



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RONNY PETERSON DA NÓBREGA GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO ENVELHECIMENTO EM SUPERFÍCIES
SELETIVAS SOLARES DE Cr_xO_y OBTIDAS A PARTIR DE PROCESSO DE
ELETRODEPOSIÇÃO**

JOÃO PESSOA, PB

2020

RONNY PETERSON DA NÓBREGA GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO ENVELHECIMENTO EM SUPERFÍCIES
SELETIVAS SOLARES DE Cr_xO_y OBTIDAS A PARTIR DE PROCESSO DE
ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal da Paraíba, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação e Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes

JOÃO PESSOA, PB

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G635a Gonçalves, Ronny Peterson da Nobrega.

Avaliação dos Efeitos do Envelhecimento em Superfícies Seletivas Solares de Cr_xO_y Obtidas a Partir de Processo de Eletrodeposição / Ronny Peterson da Nobrega Gonçalves. – João Pessoa, 2020.

124 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes.
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT.

1. Envelhecimento. 2. Superfície Seletiva. 3. Eletrodeposição. 4. Cromo Negro. 5. Estabilidade Térmica. I. Gomes, Kelly Cristiane. II. Título.

UFPB/BC

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO ENVELHECIMENTO EM
SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES DE CrXOY OBTIDAS A
PARTIR DE PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO**

por

RONNY PETERSON DA NOBREGA GONCALVES

Dissertação aprovada em 10 de fevereiro de 2020

Kelly Cristiane Gomes

Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA

Orientadora – UFPB

Sandro Marden Torres

Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES

Examinador Interno - UFPB

Josinaldo Pereira Leite

Prof. Dr. JOSINALDO PEREIRA LEITE

Examinador Interno - UFPB

Daniel Araújo de Macedo

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO

Examinador Externo – UFPB

Jose Felix da Silva Neto

Prof. Dr. JOSE FELIX DA SILVA NETO

Examinador Externo – UFPB

À minha mãe Luciana por ter me
apoiado em todas as decisões,
as fáceis e as difíceis.

À minha irmã Rhayanny pela
companhia, pelas brigas e pelas risadas.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe Luciana por todo o esforço que fez para me dar a melhor educação possível, moldando meu caráter e possibilitando que hoje eu seja quem eu sou. Por todo o apoio e incentivo dado, por ter acreditado em mim e por nunca ter desistido. Ao meu padrasto José por todo o apoio e todos os ensinamentos.

À minha irmã Rhayanny por estar presente em todos os momentos da minha formação, sem sua presença e apoio eu não teria chegado tão longe. Por ser minha inspiração, e por lavar minha louça suja. Aos meus irmãos Rhayla, Rauê e João Pedro pelos momentos de alegria. À vovó Neide e vovô Paulo por todo o amor e carinho.

À minha orientadora Kelly Gomes por ter me acolhido como um filho durante essa jornada, por toda a atenção e paciência, por ter me ensinado a ser pesquisador e por todo conhecimento compartilhado.

Aos meus companheiros de pesquisa, Gabriela Galvão, Raissa Venâncio, Aline Oliveira, Ithyara Medeiros, Maycon, Camila, Thaís, Gabriel, Edson, Paulo e David por toda a ajuda e todos os momentos de distração e risadas. À Lia, Eliane e Tiago do CEAR pela simpatia, paciência e respeito.

Aos técnicos Ricardo Vasconcelos do TENOMAT e Emanuel do CEAR por estarem sempre dispostos a ajudar e ao amigo Fábio Mariz por toda atenção e ajuda. Ao professor Jailson Machado e à equipe do LANANO pelo suporte dado.

Aos meus amigos, Daniela Maria, Thales Balbino, Andressa Melo, Ana Raissa, Hiannes, Daniel Romanuic e Talles Lincoln por todo o apoio, pela companhia nos momentos felizes e nos tristes também. À Geovane por se fazer presente apesar da distância, por ser tão compreensivo, por me aceitar do jeito que sou, por me apoiar e por tornar essa jornada mais leve. Ao meu terapeuta Ramon Fonseca por me ajudar a segurar as pontas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Que natureza estranha é a do conhecimento! Adere à mente e, uma vez
que lá esteja, domina como um líquen na rocha.”
(Mary Wollstonecraft Shelley, “Frankenstein”)

GONÇALVES, R.P.N. **Avaliação dos efeitos do envelhecimento em superfícies seletivas solares de Cr_xO_y obtidas a partir de processo de eletrodeposição.** João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Fevereiro de 2020. 124f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientadora: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

RESUMO

A energia solar é abundante, limpa e que apresenta o maior potencial de ser a principal fonte energética de toda a sociedade. Apesar de alguns países já incluírem as conversões solares em suas matrizes energéticas, esta tecnologia ainda é pouco acessível, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil. Um dos principais itens utilizados na conversão solar térmica é o Coletor Solar. O barateamento deste, visando sua maior disseminação, depende principalmente do aumento de sua vida útil e sua eficiência, que pode ser conseguida através das Superfícies Seletivas Solares (SSS). As SSS são revestimentos com boa absorvância da radiação solar e boa refletividade no infravermelho médio, evitando perdas energéticas provenientes do fenômeno de emissão. A eletrodeposição de cromo negro é um processo de baixo custo que possibilita a obtenção de SSS com boas características ópticas e estabilidade térmica no início de sua vida-útil. Entretanto, pouco se tem discutido sobre o envelhecimento dessas superfícies e como suas propriedades são afetadas ao longo de sua vida. Este estudo buscou avaliar o comportamento dessas superfícies quando submetidas a processos de envelhecimento acelerado. Foram depositados 128 filmes sobre substratos de aço inoxidável que sofreram 4 tratamentos superficiais diferentes utilizando diferentes parâmetros de eletrodeposição. As amostras foram submetidas a um teste de envelhecimento customizado e caracterizadas utilizando as técnicas de Espectrofotometria no UV-Vis e Infravermelho, Perfilometria Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X. Para as amostras não-envelhecidas, observou-se que o filme E6 (substrato eletropolido, 60s, 30mm) apresentou o melhor resultado de absorvância (97,76%). Observou-se que os maiores tempos de eletrodeposição e a menor distância de trabalho possibilitaram a obtenção das melhores características ópticas e morfológicas. Notou-se que as propriedades absorvativas foram melhoradas após envelhecimento a 300°C, proveniente da formação do Cr_2O_3 cristalino nos filmes. Foram encontradas evidências de que armadilhas ópticas foram formadas uma vez que os filmes mais rugosos apresentaram, em geral, maiores absorvâncias.

Palavras Chaves: Envelhecimento. Superfície Seletiva. Eletrodeposição. Cromo Negro. Estabilidade Térmica.

GONÇALVES, R.P.N. **Evaluation of the ageing mechanisms on black chromium based selective solar surfaces obtained through electrodeposition.** Joao Pessoa-PB, Technology Center, Federal University of Paraiba, February 2020. 124f. Thesis. Post-Graduate Program in Mechanical Engineering. Advisor: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

ABSTRACT

Solar energy is abundant, clean and has the greatest potential to be the main energy source for the whole of society. Although some countries already include solar conversions in their energy matrices, this technology is still not very accessible, especially in developing countries like Brazil. One of the main components used in solar thermal conversion is the Solar Collector. The cheapness of these, aiming at their greater dissemination, depends mainly on the increase of their life service and their efficiency, which can be achieved through the Solar Selective Surfaces (SSS). SSS are coatings with good absorption of solar radiation and good reflectivity of infrared radiation, avoiding energy losses from the emission phenomenon. The electroplating of black chromium is a low-cost process that makes it possible to obtain SSS with good optical characteristics and thermal stability at the beginning of its life service. However, little has been discussed about the aging of these surfaces and how their properties are affected throughout their lives. This study sought to evaluate the behavior of these surfaces when subjected to accelerated aging processes. 128 films were deposited on stainless steel substrates that underwent 4 different surface treatments using different electrodeposition parameters. The samples were submitted to a customized aging test and characterized using Spectrophotometry in UV-Vis and Infrared, Optical Profilometry, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. For the non-aged samples, it was observed that the E6 film (electropolished substrate, 60 s, 30 mm) presented the best absorption performance (97.76%). It was observed that the longer electrodeposition times and the shorter working distance made it possible to obtain the best optical and morphological characteristics. It was noted that the optical properties were improved after aging at 300°C, resulting from the formation of Cr_2O_3 in the films. Evidence was found that optical traps were formed since the rougher films showed, in general, greater absorptances.

Keywords: Ageing. Selective Surface. Electrodeposition. Black Chromium. Thermal stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. O espectro de radiação eletromagnética.....	20
Figura 2. Espectro de Radiação Solar na Terra.	22
Figura 3. Fenômenos da interação da radiação com a matéria.....	23
Figura 4. Corte transversal de um coletor de placas planas típico.	25
Figura 5. Possíveis configurações de coletores concentradores.....	26
Figura 6. Desempenho espectral de um absorvedor solar seletivo ideal.....	28
Figura 7. Esquemático de 6 categorias de absorvedores seletivos.	29
Figura 8. Esquema do processo de eletrodeposição.	37
Figura 9. Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	41
Figura 10. Montagem dos componentes para o processo de eletropolimento.....	44
Figura 11. Aparência dos substratos após os tratamentos.	45
Figura 12. Montagem dos componentes no processo de eletrodeposição.....	47
Figura 13. Eletrodeposição dos filmes de cromo negro.	48
Figura 14. Metodologia de envelhecimento das amostras.....	50
Figura 15. Representação gráfica do parâmetro de rugosidade Sa.....	53
Figura 16. Espectros de absorção das amostras H1 a H8.....	59
Figura 17. Espectros de absorção das amostras A1 a A8.....	60
Figura 18. Espectros de absorção das amostras E1 a E8.....	61
Figura 19. Espectros de absorção das amostras T1 a T8.....	62
Figura 20. Absortância solar média para as amostras depositadas sobre os substratos: (a) Hexano, (b) Ácido, (c) Eletropolimento e (d) Térmico.....	64
Figura 21. Absortância solar média em relação aos parâmetros de eletrodeposição.	65
Figura 22. Perfil morfológico dos substratos.....	66
Figura 23. Perfil morfológico das amostras H1, H2, H3 e H4.	67
Figura 24. Perfil morfológico das amostras H5, H6, H7 e H8.	68
Figura 25. Perfil morfológico das amostras A1, A3, A3 e A4.	69
Figura 26. Perfil morfológico das amostras A5, A6, A7 e A8.	70
Figura 27. Perfil morfológico das amostras E1, E2, E3 e E4.....	71
Figura 28. Perfil morfológico das amostras E5, E6, E7 e E8.....	72
Figura 29. Perfil morfológico das amostras T1, T2, T3 e T4.....	73
Figura 30. Perfil morfológico das amostras T5, T6, T7 e T8.....	74
Figura 31. Relação entre a absortância e a rugosidade das amostras.	75

Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura da amostra H8.....	76
Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura da amostra A8.....	77
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1.....	77
Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura da amostra T8.....	78
Figura 36. EDS das amostras a) H8 e b) A8.....	78
Figura 37. Difração de raios-x das amostras H4, A4, E4 e T4.....	80
Figura 38. Procedimento experimental de envelhecimento.....	86
Figura 39. Comparação das absorvâncias solares das amostras H1 a H8.	88
Figura 40. Comparação das absorvâncias solares das amostras A1 a A8.	90
Figura 41. Comparação das absorvâncias das amostras E1 a E8.	91
Figura 42. Comparação das absorvâncias das amostras T1 a T8.	92
Figura 43. Difractogramas da amostra H4 após diferentes tratamentos térmicos.....	93
Figura 44. Difractogramas da amostra H8 após diferentes tratamentos térmicos.....	94
Figura 45. Difractogramas da amostra A4 após diferentes tratamentos térmicos.....	95
Figura 46. Difractogramas da amostra A8 após diferentes tratamentos térmicos.....	96
Figura 47. Difractogramas da amostra E4 após diferentes tratamentos térmicos.	97
Figura 48. Difractogramas da amostra E8 após diferentes tratamentos térmicos.	98
Figura 49. Difractogramas da amostra T4 após diferentes tratamentos térmicos.	99
Figura 50. Difractogramas da amostra T8 após diferentes tratamentos térmicos.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais comumente utilizados como superfícies seletivas.	17
Tabela 2. Estabilidade térmica para superfícies revestidas com diferentes materiais.	32
Tabela 3. Composição da solução eletrolítica para deposição.	43
Tabela 4. Composição do banho eletrolítico para a deposição de cromo negro.	45
Tabela 5. Conjunto de parâmetros utilizados na eletrodeposição das amostras.	47
Tabela 6. Rótulo das amostras eletrodepositadas.	49
Tabela 7. Composição química do banho eletrolítico.	56
Tabela 8. Conjunto de parâmetros utilizados na eletrodeposição das amostras.	57
Tabela 9. Absortância Solar Média com desvio-padrão das amostras.	63
Tabela 10. Rugosidade superficial dos substratos.	66
Tabela 11. Rugosidade superficial das amostras H1, H2, H3 e H4.	67
Tabela 12. Rugosidade superficial das amostras H5, H6, H7 e H8.	68
Tabela 13. Rugosidade superficial das amostras A1, A2, A3 e A4.	69
Tabela 14. Rugosidade superficial das amostras A5, A6, A7 e A8.	70
Tabela 15. Rugosidade superficial das amostras E1, E2, E3 e E4.	71
Tabela 16. Rugosidade superficial das amostras E5, E6, E7 e E8.	72
Tabela 17. Rugosidade superficial das amostras T1, T2, T3 e T4.	73
Tabela 18. Rugosidade superficial das amostras T5, T6, T7 e T8.	74
Tabela 19. Quantitativos da análise de EDS na amostra H8.	79
Tabela 20. Nomenclatura das amostras submetidas a envelhecimento.	85
Tabela 21. Comportamento óptico dos filmes no substrato limpo com hexano.	88
Tabela 22. Comportamento óptico dos filmes no substrato quimicamente passivado.	90
Tabela 23. Comportamento óptico dos filmes no substrato eletropolido.	91
Tabela 24. Comportamento óptico dos filmes no substrato tratado termicamente.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CD	Critério de Desempenho
CSP	<i>Concentrating Solar Power</i>
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo
DRX	Difração de Raios-x
<i>IEA</i>	<i>International Energy Agency</i>
IFPB	Instituto Federal da Paraíba
<i>ISO</i>	<i>International Standard Organization</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Sa	Parâmetro de rugosidade superficial
SSS	Superfície Seletiva Solar
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	16
APRESENTAÇÃO	16
1.1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVO GERAL	19
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	19
CAPÍTULO II	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 O ESPECTRO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	20
2.1.1 Radiação Solar Térmica	21
2.1.2 Interação da Radiação Térmica com a Matéria	22
2.2 APROVEITAMENTO DA ENERGIA SOLAR	24
2.2.1 Coletores Solares de Placas Planas	25
2.2.2 Coletores Solares Concentradores.....	26
2.2.3 Perdas por Emissão nos Coletores Solares.....	27
2.3 SUPERFÍCIE SELETIVA SOLAR.....	28
2.3.1 Estabilidade térmica das superfícies seletivas	30
2.3.2 Envelhecimento e vida-útil das superfícies seletivas	32
2.4 MATERIAIS PARA SUPERFÍCIES SELETIVAS	35
2.4.1 Cromo Negro	35
2.5 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS	36
2.5.1 Eletrodeposição	36
CAPÍTULO III	41
METODOLOGIA GERAL	41
3.1 INTRODUÇÃO	41

3.2	MATERIAIS.....	41
3.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	42
3.3.1	Limpeza com Hexano.....	42
3.3.2	Passivação Química com Ácido Cítrico	42
3.3.3	Eletropolimento	43
3.3.4	Tratamento Térmico	44
3.4	BANHO ELETROLÍTICO DE CROMO NEGRO	45
3.5	PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO	46
3.5.1	Parâmetros	46
3.5.2	Metodologia de deposição.....	47
3.6	ENVELHECIMENTO INDUZIDO POR TRATAMENTOS TÉRMICOS....	49
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	50
3.7.1	Espectrofotometria na região do UV-VIS	51
3.7.2	Perfilometria Óptica	52
3.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.7.4	Difração de Raios-x (DRX).....	54
CAPÍTULO IV.....		55
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILMES		
ABSORVEDORES À BASE DE CROMO PARA USO EM COLETORES		
SOLARES 55		
4.1	INTRODUÇÃO	55
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	56
4.2.1	Matéria-Prima.....	56
4.2.2	Tratamento do Substrato	56
4.2.3	Eletrodeposição	57
4.2.4	Caracterização das amostras.....	58
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.3.1	Espectrofotometria na região do UV-VIS	59

4.3.2	Perfilometria Óptica	65
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.3.4	Difração de Raios-X.....	80
4.3.5	Discussão dos Resultados.....	81
4.4	CONCLUSÕES	83
CAPÍTULO V		84
EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO EM SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES À BASE DE ÓXIDOS DE CROMO ELETRODEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATO DE AÇO INOXIDÁVEL		84
5.1	INTRODUÇÃO	84
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	85
5.2.1	Obtenção das amostras	85
5.2.2	Tratamentos térmicos de envelhecimento	86
5.2.3	Caracterização das amostras.....	86
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.3.1	Espectrofotometria na região do UV-VIS-NIR.....	87
5.3.2	Difração de Raios-X.....	93
5.3.3	Discussão dos resultados	101
5.4	CONCLUSÕES	102
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		103
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....		104
REFERÊNCIAS.....		105
ANEXO		112

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A energia é um importante recurso no desenvolvimento social e econômico de uma nação. A demanda por energia vem crescendo com o aumento da demanda das atividades industriais e da agricultura dos países. O grande problema energético na maioria dos países em desenvolvimento é a alta dependência de fontes tradicionais de energia que produzem mais de 90% da energia utilizada, causando grandes impactos ambientais (JEBARAJ; INIYAN, 2006). O crescimento das emissões de dióxido de carbono tem sido um dos fatores que trouxe recentemente a atenção global para as tecnologias de energia renovável. Num futuro próximo, espera-se que uma grande parcela da demanda global de energia seja proveniente de fontes renováveis de energia (AKINYELE; RAYUDU, 2014).

Dentre as fontes renováveis de energia, a energia solar é uma das mais limpas e abundantes e possui um grande potencial futuro, apesar de hoje em dia representar apenas uma pequena parcela do suprimento de energia global, devido ao seu alto custo de produção (SOLANGI et al., 2011). Entretanto, essa fonte pode representar a melhor solução para a descentralização do suprimento de energia em algumas regiões (SOLANGI et al., 2011). O Brasil é um dos países com uma das maiores taxas de irradiação solar diária, superando países como Alemanha, França e Espanha onde o aproveitamento da energia solar já é bastante disseminado (MARTINS et al., 2008).

Nesse contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam o máximo aproveitamento da irradiação solar, principalmente para as tecnologias que convertem a energia solar em calor. O calor proveniente da irradiação solar é absorvido através de trocadores de calor denominados coletores solares, que promovem o aquecimento de um fluido para uso residencial ou industrial.

Os painéis solares térmicos planos, são os mais utilizados, entretanto, tem sua performance de aquecimento prejudicada devido ao fato desses coletores não acompanharem o sol e serem mais sensíveis a passagens de nuvens (DAVID et al., 2017). Além disso, para coletores trabalhando em uma faixa de 100°C a 400°C (coletores de

média temperatura) e acima de 400°C (coletores de alta temperatura), o fenômeno da emissão traz limitações, uma vez que quanto maior a temperatura de um corpo, maior a quantidade de calor emitida pelo corpo por radiação (BERGMAN et al., 2017).

Para aumentar a eficiência desses coletores, Tabor (1956) e outros autores (KOKOROPOULOS; SALAM; DANIELS, 1959; SHAFFER, 1958) propuseram o desenvolvimento de superfícies de revestimento que possuísem máxima absorvância na faixa de espectro correspondente a irradiação solar (0,3 μm - 2,5 μm) e baixa emitância na faixa espectral do infravermelho ($> 2,5 \mu\text{m}$) (BRUNOLD et al., 2000). Essas superfícies foram chamadas de superfícies seletivas.

Desde então, diversas técnicas foram desenvolvidas para a produção dessas superfícies, tais como eletrodeposição, deposição química de vapor (CVD), evaporação a vácuo, sputtering, conversão química, e spray pirolise (JEEVA; NARAYANAN; KARTHIKEYAN, 2016). Além disso, diversos materiais tem sido utilizados como revestimento, tais como cromo negro, níquel negro, cobre negro, entre outros. A Tabela 1 apresenta diversos materiais utilizados como revestimento de coletores térmicos e seus respectivos processos de deposição.

Tabela 1. Materiais comumente utilizados como superfícies seletivas.

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

Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Diversos autores (AGUILAR et al., 2003; BAYATI; SHARIAT; JANGHORBAN, 2005; HAMID, 2009; JAFARI; ROZATI, 2011; SURVILIENE et al., 2014; MEDEIROS, 2018;) têm buscado aperfeiçoar as propriedades de absorvância e emitância dos filmes de cromo negro obtidos através de eletrodeposição. Entretanto esses

estudos são dirigidos levando em consideração o aprimoramento das propriedades absorptivas e emissivas dos filmes logo após sua obtenção (BRUNOLD et al., 2000) e não consideram a degradação dos filmes ao longo do tempo.

Nas aplicações práticas, a estabilidade térmica destes revestimentos é um dos indicadores mais importantes para determinar a vida-útil das superfícies seletivas. Portanto, concentrar estudos nos mecanismos de envelhecimento e estabilidade térmica a longo prazo das superfícies seletivas tem um importante valor econômico (KE et al., 2017).

Neste sentido, o envelhecimento é definido como o processo de alteração da funcionalidade de uma entidade resultante dos processos termodinâmicos fora de equilíbrio. Uma degradação na funcionalidade resulta num envelhecimento negativo, enquanto o envelhecimento é neutro quando não há alterações na funcionalidade, ou positivo quando a funcionalidade é melhorada (BOUBAULT et al., 2017).

Brunold et al. (2000) desenvolveram um teste de vida acelerada para superfícies seletivas solares que resultou em um rascunho submetido para a Norma Internacional ISO EN 12592. Já em 2017, Boubault et al. (2017) compararam a rentabilidade de três revestimentos comerciais (Pyromark 2500, Manganito de estrôncio de lantânio, e óxido de cobalto) através da técnica de envelhecimento acelerado de superfícies solares, obtendo a melhor entre elas, mas verificando uma diminuição na eficiência de todas após o envelhecimento.

Ke et al. (2017) utilizaram os procedimentos descritos na Norma Internacional ISO EN 12975 3-1 em superfícies de cromo, nitreto de cromo e oxinitreto de cromo sobre substrato de alumínio e observaram mudanças nas estruturas do material, com subsequente diminuição da absorptância das mesmas com o tempo. Utilizando o mesmo procedimento, Kotilainen et al. (2014) compararam várias superfícies seletivas comerciais à base de cromo, e observaram que houve uma difusão dos átomos do substrato para o revestimento após o envelhecimento que causou uma baixa na absorptância e afetou a estabilidade dos filmes a altas temperaturas.

Considerando o envelhecimento das SSS e sua importância para os estudos de durabilidade e vida útil das mesmas, esta pesquisa irá realizar a avaliação dos efeitos do envelhecimento de filmes de cromo negro obtidos a partir do processo de eletrodeposição, observando sua estabilidade térmica, absorptância e emitância, com o objetivo de compreender quais parâmetros de processo irão resultar nas superfícies com maior estabilidade e vida-útil.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliação dos efeitos do envelhecimento na absorvância de superfícies solares seletivas, a base de $\text{Cr/Cr}_x\text{O}_y$, obtidas a partir de processo de eletrodeposição.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter superfícies seletivas de óxido de cromo através do processo de eletrodeposição;
- Avaliar a influência dos parâmetros do processo de eletrodeposição na absorvância dos filmes absorvedores;
- Avaliar a influência da morfologia dos filmes nas propriedades ópticas das superfícies seletivas obtidas;
- Avaliar a estabilidade térmica das superfícies absorvedoras obtidas;
- Avaliar os efeitos do envelhecimento acelerado nas propriedades morfológicas e ópticas dos filmes absorvedores.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho será organizado seguindo a seguinte estrutura:

- O Capítulo I trata da introdução e justificativa acerca do uso das superfícies seletivas solares e da importância dos estudos acerca do envelhecimento das mesmas;
- O Capítulo II contém a revisão bibliográfica sobre o aproveitamento da energia solar e sua conversão, da estabilidade térmica e do envelhecimento acelerado de superfícies seletivas.
- No Capítulo III é descrito a metodologia geral utilizada no estudo, acerca dos processos e materiais empregados, assim como das técnicas de caracterização;
- O Capítulo IV descreve a influência dos parâmetros do processo de eletrodeposição nas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas das superfícies seletivas obtidas;
- O Capítulo V discute os efeitos do envelhecimento sobre as propriedades ópticas e as mudanças de composição dos filmes absorvedores;
- Por último apresentam-se as considerações finais acerca do estudo e sugestões para futuras pesquisas.;
- Em anexo está apresentado um estudo preliminar realizado para a avaliação da estabilidade térmica de filmes de aplicações a baixas temperaturas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

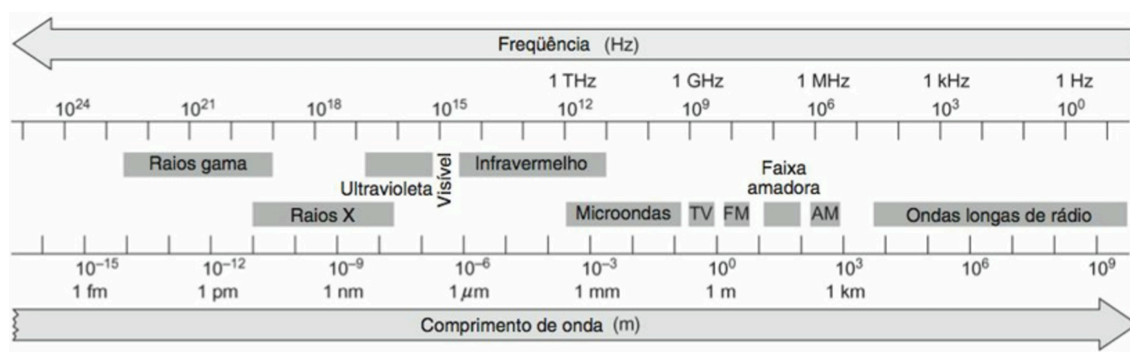
2.1 O ESPECTRO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Do ponto de vista fundamental, ondas eletromagnéticas são definidas por duas características: possuem dois campos distintos, um elétrico e um magnético, além de se propagarem no vácuo à uma velocidade constante de aproximadamente 3×10^8 m/s (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 2010). Entretanto, as ondas eletromagnéticas diferem entre si quanto aos seus comprimentos de onda (λ) ou frequência (ν), que se relacionam com a velocidade de propagação dessa onda (c) através da Eq. 1.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Eq (1)}$$

Ondas eletromagnéticas com diferentes comprimentos apresentam propriedades distintas e são produzidas e observadas de formas diferentes. Aquelas que possuem comprimentos e propriedades semelhantes são agrupadas e nomeadas em diferentes tipos, e o conjunto de todos os tipos de radiação eletromagnética forma o espectro eletromagnético, como observado na Figura 1.

Figura 1. O espectro de radiação eletromagnética.



