel

A grande maioria dos eletrólitos utilizados na eletrodeposição de níquel são baseados no Banho de Watts, solução desenvolvida pelo professor Oliver P. Watts em 1916. Este banho combina sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico, variando cada um desses itens de acordo a aplicação (NICKEL PLATING HANDBOOK, 2014).

Cada um dos compostos do Banho de Watts possui uma função bem definida. O sulfato de níquel é a fonte principal de íons de níquel com cloreto de níquel sendo uma fonte secundária. O cloreto de níquel tem duas funções principais, aumentar a condutividade da solução reduzindo, assim, os requisitos de tensão e promover a dissolução dos ânodos de níquel. Já o ácido bórico tem como função principal o controle do pH do banho (NICKEL PLATING HANDBOOK, 2014).

Udawant et al. (2020) estudou a influência de uma camada de níquel eletrodepositada nas propriedades ópticas de amostras com substrato de cobre, Figura 20, para tanto foi comparada amostras com filmes de Ni e CO_3O_4 e outras apenas com CO_3O_4 . A partir da Figura 21 é possível constatar que a presença da camada de níquel faz com que a absortância aumente e a emitância diminua para a mesma faixa de comprimento de onda, conferindo melhores fatores de seletividade.



Figura 20 - Ilustração de superfície seletiva.

Fonte: Adaptado de Udawant et al. (2020).

Figura 21 - Variação da absortância e emitância térmica pelo tempo de deposição dos filmes (A) sem a camada de *Ni* e (B) com a camada de *Ni*.



Fonte: Adaptado de Udawant et al. (2020).

Herrera-Zamora *et al.* (2020) comparou o custo de produção de 750 amostras de cobre revestidas com níquel e cobalto preto (Cu/Ni/BC) com 750 coletores solares comerciais para fins domésticos. Os resultados sugerem uma economia de 16% para a escolha dos coletores produzidos em laboratório, totalizando cerca de USD \$11602,5 para cada banho eletrolítico de 750 amostras, se comparadas aos valores comerciais de coletores solares planos com o revestimento de cobre e *TiNOX*, este trata-se de uma superfície seletiva sob patente de Almeco.

2.8.2 Influência do tempo de deposição nas propriedades ópticas

Tharamani e Mayanna (2007) desenvolveram revestimentos de Cu-Ni preto por eletrodeposição em cobre, utilizando um eletrólito composto por $CuSO_4$ e $NiSO_4$, visando a aplicações em superfícies seletivas. No trabalho observou-se a influência do tempo de deposição nas propriedades ópticas das amostras, os dados podem ser vistos na Tabela 1.

Tempo de deposição (s)	Propriedades ópticas		Fator de seletividade
	α	3	(α/ε)
10	0,84	0,12	7,00
20	0,90	0,01	10,00
30	0,94	0,01	11,75
60	0,96	0,11	8,72
90	0,86	0,14	6,14
120	0,82	0,18	4,55

Tabela 1 - Influência do tempo de deposição nas propriedades ópticas.

Fonte: Adaptado de Tharamani e Mayanna (2007).

A partir da Tabela 1 é possível observar que a absortância foi maior entre 20 e 90 s de deposição, contudo o tempo de 30 s apresentou um fator de seletividade próximo de 12, sendo essa amostra altamente seletiva, destacando a baixa emitância para este tempo de deposição. A espessura do revestimento foi considerada crítica para este alto fator de seletividade, como afirma Tharamani e Mayanna (2007). As variações das propriedades ópticas podem ser vistas, também, na Figura 22. Após o tempo de 30 s há um nítido decrescimento do fator de seletividade.



Figura 22 – Variação do fator de seletividade pelo tempo de deposição.

Fonte: Adaptado de Tharamani e Mayanna (2007).

2.8.3 Influência do PH e temperatura na qualidade de filmes eletrodepositados

Kafle *et al.* (2022) relacionou o valor do pH e da temperatura na qualidade dos revestimentos de níquel preto depositados em substratos de cobre. Para a variação do pH as amostras com dimensões de 5 cm x 5 cm foram submetidas a eletrodeposição fixando os parâmetros de densidade de corrente, tempo de deposição e temperatura em 100 mA/cm², 5 min e 23 °C respectivamente. O diluente H_2SO_4 foi utilizado para variar o pH. Similarmente as placas foram submetidas ao processo variando a temperatura entre 18 °C e 75 °C e mantendo o pH fixo em 5,8, os demais parâmetros foram mantidos os mesmos.

As amostras que foram depositadas entre o intervalo de pH de 4,6 a 5,8 e temperatura de 23 a 35 °C apresentaram uma qualidade dos revestimentos melhor para o níquel preto, como é possível notar na Figura 23 e Figura 24 (KAFLE *et al.*, 2022).

Peterson e Lin (1976) relataram que a formação de sulfato de níquel preto é favorável no intervalo de pH entre 4 e 6. Da mesma maneira, em temperaturas mais altas acredita-se que o teor de enxofre aumenta próxima a superfície do eletrodo, ocasionando em baixa estabilidade química do revestimento.



Figura 23 - Filmes de níquel preto depositados em 6 pH diferentes.

Fonte: Adaptado de Kafle et al. (2022)

Figura 24 - Filmes de níquel preto depositados em 6 temperaturas diferentes.



Fonte: Adaptado de Kafle et al. (2022)

2.9 Sistema de oxidação de recobrimentos de Ni eletrolítico

A formação de *NiO* pode ser promovida a partir de tratamentos térmicos realizados em mufla nas amostras recobertas com *Ni* eletrolítico. A taxa de oxigênio e a temperatura são fatores que influenciam diretamente nessa oxidação. A Reação (16) descreve a adsorção, a dissociação, a absorção química e a ionização do oxigênio gasoso para o processo de oxidação. O mecanismo é finalizado quando o *Ni* perde elétrons, forma Ni^{+2} , segundo a Reação (17), que quando reage com os íons O^{-2} forma óxido de níquel (*NiO*), na Reação (18) (BIRKS *apud* SADE, 2011).

$$O_{2(g)} = O_{2(ad)} = 2O_{(diss)} \leftrightarrows 2O_{(quim)}^{-+2e^{--}} \to 2O_{(rede)}^{-2}$$
 (16)

$$Ni = Ni^{+2} + 2e^{-} \tag{17}$$

$$Ni^{+2} + 0^{-2} = Ni0 \tag{18}$$

Segundo Peixoto (2018), com um aquecimento acima de aproximadamente 400 °C ocorre as reações acima e o *NiO* é originado. Como grande parte dos outros óxidos metálicos binários, o *NiO* é muitas vezes não estequiométrico, sendo assim a razão entre os elementos de *Ni* e *O* é diferente. Essas diferenças de estequiometria são acompanhadas por variações de cores das substâncias, o *NiO* estequiométrico apresenta coloração esverdeada e o não estequiométrico apresenta coloração negra.