Fonte: Halliday, Resnick e Krane (2010)

Os tipos de radiação eletromagnética são definidos de acordo com suas propriedades e aplicações. Por exemplo, a radiação que é captada pelo olho humano, e

corresponde á uma faixa do espectro que vai de aproximadamente 400 nm até aproximadamente 700 nm é denominada de luz visível. Além disso, o espectro é contínuo e alguns tipos podem se sobrepor a outros em determinados comprimentos de onda.

As diferentes faixas do espectro são utilizadas para diferentes aplicações. Por exemplo, os raios-x são bastante utilizados na área médica por possuírem comprimentos de onda equivalentes ao tamanho atômico, que conseguem penetrar em tecidos macios, mas não em ossos, enquanto as ondas de rádio, além de serem utilizadas para o transporte de informações pelo ar, também possibilitam a obtenção de informações sobre o universo através da radioastronomia (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 2010).

Para fins de sistemas energéticos, principalmente aqueles que utilizam transferência de calor, torna-se interessante o estudo de uma faixa específica e intermediária do espectro eletromagnético que contempla os comprimentos de onda da ordem de 0,1 μm até 100 μm e que inclui faixas do ultravioleta, luz visível e infravermelho. Essa faixa do espectro é denominada de radiação térmica devido a sua influencia na temperatura da matéria (BERGMAN et al., 2017).

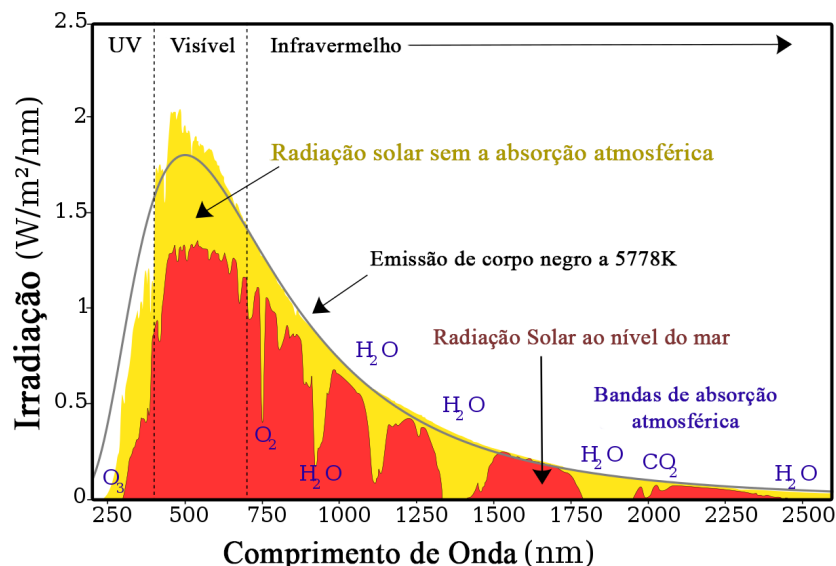
2.1.1 Radiação Solar Térmica

A radiação térmica é proveniente de uma combinação de vibrações e transições eletrônicas, moleculares e em rede que liberam energia que se propaga na forma de ondas eletromagnéticas. Todo corpo que está a uma temperatura acima de zero kelvin emite radiação térmica e consequentemente recebe radiação térmica proveniente dos corpos adjacentes. A energia é transferida de um corpo para o outro sobre qualquer circunstância, todo tempo. A transferência de energia por radiação é o que governa a distribuição de temperaturas do sol e a natureza espectral e direcional da emissão solar (HOWELL; MENGÜÇ; SIEGEL, 2016).

Quase toda energia utilizada na terra é proveniente do sol, uma vez que ele é responsável pelas trocas climáticas, de carbono e de água entre os ecossistemas e a atmosfera (LIU et al., 2019). O sol é uma esfera de matéria gasosa que possui temperatura de corpo negro de aproximadamente 5777 K, e que emite radiação praticamente constante (DUFFIE; BECKMAN, 2013). A radiação emitida pelo sol cobre uma vasta faixa de comprimentos de onda, incluindo aquelas que compreendem as ondas de rádio, infravermelho, visível, ultravioleta, raios-x e raios gama. Entretanto, 99% dessa energia está concentrada em uma pequena banda eletromagnética com comprimentos de onda entre 0,15 μm e 4 μm correspondentes ao ultravioleta próximo, luz visível e

infravermelho próximo da faixa do espectro solar (BHATIA, 2014). A Figura 2 representa a distribuição de Planck para a radiação solar.

Figura 2. Espectro de Radiação Solar na Terra.



Fonte: Adaptado de Duffie e Beckman (2013).

Segundo a Organização Meteorológica Mundial (1985), a energia solar chega à terra a uma taxa aproximada de 1367 W/m^2 . Esse valor é denominado constante solar e representa a energia incidente sobre uma superfície de 1 m^2 posicionada perpendicularmente aos raios solares e a uma distância de 1 unidade astronômica do sol. Ao atravessar a atmosfera terrestre, parte da energia proveniente é absorvida pelos gases presentes, e o restante interage com a superfície dos diferentes corpos presentes na terra.

2.1.2 Interação da Radiação Térmica com a Matéria

A radiação que atinge a superfície terrestre interage de três maneiras distintas com a matéria ali presente. Parte da radiação é transmitida através da matéria, parte é absorvida e parte é refletida na interface entre o ar e a matéria. A Figura 3 mostra os fenômenos de transmissão, absorção e reflexão da radiação eletromagnética pela matéria. Se um feixe incide sobre uma superfície, o somatório das intensidades das parcelas da radiação que é absorvida (I_A), refletida (I_R) e transmitida (I_T) pela matéria deve ser igual a intensidade do feixe incidente (I_0) (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

$$I_A + I_R + I_T = I_0 \quad \text{Eq (2)}$$

Ao dividir-se a Eq. 2 pela intensidade do feixe incidente são encontradas as relações fundamentais entre as propriedades radiantes de uma superfície real, sendo α a absorptância de uma superfície dada pela relação I_A/I_0 , ρ a reflectância dada pela relação I_R/I_0 e τ a transmitância dada pela relação I_T/I_0 .

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad \text{Eq (3)}$$

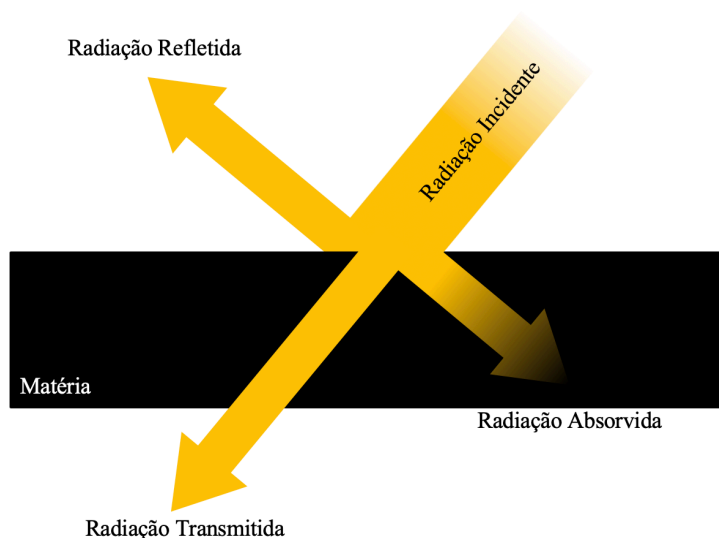
A Eq. 3 é válida para corpos transparentes e translúcidos, uma vez que a parcela referente a transmissão de radiação é diferente de zero. Para corpos opacos, onde a transmissão é igual a zero, a relação fundamental resume-se à Eq. 4 ou Eq.5.

$$\alpha + \rho = 1 \quad \text{Eq (4)}$$

ou

$$\alpha = 1 - \rho \quad \text{Eq (5)}$$

Figura 3. Fenômenos da interação da radiação com a matéria.



Fonte: Adaptado de Medeiros (2018).

O entendimento dos fenômenos de interação da radiação com a matéria é essencial para os processos que envolvem o aproveitamento da energia solar, uma vez que a maioria dos sistemas energéticos solares estão interessados na absorção da radiação proveniente do sol. Essa absorção é função do tipo de sistema utilizado e da matéria que é utilizada para a construção desses sistemas, dependendo principalmente de uma alta absorptância e baixas reflectâncias e transmitâncias.

2.2 APROVEITAMENTO DA ENERGIA SOLAR

A energia proveniente do sol pode ser aproveitada de diversas maneiras. O aproveitamento indireto da energia solar inclui a utilização da energia potencial das águas nas usinas hidrelétricas, da força dos ventos nas turbinas eólicas, da energia de combustão dos hidrocarbonetos presentes na biomassa e nos combustíveis fósseis e da energia das marés. O aproveitamento direto da energia solar envolve dois processos de conversão principais: a conversão térmica para aquecimentos de fluidos e ambientes e para a geração de potência mecânica e elétrica; a conversão elétrica através dos efeitos sobre diversos materiais que incluem os efeitos termoeletrico e fotovoltaico.

Embora os sistemas que utilizem o efeito fotovoltaico para a conversão da energia solar em energia elétrica apresentem grande importância no panorama de aproveitamento da energia solar, esses sistemas ainda apresentam uma tecnologia complexa, de alto custo e requerem uma boa incidência solar, com dias limpos, para que a energia seja bem aproveitada (ROSA, 2009). Os sistemas que utilizam conversão térmica apresentam-se como uma alternativa menos complexa, de menor custo, e que permite o armazenamento de energia para ser utilizada à noite e em dias onde o céu esteja nublado de forma mais econômica.

A conversão térmica envolve um variado número de tecnologias todas quais iniciam-se convertendo a luz solar incidente em calor (CAO et al., 2014). Em sistemas solares térmicos, a energia é capturada através dos coletores solares que utilizam trocadores de calor para fornecer energia térmica a um fluido. Essa energia pode ser utilizada para diversos fins, desde aplicações residenciais e comerciais, até aplicações mais complexas como a produção de energia elétrica. Os coletores solares são uma alternativa ambientalmente sustentável de adquirir energia, uma vez que não emitem gases do efeito estufa e consequentemente não poluem a atmosfera terrestre (KOTILAINEN et al., 2014).

Os coletores solares podem atingir temperaturas tão altas quanto 400 °C, dependendo da sua construção e dos materiais empregados. O intervalo de temperaturas de operação desses materiais para aplicações solares pode variar entre baixa temperatura, para coletores que trabalham com temperaturas abaixo de 100 °C, média temperatura, para coletores que trabalham com temperaturas na faixa de 100 °C a 400 °C, e alta temperatura para coletores que trabalham em temperaturas acima de 400 °C (KENNEDY, 2002).

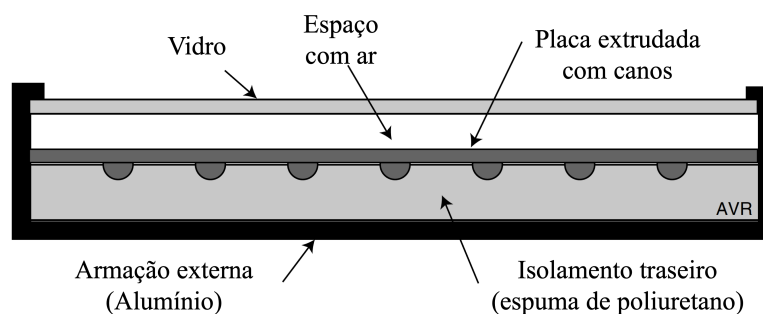
Tian e Zhao (2013) classificam os coletores solares em duas categorias principais de acordo com suas taxas de concentração: coletores concentradores e coletores não-concentradores. Os coletores não-concentradores possuem a mesma área de interceptação e absorção da radiação solar enquanto os coletores concentradores geralmente possuem refletores côncavos a fim de interceptar e redirecionar a radiação solar em uma área menor, resultando numa taxa de calor maior por área de interceptação para que o ciclo termodinâmico possa apresentar maiores rendimentos de Carnot quando trabalhando sobre altas temperaturas. Os coletores não-concentradores geralmente são formados por placas planas que são fixas e necessitam ser orientadas adequadamente.

2.2.1 Coletores Solares de Placas Planas

Os coletores solares de placas planas são trocadores de calor que transformam a energia solar radiante em calor. Eles são mecanicamente mais simples que coletores solares concentradores (DUFFIE; BECKMAN, 2013). Os coletores planos funcionam tanto com radiação direta quanto com radiação difusa (ROSA, 2009).

As principais partes de um coletor de placas planas são a superfície absorvedora preta que transfere a energia radiativa solar para o fluido, o envoltório transparente que reduz as perdas convectivas e radiativas para a atmosfera e o isolamento traseiro que evita perdas condutivas (DUFFIE; BECKMAN, 2013). A Figura 4 apresenta o corte transversal de um típico coletor de placas planas.

Figura 4. Corte transversal de um coletor de placas planas típico.



Fonte: Adaptado de Rosa (2009).

Os coletores planos, compreendem uma grande parcela dos dispositivos já instalados para o aproveitamento da energia solar, uma vez que são fáceis de instalar, e possuem baixo custo. Eles são projetados para aplicações que requerem temperaturas moderadas, até 100 °C. As principais aplicações são: aquecimento de água para chuveiros

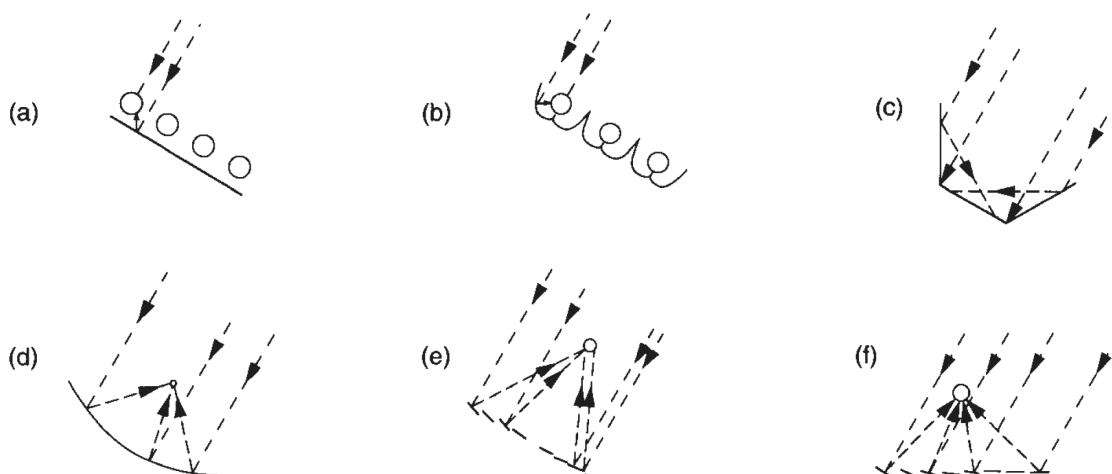
domésticos; aquecimento de piscinas; aquecimento de ambientes; aquecimento de água para uso em caldeiras e processos industriais; ar-condicionado (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

2.2.2 Coletores Solares Concentradores

Os concentradores de energia solar (CSP – do inglês *Concentrating Solar Power*) são compostos por um conjunto de espelhos e lentes que concentram a radiação direta do sol para a produção de diversos tipos de energia, tais como energia térmica e eletricidade (LOVEGROOVE; STEIN, 2012). Os concentradores podem ser lineares, que concentram a radiação solar ao longo de uma linha, ou pontuais, que concentram a radiação em um ponto (ROSA, 2009).

A grande vantagem dos concentradores em relação aos coletores planos é a baixa perda de calor que ocorre na superfície absorvedora, uma vez que a radiação é concentrada numa pequena área, o que permite altas temperaturas de trabalho (DUFFIE; BECKMAN, 2013). Os principais componentes de um sistema concentrador de energia solar são o receptor, que é responsável por receber e absorver a radiação direcionada a ele e onde está localizada a superfície absorvedora, e o concentrador, que é responsável por direcionar a radiação solar para o componente receptor.

Figura 5. Possíveis configurações de coletores concentradores.



Fonte: Duffie e Beckman (2013).

Os CSP podem ser configurados de diferentes maneiras, a Figura 5 apresenta 6 configurações típicas de coletores concentradores, onde (a) representa um absorvedor tubular com refletor traseiro difuso, (b) é um absorvedor tubular com cúspide especular

refletora, (c) é um refletor plano com absorvedor plano, (d) é um concentrador parabólico, (e) é um refletor do tipo Fresnel e (f) uma matriz de heliostáticos com receptor central.

Para aumentar a eficiência energética, geralmente, os concentradores solares utilizam como receptor um tubo evacuado, que consiste em dois cilíndricos concêntricos sendo o externo de vidro e o interno um tubo onde o líquido a ser aquecido irá fluir. O espaço entre os cilindros é evacuado para diminuir as perdas por convecção (ROSA, 2009). A superfície do cilindro interno deve ser revestida de um material com boas propriedades absorptivas.

2.2.3 Perdas por Emissão nos Coletores Solares

Apesar de evitarem as perdas por convecção, os absorvedores dos tubos evacuados ainda enfrentam perdas devido ao fenômeno de emissão, que atinge principalmente os sistemas de concentradores de média e alta temperaturas. Segundo Howell, Mengüç e Siegel (2016), qualquer objeto que esteja a uma temperatura finita emite energia na forma de radiação. Essa energia é função, entre outras coisas, das propriedades do material e da temperatura que ele se encontra, de acordo com a Eq. 6.

$$\epsilon = \sigma T^4 \quad \text{Eq (6)}$$

Onde ϵ é o poder emissivo da superfície do objeto, σ é a constante de Stefan Boltzmann equivalente a $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$, e T é a temperatura absoluta do objeto. Logo, quanto maior a temperatura, mais radiação o objeto irá emitir e, consequentemente, maiores serão as perdas térmicas.

Um emissor perfeito é um objeto ideal que emite a máxima quantidade de radiação, uniformemente em todas as direções e comprimentos de onda. Um corpo negro é um objeto ideal que absorve toda radiação incidente sobre ele e a determinada temperatura nenhum objeto emite mais radiação que um corpo negro (BERGMAN et al., 2017).

Uma superfície absorvedora ideal é aquela que absorve toda a energia proveniente do sol sem perder essa energia por emissão de radiação térmica. Tendo isso em mente, os absorvedores dos coletores solares geralmente são revestidos com materiais que possuem seletividade espectral em relação a radiação eletromagnética, ou seja, são bons absorvedores em uma determinada faixa de comprimento de onda e bons refletores em outra determinada faixa. Essas superfícies são denominadas Superfícies Solar Seletivas (SSS).

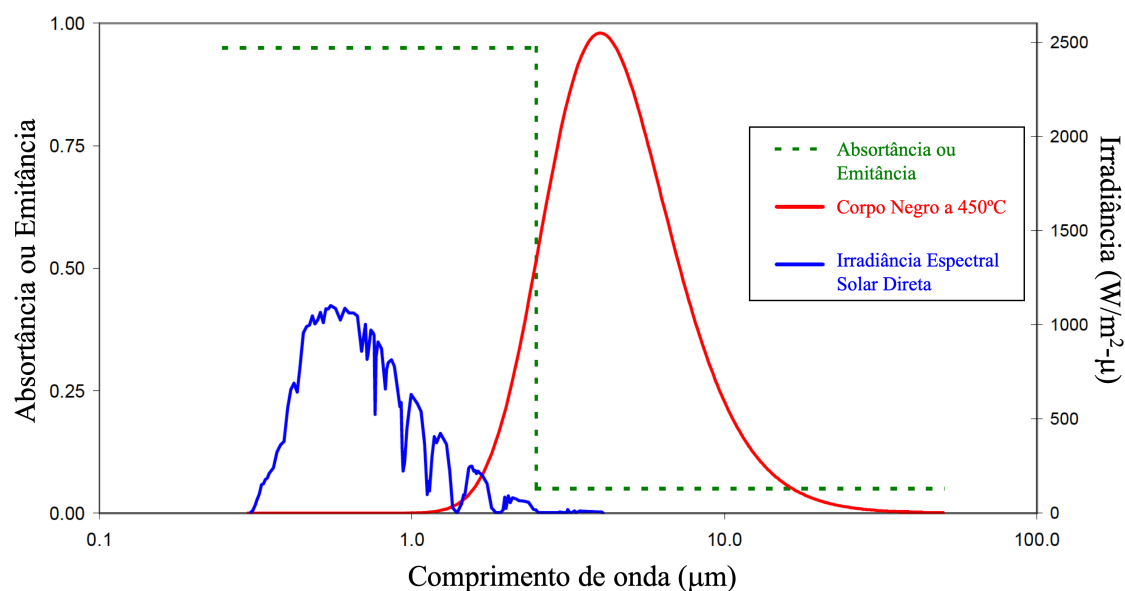
2.3 SUPERFÍCIE SELETIVA SOLAR

Tabor (1956) foi o primeiro a sugerir que a eficiência dos sistemas térmicos solares poderia ser aumentada com o uso de superfícies absorvedoras seletivas. Essas superfícies são tais que sua absorção é alta até certo comprimento de onda de corte, e baixa nos comprimentos de onda maiores que o de corte (SHAFFER, 1958).

As superfícies seletivas solares são superfícies que possuem características seletivas em relação ao espectro de ondas eletromagnéticas, sendo boas absorvedoras nos comprimentos de onda correspondentes ao espectro solar ($0,3 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$), e boas refletoras (logo péssimas emissoras) em comprimentos de onda maiores ($> 2,5 \mu\text{m}$) que correspondem ao infravermelho médio (BRUNOLD et al., 2000; TABOR, 1961).

Para sistemas de alta temperatura, uma superfície seletiva ideal tem uma absortância solar maior do que 0,98 e uma emitância a 500°C menor do que 0,05 (KENNEDY, 2002). A Figura 6 apresenta o comportamento de uma superfície seletiva solar ideal. Na prática, as superfícies seletivas podem requerer uma troca de desempenho uma vez que as altas propriedades absorptivas e baixas propriedades emissivas são geralmente mutuamente exclusivas.

Figura 6. Desempenho espectral de um absorvedor solar seletivo ideal.



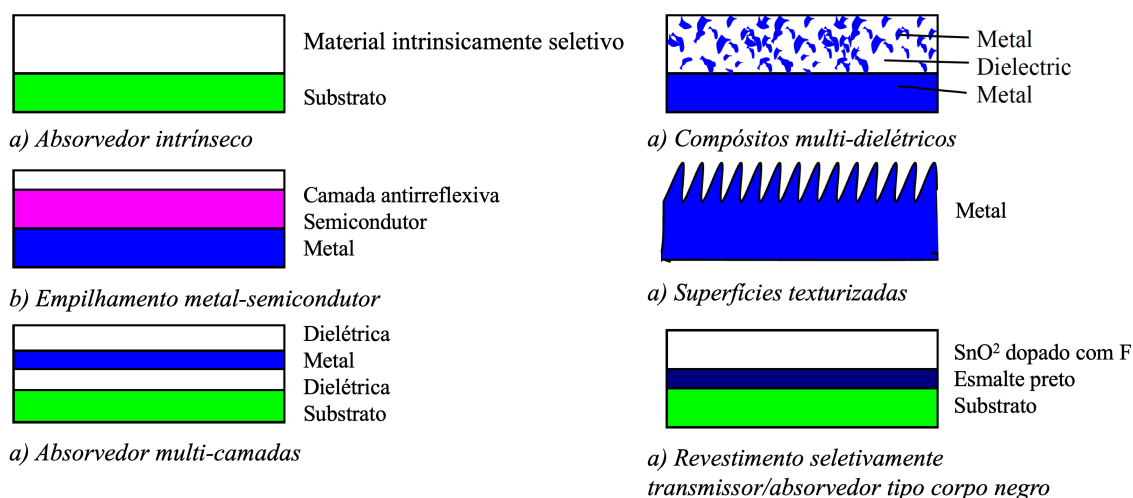
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Segundo Tabor (1961) há dois tipos de superfícies seletivas: aquelas onde um metal liso com baixa emissividade é coberta por uma fina camada que é visivelmente

escura mas que possui transparência em relação à radiação infravermelha e aquelas que são puramente metálicas e que possuem baixa emissividade porém absorptâncias medianas no espectro visível. O segundo tipo não tem quase aplicações práticas nos sistemas solares.

Kennedy (2002) classifica as superfícies seletivas absorvedoras em 6 tipos: a) absorvedores intrínsecos, b) empilhamento metal-semicondutor, c) absorvedores multicamadas, d) revestimento de compósitos multi-dielétrico, e) superfícies texturizadas e f) revestimento seletivamente transmissor solar em um absorvedor tipo corpo negro. Um esquemático mostrando as categorias de superfícies seletivas absorvedoras é mostrado na Figura 7.

Figura 7. Esquemático de 6 categorias de absorvedores seletivos.



Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

A eficiência das superfícies seletivas é medida de acordo com uma propriedade chamada seletividade (KENNEDY, 2002), que descreve uma razão entre os valores de absorptância (α) e emitância térmica (ε) de acordo com a Eq. 7.

$$sel = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad \text{Eq. (7)}$$

Nos sistemas de aproveitamento solar, a seletividade das superfícies absorvedoras deve ser superior a 5,67, com valores de absorptância mínima de 85% e emitância máxima de 15%. Superfícies com seletividades acima de 10 são consideradas como altamente seletivas (XIAO et al., 2011).

Diversos fatores afetam a seletividade das superfícies seletivas solares, tais como sua rugosidade superficial, sua morfologia e sua composição química (CHOUDHURY, 2010). As características absorvedoras das superfícies seletivas são função principalmente de sua rugosidade, enquanto as superfícies que emitem pouco são em geral lisas, homogêneas e refletivas em relação a radiação térmica. Assim, a principal dificuldade no desenvolvimento de uma superfície seletiva vem da melhor combinação dessas duas características, uma vez que há uma troca entre as características absorptivas e emissivas (WU et al., 2016).

A obtenção de superfícies com características desejáveis é resultado principalmente da combinação correta dos materiais utilizados no revestimento e o processo de deposição desses materiais.

2.3.1 Estabilidade térmica das superfícies seletivas

Estabilidade térmica de um material refere-se a sua capacidade de manter sua estrutura, propriedades e desempenho quando submetido a diferentes temperaturas (ZHANG et al., 2017). Para os absorvedores solares, a estabilidade térmica é um fator muito importante, uma vez que esses dispositivos estão constantemente experimentando variações de temperatura, devido ao ciclo dia-noite, variações climáticas, nuvens, poluição ou outros fatores que reduzam a incidência solar durante o dia.

A escolha do material para o revestimentos dos coletores é essencial para garantir uma boa vida útil, entretanto, mesmo materiais com alta estabilidade térmica intrínseca podem tornar-se menos estáveis devido as interações com o substrato (SMITH; TEYITZ; HILLERY, 1983). Numa situação ideal, o sistema substrato-filme deve ser tal que, ambos os materiais sejam intrinsicamente estáveis nas temperaturas de trabalho dos coletores, e que ambos não interajam de forma a diminuir essa estabilidade térmica.

As superfícies seletivas compostas por multicamadas são geralmente as mais afetadas pela mudança de temperaturas, uma vez que as diferentes camadas sofrem dilatações térmicas diferentes, que culminam em micro trincas e que eventualmente crescem e afetam a estrutura do absorvedor (ZHANG et al., 2017).