2.9.1 Influência da temperatura de oxidação na qualidade dos filmes

Peixoto *et al.* (2021) estudou a influência da temperatura de oxidação na qualidade dos filmes de amostras de aço inoxidável eletrodepositadas com *Ni* sob parâmetros iguais e posteriormente oxidadas em forno de mufla variando os parâmetros, formando *NiO*.

Neste trabalho Peixoto *et al.* (2021) variou a temperatura das amostras entre 350°C e 550°C, como é apresentado na Tabela 2.

Amostras	Tempo (h)	Temperatura (°C)
J 1	0,5	350
J 2	0,5	400
J 3	0,5	450
J 4	0,5	500
J 5	0,5	550

Tabela 2 - Parâmetros da oxidação no forno de mufla.

Fonte: Peixoto et al. (2021)

A partir da Figura 25 analisada em MEV, nota-se visualmente que à medida que a temperatura de oxidação aumenta, também aumenta as áreas brancas, ou seja, a formação da segunda camada de *NiO*.

Figura 25 – Microestrutura do filme de *NiO* das amostras recobertas com *Ni/NiO*. J1 (a), J2 (b), J3 (c), J4 (d) e J5 (e). Aumento 1500X.



Fonte: Peixoto et al. (2021)

O teste de dureza tipo lápis possibilitou uma inferência da dureza das superfícies produzidas nas amostras que variaram entre HB (amostra J1), H (amostras J2 e J4), F (amostra J3) e 2H (amostra J5). A amostra "J5", com maior quantidade de *NiO*, apresenta a maior dureza ao risco e a amostra "J1", com menor quantidade de *NiO*, apresenta a menor

dureza ao risco. Este fato está relacionado com o material cerâmico que é o *NiO* (PEIXOTO *et al.*, 2021).

2.10 Fatores determinantes da absortância solar de superfícies

A absorção de calor das superfícies não é influenciada apenas pelas propriedades do material que a constitui, como a absortividade. Características morfológicas da superfície seletiva também influenciam diretamente na sua absortância, como por exemplo: rugosidade e ondulação da superfície (SADE, 2011).

2.10.1 A absortividade do material

A absortividade pode ser definida como a fração de energia radiante absorvida pelo material e o total dessa energia que seria absorvida por um "corpo negro". Deve-se salientar que o material aqui mencionado é aquele que constitui as camadas do revestimento, dessa forma a absortância de uma parede pintada será sempre função da absortividade característica da composição química da tinta e independente, por conseguinte, do material usado na construção da parede (RORIZ *et al.*, 2007).

2.10.2 A rugosidade da superfície

A rugosidade de uma superfície é definida por suas micro-irregularidades geométricas. A presença dessas irregularidades é inerente à superfície de qualquer material, a partir de picos e vales de diferentes alturas e distâncias. A relação entre absortância e rugosidade, de modo simplificado, é elucidada na Figura 26 (RORIZ *et al.*, 2007).





Fonte: Roriz et al apud Sade (2011).

Considerando uma absortividade de 20%, 80% são refletidos, normalmente por reflexão difusa. Essa parcela de energia refletida atinge outros pontos da mesma superfície e, novamente, 20% dessa parcela também serão absorvidos, aumentando, assim, a fração total de energia absorvida pela superfície (RORIZ *et al.*, 2007).

2.10.3 A ondulação da superfície

Enquanto as rugosidades típicas são da ordem de micrômetros, outra irregularidade, chamada ondulação, envolve a escala dos centímetros. Semelhante à rugosidade, a ondulação provoca multi reflexões propiciando o aumento de energia radiante absorvida (RORIZ *et al.*, 2007). As multi reflexões ocasionadas pelas ondulações são exemplificadas na Figura 27.



Figura 27 – Multi reflexões causadas por ondulação.

Fonte: Sade (2011).

Roriz *et al.* (2007) constatou que mesmo com inúmeras reflexões, apenas a primeira afeta a absortância em níveis significativos, como pode ser observado no Figura 27.

3 METODOLOGIA

Neste trabalho buscou-se a obtenção de uma superfície seletiva com camada de níquel e óxido de níquel, cermet, sob um substrato de aço inoxidável. Superfícies seletivas podem ser obtidas por variados processos, como por exemplo: evaporação de filmes, deposição química, eletrodeposição e oxidação. Este estudo objetiva a produção a partir dos dois últimos procedimentos citados.

Os procedimentos presentes neste trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies (LaMaTSu), no Laboratório de Tecnologia da Usinagem do CEFET-MG Campus II, no Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMAT no CEFET-MG Campus I e no Laboratório de Caracterização da Escola de Design da Universidade Estadual de Minas Gerais (UEMG).

3.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados na realização do experimento estão listados a seguir.

- Amostras de aço inoxidável AISI 304, material de base para a eletrodeposição de níquel (cátodo);
- Politriz com disco individual;
- Máquina de jateamento de abrasivo;
- Placa de níquel puro (ânodo);
- Balança para medição das substâncias da solução;
- Fonte Minipa, modelo MPL-3305M;
- Termômetro químico;
- Fita teste de pH;
- Forno Jung LFO 210;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi, modelo TM4000Plus;
- Medidor de Espessura Digimess, modelo TT-210;
- Rugosímetro Time, modelo TT220;
- Aparelho para Teste de Dureza Tipo Lápis, modelo WW 02/15;
- Difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000;
- Microscópio Ótico de Luz Invertida BEL, modelo MTM-17T;
- Espectofotômetro UV-Vis Shimadzu, modelo UV-2600;

• Espectofotômetro FTIR Shimadzu, modelo IRTracer-100.

3.2 Preparação das amostras

Os substratos utilizados neste trabalho foram de aço inoxidável AISI 304 com a seguinte composição química, conforme o fabricante:

- *C* (máx.) 0,08%;
- *Mn* (máx.) 2,00%;
- *P* (máx.) 0,045%;
- *S* (máx.) 0,03%;
- *Si* (máx.) 0,75%;
- *Ni* (máx.) 8,00 10,50%;
- N (máx.) 0,10%;
- Cr (máx.) 18,00 20,00%.

As dimensões das amostras foram de 50 mm x 25 mm x 2 mm e foram nomeadas como "1A", "1B", "2A", "2B", "3A", "4A", "5A", "5B".

As peças foram preparadas em duas etapas, a primeira de lixamento seguida de um jateamento do substrato.

O lixamento foi realizado com lixas N° 80 e 120 em uma politriz com disco individual, visando à limpeza da superfície para os procedimentos posteriores, em seguida o jateamento de abrasivo foi realizado no Laboratório de Tecnologia da Usinagem do CEFET II.

As amostras foram ativadas em um banho de zincato objetivando o aumento da adesão do revestimento ao substrato. Os parâmetros utilizados neste tratamento são elucidados na Tabela 3.

Substância	Composição
NaOH (g)	525
ZnO (g)	100
$FeCl_{3}(g)$	1
$C_4H_4KNaO_6$ (g)	10
Água deionizada (L)	0.5
Tempo (s)	5

Tabela 3 - Composição do banho do zincato.

Fonte: Autor.

3.3 Eletrodeposição

No processo de eletrodeposição uma camada de níquel fosco foi depositada sobre o substrato de aço inoxidável. Para este processo foi tomado como base os parâmetros determinados no manual *Nickel Plating Handbook* (2014) e por Peixoto (2018). Esses parâmetros são apresentados na Tabela 4, são eles: a composição da solução eletrolítica para realização da deposição, a faixa de temperatura (°C) ideal, a faixa da densidade de corrente (A/dm²) e a faixa de pH.

Substância	Composição	Densidade de corrente(A/dm²)	рН	Temperatura(°C)
	Sulfato de níquel, 24g/L			
Níquel Fosco	Cloreto de sódio, 2g Ácido bórico, 2g	0,96	4,5	55
	Água, 100ml deionizada			

Tabela 4 - Parâmetros de eletrodeposição do níquel fosco.

Para este trabalho foi variado o tempo de deposição visando observar a influência dessa variável nas propriedades ópticas das amostras. Segundo Tharamani e Mayanna (2007) as propriedades ópticas serão afetadas drasticamente com a variação do tempo de deposição. Os tempos definidos estão apresentados na Tabela 5.

Amostra	Tempo de deposição (s)		
1A	30		
1B	30		
2A	60		
2B	60		
3A	90		
3B	90		
4 A	120		
4B	120		
5A	150		
5B	150		

Tabela 5 - Intervalos de tempo da deposição das amostras.

Fonte: Autor.

O experimento de eletrólise pode ser observado pela Figura 28.



Figura 28 - Esquema do procedimento de eletrodeposição do níquel fosco.

Fonte: Autor.

O posicionamento das placas durante a eletrodeposição foi determinado com 20 mm de distância entre o cátodo e o ânodo e suas faces foram posicionadas de modo paralelo, segundo é indicado por Lira-Cantú *et al.* (2005), objetivando um maior controle sob a deposição dos revestimentos.

A corrente para a deposição foi definida a partir dos experimentos de Peixoto (2018), o valor de 0,12 A foi definido, pois correntes mais baixas proporcionam um recobrimento mais homogêneo, conforme Teixeira (2011).

3.4 Medição da espessura das amostras depositadas

Após a eletrólise, foi realizada a medição da espessura das amostras. Este procedimento foi realizado com o equipamento foto-medidor Digimess, modelo TT-210, Figura 29. A análise da espessura do revestimento depositado se faz necessário para a caracterização das amostras antes da oxidação.

Para a mensuração o aparelho foi calibrado, zerando a marcação de medição no substrato da amostra. Em seguida a medição foi efetuada nos pontos de acordo com a Figura

30, com uma posição extra totalizando 6 regiões. Estes pontos foram escolhidos visando uma maior confiabilidade e abrangência dos valores obtidos, conforme Peixoto (2018).

As medições realizadas pelo fotomedidor TT210 são de caráter semi-quantitativo. A incerteza do equipamento fornecido pelo fabricante é de aproximadamente 3%.

Figura 29 - Foto medidor Digimess TT-210.



Fonte: Peixoto (2018).

Figura 30 - Pontos de medição nas superfícies das amostras.



Fonte: Peixoto (2018).

3.5 Oxidação da camada de níquel

A oxidação do substrato de aço inoxidável foi feita com o objetivo de se alcançar uma camada com níquel oxidado sob a camada de níquel fosco obtida na eletrodeposição. O

tratamento térmico foi realizado no Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies (LaMaTSu) do Campus II do CEFET-MG com a utilização de um forno de mufla.

O tempo de realização do tratamento térmico foi fixado em 0,5 horas e a temperatura em 450°C. O estudo teve como base para definição de parâmetros de oxidação do revestimento de níquel o trabalho realizado por Sade (2011) e Peixoto (2018).

O forno de mufla utilizado no tratamento térmico, Figura 31, é da marca Jung modelo LFO 210 do LaMaTSu do Campus II do CEFET-MG. O resfriamento foi realizado ao ar em temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Após o procedimento as amostras foram colocadas em um dessecador de vidro para evitar o descontrole da oxidação.



Figura 31 - Procedimento de oxidação das amostras

Fonte: Autor.

3.6 Caracterização das superfícies seletivas

A caracterização das amostras permite fazer ilações dos resultados obtidos durante o processo experimental e assim avaliar o emprego das superfícies seletivas produzidas para

aplicação em concentradores solares. A Figura 32 resume a caracterização que será feita nas amostras de *Ni/NiO* sobre aço inoxidável.





Fonte: Autor.

3.6.1 Medição de espessura das amostras oxidadas

A espessura das amostras oxidadas foi aferida com o equipamento foto-medidor marca Digimess, modelo TT-210, Figura 29. O procedimento foi o mesmo do item 3.4, calibrando o equipamento e definindo os pontos antes da medição, conforme a Figura 30.

3.6.2 Medição de rugosidade das amostras oxidadas

A rugosidade do filme foi medida com um rugosímetro portátil Time, modelo TR-220. A aferição foi feita em três diferentes pontos da região depositada, identificados em vermelho na Figura 33, e com a amostra apoiada sobre uma bancada plana. Para a mensuração ser realizada o aparelho foi devidamente calibrado, com o auxílio de um gabarito com rugosidade conhecida. Na Figura 34 é possível visualizar o equipamento e a forma de medição.





Fonte: Autor.

Figura 34 - Procedimento de medição de rugosidade.



Fonte: Autor.

3.6.3 Microscopia óptica (MO)

Um microscópio óptico de luz invertida da marca BEL, modelo MTM-17T foi utilizado para a observação das microestruturas. Com o auxílio de uma câmera interligada ao microscópio e a um computador foram feitas as capturas das imagens.

Todas as condições de trabalho foram fotografadas em três aumentos, 100X, 200X e 400X, no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG.

3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise microestrutural da camada de recobrimento das amostras foi realizada com o MEV Hitachi, modelo TM4000Plus, apresentado pela Figura 35.

Todas as dez peças foram fotografadas em três aumentos, 500X, 1000X e 1500X, no Laboratório de Caracterização da Escola de Design da Universidade Estadual de Minas Gerais (UEMG).



Figura 35 - Microscópio eletrônico de varredura de bancada.

Fonte: Autor.

3.6.5 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi utilizada com o objetivo de caracterizar as estruturas cristalinas presentes na superfície seletiva, avaliando as fases do revestimento das amostras.

A caracterização foi feita utilizando o difratômetro modelo XRD 7000 da marca Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, Figura 36.

O ângulo de varredura do ensaio foi configurado entre 35 e 55 graus, o passo 0,02graus/min e o modo de varredura como contínuo, com uma velocidade de 1 grau/min.

Os picos de *Ni* e de *NiO* foram identificados por meio dos cartões *JCPDS apud* Sade (2011) e pelo software Match!.

Figura 36 - Difratômetro do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG.



Fonte: Araújo (2014).