Atualmente, não existem modelos matemáticos precisos que prevejam a degradação térmica das superfícies solares. A maioria dos estudos utilizam métodos simples e intuitivos para observar o comportamento das superfícies em diferentes temperaturas. Esses métodos consistem em testes customizados no qual escolhe-se um tratamento térmico adequado, dependendo dos componentes, da estrutura e da

temperatura de serviço esperada, aplica-se os tratamentos à temperatura e tempos escolhidos, podendo as amostras serem tratadas no ar ou no vácuo, e calcula-se Critério de Desempenho (CD) através da Eq. 8 (CARLSSON et al., 2000a; ZHANG et al., 2017).

$$CD = -\Delta\alpha + 0,25\Delta\varepsilon < 0,05 \quad \text{Eq (8)}$$

Onde, $\Delta\alpha$ é a variação de absorptância e $\Delta\varepsilon$ a variação na emissividade das superfícies medida a 100°C. O critério de desempenho define a diminuição da fração anual solar de um típico coletor solar doméstico para uso em aquecimento de água, que não deve ultrapassar 5% antes de atingir a falha. O tempo de falha é o tempo que demora para o critério atingir o valor máximo, e que deve ser de no mínimo 25 anos para os coletores solares domésticos. O critério foi desenvolvido pela *International Energy Agency* (IEA) no grupo de pesquisa *Task X* (CARLSSON et al., 2000b).

Os testes intuitivos, permitem a observação dos mecanismos de envelhecimento, dos processos de difusão e de oxidação que ocorrem nas superfícies para assim identificar as fraquezas dos revestimentos que estão sendo desenvolvidos.

Observa-se que na Eq. 8, o peso atribuído à emissividade no critério de desempenho é 4 vezes menor que o peso atribuído à absorptância. Isso se dá, devido a emissividade ser um fator de importância secundária quanto ao desempenho das superfícies seletivas, enquanto pequenas quedas dos valores de absorptância representam grandes perdas energéticas, principalmente em coletores de alta temperatura (SMITH; TEYTZ; HILLERY, 1983).

Na prática, é interessante que sejam observadas as mudanças nos parâmetros de absorptância (α) e emitância (ε) dos revestimentos. Segundo Smith, Teytz e Hillery (1983), pode ocorrer de mudanças significativas na estrutura dos revestimentos afetarem minimamente as absorptâncias e emitâncias dos filmes, e em alguns casos, promover uma melhora desses parâmetros.

A Tabela 2 mostra resultados de tratamentos térmicos customizados para diferentes superfícies desenvolvidas e encontradas na literatura. Os valores de α_0 e ε_0 correspondem às propriedades dos filmes virgens, e os valores de α_t e ε_t às propriedades dos filmes pós-tratamento térmico.

Tabela 2. Estabilidade térmica para superfícies revestidas com diferentes materiais.

Material (Processo)	Tratamento Térmico	α_0	α_t	ϵ_0	ϵ_t	Autores
Cromo negro sobre aço inoxidável (eletrodeposição)	400°C/50h (Ar)	0.92	0.90	0.27	0.23	(AGUILAR et al., 2003)
Cromo negro comercial sobre aço 304 (eletrodeposição)	450°C/25h (Ar)	0,98	0,93	0.21	0.15	(SMITH; TEY TZ; HILLERY, 1983)
Oxinitreto de cromo sobre alumínio (magnetron sputtering)	278°C/600h	0.95	0.911	0.05	0.069	(KE et al., 2017)
	308°C/342h	-	0.908	-	0.071	
Cobalto e Níquel sobre substrato de aço 304 (eletrodeposição)	300°C/200h	0,96	0,95	0,07	0,08	(MACIAS et al., 2018)
Chromonyx (comercial) sobre aço 302 (eletrodeposição)	400°C/136h	0.93	0.95	0.24	0.18	(HOLLOWAY et al., 1980)
	400°C/3682h	-	0.96	-	0.16	

2.3.2 Envelhecimento e vida-útil das superfícies seletivas

Um dos grandes desafios nas pesquisas acerca de superfícies solar seletiva, é desenvolver materiais ou combinações de materiais que possuam alta absorbância da radiação solar e baixa emitância nos comprimentos de onda discutidos anteriormente. Entretanto, para aplicações comerciais, além do baixo preço que é almejado pelos consumidores, é de grande importância que as superfícies absorvedoras possuam grande vida útil. Isso resume-se em serem capazes de manter suas propriedades ópticas desejáveis a longo prazo.

Geralmente, as propriedades ópticas desses revestimentos são avaliadas e aprimoradas durante o processo de produção das superfícies, porém, são válidas apenas para o produto virgem (BRUNOLD et al., 2000). Com o tempo, as condições climáticas e o uso intenso dessas superfícies podem levar à degradação das mesmas, e torna-se necessário prever o comportamento desses materiais quando envelhecidos.

A estabilidade térmica e os mecanismos de envelhecimento estão diretamente ligados, principalmente quando a análise se dá a longo prazo (ZHANG et al., 2017). Termicamente, o envelhecimento de superfícies seletivas é feito geralmente em temperaturas maiores do que aquelas de trabalho, visando induzir a superfície a sofrer

desgaste, e analisar os efeitos desse desgaste sobre as propriedades e a vida útil destas superfícies.

2.3.2.1 Testes Normalizados

Brunold et al. (2000) propuseram um procedimento para testar a vida dos absorvedores solares de placas planas de forma acelerada. O teste avalia a estabilidade a longo prazo dos absorvedores e é válido para coletores de placas planas para aquecimento de água de uso doméstico. O procedimento tem como objetivo avaliar se a superfície irá atingir uma vida-útil de 25 anos. O procedimento foi submetido à ISO em 1997 como uma norma que foi designada de ISO/CD 12592,2 *‘Solar Energy — Materials for flat-plate collectors — Qualification test procedures for solar surface durability’*.

Baseado nessa norma, o Comitê Europeu de Normalização estabeleceu outro teste para prever a estabilidade térmica e a vida-útil dos coletores solares denominada de “*EN 12975-3-1-Draft: Thermal solar systems and components - Solar collector materials - Part 3-1: Qualification of solar absorber surface durability*” (ISO, 2011). Esta norma leva em consideração, além da estabilidade térmica das superfícies, a condensação sobre elas, a alta umidade e os poluentes presentes no ar, tais como dióxido sulfúrico. Esta norma foi substituída pela norma “*ISO 22975-3:2014 Solar energy — Collector components and materials — Part 3: Absorber surface durability*” (ISO, 2014) que está atualmente em vigência (2020) e que conta com o mesmo escopo da norma anterior.

A ISO 22975-3 também prevê a vida útil de 25 anos das amostras e considera três testes de envelhecimento distintos:

- 1) estabilidade térmica;
- 2) determinação da resistência à água condensada;
- 3) resistência ao ar com alta umidade contendo dióxido sulfúrico.

A avaliação das superfícies absorvedoras é feita de acordo com suas propriedades ópticas através do critério de desempenho (CD). Para que a superfície seja considerada como qualificada, o critério de desempenho tem que ser menor ou igual a 0,05. A grande desvantagem do procedimento proposto por essa norma é que ela demanda um longo tempo, requerendo no mínimo 600 horas para cada teste, o que significa um grande uso de equipamentos laboratoriais, e um alto gasto energético (DIAMANTINO et al., 2018).

A avaliação da estabilidade térmica das superfícies absorvedoras é feita através do aumento da degradação térmica, em curto prazo, através de testes em altas

temperaturas. O tempo de teste (t_R) pode ser projetado para simular uma vida útil de 25 anos através da Eq. 9.

$$t_R = 25 \times 8760 \exp\left[-\frac{E_T}{R}(T_{eff}^{-1} - T_R^{-1})\right] \quad \text{Eq (9)}$$

Onde,

- T_R é a temperatura de teste (K);
- E_T é a energia de ativação de Arrhenius expressando a dependência da temperatura de uma reação de degradação térmica da superfície absorvedora;
- R é a constante ideal dos gases igual a 8,314 (J/mol.K);
- T_{eff} é a temperatura média efetiva (K) da superfície, definida pela Eq. 10.

$$\exp\left(-\frac{E_T}{R}T_{eff}^{-1}\right) = \int_{T_{min}}^{T_{max}} \exp\left(-\frac{E_T}{R}T^{-1}\right) f(T) dT \quad \text{Eq (10)}$$

Onde,

- $f(T)$ é a função baseada na frequência anual da temperatura de serviço do absorvedor;
- T_{max} e T_{min} são as temperaturas máximas e mínimas da superfície absorvedora (K).

O teste é realizado com tratamento térmico dos revestimentos a 250 °C por 200 horas e medidas suas absorptâncias e emitâncias. O critério de performance é calculado, e caso a superfície não atinja a falha, o teste é prosseguido com tratamento térmico a 300 °C por 75 horas, seguido de tratamento térmico a 45 °C por 600 horas para avaliação da resistência a umidade, e por último tratamento térmico a 60°C por 80 horas. Segundo a norma, as emitâncias devem ser medidas a 100 °C (KENNEDY; PRICE, 2016).

2.3.2.2 Outros mecanismos de envelhecimento

Além das altas temperaturas, existem outros fatores que irão influenciar na degradação das superfícies. Os mais diversos mecanismos de envelhecimento podem ser realizados sobre as superfícies, visando observar a degradação proveniente de agentes corrosivos tais como umidade e poluição atmosférica (KE et al., 2017).

Dentre os mecanismos de envelhecimento, destacam-se o envelhecimento induzido por difusão, já que a difusão dos materiais é um dos maiores problemas encontrados ao se desenvolver um coletor solar, uma vez que esses dispositivos trabalham

a diferentes temperaturas de trabalho e os coeficientes de difusão mudam com essas temperaturas (ZHANG et al., 2017).

2.4 MATERIAIS PARA SUPERFÍCIES SELETIVAS

Um dos principais componentes nos sistemas de aproveitamento da luz solar é a superfície receptora. Embora os sistemas concentradores e não-concentradores envolvam conceitos diferentes de aproveitamento da energia, os materiais utilizados nesses sistemas são os mesmos. Diversos materiais tem sido investigados para o uso em receptores solares, com o objetivo de alcançar propriedades desejáveis, tais como anti-refleção da radiação solar, resistência ao desgaste, resistência à oxidação ou corrosão, redução do acúmulo de material orgânico sobre essas superfícies e absorção solar seletiva (ISRABEL; SARAVANAN; VIJAYAN, 2019).

Além dessas propriedades, os materiais devem ser quimicamente e termicamente estáveis para a faixa de temperaturas de trabalho e ter uma boa adesão ao material do substrato (ISRABEL; SARAVANAN; VIJAYAN, 2019). Também é desejável que os materiais sejam de fácil aplicação, tenham alta disponibilidade e durabilidade a longo termo e baixo custo (JAFARI; ROZATI, 2011).

Dentre os principais materiais utilizados nas superfícies seletivas, destacam-se o níquel negro (NiS-ZnS), o cobre negro (BiCu-Cu₂O:Cu) e o cromo negro (Cr-Cr₂O₃). O níquel negro e o cobre negro são formados pela deposição de níquel e cobre sobre um substrato metálico e apesar de possuírem altas absorptâncias (0,88 – 0,96), são material com pouca resistência à umidade e à altas temperaturas, e portanto, pouco utilizado em sistemas concentradores. O cromo negro por sua vez, é um cermet (materiais compostos por uma mistura de cerâmicos e metálicos) que possui alta estabilidade térmica (KENNEDY, 2002).

2.4.1 Cromo Negro

O cromo negro é um cermet composto por uma estrutura mista de cromo na estrutura metálica e óxidos de cromo (Cr-Cr₂O₃). É uma matéria prima de baixo custo, de alta disponibilidade e características desejáveis para aplicações em sistemas solares, tais como alta absorptância e estabilidade térmica (JAFARI; ROZATI, 2011). Devido a esses fatores, o cromo negro é um dos materiais mais utilizados como superfície seletiva solar (KHAMLIKH et al., 2013).

O cromo negro possui alta absorvência quando comparado com pinturas pretas mate e pinturas pretas a base de níquel-cromo (KASAEIAN et al., 2015), e uma baixa emitância térmica devido a presença de uma fase metálica em sua estrutura.

Há evidências de que os filmes de cromo negro são estáveis à temperaturas de até 350 °C, embora sistemas compostos por um filme de cromo negro depositado sobre substrato de aço inoxidável possam ser estáveis à 450 °C (BACON; IGNATIEV, 1983).

Segundo Sweet, Pettit e Chamberlain (1984), a maioria dos estudos reporta que os filmes de cromo negro são compostos principalmente por uma fase metálica de cromo e óxidos de cromo na forma de Cr_2O_3 , embora a presença de outros óxidos pode ser detectada, tais como $\text{Cr}(\text{OH})_3$. A composição dos filmes muda com a profundidade, sendo os óxidos mais presentes nas camadas mais superficiais enquanto o cromo metálico é encontrado próximo ao substrato.

Nos filmes quando envelhecidos termicamente, as fases de cromo metálico e de Cr_2O_3 amorfo tendem a se transformam em Cr_2O_3 cristalino que possui alta absorvência. Há evidências de que a absorvência solar dos filmes depende da razão de volume entre as fases de Cr metálico e Cr_2O_3 (SURVILIENE et al., 2014).

2.5 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS

Existem diversos métodos para a deposição de superfícies seletivas. Os métodos químicos úmidos tais como eletrodeposição, deposição sem eletrólito, anodização, conversão química, sol-gel, tintas espectralmente sensíveis ou insensíveis à espessura, crescimento de solução, pirólise por spray, entre outros, são bastante utilizados na produção de superfícies utilizando diversos tipos de materiais (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012). Além desses, superfícies tem sido desenvolvidas utilizando métodos físicos de deposição tais como evaporação, revestimento de íons, deposição por laser pulsado, evaporação por arco catódico e pulverização (KENNEDY, 2002).

Dentre essas técnicas, a eletrodeposição destaca-se por ser uma técnica que permite a deposição de filmes com ótimas propriedades ópticas em grandes áreas através de um processo simples e de baixo-custo (NUNES et al., 2018).

2.5.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição de filmes metálicos é um dos processos de fabricação de superfícies seletivas mais utilizados (HAMID, 2009). É um processo atrativo

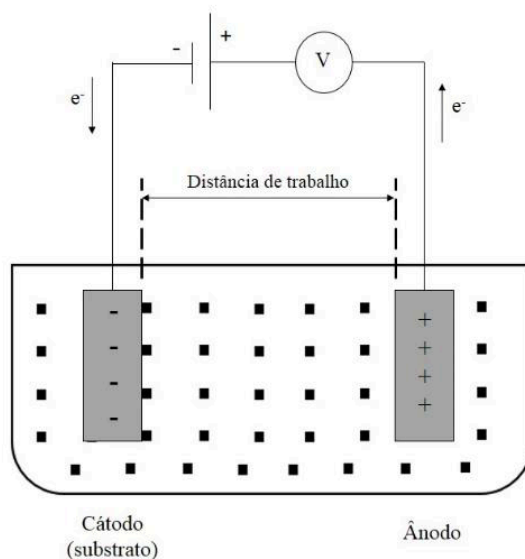
principalmente devido a sua simplicidade, baixo custo e possibilidade de deposição em grandes áreas (JAFARI; ROZATI, 2011). Além disso, a eletrodeposição é um processo que permite a obtenção de taxas de deposição rápidas, economia e simplicidade de controle de alto nível sobre a espessura dos filmes (LIU et al., 2016).

A eletrodeposição pode ser utilizada como técnica de obtenção de superfícies seletivas à base de diferentes materiais metálicos, tais como o cobalto (BARRERA et al., 2000), níquel, cobre, zinco e cromo (JEEVA; NARAYANAN; KARTHIKEYAN, 2016). A eletrodeposição de cromo negro resulta em filmes com altas absorvâncias, boa resistência em ambientes oxidantes e alta estabilidade térmica (HAMID, 2009).

O princípio da eletrodeposição é baseado na ideia original de Faraday de que um sal metálico pode ser reduzido ao seu íon através de sua eletrólise (LIU et al., 2016). Na eletrodeposição catódica, o íon em questão é um cátion (M^{n+}) que é depositado sobre uma peça de trabalho, que age como o cátodo do sistema, através da reação eletroquímica expressa na Eq. 11, formando uma fina camada de material sólido ($M(s)$) (MEDEIROS, 2018).



Figura 8. Esquema do processo de eletrodeposição.



Fonte: Medeiros (2018).

Na Figura 8 está esquematizado o processo de eletrodeposição catódica. Os principais componentes do processo são: o eletrólito, os eletrodos (cátodo e ânodo) e a fonte de corrente contínua. O eletrólito, também chamado de banho eletrolítico, é a

solução aquosa que contém os cátions a serem depositados. Ele é composto principalmente de sais condutores, uma vez que uma corrente elétrica deve fluir através do transporte de íons em seu interior, além do material a ser depositado e alguns aditivos que facilitam a passagem de corrente e a adesão das espécies químicas no cátodo. O eletrodo negativo é o cátodo, que é a peça no qual o revestimento será depositado, enquanto o eletrodo positivo é o ânodo, que pode ser um eletrodo permanente, nesse caso feito de um material inerte, ou de sacrifício, fornecendo espécies químicas para o banho eletrolítico. A fonte de corrente contínua fornece elétrons para o sistema, possibilitando a reação eletroquímica de redução dos cátions metálicos (JAFARI; ROZATI, 2011).

Quando aplicada uma corrente elétrica, os íons negativos do banho eletrolítico tendem a se mover em direção ao ânodo, enquanto os íons positivos irão se mover em direção ao cátodo. A corrente elétrica no banho constitui-se da movimentação desses íons, enquanto a corrente entre os eletrodos e a fonte de corrente contínua é proveniente da movimentação de elétrons entre esses componentes. Uma vez que os cátions atingem a superfície do eletrodo positivo, eles recebem elétrons provenientes da fonte de corrente contínua e são reduzidos à forma metálica e desta maneira são depositados sobre a superfície da peça de trabalho (JAFARI; ROZATI, 2011).

Diversos parâmetros estão envolvidos no processo de eletrodeposição tais como a densidade de corrente aplicada, a composição do banho eletrolítico, a temperatura do banho eletrolítico, o material dos eletrodos, a distância entre os eletrodos e o tempo de eletrodeposição. Esses parâmetros irão influenciar diretamente nas características dos revestimentos depositados, tais como sua espessura, homogeneidade, microestrutura, adesão ao eletrodo, resistência mecânica, e rugosidade (MEDEIROS, 2018). A qualidade das superfícies seletivas obtidas pelo processo de eletrodeposição depende principalmente de um bom controle desses parâmetros (JAFARI; ROZATI, 2011).

Estudos preliminares mostraram a influência da distância entre os eletrodos na eletrodeposição de cromo negro sobre substratos de aço inoxidável. Medeiros et al. (2019) compararam distâncias de eletrodo de 5 cm e 10 cm e concluíram que menores distâncias resultam em maiores absorvâncias nos filmes. Entretanto a maioria dos estudos utiliza de uma distância fixa entre os eletrodos, variando os demais parâmetros (BIKULČIUS et al., 2017; LEE, 2010; LEE; KIM; AUH, 1995; SURVILIENE et al., 2014).

O tempo de eletrodeposição é um parâmetro que irá afetar diretamente a quantidade de material depositado, e conseqüentemente a espessura do filme. Bayati, Shariat e Janghorban (2005) utilizaram tempos de 1, 3, 5 e 7 minutos na eletrodeposição

de cromo negro e concluíram que a espessura do filme aumenta de forma acentuada com o aumento do tempo de eletrodeposição. A seletividade dos filmes de cromo negro aumenta com o aumento da espessura dos filmes até um valor crítico. Um aumento excessivo da espessura do filme pode resultar em perdas de seletividade, uma vez que a emitância aumenta mais rapidamente com o aumento da espessura do filme. As melhores superfícies solares são aquelas que possuem as menores espessuras que garantam altas absorptâncias.

A densidade de corrente aplicada entre os eletrodos também irá afetar diretamente a espessura dos filmes, uma vez que aumenta a força motriz da eletrodeposição. Sheu et al. (2016) depositaram filmes de cromo-cobalto sobre aços de baixo carbono e variaram a densidade de corrente entre 10 e 50 A/dm². Os resultados mostraram que a espessura dos filmes depositados cresceu proporcionalmente ao aumento da corrente de deposição. Entretanto, notaram que a rugosidade dos filmes também cresceu com o aumento da corrente e que a composição química dos filmes foi modificada.

Além desses parâmetros, o tratamento superficial do eletrodo, ou substrato, é um fator que influencia nas propriedades ópticas e morfológicas dos filmes. Quintana e Sebastian (1994) analisaram as propriedades morfológicas e a seletividades de filmes de óxido de cromo depositados sobre substratos de cobre tratados de diferentes maneiras tais como polimento mecânico, ataque químico e eletropolimento e concluíram que para as mesmas condições de eletrodeposição, os diferentes tratamentos do substrato resultaram em diferentes níveis de absorptâncias nas amostras, assim como diferentes microestruturas nos revestimentos. Resultados semelhantes foram encontrados por Axelbaum e Brandt (1987) que realizaram pesquisa semelhante e concluíram que os filmes depositados sobre substrato polido mecanicamente ou eletropolido possuem maior absorptância na faixa do infravermelho próximo quando comparados com o filme depositado sobre o substrato sem tratamento.

O próprio material do substrato é um fator que irá afetar as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes depositados, principalmente quando submetidos a altas temperaturas. Smith, Teytz e Hillery (1983) analisaram a influencia de 14 substratos sobre as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes de cromo negro a temperaturas de até 450 °C e concluíram que os filmes não apresentaram diferenciações severas de suas propriedades ópticas como-depositados, entretanto ao serem submetidos a altas temperaturas, os filmes apresentaram comportamentos distintos, principalmente devido a difusão entre as camadas intermediárias dos filmes e o nível de oxidação do substrato.

Por ultimo é importante ressaltar que tanto os parâmetros de eletrodeposição quanto o material e o tratamento superficial dos substratos irão influenciar na rugosidade dos filmes, que pode ser proveniente da própria rugosidade do substrato ou da nucleação e crescimento dos filmes sobre o substrato.

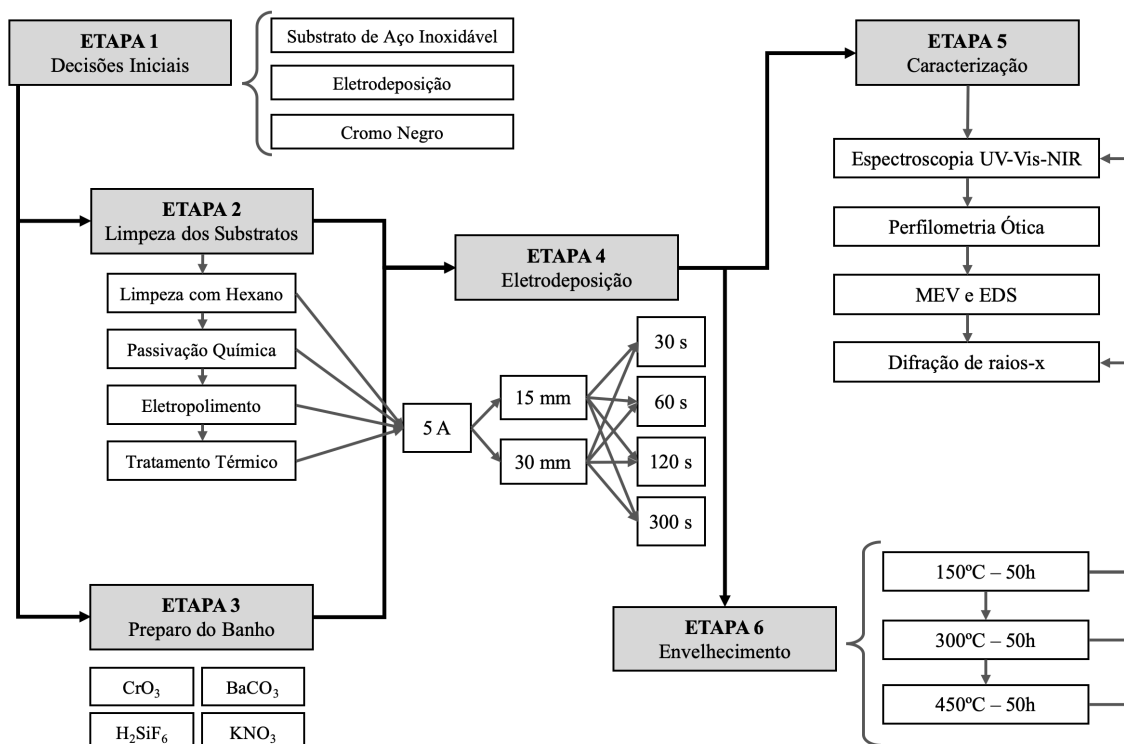
CAPÍTULO III

METODOLOGIA GERAL

3.1 INTRODUÇÃO

A metodologia de pesquisa utilizada neste estudo pode ser dividida em quatro principais partes: escolha dos materiais e processos, obtenção das superfícies, tratamentos térmicos de envelhecimento e caracterização das amostras. A Figura 9 mostra o fluxograma detalhado dos procedimentos experimentais realizados durante o estudo.

Figura 9. Fluxograma dos procedimentos experimentais.



Fonte: Autor (2020).

3.2 MATERIAIS

O cromo negro foi escolhido como a matéria-prima dos revestimentos seletivos devido à sua alta estabilidade em altas temperaturas, que permite a aplicação como

revestimento de superfícies absorvedoras de sistemas concentradores de alta temperatura. Também é um material de fácil acesso, baixo custo, e que permite a obtenção de superfícies com absorvâncias maiores que 95% (JAFARI; ROZATI, 2011).

Para o substrato foi escolhido o aço inoxidável AISI 304, que possui uma estrutura cristalina austenítica do ferro, com inclusões de cromo, níquel, e silício além do carbono característico dos aços. O aço inoxidável quando combinado com o cromo negro, permite um aumento da estabilidade térmica do revestimento para temperaturas de até 450 °C (BACON; IGNATIEV, 1983). Uma chapa de aço de 6 mm de espessura foi cortada em amostras com dimensões de 25 mm x 20 mm.

Quanto ao processo de deposição dos filmes, a eletrodeposição foi escolhida por tratar-se de um processo de fácil execução, de baixo custo, realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica e que permite a obtenção das características desejáveis para os revestimentos com aplicação solar (PAULA, 2010).

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Antes da eletrodeposição, com o objetivo de avaliar a influencia do tratamento do substrato e sua morfologia no processo de fabricação das superfícies seletivas, quatro tratamentos superficiais foram realizados sobre os substratos de aço inoxidável: limpeza no hexano, passivação química com ácido cítrico, eletropolimento e tratamento térmico.

3.3.1 Limpeza com Hexano

Os substratos foram inicialmente limpos em hexano (Dinâmica, Indaiatuba – SP, Brasil), segundo os trabalhos de Vilela (1985). Os substratos foram colocados em um béquer contendo 300 ml de hexano e deixados por 15 minutos. O hexano foi agitado a cada 5 minutos para garantir que os substratos estavam propriamente imersos. Os substratos foram então enxaguados em água destilada e secos em papel absorvedor. Um quarto (32) das amostras foram separadas para eletrodeposição e as amostras restantes foram levadas a passivação química com ácido cítrico.

3.3.2 Passivação Química com Ácido Cítrico

Os substratos restantes foram submetidos a uma solução de ácido cítrico para passivação química de acordo com a norma ASTM A 967-05 (2007) com o objetivo de dissolver o ferro livre da superfície e promover a formação de uma fina camada de óxidos

de cromo e níquel. Em contraste com a passivação química mais disseminada que utiliza ácido nítrico, a passivação química com ácido cítrico foi escolhida devido a sua segurança ambiental e biodegradabilidade (O'LAOIRE et al., 2006; YASENSKY et al., 2009).