3.6.6 Teste de dureza tipo lápis

A avaliação de dureza dos filmes foi realizada utilizando um aparelho para teste de dureza Tipo Lápis *Wolff Wilborn* da marca TKB Erichsen *Instruments* de acordo com a norma ASTM D 3363, *Standard Test Method* for *Film Hardness by Pencil Test* - Método de Teste Padrão para dureza de filmes pelo teste do lápis.

Este ensaio consiste na alimentação do equipamento por grafites com diferentes durezas que irão se deslocar pela superfície da peça provocando um risco.

O experimento se iniciou pelo grafite de menor dureza e assim sequentemente até o primeiro grafite da escala que ocasionou um risco no filme, que, portanto, foi definido como a dureza da superfície.

A escala utilizada para determinar a dureza dos grafites esta apresentada na Figura 37.

Figura 37 - Escala de dureza tipo lápis

Fonte: Autor.

Conforme é descrito na norma os lápis foram previamente preparados, conferindo todas as pontas e garantindo para que elas fossem planas. As amostras foram dispostas em uma bancada plana e os lápis foram posicionados sobre os filmes, formando um ângulo de 45°, como pode ser atestado na Figura 43. Após o posicionamento o equipamento foi empurrado com uma velocidade constante, dando início ao experimento. Os lápis foram testados até a ação do grafite causar dano ao revestimento, vindo a riscar o substrato. O risco no filme era atestado no momento que a limpeza do risco, com o auxílio de uma borracha branca, não era efetiva.



Figura 38 - Procedimento do teste de dureza tipo lápis.

Fonte: Autor.

3.6.7 Espectrofotometria UV/VIS

A avaliação das propriedades ópticas dos filmes finos na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo foi realizada com o auxílio da espectrofotometria UV/VIS.

As medidas da refletância difusa foram obtidas utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-2600, Figura 39, com o acessório esfera integradora da marca Shimadzu. O software utilizado para a coleta de dados foi o UVProbe, Figura 40.

Figura 39 – Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 e acessório esfera integradora. Placas de sulfato de bário estão apontadas em vermelho.



Fonte: Autor.



Figura 40 - Software de coleta de dados UVProbe.

Para o experimento de refletância difusa o primeiro passo foi a configuração do software para este tipo de coleta de dados, em seguida o equipamento foi calibrado utilizando como referência de refletância duas placas preenchidas com sulfato de bário ($BaSO_4$) em pó, após a correção do espectrofotômetro uma das placas de sulfato de bário foi substituída pelas peças estudadas neste trabalho, o procedimento é evidenciado na Figura 41, em seguida a coleta de dados foi realizada.

O comprimento de onda analisado na refletância ficou entre 220nm e 1400nm, este valor foi limitado pela capacidade da esfera integradora.

O cálculo da absortância é feito a partir da Equação (12), a Lei de Kirchoff para radiação. Aonde, considerando a transmitância como nula, utilizamos a refletância (difusa ou especular) para o cálculo.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies (LaMaTSu) do Campus II do CEFET-MG.

Fonte: Autor.



Figura 41 - Esquema de posicionamento das amostras para refletância difusa.

Fonte: Autor.

3.6.8 Espectrofotometria FTIR

A avaliação das propriedades ópticas das amostras na região infravermelho médio e distante foi realizada com o auxílio da espectrofotometria FTIR.

As medidas de refletância especular foram obtidas utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu modelo IRTracer-100, com o acessório de refletância especular com ângulo variável da marca Pike Technologies, modelo VeeMAX III, Figura 42. O software utilizado para a coleta de dados foi o LabSolutions IR desenvolvido pela Shimadzu.



Figura 42 - FTIR com o acessório de refletância especular instalado, a amostra estudada aparece circulada em vermelho.

Fonte: Autor.

A utilização do acessório VeeMAX III exige uma calibração especificada pelo fabricante Pike Technologies, o gabarito utilizado como referência se trata de um espelho revestido com um filme de ouro, cujo ângulo de incidência do raio é configurado para 50 graus. Após a medição o espectro gerado é comparado a um espectro do ouro presente no manual do acessório.

Após a correção as peças estudadas são posicionadas sobre uma máscara com um orifício de 2 polegadas, com o filme para baixo, o espectrofotômetro emite um raio infravermelho e para garantir medições confiáveis o raio deve coincidir com a região depositada.

O ângulo de incidência do raio da refletância foi ajustado para 40 graus, conforme é recomendado pelo manual.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies (LaMaTSu) do Campus II do CEFET-MG.
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados deste trabalho está relacionada às estruturas das superfícies seletivas obtidas pelo experimento e os métodos utilizados para alcançá-las.

O intuito do presente estudo foi a avaliação das propriedades ópticas das superfícies seletivas de *Ni/NiO*, tendo aço inoxidável como substrato, visando a aplicação em tubos receptores em coletores solares cilíndricos parabólicos.

4.1 Eletrodeposição e oxidação

A partir de uma inspeção visual das amostras depositadas, Figura 43, é possível notar que as peças apresentaram um filme com aspecto homogêneo e, com avaliação tátil, um bom nível de adesão.

Os filmes finos que foram submetidos a um maior tempo de banho eletrolítico exibiram tonalidade mais escura, o que evidencia maior quantidade de níquel depositado.

1A	13	24	20	3A	3B	4A	48	5A	5B
	2	- 22			and the	-	-		
1.1.1			1				ĩ.		

Figura 43 - Amostras com recobrimento de níquel.

Fonte: Autor.

Durante o tratamento térmico as peças foram submetidas à temperatura e tempo iguais no interior de um forno de mufla. É possível observar na Figura 44 o resultado da oxidação dos substratos.

Figura 44 - Oxidação do recobrimento de níquel.



Fonte: Autor.

4.2 Medição de espessura

Conforme foi descrito no Capítulo 3, Metodologia, as medições de espessura foram divididas em dois momentos, um antes da realização da oxidação no forno e outro após este processo.

4.2.1 Pré-tratamento térmico

Os valores de espessura obtidos com seus respectivos desvios-padrão são expostos na Tabela 6. As medidas mostraram variação em relação às posições definidos pela Figura 30. Isso se deve à elevada sensibilidade do equipamento utilizado no ensaio, bem como a heterogeneidade superficial inerente ao processo de eletrólise empregado para formação do filme fino e o processo de jateamento utilizado na preparação dos substratos.

A variação das espessuras entre os pontos de medição também pode ser justificada pelo posicionamento entre o ânodo e cátodo no processo de eletrodeposição que ocasiona uma variação na densidade de corrente.

Conforme Peixoto (2018), as zonas do cátodo (amostra) mais próximas ao ânodo (placa de níquel), representadas pela seta "b)" da Figura 45, apresentam uma densidade de corrente maior, pois estão sujeitas a uma menor resistência ao fluxo de corrente. Por outro lado, as regiões mais distantes, representadas pela seta "a)", apresentaram uma menor densidade de corrente. Qualquer ligeira inclinação das placas ocasiona esse fenômeno.