Uma solução de ácido cítrico foi preparada utilizando 192,13 g de ácido cítrico anidro (Dinâmica, Indaiatuba – SP, Brasil) e 250 ml de água destilada. O ácido foi diluído na água a 50 °C por 10 minutos, então os substratos foram imersos na solução e deixados por 30 minutos. Após, as amostras foram levadas a banho ultrassônico em água destilada por 15 minutos e secas em papel absorvedor. Um terço das amostras (32) foram separadas para eletrodeposição e as restantes foram levadas ao eletropolimento.

3.3.3 Eletropolimento

Após a passivação química, os substratos que não foram separados foram submetidos a um processo de eletropolimento com o objetivo de obter uma superfície lisa e brilhante. O eletropolimento tem como função a remoção de material metálico. O eletropolimento tem como objetivo remover o material metálico de uma camada fina da superfície da amostra através de um tratamento anódico, resultando em uma superfície mais plana, sem tensões residuais e descontaminada (LIN; HU, 2008).

O eletropolimento foi realizado em uma solução contendo ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol na proporção de 2:1:1, de modo que o volume final da solução foi de 300 ml. A proporção detalhada dos componentes misturados para obtenção da solução é mostrada na Tabela 3. Composição da solução eletrolítica para polimento.

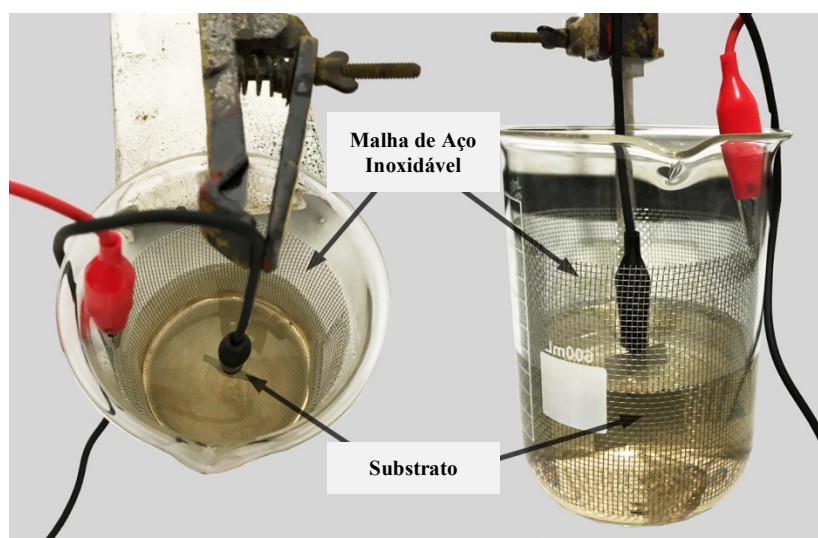
Tabela 3. Composição da solução eletrolítica para polimento.

Componente	Volume (ml)
H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico)	150
H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	75
C ₃ H ₈ O ₃ (glicerol)	75

Para o fechamento do circuito, uma malha de aço inoxidável AISI 304 com dimensões de 80 mm x 300 mm foi utilizada. A malha foi colocada em um béquer de 600 ml e em seguida parcialmente submersa pela solução. Os substratos foram totalmente submersos na solução de forma que os mesmos ficassem envoltos pela malha. A malha foi então conectada ao polo negativo de uma fonte de tensão de corrente contínua e o substrato conectado ao polo positivo. A Figura 10 mostra a montagem final dos componentes do processo de eletrodeposição antes da fonte de tensão ser ligada.

A fonte de tensão foi configurada para uma tensão de 6 V e então ligada. O primeiro substrato foi usado para ionizar a solução até que a corrente se estabilizasse em torno de 1,35 A. Após a estabilização da corrente, cada substrato foi eletropolido por 10 minutos, e seguida retirado da solução, enxaguado em água destilada e seco com papel absorvedor. Por ultimo, os substratos foram submetidos a um banho ultrassônico com álcool isopropílico para garantir que nenhum resquício da solução de eletropolimento fosse deixado na superfície da amostra e secos em ar quente. Metade das amostras foram separadas para eletrodeposição e a outra metade foi levada a tratamento térmico.

Figura 10. Montagem dos componentes para o processo de eletropolimento.



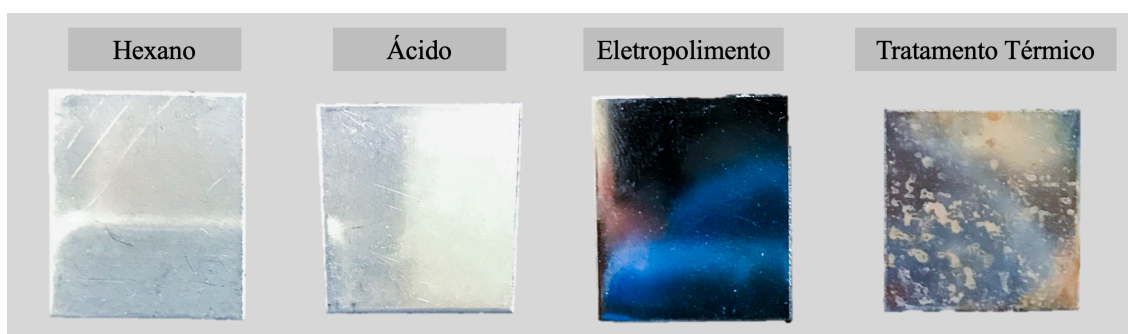
Fonte: Autor (2020)

3.3.4 Tratamento Térmico

Os últimos substratos sofreram tratamento térmico com o objetivo de modificar as características estruturais de sua superfície. De acordo com Martínez et al. (2009), a altas temperaturas o aço inoxidável precipita uma fina camada de óxidos que protegem a superfície contra corrosão e aumentam a aderência de filmes depositados. O objetivo do tratamento é criar uma fina camada de óxidos de cromo precipitados da matriz de aço AISI 304 para melhorar a taxa de deposição do cromo negro na superfície dos substratos.

Os substratos foram colocados em um forno a 750 °C por 1 hora, temperados em água destilada à temperatura ambiente e secos em ar quente.

Figura 11. Aparência dos substratos após os tratamentos.



Fonte: Autor (2020).

3.4 BANHO ELETROLÍTICO DE CROMO NEGRO

A solução preparada para a deposição de cromo negro nos substratos de aço inoxidável foi baseada nos trabalhos de Aguilar et al. (2003) que utilizou KNO_3 como agente oxidante. A redução do nitrato na eletrodeposição do cromo (VI) permite a formação de cromo negro, formado principalmente por Cr_2O_3 , em contrapartida ao cromo branco, formado por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (AGUILAR-SÁNCHEZ et al., 2007). A composição química da solução, também designada de banho eletrolítico, está detalhada na Tabela 4.

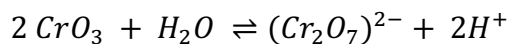
Tabela 4. Composição do banho eletrolítico para a deposição de cromo negro.

Substância	Concentração (g/l)
CrO_3 (óxido de cromo (VI))	364
BaCO_3 (carbonato de bário)	9.1
H_2SiF_6 (ácido hexafluorossilícico)	1.8
KNO_3 (nitrato de potássio)	2.3

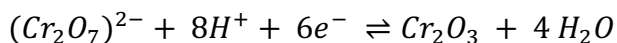
Fonte: Adaptado de Aguilar et al. (2003)

Para o preparo do banho eletrolítico, um recipiente de plástico (85 mm x 85 mm x 75 mm) foi utilizado devido a incompatibilidade do ácido hexafluorossilícico com vidros e metais. O recipiente foi preenchido com 400 ml de água destilada e o óxido de cromo (VI) foi adicionado e misturado até completa diluição. Então, o carbonato de bário foi adicionado e diluído, seguido da adição do ácido hexafluorossilícico e por último o nitrato de potássio.

De acordo com Aguilar-Sánchez et al. (2010) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ surge da mistura do óxido de cromo (VI) e água através da seguinte reação química:



No processo de eletrodeposição, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reduz principalmente para Cr_2O_3 no substrato de aço inoxidável através da reação:



3.5 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

3.5.1 Parâmetros

A eletrodeposição de cromo negro depende basicamente de três variáveis: a densidade de corrente aplicada aos terminais dos eletrodos, a distância de trabalho entre os eletrodos e o time no qual a corrente é deixada fluindo entre os terminais para que a eletrodeposição ocorra.

Devido a fonte de energia usada neste estudo ser uma fonte de tensão com corrente contínua (Agilent, modelo E3631A) no qual a tensão é controlada (0 – 6 V) e a corrente varia de acordo (máx. 5 A), a corrente a ser utilizada foi escolhida de maneira que a mesma pudesse ficar estável e contínua durante todo o experimento. Portanto, foi escolhida uma corrente de 5 A que é a máxima corrente que pode ser alcançada pela fonte. Esta corrente foi utilizada em todas as deposições. Como o substrato de aço inoxidável tem 20 mm x 25 mm, a densidade de corrente aplicada às amostras foi de 100 A/dm².

Distâncias de trabalho de 15 mm e 30 mm foram escolhidas com o objetivo de comparar a influência de cada uma das distâncias nas características finais dos filmes depositados. De acordo com os trabalhos de Medeiros (2018), distâncias menores resultam em filmes melhores depositados quando comparados com filmes depositados a maiores distâncias. Em adição a isso, menores distâncias de trabalho requerem recipientes menores e uma quantidade reduzida de banho eletrolítico, reduzindo assim os custos inerentes ao processo de eletrodeposição.

Para os tempos de deposição, valores de 30 segundos, 60 segundos, 120 segundos e 300 segundos foram escolhidos. Já foi mostrado que tempos acima de 5 minutos não possuem grande influência na absorção dos filmes de cromo negro quando comparados com tempos de 5 minutos (MEDEIROS, 2018). O tempo de 30 segundos foi escolhido com o objetivo de analisar os processos de nucleação e crescimento dos óxidos de cromo na superfície do substrato, uma vez que, dependendo dos outros parâmetros envolvidos

no processo, esse tempo pode ser insuficiente para a cobertura total do substrato pelo filme.

Combinando os valores de corrente, distância de trabalho e tempos escolhidos, 8 conjuntos de parâmetros foram designados para serem realizados na eletrodeposição dos substratos previamente tratados. Os conjuntos de parâmetros projetados estão mostrados na Tabela 5. Conjunto de parâmetros utilizados na eletrodeposição das amostras.

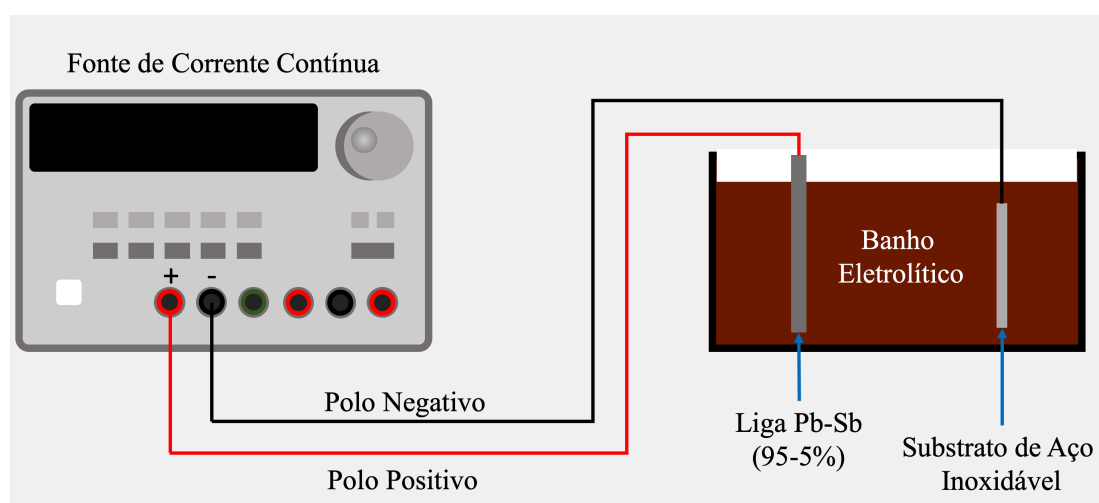
Tabela 5. Conjunto de parâmetros utilizados na eletrodeposição das amostras.

Conjunto de parâmetros	Densidade de Corrente (A/dm ²)	Distância (mm)	Tempo (seg)
1	100	15	30
2	100	15	60
3	100	15	120
4	100	15	300
5	100	30	30
6	100	30	60
7	100	30	120
8	100	30	300

3.5.2 Metodologia de deposição

O arranjo dos componentes para o processo de eletrodeposição é mostrado na Figura 12.

Figura 12. Montagem dos componentes no processo de eletrodeposição.

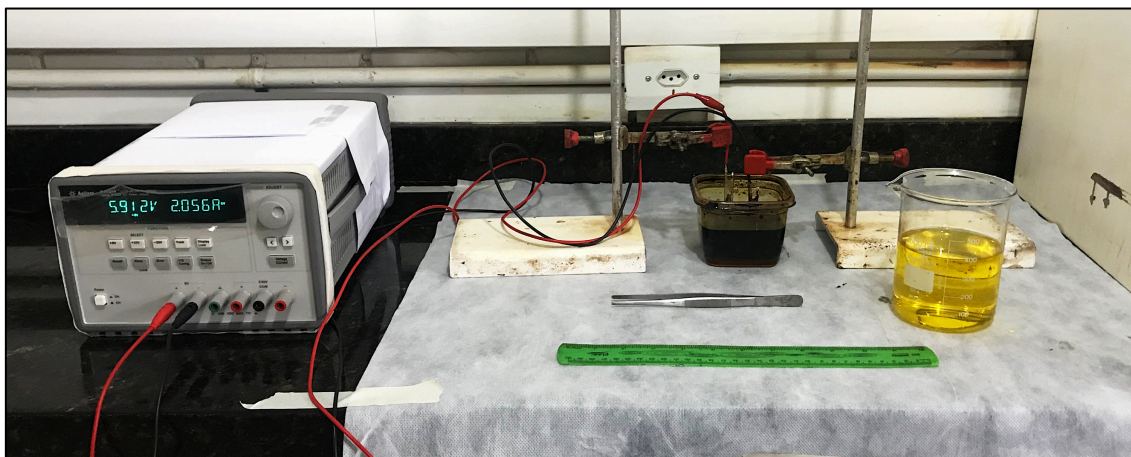


Fonte: Autor (2020)

Para a eletrodeposição, o polo negativo da fonte de corrente contínua é conectado ao substrato de aço inoxidável (eletrodo 1) enquanto o polo positivo é conectado a uma liga de Pb-Sb (95%-5%) (eletrodo 2). Os eletrodos são fixados no lugar através de um suporte metálico. Antes do processo de eletrodeposição, um substrato é utilizado para estabilizar a corrente e estimular a produção de íons no banho eletrolítico. Uma vez que a corrente de deposição atinge 100 A/dm^2 o substrato é descartado.

O processo de eletrodeposição consiste em conectar o substrato ao polo negativo da fonte, medir a distância de trabalho e liberar a passagem de corrente pelo tempo desejado. Passado o tempo, a passagem de corrente é interrompida, a amostra é retirada, enxaguada em água destilada e seca ao ar.

Figura 13. Eletrodeposição dos filmes de cromo negro.



Fonte: Autor (2020).

Para cada tratamento superficial dos substratos, o processo foi repetido para cada conjunto de parâmetros definido. Além disso, foram produzidas amostras quadruplicadas, totalizando 128 amostras. Após a eletrodeposição as amostras foram rotuladas com uma letra indicando o tipo de tratamento do substrato, seguida de um número indicando o conjunto de parâmetros utilizado na eletrodeposição. Os rótulos das amostras eletrodepositadas estão mostrados na Tabela 6.

Após a secagem das amostras, as mesmas foram armazenadas em sacos plásticos individuais do tipo *zip-lock* e conduzidas às etapas de caracterização e envelhecimento.

Tabela 6. Rótulo das amostras eletrodepositadas.

Rótulo da amostra	Tratamento Superficial	Distancia (mm)	Tempo (sec)
H1	Hexano	15	30
H2	Hexano	15	60
H3	Hexano	15	120
H4	Hexano	15	300
H5	Hexano	30	30
H6	Hexano	30	60
H7	Hexano	30	120
H8	Hexano	30	300
A1	Ácido	15	30
A2	Ácido	15	60
A3	Ácido	15	120
A4	Ácido	15	300
A5	Ácido	30	30
A6	Ácido	30	60
A7	Ácido	30	120
A8	Ácido	30	300
E1	Eletropolimento	15	30
E2	Eletropolimento	15	60
E3	Eletropolimento	15	120
E4	Eletropolimento	15	300
E5	Eletropolimento	30	30
E6	Eletropolimento	30	60
E7	Eletropolimento	30	120
E8	Eletropolimento	30	300
T1	Tratamento Térmico	15	30
T2	Tratamento Térmico	15	60
T3	Tratamento Térmico	15	120
T4	Tratamento Térmico	15	300
T5	Tratamento Térmico	30	30
T6	Tratamento Térmico	30	60
T7	Tratamento Térmico	30	120
T8	Tratamento Térmico	30	300

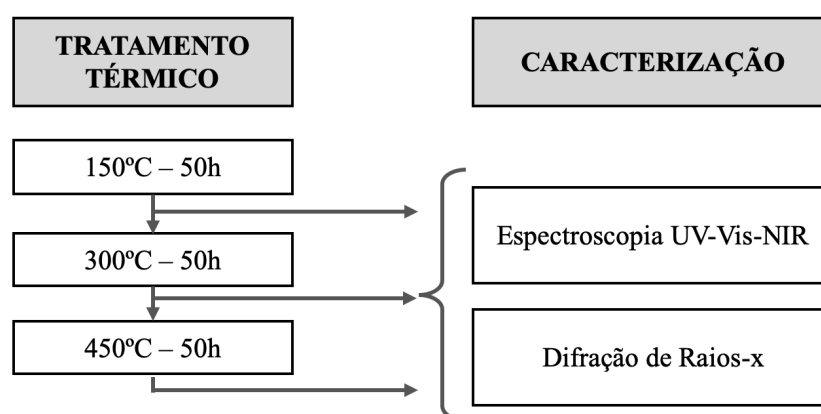
3.6 ENVELHECIMENTO INDUZIDO POR TRATAMENTOS TÉRMICOS

Devido à indisponibilidade de equipamento para realização das medidas de emitância das amostras, não foi possível realizar os testes de estabilidade térmica e

qualificação de vida-útil das amostras de acordo com a norma ISO 22975 (2014) uma vez que a premissa inicial para a realização dos testes é a obtenção das absorptâncias e emitâncias das amostras, e essas propriedades são medidas em várias etapas do teste.

Portanto, um teste customizado foi projetado com o objetivo de avaliar a influência das altas temperaturas nas propriedades ópticas e estruturais das amostras. Inicialmente as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à 150 °C em uma estufa, onde permaneceram por 50 horas. Em seguidas foram caracterizadas usando as técnicas de espectrofotometria na região do UV-Vis-NIR e difração de raios-x. As amostras foram então colocadas em um forno tipo mufla do fabricante *Lucadema*, modelo 2000F/DI, à uma temperatura de 300 °C por 50 horas e novamente caracterizadas utilizando as mesmas técnicas. O mesmo procedimento foi repetido para a temperatura de 450°, deixando novamente as amostras no forno por um período de 50 horas e caracterizadas após o tratamento. O fluxograma presente na Figura 14 diagrama a metodologia de envelhecimento e caracterização das amostras.

Figura 14. Metodologia de envelhecimento das amostras.



Fonte: Autor (2020).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas utilizando quatro técnicas diferentes: Espectrofotometria na região do UV-Vis-NIR, perfilometria óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), e Difração de Raios-X (DRX).

3.7.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS

A espectrofotometria na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo é uma técnica de caracterização utilizada para medir a interação da radiação eletromagnética com a matéria. O espectrofotômetro é o instrumento responsável pela medição das propriedades de reflectância ou absorptância em todos os comprimentos de onda do espectro analisado. A amostra é colocada no caminho óptico do instrumento e luz em determinado comprimento de onda interage com a amostra. A intensidade da luz refletida é então medida. Seja I a intensidade de luz refletida e I_0 a intensidade de luz projetada sobre a amostra, a reflectância da amostra é calculada de acordo com a Eq. 12.

$$\rho = \frac{I}{I_0} \quad \text{Eq (12)}$$

A partir da reflectância é possível calcular o valor de absorptância das amostras.

As amostras foram analisadas utilizando-se um espectrofotômetro na região do ultravioleta, luz visível e parte do infravermelho próximo da fabricante Shimadzu, modelo UV-2600, localizado nas dependências do Laboratório de síntese e caracterização de filmes finos (LABFILM), parte do Centro de Energias Renováveis (CEAR) da UFPB. Parte das análises foram conduzidas no equipamento de mesmo modelo localizado no Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO) do IFPB. As medidas de reflectância espectral foram obtidas em uma faixa do espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda entre 220 nm e 1400 nm. Para a análise da reflectância da amostra em todas as direções, uma esfera de integração foi utilizada.

Através dos espectros obtidos, foram calculadas as absorptâncias solares das amostras, utilizando o método descritos na Norma Americana ASTM E903-12 (ASTM, 2012). Uma vez que as medidas foram obtidas em termos de reflectância, primeiramente foram calculadas as reflectâncias solares das amostras.

A reflectância solar (ρ_s) é calculada integrando a reflectância espectral obtida sobre a distribuição padrão de irradiância espectral de acordo com a Eq. 13.

$$\rho_s = \frac{(\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) E_{\lambda_i}) \Delta \lambda_i}{\sum_{i=1}^n E_{\lambda_i} \Delta \lambda_i} \quad \text{Eq (13)}$$

Onde,

E_λ é a distribuição padrão de irradiância espectral;

$\rho(\lambda_i)$ é a reflectância espectral para o comprimento de onda λ_i ;

$\Delta\lambda_i$ é o intervalo entre dois comprimentos de onda adjacentes, dado pela Eq. 14.

$$\Delta\lambda_i = \frac{(\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1})}{2} \quad \text{Eq (14)}$$

Em seguida, as reflectâncias solares foram convertidas em absorptâncias solares através da relação descrita na Eq. 15.

$$\alpha_s + \tau_s + \rho_s = 1 \quad \text{Eq (15)}$$

Como as superfícies absorvedoras obtidas são opacas, $\tau_s = 0$, logo a Eq. 15 se resume às Eq. 16 ou Eq. 17.

$$\alpha_s + \rho_s = 1 \quad \text{Eq (16)}$$

ou

$$\alpha_s = 1 - \rho_s \quad \text{Eq (17)}$$

3.7.2 Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica é uma técnica de caracterização que permite a obtenção de perfis topográficos de superfícies em escala nanométrica, através de análise não-destrutiva e sem contato físico com a amostra, utilizando apenas luz. A técnica consiste em direcionar luz à amostra de modo a detectar a superfície em 3D, por meio de interferências ópticas, o uso de abertura confocal, detecção de foco e fase e projeção de um padrão na imagem óptica. A partir dos perfis obtidos é possível analisar diversas características das superfícies tais como a rugosidade e a espessura de filmes finos.

As morfologias superficiais das amostras foram analisadas através da técnica de perfilometria óptica utilizando um perfilômetro óptico 3D sem contato do fabricante *Taylor Hobson*, modelo CCI MP, localizado nas dependências do Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO), parte do Centro de Ciências da Saúde (CCS) da UFPB. Os resultados foram manipulados utilizando-se o software Mountains®8, distribuído pela Digital Surf (Besançon, França).

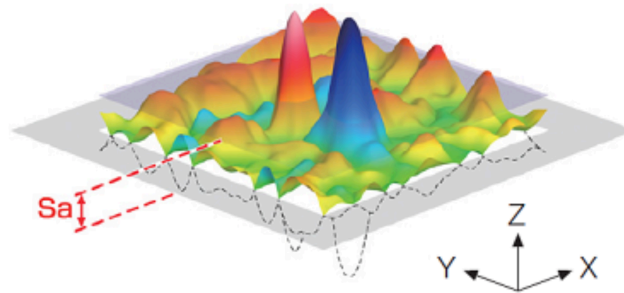
As rugosidades superficiais das amostras foram avaliadas utilizando-se o parâmetro S_a (média aritmética da altura de uma superfície) presente na Norma Internacional *ISO 25178-2:2012 Geometrical product specifications (GPS) — Surface*

texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters (ISO, 2012). Esse parâmetro expressa, em forma de valor absoluto, a diferença em altura de cada ponto da superfície em comparação a média aritmética da superfície, através da Eq. 18.

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| dx dy \quad \text{Eq (18)}$$

Onde, A é a área da superfície analisada e $|Z(x, y)|$ é a função que define a altura absoluta de cada ponto na superfície analisada.

Figura 15. Representação gráfica do parâmetro de rugosidade Sa .



Fonte: Olympus (2020).

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização de materiais que produz uma imagem da amostra analisada através da varredura de sua superfície com um feixe direcionado de elétrons. A interação dos elétrons com a superfície da amostra produz uma série de sinais que são detectados e formam uma imagem com informações sobre a composição e a topografia da amostra. Os sinais obtidos podem ser de diversas naturezas, tais como elétrons secundários, elétrons retro espalhados, e raios-x característicos.

O equipamento responsável pela análise é o microscópio eletrônico que varredura, que pode ser equipado com um acessório de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), uma técnica utilizada para caracterização elementar ou química de um espécime. A EDS fundamenta-se na interação entre uma fonte de raios-x e a amostra, produzindo um espectro de emissão de energia contendo picos característicos dos elementos presentes.

As amostras foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do fabricante *FEI*, modelo Quanta 450, com detecção de elétrons secundários,

que permite a visualização da topografia da superfície. Acoplado ao equipamento estava um equipamento de detecção EDS do fabricante *Bruker*, modelo XFlash Detector 630M, para quantificação de porcentagem atômica da amostra. O equipamento está localizado no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TENOMAT), parte do Centro de Tecnologia (CT) da UFPB.

3.7.4 Difração de Raios-x (DRX)

A difração de raios-x (DRX) é uma técnica utilizada para a análise qualitativa e quantitativa de estruturas cristalinas presentes em uma determinada amostra. Um feixe de raios-x é emitido sobre a amostra e o ângulo de incidência do feixe é variado. O feixe interage com a estrutura do material e é difratado pelos átomos presentes. Em determinados ângulos, definidos pela lei de Bragg (Eq. 19), uma interação construtiva irá ocorrer entre os feixes difratados, e um pico de difração é gerado. Os picos referentes a diferentes planos cristalinos podem ser utilizados para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes no material.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq (19)}$$

As amostras foram caracterizadas através de um difratômetro de bancada do fabricante *Bruker*, modelo D2 Phaser, emitindo radiação de cobre através de uma fenda de 1 mm, cobrindo uma variação de ângulo 2θ entre 20° e 80° com $0,02^\circ$ de incremento e medidas durante 0,5 segundos. Os resultados obtidos foram identificados utilizando o software *X'pert Highscore* (Malvern Panalytical, São Paulo) equipado com a biblioteca de dados *PDF-2 release 2003* (International Centre for Diffraction Data).

CAPÍTULO IV

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILMES ABSORVEDORES À BASE DE CROMO PARA USO EM COLETORES SOLARES

4.1 INTRODUÇÃO

O cromo negro tem sido utilizado como revestimento absorvedor de coletores solares desde que o conceito de superfícies seletivas solares surgiu na década de 50 (TABOR, 1961). Uma grande diversidade de processos para deposição desse material têm sido aprimorados com o intuito de melhorar as características ópticas, morfológicas e a estabilidade térmica desses filmes, tais como os processos de deposição por PVD, CVD, Sol-Gel e eletrodeposição (KENNEDY, 2002).

Dentre os processos de deposição citados, a eletrodeposição destaca-se devido a sua simplicidade e baixo custo, sendo viável para a produção de superfícies em poucas quantidades ou em grande escala (JAFARI; ROZATI, 2011). A eletrodeposição consiste num processo de eletrólise, no qual ocorre a deposição de um metal sobre um eletrodo através da redução do seu cátion devido à aplicação de uma diferença de potencial (BARRERA-DÍAZ; LUGO-LUGO; BILYEU, 2012).

Para a produção de filmes absorvedores, o eletrodo utilizado geralmente é uma placa de aço inoxidável, cobre ou níquel que irá fazer as vezes de um substrato para a deposição de um filme fino, homogêneo e estável de óxidos de cromo provenientes do banho eletrolítico utilizado, embora estudos utilizando outros materiais como substratos já foram desenvolvidos (BACON; IGNATIEV, 1983; KOTILAINEN et al., 2015).

A qualidade do filme obtido irá depender de diversos parâmetros envolvidos no processo de deposição, tais como o tipo de banho utilizado como matéria prima, sua concentração e temperatura, o tempo necessário para a eletrodeposição, a distância entre os eletrodos utilizados e a corrente elétrica que passa pelos terminais (XIAO et al., 2011)(HAMID, 2009). Outro fator que irá afetar as propriedades ópticas e térmicas dos filmes é o substrato (SMITH; TEYITZ; HILLERY, 1983) e os tratamentos superficiais pelo quais ele sofre antes do processo de eletrodeposição.

A otimização desses parâmetros torna-se necessária para a otimização do processo de eletrodeposição de filmes de cromo negro, por se tratar de um processo pouco preciso onde pequenas variações nos parâmetros podem afetar as propriedades dos filmes de forma acentuada.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Matéria-Prima

O óxido de cromo hexavalente (CrO_3) foi utilizado como matéria-prima principal dos filmes a serem depositados. O uso do cromo negro é justificado pela sua alta estabilidade térmica a altas temperaturas, facilidade de acesso e baixo custo (JAFARI; ROZATI, 2011).

Uma solução eletrolítica foi produzida através da mistura do óxido de cromo com água destilada e outros reagentes nas concentrações descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química do banho eletrolítico.

Substância	Concentração (g/l)
CrO_3	364
BaCO_3	9,1
H_2SiF_6	1,8
KNO_3	2,3

Fonte: Adaptado de Aguilar *et al.* (2003).

Chapas de aço inoxidável AISI 304 com dimensões aproximadas de 20 mm x 25 mm foram utilizadas como substrato no qual os filmes de cromo negro foram depositados. O aço inoxidável foi escolhido devido a sua capacidade de aumentar a estabilidade térmica dos filmes de cromo negro a altas temperaturas (BACON; IGNATIEV, 1983).

4.2.2 Tratamento do Substrato

Os substratos de aço inoxidável foram submetidos a 4 tratamentos superficiais distintos: limpeza com hexano, passivação química com ácido cítrico, eletropolimento e tratamento térmico.

A limpeza com hexano, cujo objetivo é eliminar impurezas e gordura da superfície dos substratos, consiste em submersão das amostras em hexano por 15 minutos com posterior enxague em água destilada.

A passivação química objetiva a remoção de átomos de ferro livres da superfície das amostras e consiste em imersão dos substratos por 30 minutos em uma mistura de ácido cítrico anidro e água destilada a 50 °C, com posterior limpeza em banho ultrassônico com álcool isopropílico.

O eletropolimento é um tratamento superficial abrasivo cujo objetivo é remover átomos da superfície dos substratos para a obtenção de uma superfície lisa e homogênea. As amostras foram eletropolidas utilizando uma solução com proporções de volume de 2:1:1 de ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol. Para fechar o circuito foi utilizado uma malha de aço inoxidável AISI 304.

O tratamento térmico objetivou a precipitação de uma camada fina de óxidos na superfície dos substratos. As amostras foram colocadas em um forno tipo mufla a 750 °C por 1 hora, em seguida resfriadas em água a temperatura ambiente.

Os tratamentos foram reproduzidos em diferentes amostras para possibilitar a avaliação da influencia de cada tratamento sobre as propriedades dos filmes depositados.

4.2.3 Eletrodeposição

Foram projetados 8 conjuntos de parâmetros para a eletrodeposição dos filmes de cromo negro sobre os substratos de aço inoxidável tratados, utilizando distâncias de trabalho de 15 e 30 mm e tempos de deposição de 30, 60, 120 e 300 segundos.

Tabela 8. Conjunto de parâmetros utilizados na eletrodeposição das amostras.

Conjunto de Parâmetros	Distância (mm)	Tempo (seg)
1	15	30
2	15	60
3	15	120
4	15	300
5	30	30
6	30	60
7	30	120
8	30	300

Para a deposição, foi utilizada uma fonte de tensão com corrente contínua Modelo E3631A do fabricante *Agilent*, cuja corrente foi mantida constante em 100 A/dm² durante o processo de deposição. Para cada conjunto de parâmetros foram depositadas duplicatas,

triplicatas e quadruplicadas, totalizando 32 amostras para cada tipo de tratamento superficial realizado nos substratos e 128 amostras no total.

As amostras foram nomeadas com uma letra seguida de um número, cuja letra representa o tratamento que foi dado ao substrato (H-limpeza com hexano, A-passivação química em ácido cítrico, E-eletropolimento e T-tratamento térmico) e o número representa o conjunto de parâmetros utilizado para eletrodeposição da amostra, de acordo com a Tabela 8.

4.2.4 Caracterização das amostras

As amostras foram submetidas a caracterização óptica através da técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS e NIR) utilizando um espectrofotômetro, modelo UV 2600 do fabricante *Shimadzu*, no modo reflectância, cobrindo uma faixa de comprimentos de onda entre 220 nm e 1400 nm e equipado com esfera de integração.

As amostras que obtiveram os melhores resultados de absorvância para cada conjunto de parâmetros de eletrodeposição foram submetidas a caracterização morfológica através da técnica de perfilometria óptica, utilizando um perfilômetro óptico sem contato modelo CCI MP do fabricante *Taylor Hobson*.

As amostras que apresentaram o melhor desempenho óptico para cada tratamento térmico foram submetidas a caracterização microestrutural através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da fabricante *FEI*, modelo Quanta 450, equipado com EDS do fabricante *Bruker*, modelo XFlash Detector 630M, no modo elétron secundário, utilizado para observar a topografia da superfície da amostra.

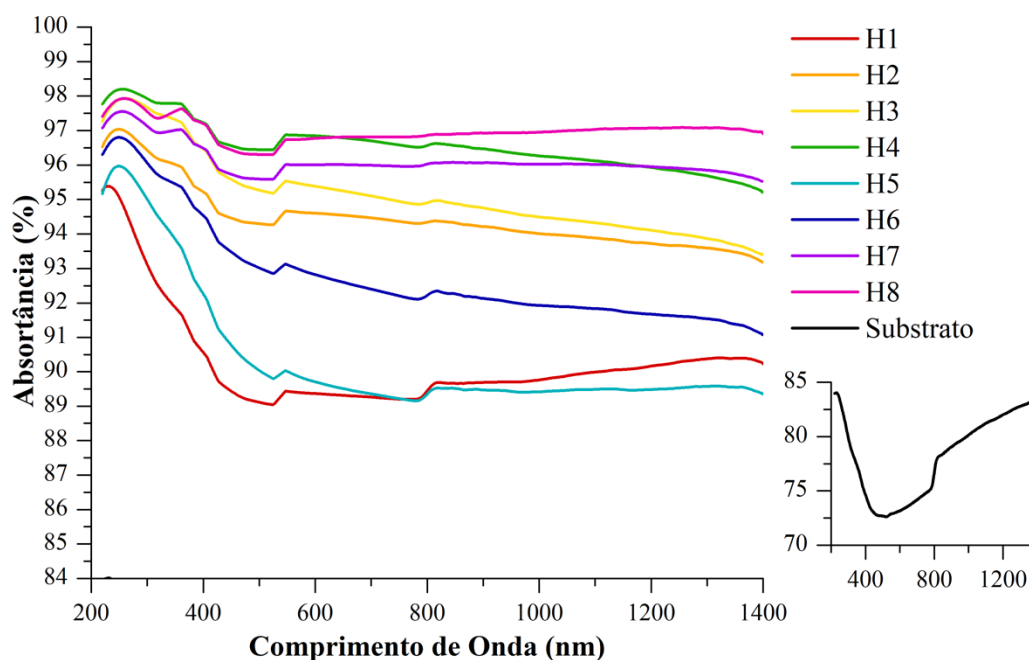
As amostras depositadas utilizando-se os parâmetros de distância entre eletrodos de 15 mm e tempo de deposição de 300 segundos foram analisadas através de difração de raios-x, realizada utilizando-se um difratômetro de bancada do fabricante *Bruker*, modelo D2 Phaser, com radiação de cobre sendo emitida entre uma fenda de 1 mm, cobrindo uma faixa de ângulos 2θ de 20° a 80° e com incremento de $0,02^\circ$ por segundo. Os resultados foram analisados utilizando-se o software *X'pert Highscore* (Malvern Panalytical, São Paulo) e a biblioteca de dados *PDF-2 release 2003* (International Centre for Diffraction Data).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS

Os espectros de absorção das amostras depositadas sobre o substrato cujo tratamento foi a limpeza com hexano está mostrado na Figura 16.

Figura 16. Espectros de absorção das amostras H1 a H8.



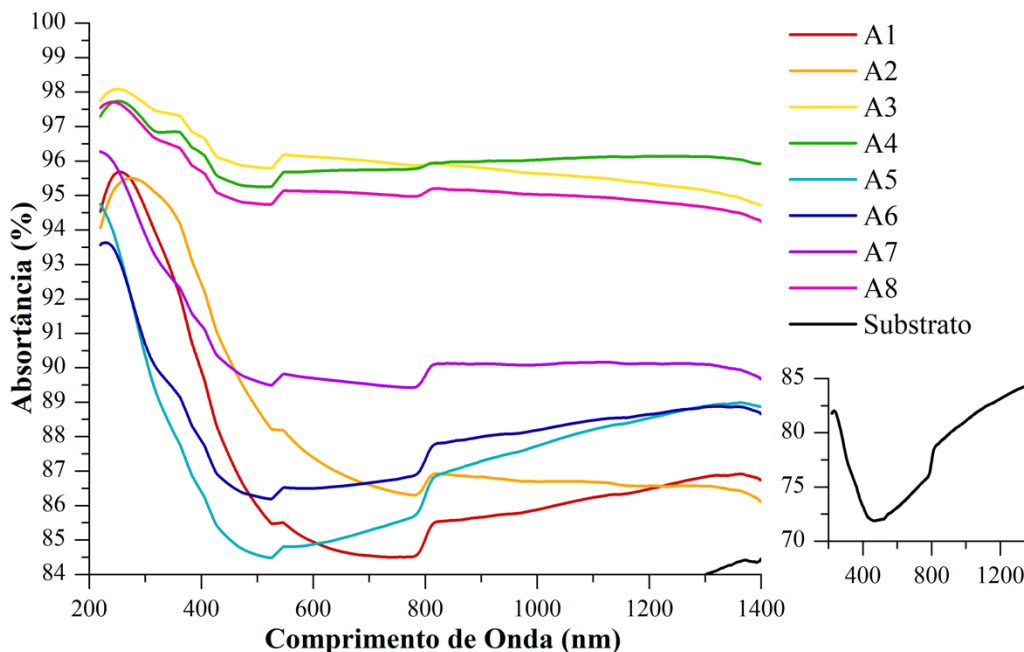
Através do espectro resultante é possível observar que a absorptância espectral das amostras variou entre 89% e 98,5%. Observa-se que todas as amostras apresentaram um aumento em sua absorção, em comparação com o substrato não-depositado. É importante ressaltar que o gráfico indexado ao lado direito da figura que mostra o espectro de absorção do substrato não-depositado apresenta escalas e limites diferentes do gráfico principal.

As amostras cujos resultados foram os mais satisfatórios foram as amostras H8 e H4, ambas com tempos de deposição de 300 segundos. As amostras H1 e H5, cujo tempo de deposição foi de 30 segundos, foram as que obtiveram os piores resultados.

Em todas as amostras, observa-se que os menores valores de absorptâncias encontram-se numa faixa espectral que vai de 450 nm a 550 nm. Essa faixa corresponde à luz visível, entre os comprimentos de onda que representam as cores azul e verde.

A Figura 17 apresenta os espectros de absorção das amostras cujos substratos foram submetidos a passivação química com ácido cítrico.

Figura 17. Espectros de absorção das amostras A1 a A8.



A partir da Figura 17 é possível observar-se que as absorções espectrais das amostras A1 a A8 foram, em geral, inferiores às apresentadas pelas amostras H1 a H8, variando entre 84% e 98%. As amostras A3, A4 e A8 apresentaram absorções homogêneas ao longo do espectro, enquanto as demais apresentaram valores distintos para diferentes bandas de absorção, com maiores absorções entre 220 nm e 400 nm, e menores entre 400 nm e 1400 nm.

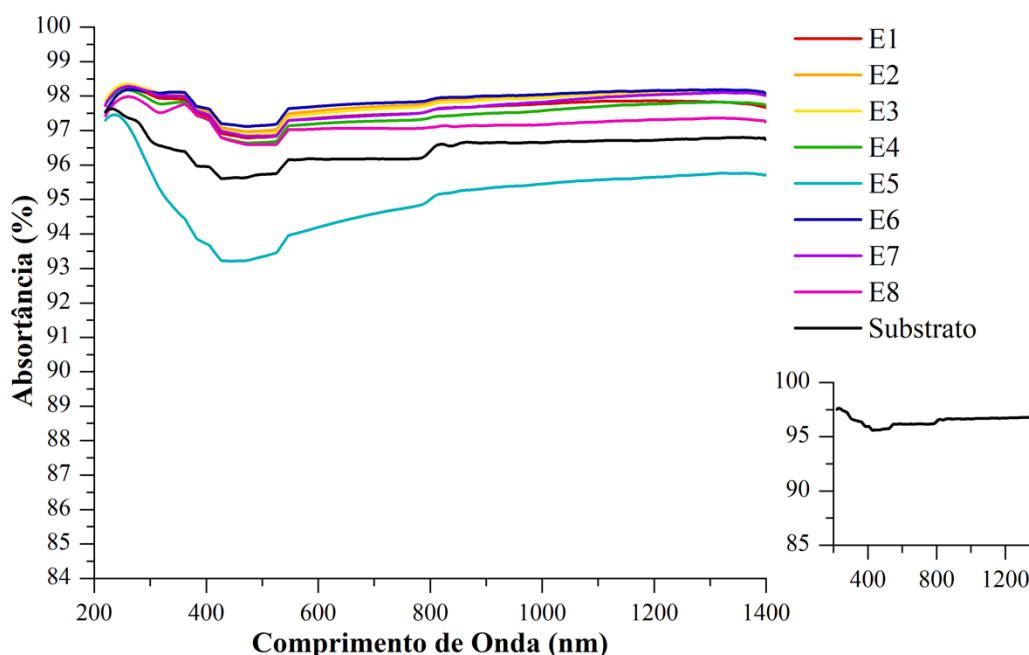
Entretanto, ao analisar o gráfico indexado ao lado direito, observa-se que todas as amostras apresentaram absorções mais elevadas que substrato não-depositado.

As amostras que apresentaram melhor desempenho absorptivo foram as amostras A3, cujo tempo de deposição foi de 120 segundos, e as amostras A4 e A8, cujos tempos de deposição foram de 300 segundos. Observa-se também que as amostras cujas distâncias de trabalho foram de 15 mm apresentaram melhores resultados que as amostras cuja distância foi de 30 mm.

As amostras com os piores resultados foram as amostras A1 e A6, ambas com tempo de deposição de 30 segundos. Novamente, os comprimentos de onda menos absorvidos estão na faixa entre 450 nm e 550 nm.

Os espectros de absorção das amostras que passaram por eletropolimento estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18. Espectros de absorção das amostras E1 a E8.



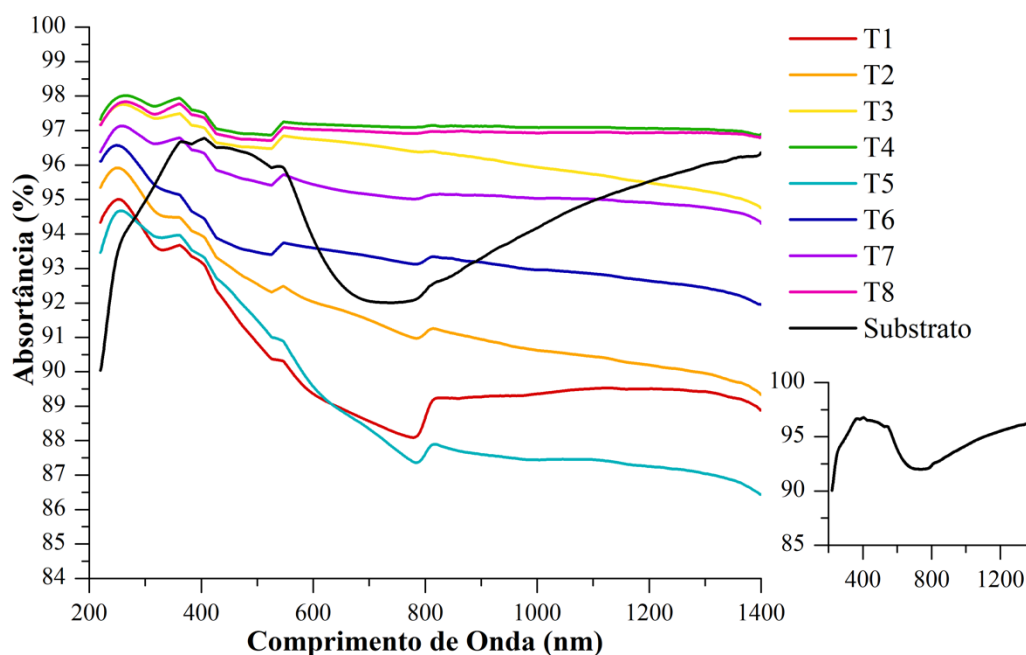
Analisando os espectros encontrados para as amostras E1 a E8, observam-se elevadas absorções espectrais em quase todas as amostras, entre 96,5% e 98,5%, exceto na amostra E5 que variou entre 93% e 97,5%. As absorções espectrais mantiveram-se praticamente constante ao longo de todos os comprimentos de onda analisados, exceto para a amostra E5, com menores valores sendo observados novamente entre 450 nm e 550 nm.

É importante ressaltar que quase todas as amostras apresentaram absorções maiores que as obtidas no espectro do substrato não-depositado. Entretanto, para a amostra E5, cujo tempo de deposição foi de 30 segundos e a distância de trabalho foi de 30 mm, os valores de absorções espectrais sofreram uma queda em relação ao substrato não-depositado.

As amostras que apresentaram os melhores desempenhos foram as amostras E2 (60 s, 15 mm), E3 (120 s, 15 mm), E6 (60 s, 30 mm) e E7 (120 s, 30 mm), ressaltando que os tempos de deposição de 60 segundos e 120 segundos proporcionaram os melhores resultados para o substrato eletropolido.

Na Figura 19 são ilustrados os espectros de absorção das amostras que foram depositadas sobre os substratos que passaram por tratamento térmico.

Figura 19. Espectros de absorção das amostras T1 a T8.



Observa-se na Figura 19 que as amostras apresentaram absorções espectrais variando entre 86% e 98%, com algumas amostras apresentando homogeneidade de absorção ao longo do espectro e outras apresentando grande variação de absorção.

As amostras que obtiveram as melhores absorções espectrais foram as amostras T4 e T8, ambas com tempos de deposição de 300 segundos. Além disso, ambas as amostras apresentaram comportamento absorutivo melhor que o substrato não-depositado. No mais, torna-se impossível comparar as demais amostras com o substrato não-depositado, uma vez que o mesmo apresenta um espectro de absorção muito heterogêneo ao longo do espectro, com alguns comprimentos de onda apresentando alta absorção (entre 300 nm e 600 nm e entre 1200 nm e 1400nm), e as demais apresentando absorções inferiores.

Para uma comparação quantitativa das absorções das amostras, através dos espectros obtidos, as absorções solares das amostras foram calculadas utilizando o método descritos na norma ASTM E903-12 (ASTM, 2012). A média das absorções solares ($\overline{\alpha_s}$) foi calculada para cada conjunto de parâmetros utilizados nas deposições das amostras, assim como o desvio-padrão em relação a essa média. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9. Absortância Solar Média com desvio-padrão das amostras.

CONJUNTO DE PARÂMETROS	HEXANO		ÁCIDO		ELETROPOLIMENTO		TÉRMICO	
	$\overline{\alpha_s}$	DESVIO PADRÃO	$\overline{\alpha_s}$	DESVIO PADRÃO	$\overline{\alpha_s}$	DESVIO PADRÃO	$\overline{\alpha_s}$	DESVIO PADRÃO
1	89,78%	1,06%	86,44%	1,88%	97,45%	0,51%	90,11%	3,49%
2	94,46%	1,77%	88,21%	3,62%	97,66%	0,04%	91,87%	1,79%
3	95,21%	2,85%	95,99%	0,84%	97,61%	0,14%	96,44%	0,16%
4	96,61%	0,24%	95,87%	1,25%	97,30%	0,09%	97,16%	0,03%
5	90,15%	3,60%	86,33%	2,73%	94,56%	0,42%	89,58%	3,76%
6	92,80%	2,52%	87,44%	4,01%	97,76%	0,18%	93,49%	0,76%
7	96,03%	0,69%	90,14%	2,50%	97,50%	0,30%	95,41%	0,33%
8	96,85%	0,11%	95,14%	1,90%	97,09%	0,05%	97,00%	0,21%
Substrato	76,21%	-	76,25%	-	96,26%	-	94,54%	-

Da Tabela 9 é possível observar que a maioria dos filmes depositados proporcionou um aumento na absortância solar média das amostras comparadas ao substrato não-depositado, exceto para as amostras T1, T2, T5 e T6, cujos filmes prejudicaram o desempenho absorptivo das amostras em relação ao substrato.

Os melhores resultados de absortância solar média estão destacados na tabela em negrito, assim como os menores desvios-padrões. Para o substrato limpo com hexano, o conjunto de parâmetros 8 (30 mm, 300 s) proporcionou os melhores filmes e também o menor desvio-padrão, ressaltando a homogeneidade do processo de eletrodeposição quando da utilização desses parâmetros.

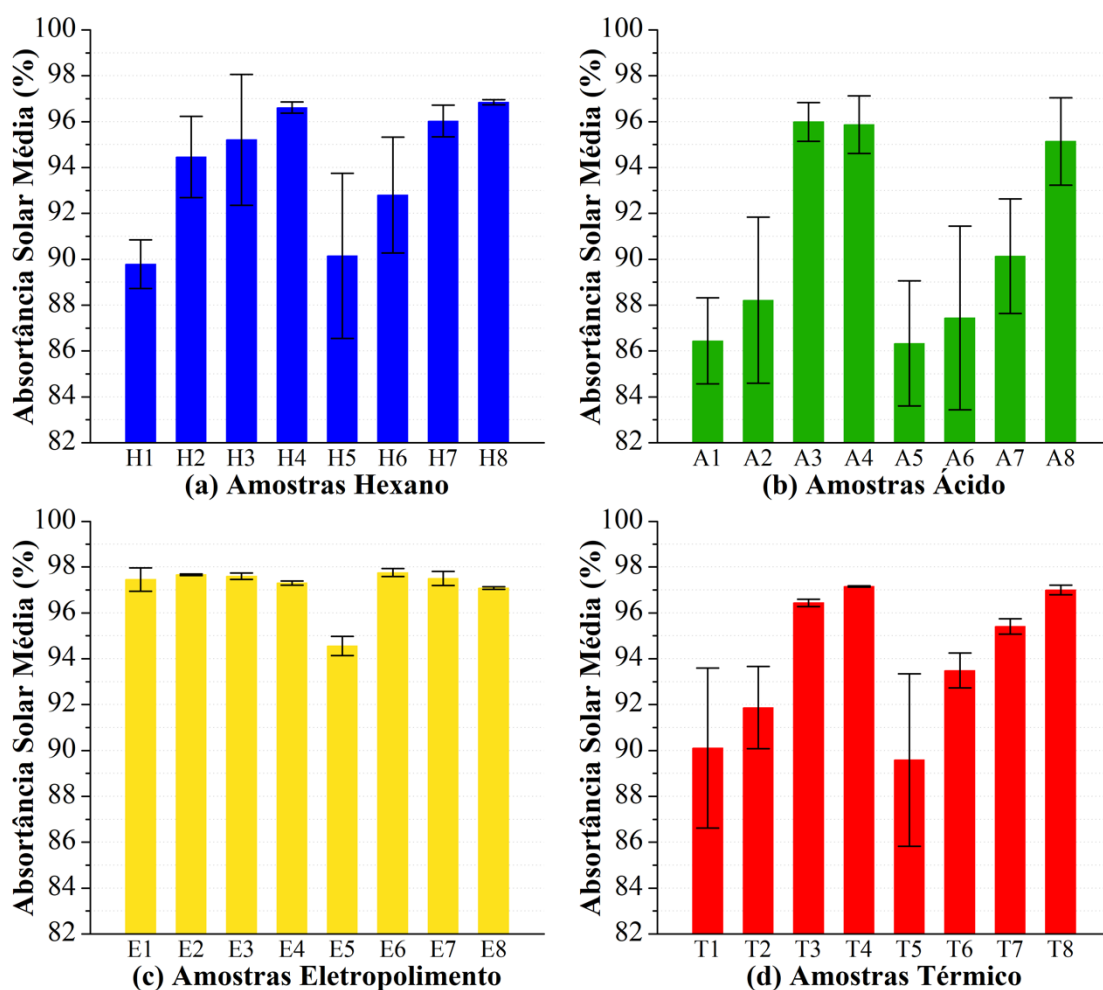
Similarmente, para os substratos que sofreram passivação química com ácido cítrico, o conjunto de parâmetros 3 (15 mm, 120 s) foi o que proporcionou os melhores resultados de absorção e o menor desvio-padrão.

Para as amostras depositadas sobre o substrato eletropolido, observa-se que o conjunto de parâmetros 6 (30 mm, 60 s) apresentou os melhores resultados de absortância entre as amostras, entretanto o menor desvio-padrão foi obtido com o conjunto de parâmetros 2 (15 mm, 60 segundos).

Dentre amostras depositadas sobre o substrato que sofreu tratamento térmico, o conjunto de parâmetros 4 (15 mm, 300 s) foi o mais satisfatório, com a maior absortância média entre as amostras depositadas sobre este substrato e o menor desvio-padrão.

Para uma melhor visualização e comparação entre todas as amostras os resultados de absorvância e desvio-padrão da Tabela 9 estão mostrados na forma de gráfico de colunas na Figura 20.