Amostras			Espessura A	<i>λi</i> - DP (μm)			Média <i>Ni -</i> DP (µm)
14	0,60	1,40	0,60	1,00	0,80	0,90	0,90
IA	(±0,02)	(±0,04)	(±0,02)	(±0,03)	(±0,02)	(±0,03)	(± 0,03)
1D	0,80	0,90	1,10	1,40	1,00	0,60	1,00
IB	(±0,02)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,04)	(±0,03)	(±0,02)	(± 0,03)
2.1	0,60	1,30	0,80	0,70	0,80	1,40	0,90
2A	(±0,02)	(±0,04)	(±0,02)	(±0,02)	(±0,02)	(±0,04)	(± 0,03)
2B	0,90	1,20	1,30	0,70	0,80	1,40	1,00
	(±0,03)	(±0,04)	(±0,04)	(±0,02)	(±0,02)	(±0,04)	(± 0,03)
3A	1,90	1,00	1,00	1,40	1,40	0,90	1,30
	(±0,06)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,04)	(±0,04)	(±0,03)	(± 0,04)
	1,80	1,00	2,30	2,00	1,50	1,20	1,60
38	(±0,05)	(±0,03)	(±0,07)	(±0,06)	(±0,05)	(±0,03)	(± 0,05)
	2,10	2,60	1,30	1,80	1,20	1,00	1,70
4 A	(±0,06)	(±0,08)	(±0,04)	(±0,05)	(±0,04)	(±0,03)	(± 0,05)
	1,10	2,30	2,10	1,20	2,00	1,70	1,70
4B	(±0,03)	(±0,07)	(±0,06)	(±0,04)	(±0,06)	(±0,05)	(± 0,05)
	1,80	2,60	2,40	2,30	2,00	1,80	2,10
5A	(±0,05)	(±0,08)	(±0,07)	(±0,07)	(±0,06)	(±0,05)	(± 0,06)
	2,60	2,40	2,40	2,40	1,90	1,6	2,20
5B	(±0,08)	(±0,07)	(±0,07)	(±0,07)	(±0,06)	(±0,05)	(± 0,07)

Tabela 6 - Média e desvio padrão das espessuras dos recobrimentos de Ni.



Fonte: Autor.

A Figura 46 ilustra a espessura média por condição de trabalho. As peças que passaram por um maior tempo de deposição eletrolítica, 5A, 5B, 4A e 4B, exibiram uma maior espessura média do filme de níquel.

A menor medida foi evidenciada nas amostras 1A e 2A, com $(0,90 \pm 0,03)$ µm. Por outro lado, a maior foi exibida pela peça 5B, $(2,20 \pm 0,07)$ µm.



Figura 46 - Espessura média por condição de trabalho dos recobrimentos de Ni.

Fonte: Autor.

4.2.2 Pós-tratamento térmico

Os valores obtidos após a oxidação, com seus respectivos desvios-padrão, são elucidados na Tabela 7.

Amostras	Espessura <i>Ni/NiO</i> - DP (μm)					Média <i>Ni/NiO -</i> DP (µm)	
14	1,10	2,10	1,00	1,50	1,30	1,60	1,40
IA	(±0,03)	(±0,06)	(±0,03)	(±0,05)	(±0,04)	(±0,05)	(± 0,04)
	1,30	1,30	1,80	2,10	1,60	1,10	1,50
1B	(±0,04)	(±0,04)	(±0,05)	(±0,06)	(±0,05)	(±0,03)	(± 0,05)
• •	1,00	2,00	1,30	1,00	1,80	2,30	1,60
2A	(±0,03)	(±0,06)	(±0,04)	(±0,03)	(±0,05)	(±0,07)	(± 0,05)
• •	1,50	1,90	2,00	1,00	1,30	2,60	1,70
28	(±0,05)	(±0,06)	(±0,06)	(±0,03)	(±0,04)	(±0,08)	(± 0,05)
3A	3,30	1,50	1,60	2,00	2,30	1,60	2,10
	(±0,10)	(±0,05)	(±0,05)	(±0,06)	(±0,07)	(±0,05)	(± 0,06)
	3,10	1,50	3,60	3,00	2,50	2,10	2,60
3B	(±0,09)	(±0,05)	(±0,11)	(±0,09)	(±0,08)	(±0,06)	(± 0,08)
	3,60	4,00	2,10	2,60	2,00	1,90	2,70
4 A	(±0,11)	(±0,12)	(±0,06)	(±0,08)	(±0,06)	(±0,06)	(± 0,08)
	1,90	3,50	3,30	1,80	3,40	3,10	2,80
4B	(±0,06)	(±0,11)	(±0,10)	(±0,05)	(±0,10)	(±0,09)	(± 0,09)

Tabela 7 - Média e desvio padrão das espessuras dos recobrimentos de Ni/NiO.

Continua

Amostras		Ε	spessura Ni/l	V <i>iO</i> - DP (μm	ı)		Média <i>Ni/NiO -</i> DP (µm)
5A	3,10	4,00	3,90	3,40	3,30	3,20	3,50
	(±0,09)	(±0,12)	(±0,12)	(±0,10)	(±0,10)	(±0,10)	(±0,10)
5B	4,40	3,70	3,90	3,50	3,20	2,9	3,60
02	(±0,13)	(±0,11)	(±0,12)	(±0,11)	(±0,10)	(±0,09)	(± 0,11)

Fonte: Autor.

A Figura 47 apresenta o comportamento da espessura média por condição de trabalho. A menor espessura é vista na amostra 1A com $(1,40 \pm 0,04)$ µm, enquanto a maior foi expressa pela peça 5B, $(3,60 \pm 0,11)$ µm, característicos de filmes finos. O aumento da espessura é diretamente proporcional ao tempo de deposição, ou seja, a geração da camada de *Ni*.



Figura 47 - Espessura média por condição de trabalho dos recobrimentos de Ni/NiO.

Fonte: Autor.

4.3 Análise microestrutural

A análise microestrutural do filme produzido é relevante no sentido de caracterização do processo realizado e possibilita a visualização das estruturas geradas das amostras.

4.3.1 Microscopia óptica

Nas Figuras 48 a 52 são apresentadas as microestruturas obtidas em microscópio óptico após a eletrodeposição e tratamento térmico para cada condição de trabalho estudada.

Nestas micrografias, as regiões brancas representam o *NiO*. Nas amostras com maior tempo de deposição, 5A e 5B, foi depositado mais *Ni* e, por consequência, uma maior quantidade de *NiO* foi formado. O contrário, para um menor tempo de deposição, também é verdadeiro.

Figura 48 - Amostras 1A e 1B– Tempo de deposição 30s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X.





Figura 49 - Amostras 2A e 2B - Tempo de deposição 60s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X.

Fonte: Autor.

Figura 50 - Amostras 3A e 3B - Tempo de deposição 90s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X.





Figura 51 - Amostras 4A e 4B - Tempo de deposição 120s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X.

Fonte: Autor.

Figura 52 - Amostras 5A e 5B - Tempo de deposição 150s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 100X, 200X e 400X.



4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 53 a 57 são exibidas as microestruturas obtidas em microscópio eletrônico de varredura após a eletrólise e tratamento térmico em forno de mufla para cada condição de trabalho estudada.

O aumento do tempo no processo de deposição eletrolítica possibilitou a formação de um filme mais homogêneo, como é visualizado nas Figuras 56, 57.

As regiões circuladas na Figura 56 representam uma forma heterogênea da superfície depositada. De acordo com Sade (2011), isso se deve ao aspecto de polarização do cátodo, sendo esse um evento característico do método de deposição utilizado e da oxidação para produção das superfícies seletivas neste trabalho.

Figura 53 - Microestruturas das amostras 1A e 1B com tempo de deposição 30s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X.





Figura 54 - Microestruturas das amostras 2A e 2B com tempo de deposição 60s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X.

Fonte: Autor.

Figura 55 - Microestruturas das amostras 3A e 3B com tempo de deposição 90s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X.





Fonte: Autor.

Figura 57 - Microestruturas das amostras 5A e 5B com tempo de deposição 150s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X.



Figura 56 - Microestruturas das amostras 4A e 4B com tempo de deposição 120s, tempo de oxidação 0,5h a 450°C. Aproximação de 500X, 1000X e 1500X.

Os difratogramas gerados nos ensaios de difração de raios X estão apresentados de maneira empilhada nas Figuras 58 a 62. Os difratogramas são característicos de filmes cristalinos.

As amostras que passaram por um maior tempo de deposição, 4A, 4B, 5A e 5B, apresentaram um segundo e um quarto pico de *Ni* mais acentuado que as demais. Isso se deve a maior formação de níquel durante a eletrodeposição.



Figura 58 - Difratograma amostra 1A e 1B.





Fonte: Autor.





Fonte: Autor.





Fonte: Autor.





Fonte: Autor.

Na Figura 63 podem ser verificados todos os difratogramas na mesma escala e de maneira sobreposta, sendo cada curva sendo identificadas por cores diferentes.



Figura 63 - Difratograma de todas as condições de trabalho.



4.4 Medição da rugosidade

As rugosidades médias (R_a), obtidas com rugosímetro, das peças recobertas com *Ni/NiO* conforme planejamento experimental são mostradas na Figura 64.

A incerteza do equipamento fornecido pelo fabricante é de $\leq 10\%$.



Figura 64 - Médias das rugosidades por condição de trabalho.

Fonte: Autor.

Os valores de rugosidade são inversamente proporcionais ao tempo da eletrodeposição. Isso se deve ao fato de que uma espessura maior do filme de *Ni* minimiza o efeito do jateamento executado na fase de preparação da amostra, fato que é corroborado pela análise microestrutural realizada no MEV. Assim, a R_a das amostras 1A e 1B é de (2,085 \pm 0,209), enquanto a de 5A e 5B foi de (1,735 \pm 0,173). Os valores das condições de trabalho centrais giraram em torno de (1,911 \pm 0,191) para 2A e 2B, (1,771 \pm 0,177) para 3A e 3B e (1,742 \pm 0,174) para 4A e 4B.

O procedimento de jateamento realizado antes da deposição eletrolítica tinha como objetivo o aumento da rugosidade do substrato, visando intensificar as multireflexões. A Figura 65 compara a rugosidade de uma amostra sem o jateamento com uma amostra jateada.



Figura 65 - Comparação das rugosidades entre uma amostra jateada e uma sem jateamento.

Fonte: Autor.

A rugosidade do substrato jateado é de (2,021 \pm 0,202), enquanto que a peça que não passou por esse procedimento apresentou a R_a (1,06 \pm 0,106).

4.5 Teste de dureza tipo lápis

O resultado do teste de dureza tipo lápis pode ser consultado na Tabela 8. Nota-se que à medida que a quantidade de *NiO* no revestimento aumenta, condições de trabalho 4A, 4B,

5A e 5B, a dureza ao risco aumenta. Isso se deve, principalmente, pela característica cerâmica do óxido de níquel.

A porção de *NiO* está diretamente relacionada ao tempo de eletrólise devido a formação de uma maior porção de níquel no substrato, conforme foi discutido na seção 4.3.1 deste trabalho.

Amostras	Dureza		
1A	HB		
1B	HB		
2A	Н		
2B	Н		
3A	2Н		
3B	2Н		
4A	3Н		
4 B	3Н		
5A	3Н		
5B	3Н		

Tabela 8 - Dureza dos filmes de Ni/NiO.

Fonte: Autor.

4.6 Espectrofotometria UV-VIS

Na Figura 66 são mostrados os espectros de absortância solar dos substratos revestidos com um filme fino de *Ni/NiO*, obtidos por meio de um espectrofotômetro UV-VIS. O comprimento de onda variou entre 0,22 μ m e 1,4 μ m, na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo.



Figura 66 - Espectros de absortância solar das amostras ensaiadas, na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo.

Fonte: Autor.

Os espectros de uma amostra somente jateada e outra "crua", podem ser observadas nas Figuras 67 e 68. Os valores da absortância são consideravelmente inferiores aos das amostras revestidas, indicando a influência positiva do filme fino nas propriedades ópticas das peças.

Figura 67 - Espectros de absortância solar da amostra crua, na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo.



Fonte: Autor.

Figura 68 - Espectros de absortância solar da amostra jateada, na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo.



Fonte: Autor.

A Tabela 9 apresenta os valores de absortância solar média, calculados a partir da Equação (11). Esses resultados evidenciaram um dos requisitos de qualidade para as superfícies seletivas que é a absortância maior que 85%. As amostras 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B e 5A atingiram ou superaram o valor de 85%, desejado para superfícies seletivas. O maior valor de absortância foi alcançado pela peça 4A com 91,72%, enquanto a amostra 1A apresentou a menor, com 80,50%. O substrato jateado e sem revestimento apresentou valores de 75,40% e 74,41%, respectivamente.

Amostra	Absortância (%)
1A	80,50
1B	81,09
2A	88,04
2B	86,36
3A	88,17
3 B	88,16
4 A	91,72
4 B	91,53
5A	83,99
5B	85,43
Crua	74,41
Jateamento	75,40

Tabela 9 - Valores da absortância solar média dos substratos revestidos com Ni/NiO.

4.7 Espectrofotometria FTIR

Na Figura 69 são mostrados os espectros de absortância dos substratos revestidos com um filme fino de *Ni/NiO*, obtidos por meio de um espectrofotômetro FTIR. O comprimento de onda variou entre 2,5 µm e 25 µm na região do infravermelho médio/distante.



Figura 69 - Espectros de absortância solar das amostras ensaiadas, na região do infravermelho médio/distante.

Fonte: Autor.

Os espectros de uma amostra somente jateada e outra "crua" podem ser observados nas Figuras 70 e 71. Os valores da absortância são maiores se comparados aos das amostras revestidas. Para esta faixa do espectro isso indica a influência positiva do filme fino nas propriedades ópticas.

Figura 70 - Espectros de absortância solar da amostra crua, na região do infravermelho médio/distante.



Fonte: Autor.