Figura 20. Absortância solar média para as amostras depositadas sobre os substratos: (a) Hexano, (b) Ácido, (c) Eletropolimento e (d) Térmico

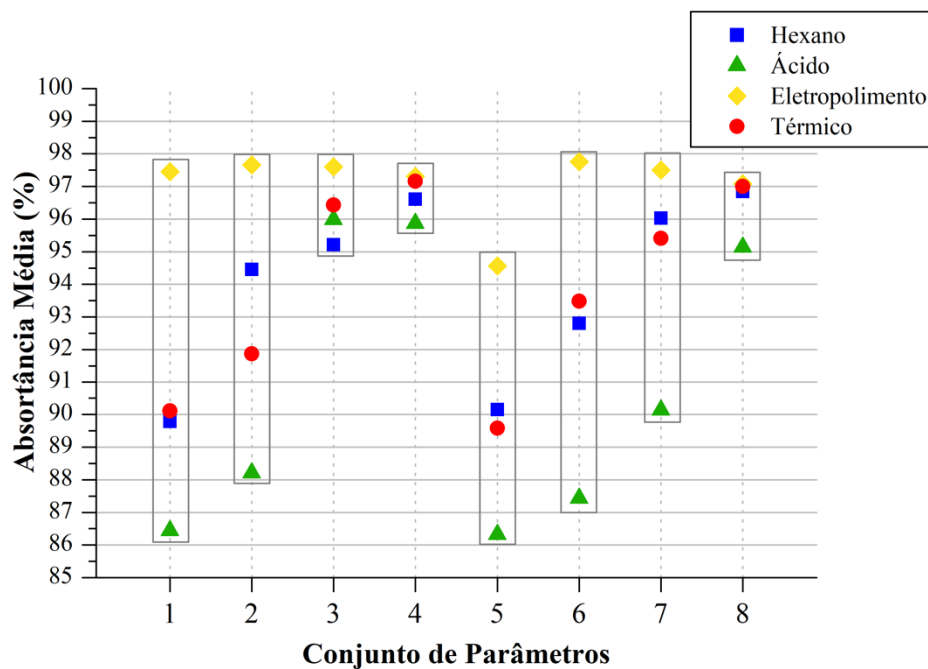


Percebe-se pela Figura 20 que para as amostras eletropolidas, com exceção do conjunto 5 (30 mm, 30 s), todos os conjuntos de parâmetros utilizados proporcionaram resultados elevados de absorvância (>97%) assim como baixos desvios-padrões, indicando uma forte influencia da superfície eletropolida na obtenção de amostras com altas absorvâncias, e um processo bastante homogêneo.

Os piores resultados foram obtidos com o uso do substrato tratado com ácido cítrico, com apenas 3 conjuntos de parâmetros obtendo absorvâncias superiores a 90%. Também observa-se que esse substrato proporcionou os resultados mais heterogêneos, comprovados pelos altos desvios-padrões encontrados.

Em geral, é possível afirmar que o tempo de 300 segundos proporcionou os melhores resultados, apresentando absorvâncias superiores a 96% em quase todos os conjuntos de parâmetros utilizados. Esse resultado pode ser melhor visualizado na Figura 21 que apresenta um gráfico de dispersão das absorvâncias provenientes de cada um dos conjuntos de parâmetros utilizados, para cada um dos tratamentos superficiais utilizados.

Figura 21. Absorvância solar média em relação aos parâmetros de eletrodeposição.



Pela Figura 21 é possível observar que o conjunto de parâmetros 4 (15 mm, 300s) foi o que proporcionou as melhores absorvâncias, seguido do conjunto de parâmetros 8 (30 mm, 300s), ressaltando que o tempo de 300 segundos foi, em geral, o mais satisfatório para todos os substratos, assim como para as distâncias de 15 mm e 30 mm.

Dentre as distâncias de trabalho utilizadas, é possível afirmar que a distância de 15 mm proporcionou melhores resultados de absorvância quando comparadas as distâncias de 30 mm.

4.3.2 Perfilometria Óptica

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos a partir da técnica de perfilometria óptica. Os resultados expressam os perfis morfológicos das amostras, cujas escalas foram igualadas para proporcionar uma melhor comparação entre a morfologia das amostras. A escala de cores (à direita de todas as figuras) representa as profundidades

dos pontos medidos em relação ao ponto mais alto da superfície. Para um melhor contraste algumas imagens foram niveladas pela média dos tamanhos de picos e vales, através do software de manipulação de imagens utilizado.

Abaixo de cada figura, encontra-se uma tabela com os dados de rugosidade “Sa” (média aritmética de altura para uma superfície) de cada amostra analisada, assim como a absorptância solar (α_s) correspondente àquela amostra. É importante reafirmar que apenas as amostras que obtiveram o melhor resultado de absorptância solar dentre as 4 amostras produzidas para cada conjunto de parâmetros foi analisada.

Figura 22. Perfil morfológico dos substratos.

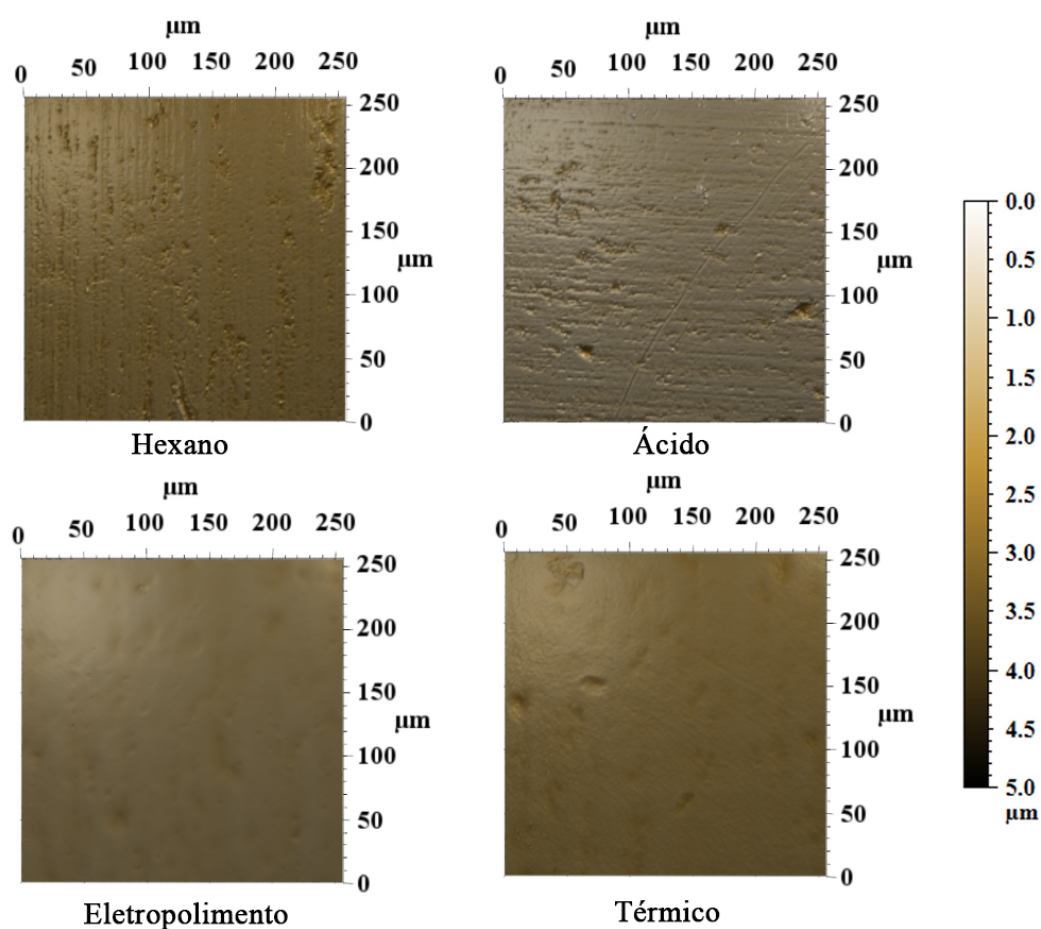


Tabela 10. Rugosidade superficial dos substratos.

Substrato	Sa (nm)	α_s (%)
Hexano	72,8	76,21
Ácido	74,4	76,25
Eletropolimento	45,3	96,26
Térmico	43,3	94,54

A partir da Figura 22 nota-se que os substratos limpos com hexano e os que passaram por passivação química com ácido cítrico são bastante semelhantes e possuem uma morfologia mais rugosa dentre os 4 substratos, percebida através do contraste presente nas imagens e confirmada pelos valores da rugosidade “Sa”, uma vez que esses tratamentos não retiraram material da superfície da amostra. Já os substratos que passaram pelo processo de eletrodeposição mostram-se bem polidos com valores de rugosidade na faixa de 45 nm, característica que é evidente devido ao baixo contraste presente nos perfis morfológicos. É possível perceber que o nível de polimento de sua superfície do substrato térmico também é elevado uma vez que ele foi previamente eletropolido e evidenciando que o tratamento térmico não proporcionou mudanças na superfície da amostra.

Figura 23. Perfil morfológico das amostras H1, H2, H3 e H4.

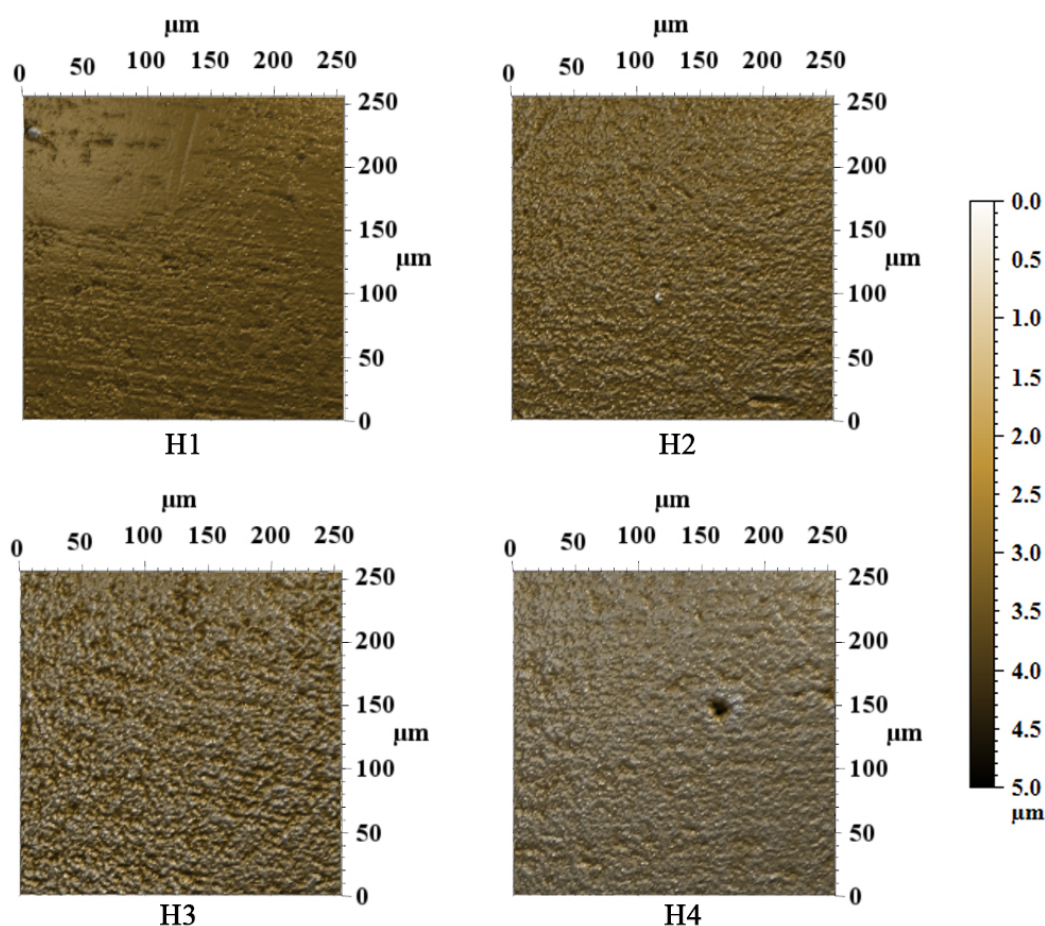


Tabela 11. Rugosidade superficial das amostras H1, H2, H3 e H4.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
H1	98,9	90,91
H2	203	96,19
H3	346	97,09
H4	210	96,86

Na Figura 23 percebe-se que a rugosidade superficial das amostras depositadas sobre o substrato limpo com hexano e distância de 15 mm aumentou juntamente com o aumento dos tempos de eletrodeposição. Entretanto, a amostra H4 apresentou uma rugosidade menor que a amostra H3, evidenciando que o tempo de 300 segundos proporcionou uma superfície mais homogênea. Para a amostra H1 observa-se que o perfil morfológico contém traços semelhantes ao substrato, indicando que o filme pode não ter coberto toda a superfície desse substrato. Os filmes H2 e H3 apresentam perfis morfológicos semelhantes, sendo o filme H3 mais rugoso e mais absorutivo. A partir disso, pode-se relacionar a rugosidade superficial desses filmes com a absortância solar obtida, uma vez que a absortância aumentou com o aumento da rugosidade superficial.

Figura 24. Perfil morfológico das amostras H5, H6, H7 e H8.

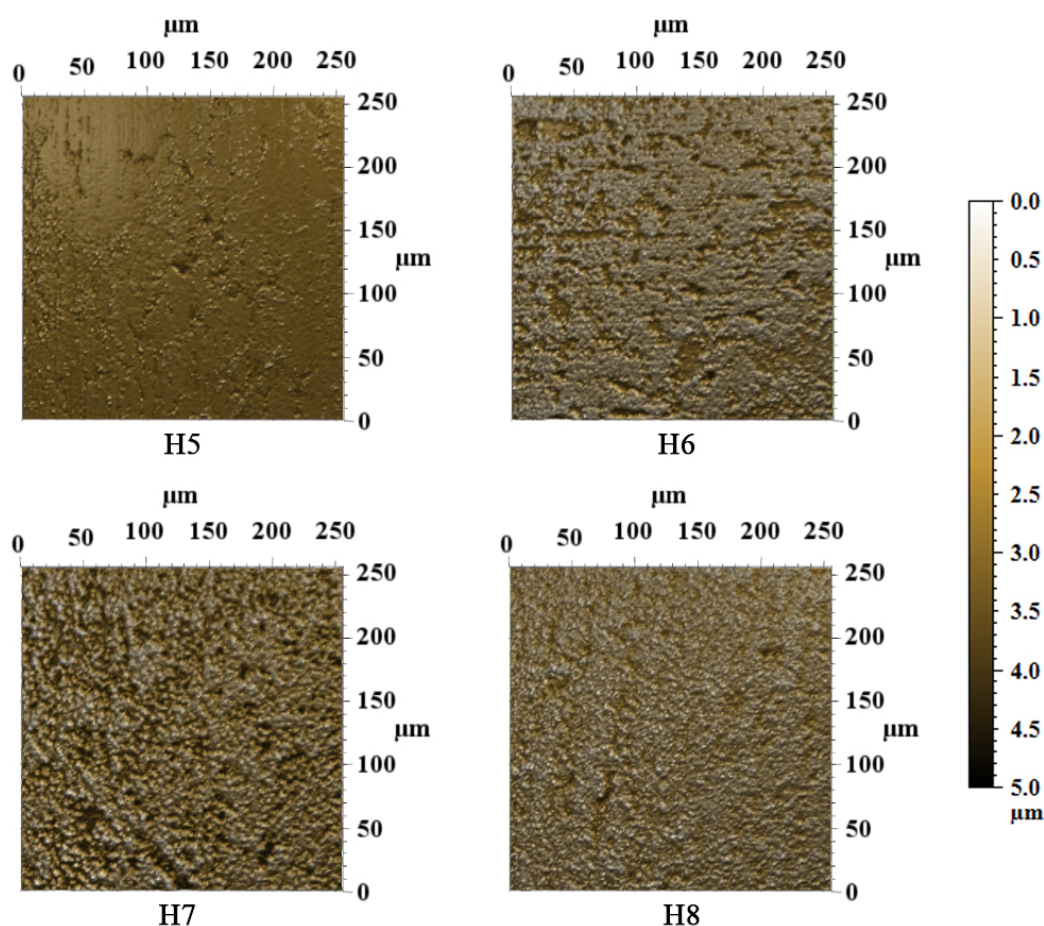


Tabela 12. Rugosidade superficial das amostras H5, H6, H7 e H8.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
H5	99,1	95,11
H6	365,0	95,76
H7	513,0	96,56
H8	244,5	96,94

Na Figura 24 percebe-se uma semelhança entre os filmes H5 e H6 e o substrato não-depositado, indicando que podem haver porções do substrato que não foram propriamente cobertas pelo filme. O perfil morfológico do filme H7 apresenta a maior rugosidade. Já o filme H8 apresenta uma superfície bastante homogênea com o filme cobrindo totalmente o substrato, e com rugosidade menor que as dos filmes H6 e H7. As absorptâncias dos filmes novamente tendem a aumentar com o aumento da rugosidade superficial, exceto para o filme H8, que possui a maior absorptância, mas a segunda menor rugosidade. Comparando com os filmes depositados a uma distância de 15 mm, percebe-se que a distância de 30 mm proporcionou filmes mais rugosos.

Figura 25. Perfil morfológico das amostras A1, A2, A3 e A4.

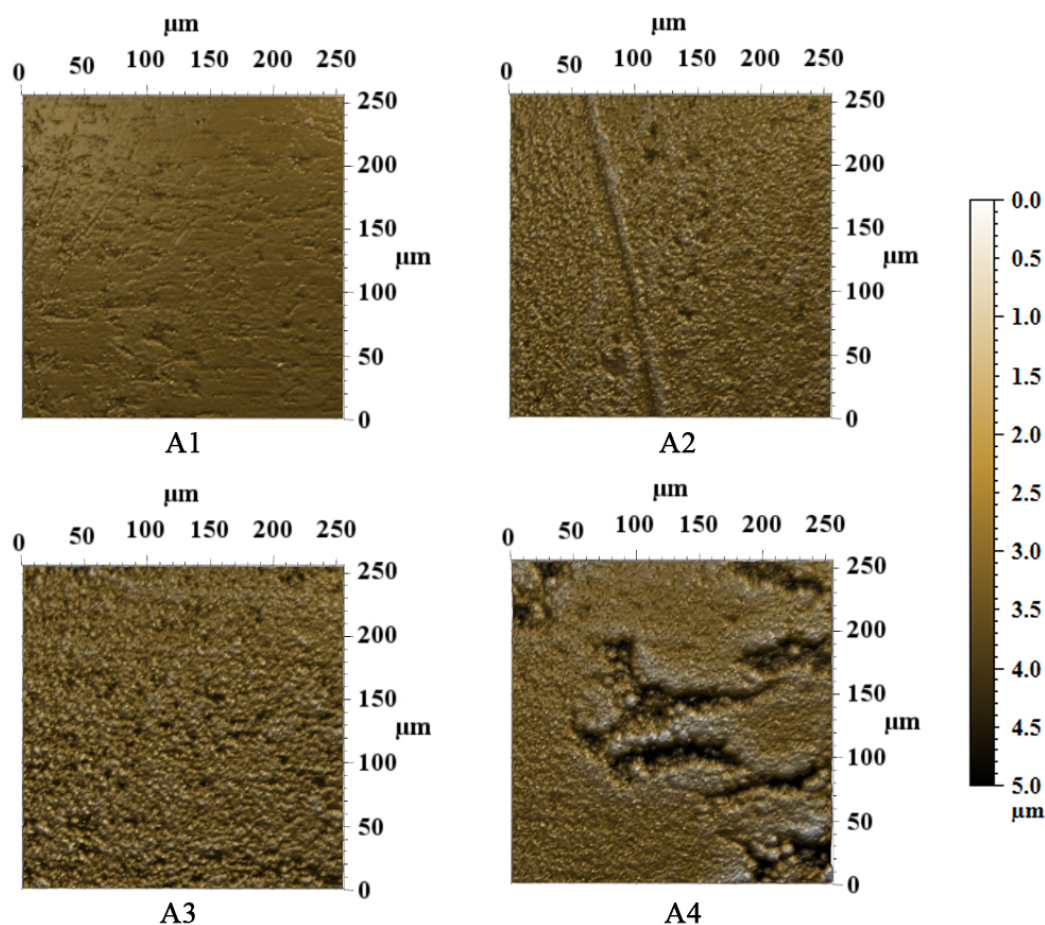


Tabela 13. Rugosidade superficial das amostras A1, A2, A3 e A4.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
A1	116,5	88,88
A2	203,0	91,85
A3	519,0	96,92
A4	732,5	96,95

Para as amostras depositadas sobre o substrato ácido que passou por passivação química com ácido cítrico, presentes na Figura 25, percebe-se novamente que a rugosidade superficial aumentou a medida que foi aumentado o tempo de deposição. Na amostra A1 percebe-se uma semelhança com o substrato, podendo indicar que o filme não foi bem depositado. As amostras A2 e A3 apresentam filmes bem homogêneos, porém a amostra A3 apresenta maior rugosidade, enquanto a amostra A4 apresenta um filme bastante heterogêneo, com regiões onde percebe-se que o filme foi melhor depositado. A absorvância solar aumentou tanto com o tempo de deposição quanto com a rugosidade superficial.

Figura 26. Perfil morfológico das amostras A5, A6, A7 e A8.

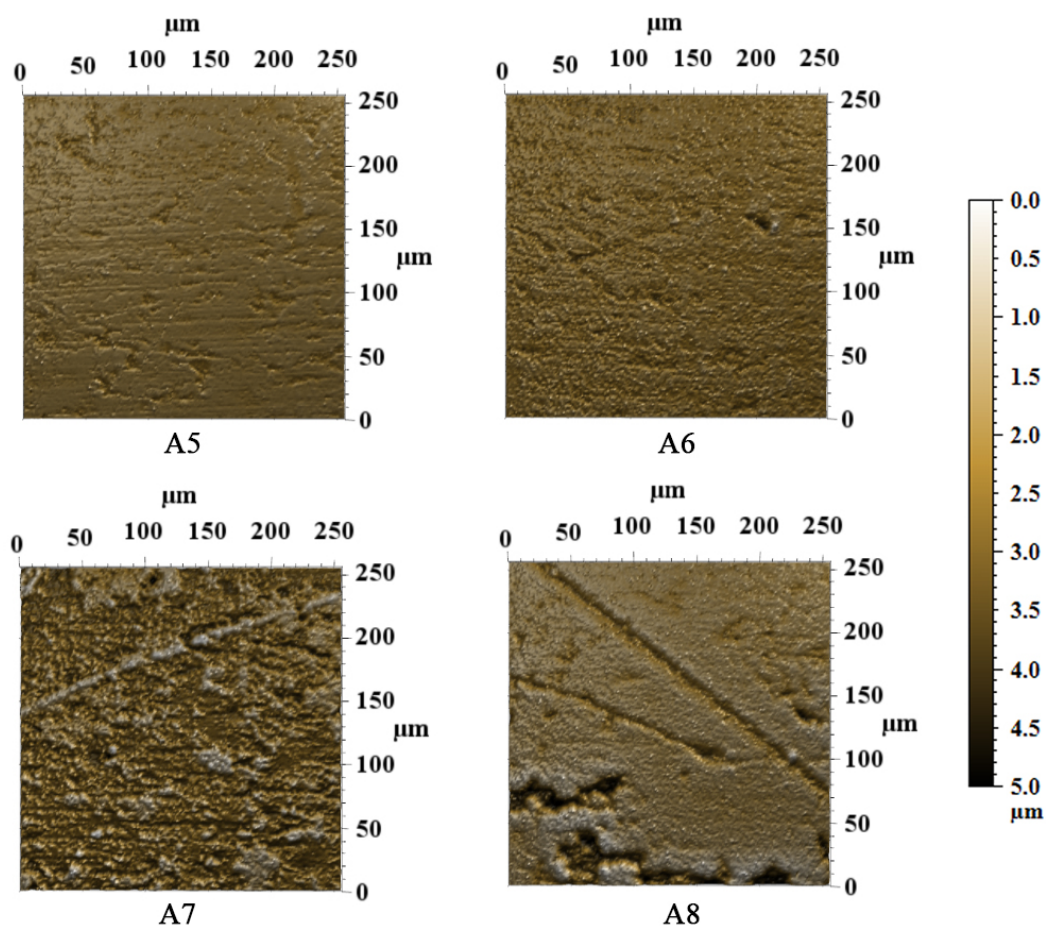


Tabela 14. Rugosidade superficial das amostras A5, A6, A7 e A8.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
A5	113,0	88,94
A6	191,0	93,34
A7	577,0	92,59
A8	1017,0	97,16

As amostras A5, A6, A7 e A8, mostradas na Figura 26, apresentam características semelhantes as amostras A1 a A4, com rugosidade aumentando com o aumento dos tempos de eletrodeposição e maiores absorvâncias encontradas nos filmes mais rugosos. Entretanto, a amostra A7 apresentou uma menor absorvância em relação a amostra A6, mesmo com um perfil mais rugoso, porém percebe-se que a amostra apresenta traços do substrato, indicando partes que não foram bem depositadas, e justificando a absorvância mais baixa.

Figura 27. Perfil morfológico das amostras E1, E2, E3 e E4.

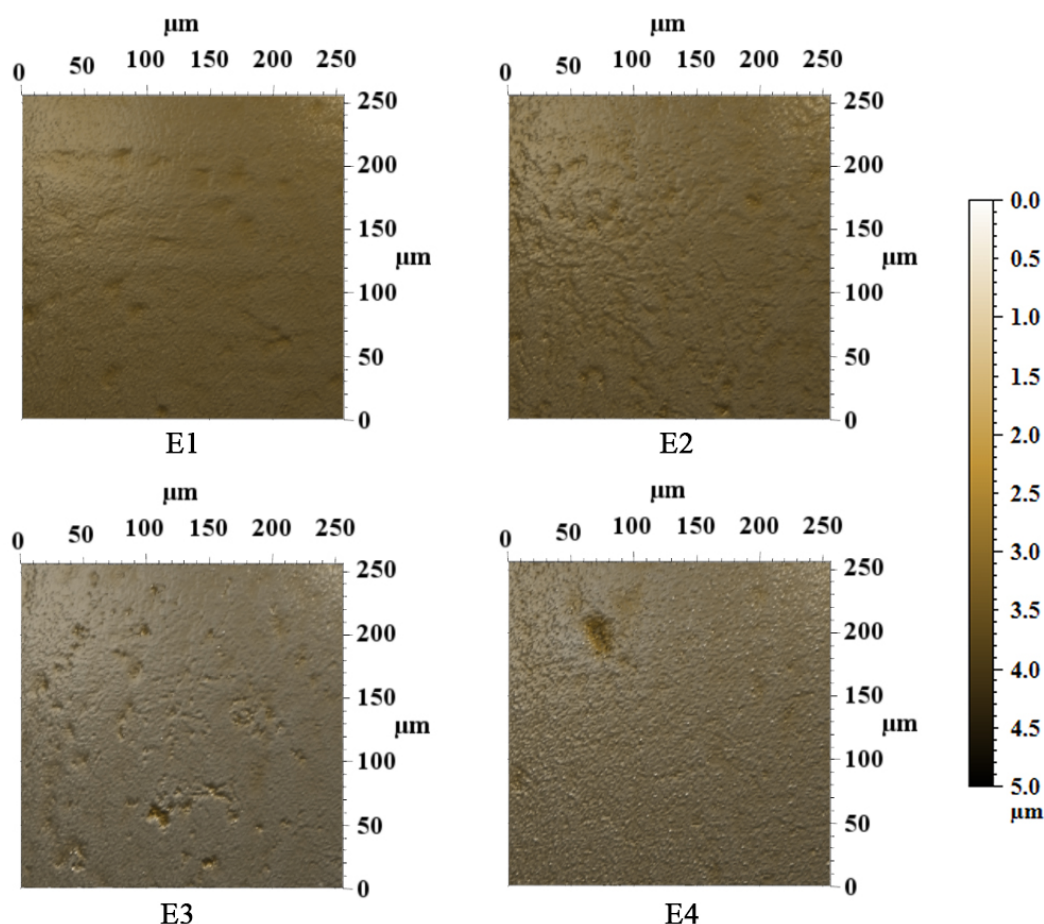


Tabela 15. Rugosidade superficial das amostras E1, E2, E3 e E4.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
E1	54,3	98,07
E2	93,0	97,69
E3	86,9	97,74
E4	96,1	97,44

As amostras na Figura 27, depositadas sobre o substrato eletropolido, estão entre as amostras com as maiores absorvâncias e as menores rugosidades, contrariando o que

foi afirmado anteriormente que as maiores rugosidades apresentaram as maiores absorptâncias. Entretanto é possível que as altas absorptâncias dos filmes E1 a E4 são provenientes da alta absorptância apresentada pelo substrato não-depositado, cujos filmes aumentaram essa absorptância sendo bastante homogêneos e pouco rugosos. Percebe-se que a amostra E1 apresentou a menor rugosidade e o mesmo tempo a maior absorptância dentre todos (98,07%), indicando um filme bastante fino que acompanha o perfil morfológico do substrato. Os filmes E2, E3 e E4 apresentam rugosidades e absorptâncias muito semelhantes, evidenciando que para o substrato eletropolido, os parâmetros de deposição não têm grande influencia sobre as características dos filmes.