Figura 71 - Espectros de absortância solar da amostra jateada, na região do infravermelho médio/distante.



Fonte: Autor.

A Tabela 10 apresenta os valores de emitância térmica, calculados pela Equação (14), considerando os espectros de absortância na região do infravermelho médio/distante. Conforme Krezinger (1979), uma superfície seletiva deve apresentar emitância térmica menor que 15%. As amostras 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A e 5B exibiram um valor igual ou abaixo

de 15%. O menor valor de emitância foi alcançado pela peça 4A com 13,25%, enquanto a amostra 1A apresentou o maior, com 17,91%. O substrato jateado e sem revestimento apresentou valores de 71,87% e 67,54%, respectivamente.

Amostra	Emitância Térmica (%)
1A	17,91
1B	17,76
2A	15,12
2B	15,09
3A	14,59
3B	14,05
4 A	13,25
4 B	13,85
5A	14,60
5B	14,75
Crua	67,54
Jateamento	71,87

Tabela 10 - Emitância térmica de amostras.

Fonte: Autor.

4.8 Fator de seletividade

A absortância solar média foi relacionada com a emitância térmica para calcular o fator de seletividade das amostras, conforme a Equação 15 (KENNEDY, 2002). A Tabela 11 exibe os resultados do fator de seletividade para as amostras recobertas com *Ni/NiO*.

Amostra	Fator de seletividade
14	4,50
1B	4,56
2A	5,82
2B	5,72
3A	6,04
3B	6,27
4A	6,92
4 B	6,61
5A	5,75
5B	5,79
Crua	1,10
Jateamento	1,05

Tabela 11 – Fator de seletividade por condição de trabalho.

Fonte: Autor.

Para uma superfície ser considerada seletiva ela deve apresentar o fator de seletividade maior que 5,67 (KREZINGER, 1979). As amostras 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A e 5B exibiram um valor igual ou superior a 5,67, contemplando os requisitos de qualidade para apresentar seletividade.

Na Figura 72 pode ser vista a influência do tempo de deposição no fator de seletividade de todas as condições de trabalho. O comportamento seletivo das amostras foi análogo ao observado por Tharamani e Mayanna (2007) em substratos de cobre revestidos com *Cu-Ni* preto.

As peças 1A e 1B apresentaram um fator abaixo de 5,67, com os valores 4,50 e 4,56 respectivamente, o que se deve ao baixo tempo no processo de eletrodeposição, formando uma camada insuficiente de *Ni* e posteriormente de *NiO* após o processo de oxidação. As amostras 4A e 4B apresentaram a melhor seletividade, com valores de 6,92 e 6,61, respectivamente.



Figura 72 - Variação do fator de seletividade pelo tempo de deposição.

O processo de eletrodeposição de níquel seguida de oxidação em forno de mufla mostrou-se como uma ótima alternativa para a produção de superfícies seletivas. Das condições ensaiadas, apenas uma ficou abaixo do fator de seletividade mínimo. A deposição eletrolítica é um processo barato e amplamente dominado no âmbito industrial, se apresentando como uma escolha viável.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Para as condições de trabalho realizadas, conclui-se que:

A combinação da deposição eletrolítica de *Ni* seguida de sua oxidação possibilitou a produção de filmes de *Ni/NiO* com seletividade termossolar moderada. As peças 4A e 4B apresentaram o maior fator de seletividade, com valores de 6,92 e 6,61, respectivamente. Por outro lado, as peças 1A e 1B apresentaram o menor fator, com valores de 4,50 e 4,56, respectivamente. As amostras 2A, 2B, 3A, 3B, 5A e 5B exibiram valores de 5,82, 5,72, 6,04, 6,27, 5,75 e 5,79 nessa ordem, contemplando os requisitos de qualidade para apresentar seletividade.

Foram observadas nas microestruturas das amostras que o aumento do tempo de eletrodeposição favoreceu a formação de um filme mais homogêneo. Notou-se regiões que representam uma forma heterogênea da superfície depositada, o que se deve ao aspecto de polarização do cátodo, sendo esse um evento característico do método de deposição utilizado e da oxidação para produção das superfícies seletivas neste trabalho.

Nos ensaios de difração de raios X foram detectadas as fases: níquel e óxido de níquel. As amostras que passaram por um maior tempo de deposição, 4A, 4B, 5A e 5B, apresentaram um segundo e um quarto pico de *Ni* mais acentuado que as demais.

A espessura dos filmes apresentou uma variação entre os pontos de medição, que pode ser justificada pela heterogeneidade inerente ao processo de deposição eletrolítica. A menor espessura média é vista na amostra 1A com $(1,43 \pm 0,043)$ µm, enquanto a maior foi expressa pela peça 5B, $(3,60 \pm 0,11)$ µm, característicos de filmes finos.

Os valores de rugosidade mostraram-se inversamente proporcionais ao tempo da eletrodeposição, isso se deve ao fato que uma espessura maior do filme de *Ni* minimiza o efeito do jateamento executado na fase de preparação da amostra. Assim, a R_a das amostras 1A e 1B é de (2,085 \pm 0,209), enquanto 5A e 5B foi de (1,735 \pm 0,173).

A maior dureza encontrada no teste tipo lápis foi a 3H, encontrada nas amostras 4A, 4B, 5A e 5B. Isso se deve, principalmente, pela característica cerâmica do óxido de níquel.

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

Para direcionar os próximos estudos relacionados a revestimento de tubos receptores de concentradores solares, sugere-se que:

Condições de trabalho com tempo de deposição acima de 150s sejam estudadas para verificar as propriedades dos revestimentos para intervalos de tempo maiores.

Uma análise de EDS seja realizada em conjunto com o MEV, a fim de quantificar as fases presentes nos filmes finos.

Realizar a variação do tempo de oxidação em forno, fixando o tempo de deposição das amostras no banho eletrolítico, a fim de verificar a influência do tratamento térmico nas propriedades ópticas das amostras.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Frederico Resende. **Desenvolvimento de superfícies seletivas constituídas por cromo aplicadas em usinas termoelétricas solares**. Orientador: Rogério Antônio Xavier Nunes. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, [S. 1.], 2014

BAHAROON, Dhyia Aidroos *et al.* Historical development of concentrating solar power technologies to generate clean electricity efficiently – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 41, p. 996-1027, 1 jan. 2015.

BELLOS, Evangelos *et al.* A detailed working fluid investigation for solar parabolic trough collectors. **Applied Thermal Engineering**, [S. 1.], v. 114, p. 374-386, 5 abr. 2017.

BRITANNICA ACADEMIC. **Electroplating**. 8 fev. 2020. Disponível em: https://academiceb-britannica.ez107.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/electroplating/32342. Acesso em: 5 maio 2020.

CALLISTER, W. D. Jr, **Ciência engenharia de materiais - Uma introdução**, Editora LTC, 7^a Edição, 2008.

CHAIM, Ricardo Souza. Situação Atual da Usina Solar do CEFET-MG e a Análise Teórica da Eficiência Óptica. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Mecânica) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET MG, Belo Horizonte, 2019.

COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B., LALOË, F., **Quantum mechanics**, 1^a edição. Wiley, p.1442-1446, 2006.

COOPER, Christopher; SOVACOOL, Benjamin K. Miracle or mirage? The promise and peril of desert energy part 1. **Renewable Energy**, [*S. l.*], v. 50, p. 628-636, 1 fev. 2013.

DUFFIE, John A.; BECKMAN, William A. **Solar engineering of thermal processes**. 4. ed. EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

EISBERG, R., RESNICK, R., Física Quântica, 9, Reimpressão. Rio de Janeiro, Editora Campus, Rio de Janeiro, RJ, 1994

FERNÁNDEZ-GARCÍA, A. *et al.* Parabolic-trough solar collectors and their applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [*S. l.*], v. 14, p. 1695–1721, 1 set. 2010.

GLOBAL SOLAR ATLAS. **Map and data downloads**. [S. l.], 2019. Disponível em: https://www.globalsolaratlas.info/download/world. Acesso em: 01 nov. 2021.

HERRERA-ZAMORA, D.M et al. Electrodeposited black cobalt selective coatings for application in solar thermal collectors Fabrication, characterization, and stability. **Solar Energy**, v. 207, p. 1132-1145, 22 ago. 2020.

INCROPERA, Frank P. *et al.* Fundamentos de transferência de calor e massa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

IRENA. **Solar energy**. [S. 1.], 2021. Disponível em: https://www.irena.org/solar. Acesso em: 01 nov. 2021.

KAFLE, B.P et al. Optical, structural and thermal performances of black nickel selective coatings for solar thermal collectors. **Solar Energy**, v. 234, p. 262-274, 12 fev. 2022.

KALOGIROU, Soteris. Solar Energy Engineering: processes and systems. 1. ed. EUA: Elsevier, 2009.

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

KONGTRAGOOL, Bancha; WONGWISES, Somchai. A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 7, p. 131–154, 1 abr. 2003.

KRENZINGER, Arno. **Superfícies seletivas para conversão térmica da energia solar, óxido de cobre sobre cobre**. 1979. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

LAURETO, E., DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., OLIVEIRA, D., FILHO, T., LOURENÇO, S. A., MENESES, E. A., A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores, **Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.26, n.1, p. 23-38, Jan/Jun. 2005.

LI, Jian-mei *et al.* Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [*S. l.*], v. 23, p. 2300–2306, 1 ago. 2013.

LIRA-CANTÚ, M., SABIO, A. M., BRUSTENGA, A., GÓMEZ-ROMERO, P. Electrochemical Deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells. **Science Direct**, [*S. l.*], v. 87, p. 685-694, 2005.

LODI, Cristiane. **Perspectivas para a geração de energia elétrica no Brasil utilizando a tecnologia solar térmica concentrada**. 2011. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

MALAGUETA, Diego C. **Geração heliotérmica, principios e tecnologias**. Eletrobras Cepel. Rio de Janeiro, 2012.

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

MAUAD, Frederico Fábio *et al.* **Energia renovável no brasil**: Análise das principais fontes energéticas renováveis brasileiras. 1. ed. São Carlos: EESC/USP, 2017. 349 p. ISBN 978-85-8023-052-9.

MEDEIROS, I. D. M. *et al.* Evaluation of potential residual silica as antireflective layer for selective solar surface of black chromium. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. 3, p. 1-6, 1 jan. 2019.

MERINO, Luis Moreno *et al.* Concentrating solar power plants versus groundwater resources in Mediterranean areas of Spain: The environmental dilemma. Journal of Environmental Management, [*S. l.*], v. 206, p. 409-417, 15 abr. 2018.

MINISTÉRIOS DE MINAS E ENERGIA. **Resenha energética brasileira**. [S. 1.], 23 agosto 2022. Disponível em: https://www.gov.br/mme/ptbr/assuntos/secretarias/spe/publicacoes/resenha-energetica-brasileira/resenhas/resenhaenergetica-2022.pdf/view. Acesso em: 05 jan. 2023.

MORO, João Roberto. **Preparação e medidas de filmes seletivos eletrodepositados para conversão térmica de energia solar**. 1979. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, [S. 1.], 1979.

NICKEL INSTITUTE. Nickel plating handbook. [S. l.]: Nickel Institute, 2013.

NUNES, R. A. X. *et al.* Selective surfaces of black chromium for use in solar absorbers. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 1-5, 1 jan. 2018.

PANWAR, N. L. *et al.* Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, p. 1513-1524, 1 abr. 2011.

PEIXOTO, Caio Santiago. **Deposição eletrolítica de níquel seguido de oxidação para aplicações em concentradores solares**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET MG, Belo Horizonte, 2018.

PEIXOTO, Caio Santiago et al. Electrolytic Deposition of Ni/NiO on Stainless Steel for Production of Selective Surfaces. **Materials Research**, v. 24, n. 1, p. 1-6, 8 fev. 2021.

PENG, Hao *et al.* Thermal-hydraulic and thermodynamic performances of liquid metal based nanofluid in parabolic trough solar receiver tube. **Energy**, p. 1-18, 19 nov. 2019.

PETERSON, R.E; LIN, J.H. Improvement of black nickel coating. EUA: NASA, 1976.

ROBERT, R., KOWALSKI, E. L., GOMES, D. M., Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, V. 30, 3, 2008.

REDDY, K. S. *et al.* Experimental investigation of porous disc enhanced receiver for solar parabolic trough collector. **Renewable Energy**, [*S. l.*], v. 77, p. 308-319, 01 maio. 2015.

RORIZ, Victor F. *et al.* Fatores determinantes da absortância solar de superfícies opacas. In: **IX Encontro Nacional e V Latino Americano de Conforto no Ambiente Construído**, 2007, Ouro Preto.

SADE, Wagner. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2005.

SADE, Wagner. **Produção de superfícies seletivas de Ni/NiO para aplicações em coletores solares**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2011.

SALA, O., Uma molécula didática, Química Nova, volume 31, No. 4, 914-920, 2008.

THARAMANI, C. N.; MAYANNA, S. M. Low-cost black Cu–Ni alloy coatings for solar selective applications. **Solar Energy Materials & Solar Cell**, Índia, p. 664-669, 7 fev. 2007.

TIPLER, P. A., LIEWELLYN, R. A., Física moderna, LTC, Rio de Janeiro, 2006.

UDAWANT, R.R et al. Electroplated Co3O4 selective coatings for high-temperature solar thermal applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 1-8, 23 jun. 2020.

XU, Xinhai *et al.* Prospects and problems of concentrating solar power technologies for power generation in the desert regions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 53, p. 1106-1131, 01 jan. 2016.

ZHAO, SHUXI. Spectrally Selective Solar Absorbing Coatings Prepared by dc Magnetron Sputtering. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2007. 85 p. ISBN 978-91-554-6803-3.

ANEXO – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Completos Publicados em Periódicos

1) Electrolytic deposition of Ni/NiO on stainless steel for production of selective surfaces, Materials Research, 2021.