Figura 28. Perfil morfológico das amostras E5, E6, E7 e E8.

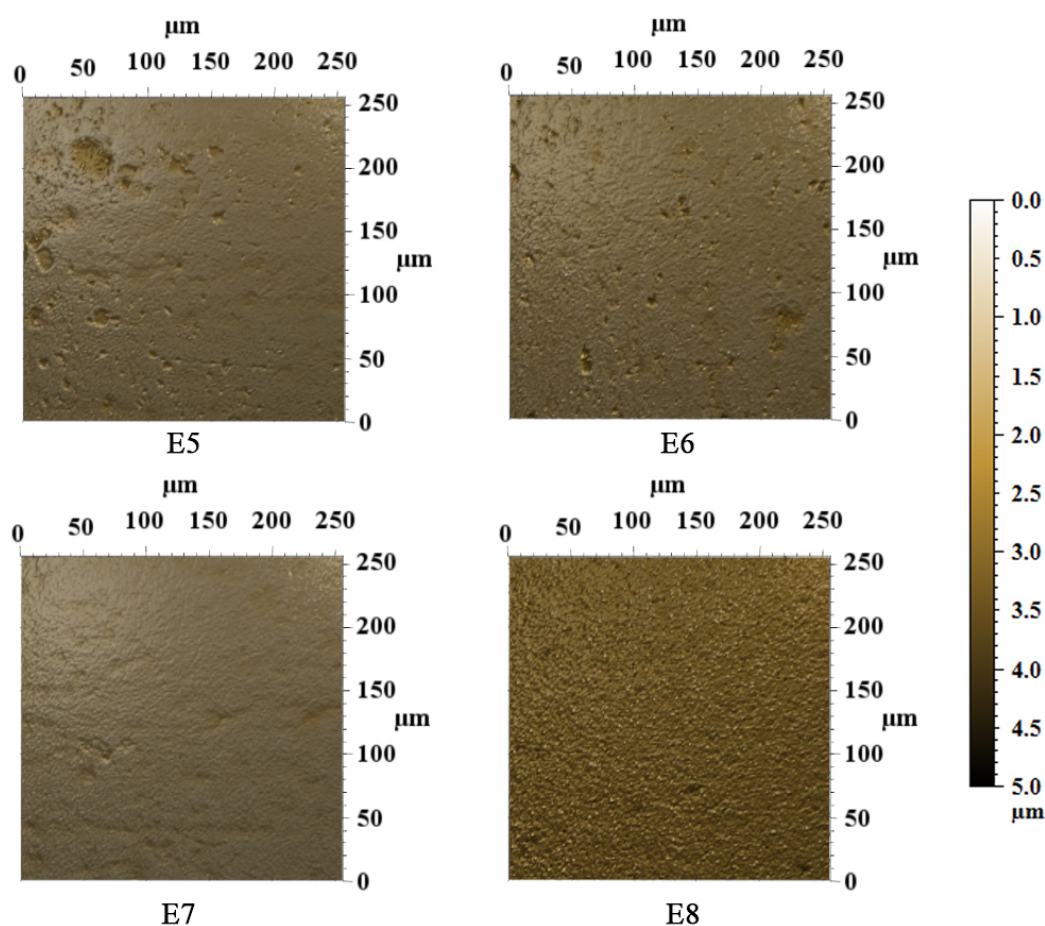


Tabela 16. Rugosidade superficial das amostras E5, E6, E7 e E8.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
E5	74,6	95,01
E6	71,8	97,93
E7	58,8	97,95
E8	130,5	97,12

Os filmes E5, E6, E7 e E8 apresentados na Figura 28 também apresentam perfis bastante homogêneos e pouco rugosos, sendo o filme E7 o que apresentou a menor rugosidade e a maior absorvância. Observa-se que a maior rugosidade foi apresentada pelo filme E8, depositado durante 300 segundos, evidenciando que os maiores tempos são responsáveis pelos filmes mais rugosos.

Figura 29. Perfil morfológico das amostras T1, T2, T3 e T4.

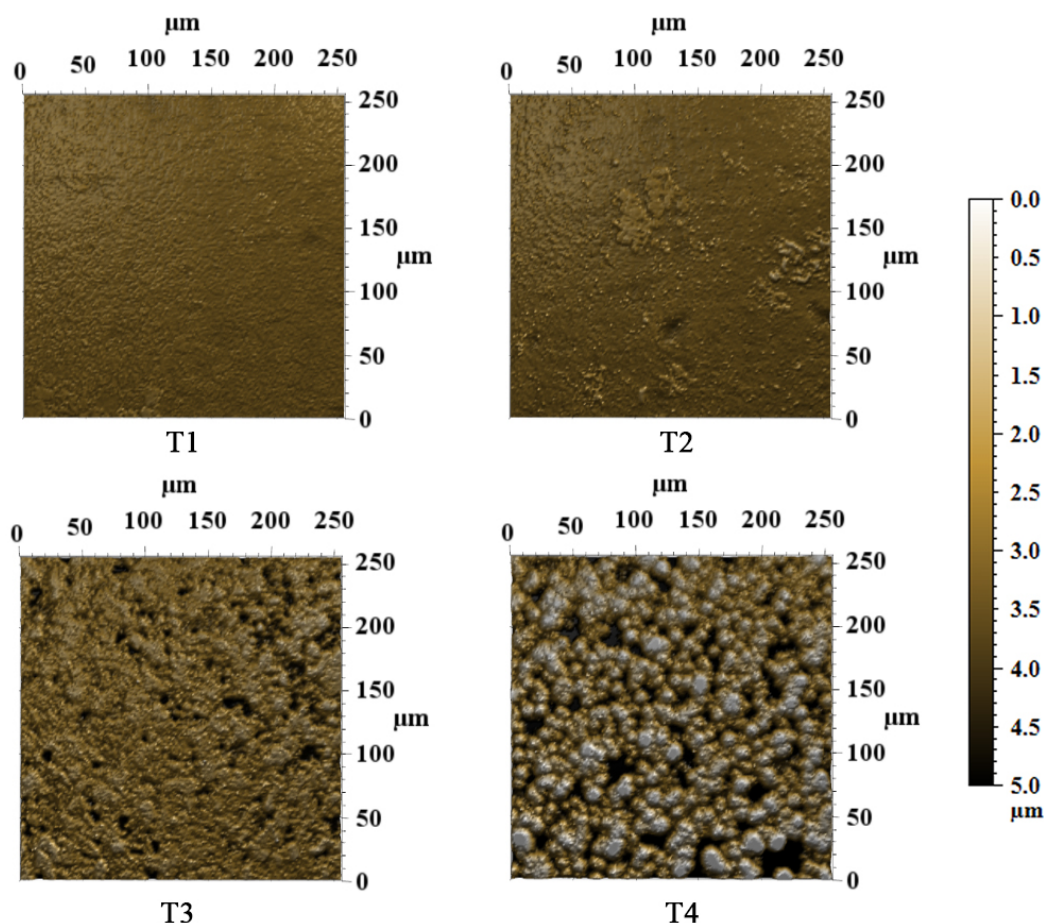


Tabela 17. Rugosidade superficial das amostras T1, T2, T3 e T4.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
T1	93,8	92,45
T2	138,0	93,29
T3	651,5	96,67
T4	931,5	97,18

As amostras depositadas sobre substrato que passou por tratamento térmico presentes na Figura 29 apresentam altas rugosidades, mesmo com o substrato apresentando as menores rugosidades. Isso pode ser indicativo de que a camada de óxidos formada durante o tratamento térmico dos substratos possui certa influencia na deposição

do filme, afetando a nucleação do mesmo, principalmente quando utilizados maiores tempos de deposição.

Observa-se que os filmes com maiores rugosidades (T3 e T4) apresentaram as maiores absorptâncias e são os mais espessos, enquanto as absorptâncias dos filmes com menor rugosidade (T1 e T2) pode ser atribuída à uma menor espessura dos filmes ou ao fato do filme não estar depositado completamente sobre o substrato.

Figura 30. Perfil morfológico das amostras T5, T6, T7 e T8.

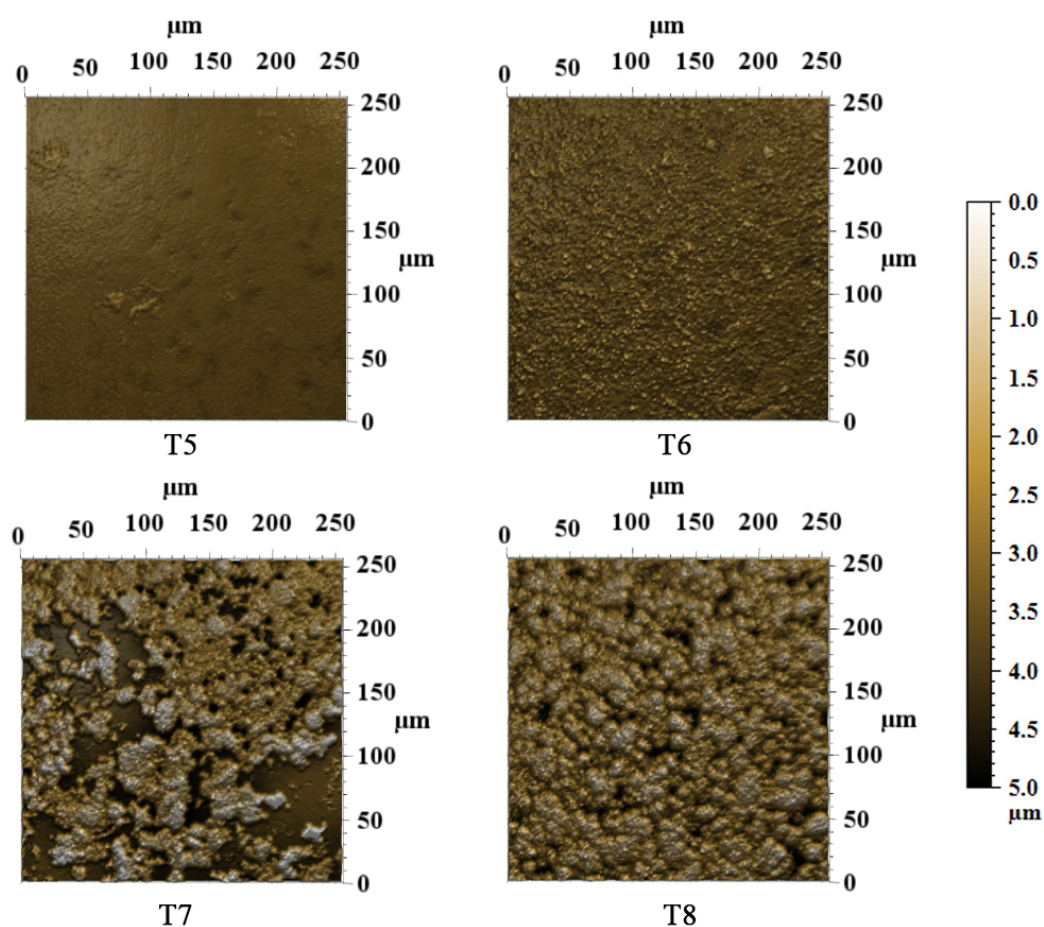


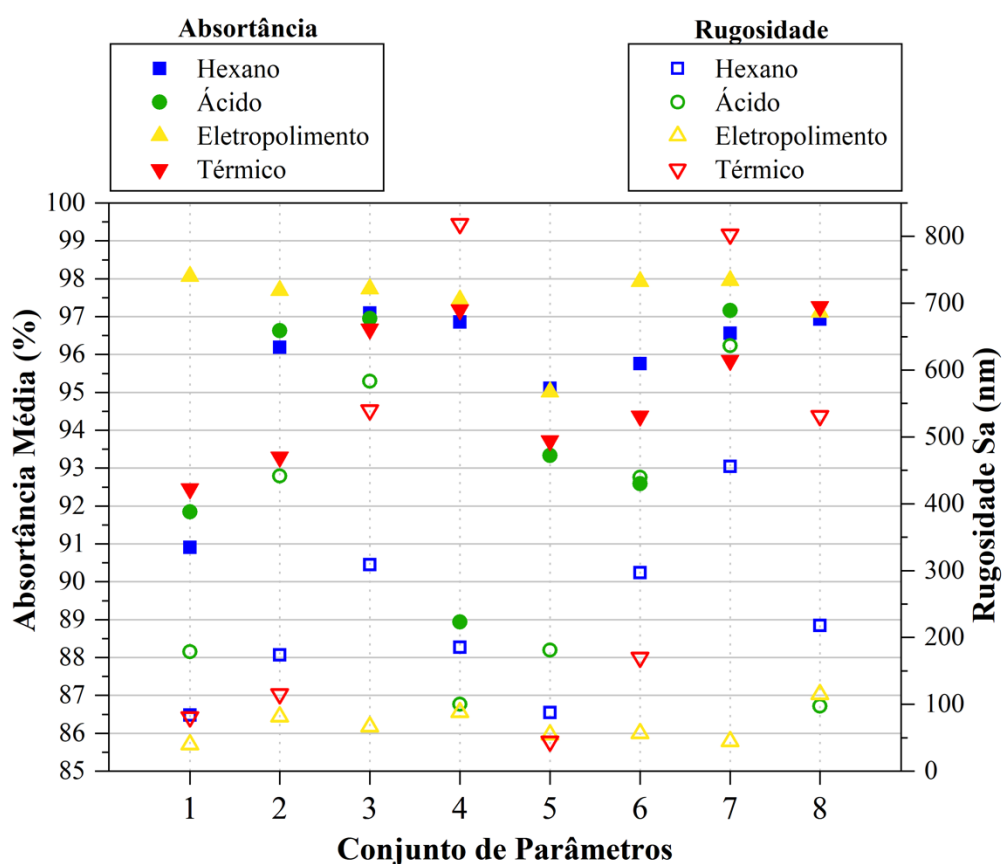
Tabela 18. Rugosidade superficial das amostras T5, T6, T7 e T8.

Amostra	Sa (nm)	α_s (%)
T5	60,7	93,72
T6	186,0	94,38
T7	1010,5	95,84
T8	646,0	97,26

Na Figura 30 é possível observar as que o comportamento morfológico das amostras T4, T5, T6 e T7 é semelhante ao observado nas amostras T1 a T4. A maior rugosidade é observada na amostra T7, enquanto a maior absorptância é observada na

amostra T8, que também apresenta alta rugosidade quando comparada às amostras T5 e T6. É possível observar que enquanto a amostra T8 apresenta um filme bem homogêneo e completamente depositado sobre o substrato, a amostra T7 apresenta um filme mais heterogêneo, com partes do substrato que não foram depositadas, justificando além da maior rugosidade, a menor absorptância apresentada por esse filme. Os filmes T5 e T6 apresentam menores absorptâncias que podem ser atribuídas a uma menor espessura do filme ou a porções do substrato que não foram completamente cobertas.

Figura 31. Relação entre a absorptância e a rugosidade das amostras.



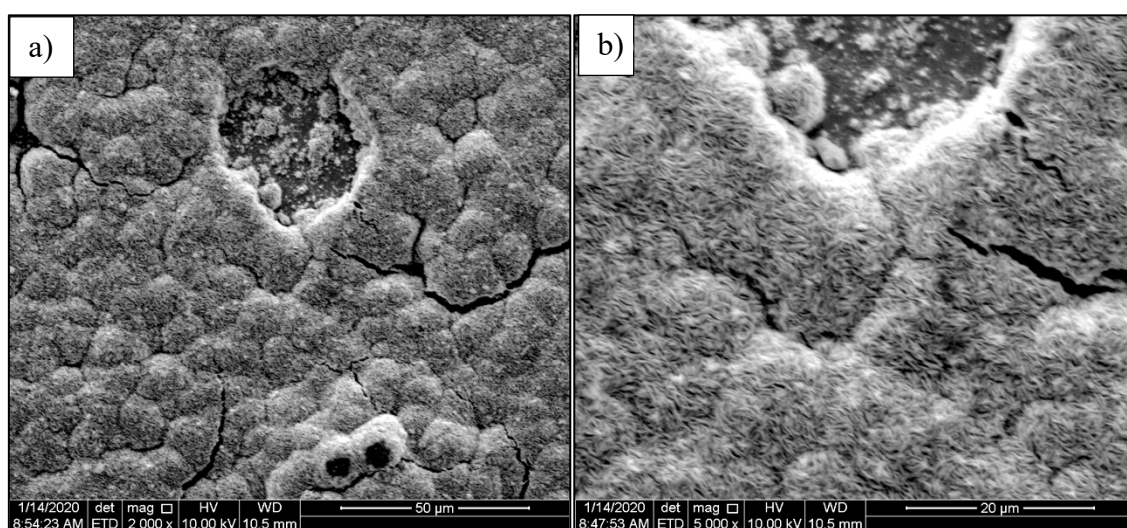
A Figura 31 mostra a relação entre a absorptância das amostras e a rugosidade obtida pelo parâmetro Sa. Percebe-se pelo gráfico que a absorptância das amostras aumenta junto com o aumento da rugosidade para a maioria dos tratamentos, exceto para as amostras cujo substrato foi eletropolido, que manteve-se com baixas rugosidades e altas absorptâncias para todos os parâmetros de deposição utilizados. Isso reforça a ideia de que as maiores rugosidades, geralmente obtidas a partir de altos tempos de deposição, resultam nas maiores absorptâncias devido ao fenômeno de armadilhas ópticas, que são estruturas microscópicas que prendem a radiação, e permitem múltiplas reflexões (TAKADOUM, 2010).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras a seguir mostram as imagens microscópicas capturadas através da microscopia eletrônica de varredura. Para cada tratamento superficial foi analisada a amostra cuja absorvância solar foi a maior.

Na Figura 32 é observada a estrutura do filme H8. Observa-se que a estrutura do filme é composta de pequenos cristais lamelares distribuídos de forma homogênea, e que foram nucleados e crescidos em aglomerados de forma semiesférica com diâmetros da ordem de 10 μm na superfície do substrato metálico. É possível observar microfissuras entre as semiesferas provenientes do processo de secagem dos filmes pós-deposição. A estrutura observada é condizente com o perfil estrutural apresentado em estudos conduzidos por Aguilar et al. (2003).

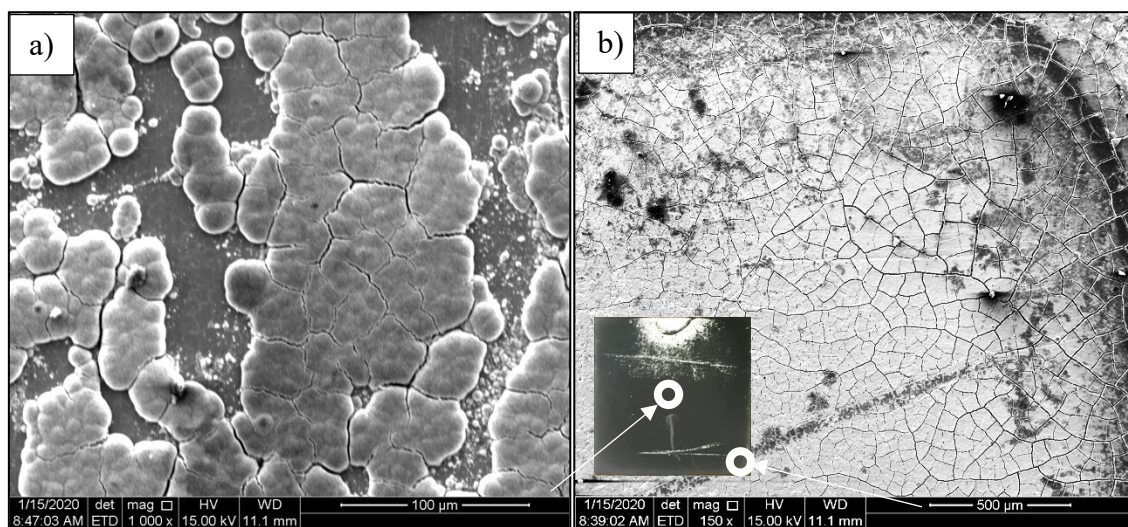
Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura da amostra H8.



Na Figura 33 é observada a estrutura do filme A8 que apresenta duas estruturas distintas: a) estrutura semiesférica semelhante à encontrada no filme H8, localizada no centro da amostra e b) estrutura lamelar mais lisa, entretanto com a presença de microfissuras condizentes com as estruturas encontradas nos trabalhos de Medeiros (2018).

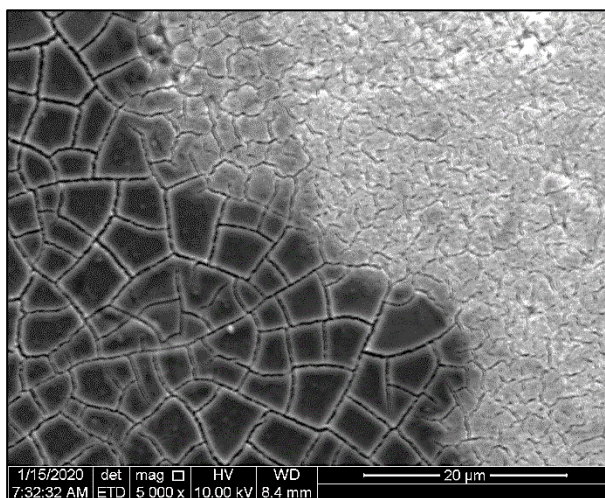
Nota-se que na Figura 33a o filme aparenta não cobrir a total superfície da amostra, e estão evidentes partes do substrato designados na cor mais escura. Esses defeitos de deposição estão dispostos ao longo de toda a amostra, o que pode indicar que o substrato tratado com ácido cítrico não favorece a deposição do filme sobre o substrato. A estrutura apresentada é condizente com o perfil morfológico encontrado na Figura 26.

Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura da amostra A8.



A Figura 34 apresenta a microestrutura do filme E1. A imagem apresenta uma região onde duas estruturas distintas estão evidentes: uma mais lisa e homogênea (região escura) e outra mais rugosa (região clara), entretanto ambas apresentam as microfissuras características dos filmes de óxido de cromo depositados por eletrodeposição.

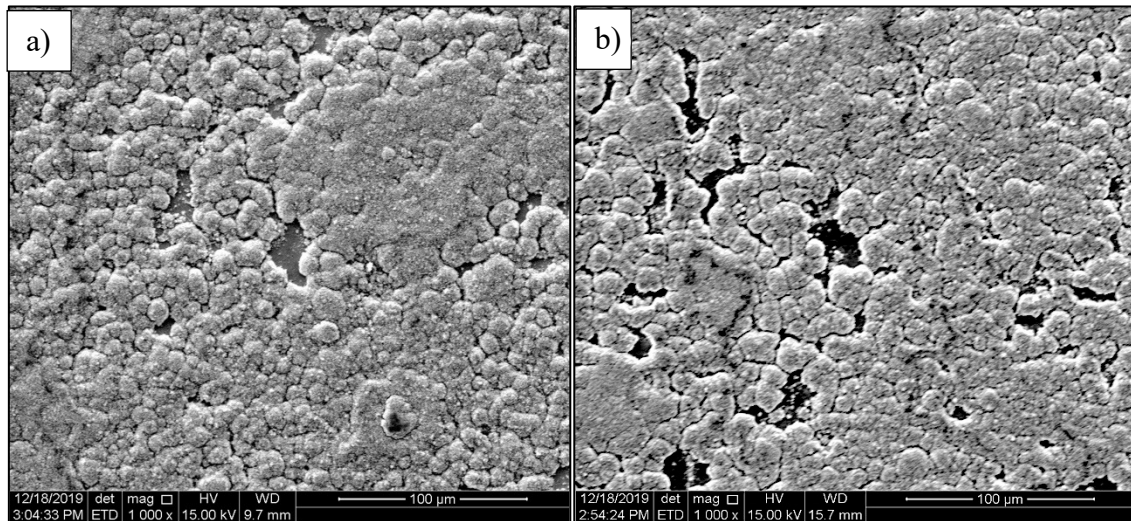
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1.



Em geral a amostra E1 apresentou um filme bem depositado, cobrindo totalmente o substrato, com poucos vestígios de regiões mal depositadas e com microfissuras de tamanhos menores que as apresentadas nas amostras H8 e A8. O substrato eletropolido favoreceu o depósito do filme de forma homogênea ao longo de toda a amostra, mesmo em tempos de deposições menores. Isto pode estar associado à uma adesão maior do filme ao substrato que passou por esse tipo de tratamento.

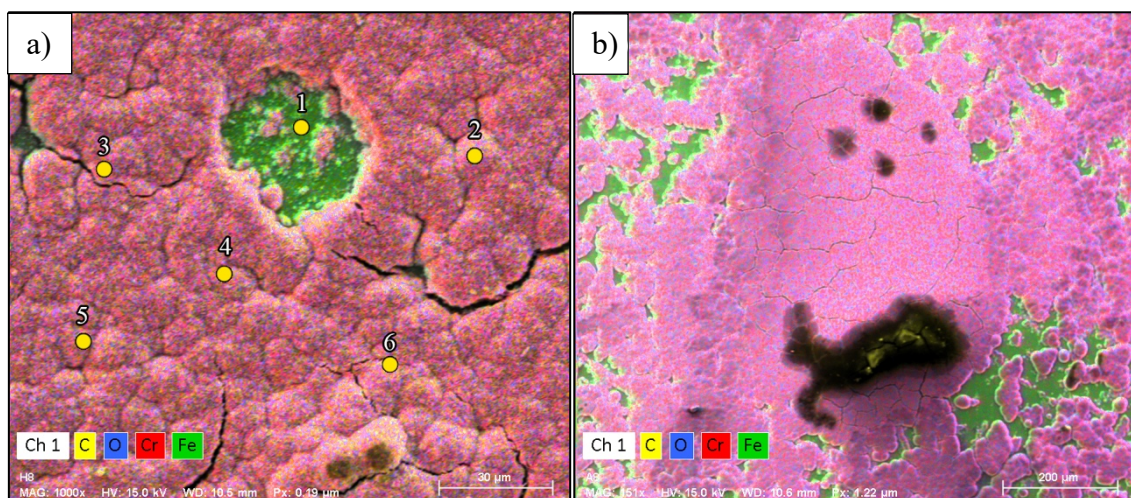
A Figura 35 apresenta a microestrutura da amostra T8, que apresenta um filme bem rugoso, com nucleado em formas de semiesferas e as com microfissuras características encontradas nas demais amostras. Apesar de rugoso, o filme apresenta-se bem depositado sobre a amostra, com poucas regiões onde o substrato fica evidente. As imagens capturadas condizem com os perfis morfológicos apresentados na Figura 30.

Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura da amostra T8.



As figuras a seguir mostram os resultados das análises de EDS para as amostras a) H8 e b) A8. As cores representam os diferentes elementos encontrados na análise: amarelo – carbono, azul – oxigênio, vermelho – cromo e verde – ferro.

Figura 36. EDS das amostras a) H8 e b) A8.



Nas imagens observa-se que a maior parte do filme é composto por cromo e oxigênio, confirmando a existência de cromo na forma metálica e óxidos de cromo. As regiões na cor verde indicam locais onde o filme não foi bem depositado, evidenciando assim o substrato, formado por uma matriz de ferro com inclusão de outros componentes (cromo, níquel, carbono, entre outros). Algumas regiões nas amostras estão na cor amarela, indicando a predominância de carbono, e que podem ser provenientes de impurezas orgânicas que se depositaram na superfície do filme pós-deposição.

Análises quantitativas foram feitas nos pontos marcados em amarelo na Figura 36a. Os resultados são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19. Quantitativos da análise de EDS na amostra H8.

Ponto	Concentração Atômica (%)				
	C	O	Cr	Fe	Ni
1	9,13	3,56	18,31	63,04	5,96
2	6,25	44,69	49,06	-	-
3	4,26	36,06	59,58	-	-
4	3,88	36,78	59,35	-	-
5	4,76	41,91	53,33	-	-
6	7,54	44,51	47,93	-	-
Média*	5,338	40,79	53,85	-	-

* O ponto 1 foi excluído do cálculo da média por se tratar de um ponto no substrato.

A presença de oxigênio nos pontos medido indica que existem óxidos de cromo presentes no filme. Segundo Aguilar-Sánchez et al. (2010), o principal óxido formado através da deposição com o banho eletrolítico utilizado é o Cr_2O_3 . Através de cálculos estequiométricos é possível estimar a fração de Cr_2O_3 e de cromo metálico presente na amostra, utilizando-se a média de concentração atômica nos pontos medidos.

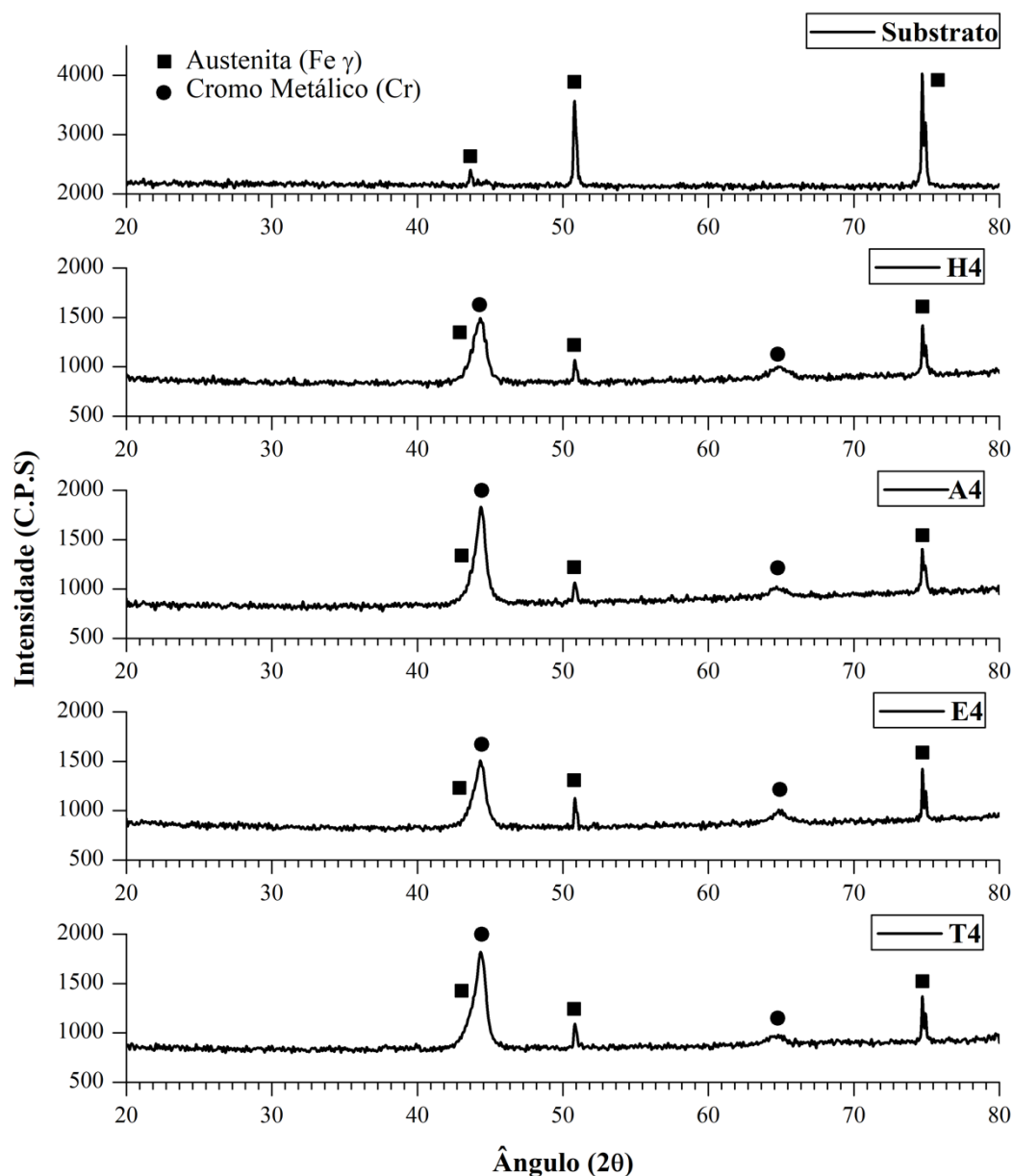
Considerando que todos os átomos de oxigênio presentes na amostra estão ligados a átomos de cromo formando Cr_2O_3 , a porcentagem de cada fase, em termos de massa é de aproximadamente 59,85 % de Cr_2O_3 e 40,15% de cromo metálico. Esses valores estão condizentes com os resultados encontrados na literatura, onde há relatos de que as frações volumétricas de óxido de cromo na matriz podem variar entre 30% e 50% (SWEET; PETTIT; CHAMBERLAIN, 1984). É importante ressaltar que estes valores são uma estimativa e não representam a razão de massa real entre as fases, valores que podem ser

obtidos através de outras técnicas de caracterização como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS).

4.3.4 Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos estão representados na Figura 37.

Figura 37. Difração de raios-x das amostras H4, A4, E4 e T4.



As amostras foram escolhidas em função do tempo de eletrodeposição (300 s) que resulta em mais material depositado e consequentemente maiores picos referentes aos filmes nas amostras. Foram identificadas duas fases principais: uma estrutura austenítica ($\text{Fe } \gamma$) composta de uma matriz de ferro com inclusões de cromo, níquel e carbono e que

é referente ao substrato de aço inoxidável (ICDD ref. 00-033-03097) e uma fase de cromo na estrutura metálica (ICDD ref. 00-006-0694).

A partir dos difratograma percebe-se uma grande semelhança de picos difratados em todas as amostras, indicando que as fases presentes no filme não são influenciadas pelo tratamento do substrato. Uma vez que os revestimentos depositados são filmes finos, os picos referentes ao substrato são difratados em todas as amostras, entretanto é possível observar-se uma predominância do cromo na estrutura metálica no volume do filme.

4.3.5 Discussão dos Resultados

A partir dos resultados é possível afirmar que dentre os 4 tratamentos superficiais utilizados no substrato de aço inoxidável, o eletropolimento foi o que proporcionou os maiores níveis de absorção e a menor influência dos parâmetros de deposição na absorvância dessas amostras, visto que para todos os parâmetros de eletrodeposição, os níveis de absorvância se mantiveram altos e geralmente superiores às amostras depositadas sobre os demais substratos.

Além de altas absorvâncias, os filmes depositados sobre o substrato eletropolido apresentaram baixa rugosidade, o que era esperado uma vez que a superfície do substrato eletropolido é pouco rugosa e os revestimentos replicam em certo grau a rugosidade do substrato. As altas absorvâncias obtidas nessas amostras podem ser resultado da alta absorvância observada no substrato, alinhada a um filme homogêneo, fino e bem depositado sobre a superfície. Esses resultados contrariam a ideia geral de que a absorvância de superfícies é função principalmente de sua alta rugosidade, fato observado nos filmes depositados sobre os outros substratos.

Esses comportamento é condizente com o trabalho de Pereira (2019) que fabricou superfícies absorvedoras à base de cromo eletrodepositadas sobre substratos com tratamentos superficiais diferentes (limpeza com detergente, tratamento com ácido cítrico e eletropolimento) e observou que os filmes depositados sobre o substrato eletropolido obtiveram os melhores resultados de absorvância.

Para os demais substratos, observou-se que os maiores tempos proporcionaram alta rugosidade e alta absorvância em quase todas as amostras. Nesse caso, a alta rugosidade é atribuída a nucleação e ao crescimento do filme sobre o substrato que não ocorre de forma homogênea, formando regiões onde o material tende a se aglomerar de forma mais acentuada, resultando em picos maiores nessas regiões e vales mais profundos onde o crescimento não ocorre de forma homogênea. As micrografias obtidas confirmam

a presença dessas estruturas descritas, onde o material se deposita de forma semiesférica sobre o substrato. Apesar dessa estrutura apresentar um filme com pouca homogeneidade, ela acaba contribuindo para o acontecimento do fenômeno de armadilhas ópticas, que são provenientes da alta rugosidade dessas superfícies e que prendem a radiação entre seus picos e vales, possibilitando múltiplas reflexões entre essas estruturas e aumentando a absorção da radiação pela superfície (TAKADOUM, 2010). Esses resultados são corroborados pelos altos valores de rugosidade S_a encontrados para as amostras que obtiveram as maiores absortâncias.

Também pode-se observar que os tempos menores resultaram em filmes que aparentam não estar cobrindo completamente a superfície do substrato, diminuindo a área efetiva de absorção dos filmes, o que acaba resultando numa queda de absortância das amostras. Esse comportamento é evidenciado principalmente nas amostras depositadas sobre o substrato ácido, indicando que este tratamento não contribuiu de forma positiva para a deposição dos filmes sobre os substratos, uma vez que essas amostras apresentaram os menores níveis de absortância.

Observa-se que as distâncias entre os eletrodos não influenciaram de forma acentuada o desempenho ótico das amostras, entretanto percebe-se que a menor distância (15 mm) resultou em filmes mais absortivos e com menores desvios-padrão, indicando que o processo de eletrodeposição torna-se mais controlado quando utilizadas menores distâncias. Medeiros (2018) encontrou resultados semelhantes ao analisar o efeito das distâncias entre os eletrodos nas absortâncias de revestimentos eletrodepositados com cromo negro.

Os resultados de EDS mostram que o filme depositado é composto principalmente de cromo, com a presença de óxidos de cromo. Os resultados são condizentes com os encontrados na literatura, que sugerem que os filmes de óxido de cromo são compostos por cristalitos de cromo metálico em uma matriz de Cr_2O_3 amorfa (SWEET; PETTIT; CHAMBERLAIN, 1984).

Os resultados apresentados na difração de raios-x confirmam a presença de cromo metálico cristalino na estrutura. Esses resultados são condizentes com o trabalho de Aguilar et al. (2003) que depositou filmes utilizando o mesmo banho eletrolítico sobre substratos de aço e obteve difratograma semelhantes, e identificou a presença de uma estrutura formada por cromo metálico. Entretanto, ao analisar as amostras através de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X, encontraram a presença de óxidos como Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nas camadas mais superficiais do filme.

As análises de EDS provaram a presença de pelo menos um desses óxidos nas amostras obtidas, entretanto, como a técnica de difração de raios-x possui uma penetração maior que a do filme e acaba mostrando a estrutura do *bulk* da amostra, evidenciado pela presença dos picos do substrato nos difratogramas resultantes, é possível que esses óxidos estejam presentes nas camadas mais externas do filme e seus picos difratem com pouca intensidade, sendo impossível identificá-los. Também é possível que a estrutura dos óxidos presentes seja amorfa, justificando a falta de picos referentes ao Cr_2O_3 nas análises de difração. Análises de difração de raios-x com ângulo rasantes tornam-se necessárias para a confirmação desses resultados.

4.4 CONCLUSÕES

Dentre todos os parâmetros utilizados, o que obteve o melhor desempenho foi o conjunto utilizado na deposição da amostra E2 (eletropolimento, 15 mm e 60 segundos) uma vez que proporcionou filmes com uma das maiores absorvâncias, porém utilizando a menor distância de trabalho, cuja consequência é uma menor quantidade de solução eletrolítica, e um tempo de 60 segundos, que afeta diretamente a quantidade de energia gasta no processo. A única desvantagem da amostra E2 é que ela foi eletropolida, gastando mais energia para ser produzida, porém o fator eletropolimento mostra-se fundamental na obtenção de superfícies de alto desempenho, uma vez que foi o tratamento do substrato que mostrou os melhores resultados.

Vale ressaltar que apesar de resultados bem homogêneos, o processo de eletrodeposição é um processo pouco controlado, onde as variáveis influenciam de forma acentuada os resultados. Apesar disso, por tratar-se de um processo mais acessível e barato, é possível que esta tecnologia ainda seja bastante utilizada nos próximos anos, e que seja o principal método de produção de superfícies seletivas nos países em desenvolvimento.

CAPÍTULO V

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO EM SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES À BASE DE ÓXIDOS DE CROMO ELETRODEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATO DE AÇO INOXIDÁVEL

5.1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios no desenvolvimento de novas tecnologias térmico-solares é a obtenção de materiais que sejam bons absorvedores da radiação solar e que emitam pouca radiação térmica. Diversos estudos tem sido desenvolvidos com o objetivo de criar materiais que possuam essas características para o emprego como superfície seletiva solar (ISRAVEL; SARAVANAN; VIJAYAN, 2019; JEEVA; NARAYANAN; KARTHIKEYAN, 2016; KENNEDY, 2002).

O comportamento óptico desses materiais tem sido objeto de estudo desde a década de 50 (TABOR, 1961), e os resultados mostram-se promissores para a inclusão desse tipo de aproveitamento de energia nas matrizes energéticas dos países em desenvolvimento como o Brasil (KENNEDY, 2008; MOZUMDER et al., 2019)

Entretanto, o custo do aproveitamento solar ainda é alto, e o barateamento dessa tecnologia depende principalmente da obtenção de materiais que possuam boa estabilidade térmica e que resistam aos diversos fatores que afetam a estrutura dos materiais e causam o desgaste dos coletores solares, tais como as altas variações de temperatura induzidas pelo ciclo-dia-noite, as variações climáticas e chuvas (TIAN; ZHAO, 2013).

A estabilidade térmica das superfícies seletivas solares é objeto de estudos desde a década de 60 (KOKOROPOULOS; SALAM; DANIELS, 1959) e tem sido cada vez mais tomadas como importantes, apesar de ainda representarem uma pequena parcela do total de estudos desenvolvidos acerca das superfícies seletivas .

A durabilidade dos revestimentos seletivos podem ser avaliadas utilizando-se dois métodos: testes de durabilidade em diferentes sítios naturais ou o uso de testes de envelhecimento acelerados utilizando onde um ou mais fatores de degradação são exagerados em relação às condições de uso (DIAMANTINO et al., 2018).

A Organização Internacional de Normalização possui normas que objetivam avaliar a vida útil das superfícies dos coletores solares térmicos para uso doméstico. A norma “ISO 22975-3:2014 Solar energy — Collector components and materials — Part 3: Absorber surface durability” apresenta um procedimento para a qualificação de coletores que atinjam a vida-útil mínima de 25 anos. A norma estabelece testes de estabilidade térmica, condensação de água sobre a superfície e poluentes no ar. O critério utilizado para a qualificação dos coletores é a sua fração anual solar, que não deve diminuir acima de 5% durante sua vida-útil.

Este estudo tem com objetivo a avaliação da absorvância de superfícies seletivas de cromo negro desenvolvidas utilizando-se o processo de eletrodeposição, quando submetidas a tratamentos térmicos à diferentes temperaturas para o envelhecimento acelerado.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Obtenção das amostras

As amostras utilizadas para análise foram superfícies seletivas compostas por um filme fino de óxido de cromo depositados sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304 através do processo de eletrodeposição. Os substratos passaram por 4 tratamento superficiais distintos: limpeza com hexano, passivação química com ácido cítrico, eletropolimento e tratamento térmico. Durante a deposição, foram variados 2 parâmetros distintos: o tempo de deposição e a distância entre os eletrodos. A densidade de corrente foi mantida constante em 100 A/dm². No total foram produzidas 128 amostras, sendo 32 submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento.

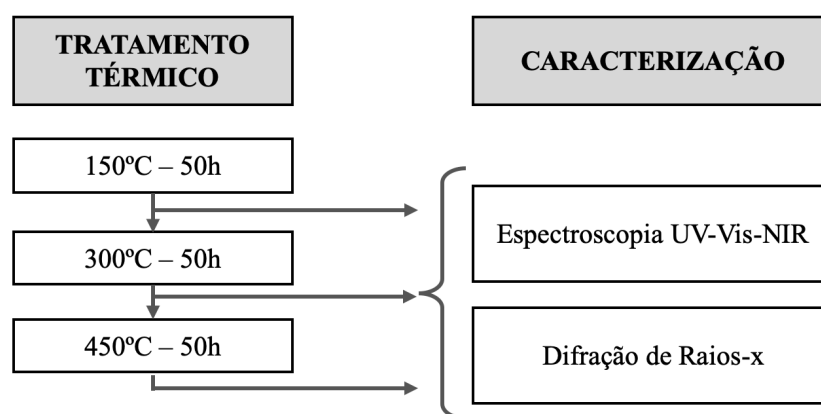
Tabela 20. Nomenclatura das amostras submetidas a envelhecimento.

Tratamento do Substrato	Distância de trabalho (mm)	Tempo de Eletrodeposição (segundos)			
		30	60	120	300
Limpeza com hexano	15	H1	H2	H3	H4
	30	H5	H6	H7	H8
Passivação química com ácido cítrico	15	A1	A2	A3	A4
	30	A5	A6	A7	A8
Eletropolimento	15	E1	E2	E3	E4
	30	E5	E6	E7	E8
Tratamento Térmico	15	T1	T2	T3	T4
	30	T5	T6	T7	T8

5.2.2 Tratamentos térmicos de envelhecimento

Devido á indisponibilidade de equipamentos laboratoriais para medição das propriedades emissivas das amostras, o teste descrito na norma ISO 22975 (ISO, 2014) não pôde ser realizado. Portanto, um teste customizado foi desenvolvido para a análise das amostras. O procedimento experimental dos testes de envelhecimento está diagramado na Figura 38.

Figura 38. Procedimento experimental de envelhecimento.



Fonte: Autor (2020).

Primeiramente as amostras foram colocadas em um forno tipo estufa a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceram por 50 horas. As amostras foram retiradas do forno e esfriadas ao ar até temperatura ambiente. Depois foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia de UV-Vis-NIR e Difração de Raios-X.

Após, foram levadas a um forno tipo mufla do fabricante Lucadema, modelo 2000F/DI, à uma temperatura de 300 °C, deixadas por 50 horas, retiradas e resfriadas até temperatura ambiente no ar e caracterizadas. O mesmo procedimento foi repetido à uma temperatura de 450 °C.

5.2.3 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas antes e após cada tratamento térmico através das técnicas de espectrofotometria na região do ultravioleta, luz visível e parte do infravermelho próximo e difração de raios-x.

A espectrofotometria no UV-Vis-NIR foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro do fabricante *Shimadzu*, modelo UV 2600, detectando-se medidas de

reflectância espectral entre os comprimentos de onda de 200 nm e 1400 nm, e equipado com uma esfera de integração.

A Difração de Raios-X foi realizada utilizando-se um difratômetro de bancada do fabricante *Bruker*, modelo D2 Phaser, emitindo radiação de cobre entre uma fenda de 1 mm, varrendo uma faixa de ângulos 2θ de 20° a 80° e com um incremento de 0,02° por segundo. Os resultados foram analisados utilizando-se o software *X'pert Highscore* (Malvern Panalytical, São Paulo) e a biblioteca de dados *PDF-2 release 2003* (International Centre for Diffraction Data).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS-NIR

Os espectros de reflectância obtidos através da Espectrofotometria de UV-Vis-NIR foram convertidos em absorptância solar (α_s) através dos procedimentos descritos na norma *E913-12: Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres* (ASTM, 2012). Os resultados obtidos estão expressos em tabelas e figuras a seguir.

As tabelas apresentam os valores de absorptância para as amostras como depositadas e após os tratamentos térmicos à diferentes temperaturas. Ao lado de cada valor de absorptância solar está uma seta indicando se o comportamento óptico foi melhorado (seta verde para cima) ou piorado (seta vermelha para baixo) em relação à amostra como depositada. A última coluna de cada tabela representa a variação de absorptância ($\Delta\alpha_s$) que as amostras obtiveram após o último tratamento térmico (450 °C) em relação à amostra como depositada. Os melhores resultados estão destacados em negrito.

As figuras mostram a mudança de comportamento óptico das amostras após os tratamentos térmicos em forma de gráfico de dispersão. É importante ressaltar que as temperaturas dos tratamentos térmicos cujas amostras foram submetidas estão indicadas no eixo das abscissas, e o valor 0 corresponde às absorptâncias das amostras como depositadas.

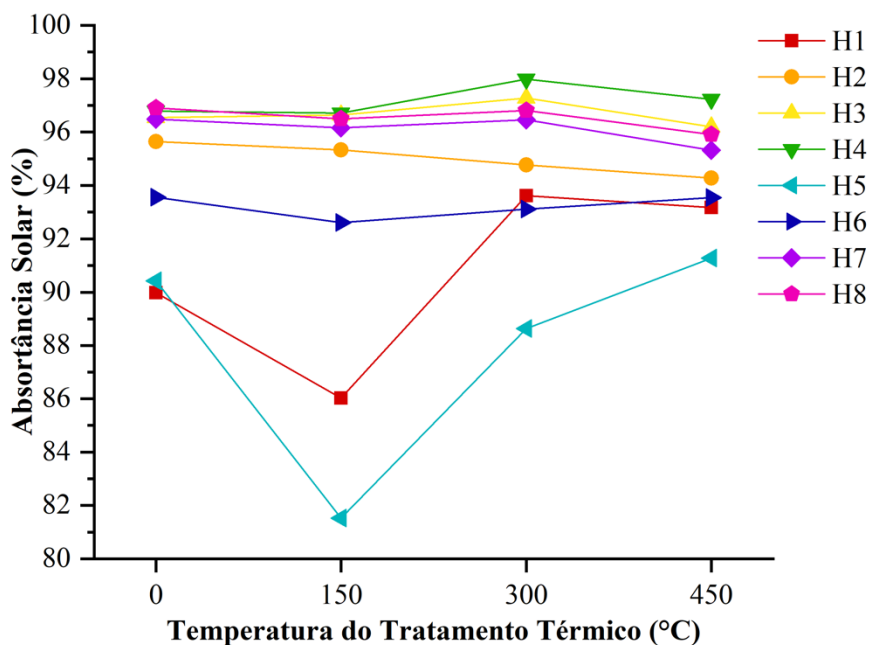
A Tabela 21 e a Figura 39 mostram os resultados obtidos para as amostras depositadas sobre os substratos limpos com hexano. Percebe-se que as absorptâncias solares das amostras diminuíram após tratamento térmico a 150 °C, exceto para as

amostras H3 (15 mm e 120 s) e H4 (15 mm e 300 s), cujas absorptâncias solares mantiveram-se praticamente constantes.

Tabela 21. Comportamento óptico dos filmes no substrato limpo com hexano.

Amostra	Como depositado	Absortância Solar (α_s)			$\Delta\alpha_s$
		150 °C – 50h	300 °C – 50h	450 °C – 50h	
H1	89,98%	86,02% ↓	93,62% ↑	93,17% ↑	3,19%
H2	95,64%	95,33% ↓	94,77% ↓	94,28% ↓	-1,36%
H3	96,55%	96,64% ↑	97,28% ↑	96,19% ↓	-0,36%
H4	96,78%	96,71% ↓	97,98% ↑	97,23% ↑	0,45%
H5	90,43%	81,52% ↓	88,63% ↓	91,28% ↑	0,85%
H6	93,56%	92,60% ↓	93,12% ↓	93,55% ↓	-0,01%
H7	96,48%	96,16% ↓	96,46% ↓	95,33% ↓	-1,15%
H8	96,91%	96,50% ↓	96,80% ↓	95,90% ↓	-1,01%

Figura 39. Comparação das absorptâncias solares das amostras H1 a H8.



Após o tratamento a 300°C, as amostras H1, H3 e H4 apresentaram um pequeno aumento nos níveis de absorptância em relação às amostras como depositadas, enquanto as demais amostras apresentaram diminuição da absorptância solar. Além disso, quase todas as amostras apresentaram comportamento óptico melhorado em relação ao tratamento à 150°C, exceto a amostra H2 (15 mm e 60 s) que apresentou uma queda de absorptância solar.

Após tratamento térmico a 450°C a maioria das amostras sofreu uma queda em seus níveis de absorvância em relação a amostra como depositada, exceto as amostras H1, H4 e H5 que tiveram seu desempenho absorvivo melhorado. A amostra H1 foi a que obteve o maior aumento de absorvância entre a amostra como depositada e após os tratamentos térmicos.

Em geral as superfícies depositadas sobre o substrato limpo com hexano apresentaram boa estabilidade térmica, uma vez que as absorvâncias não sofreram quedas superiores a 1,36% após todos os tratamentos térmicos. Se desconsidera-se a variância de emitância, as amostras atendem ao critério de desempenho proposto pela Norma Internacional ISO 22975 (ISO, 2014) que sugere que a eficiência das amostras não deva cair em mais que 5% durante uma vida útil de 25 anos. Algumas amostras apresentaram quedas severas entre as condições como depositada e após tratamento a 150°C, e.g. as amostras H1 e H5 (30 s), entretanto essas absorvâncias voltaram a crescer após tratamento térmico a 300°C, chegando a superar os valores iniciais após o tratamento a 450 °C.

A Tabela 22 e a Figura 40 mostram os resultados obtidos para as amostras que foram depositadas sobre os substratos que sofreram passivação química com ácido cítrico. É possível perceber que as amostras A1 e A2 tiveram seu comportamento óptico melhorado quando submetidos a tratamento térmico a 150 °C enquanto as demais amostras sofreram uma queda de desempenho.

Após tratamento a 300 °C, todas as amostras tiveram sua performance melhorada, tanto em relação às amostras como depositadas, como em relação às amostras após tratamento a 150 °C.

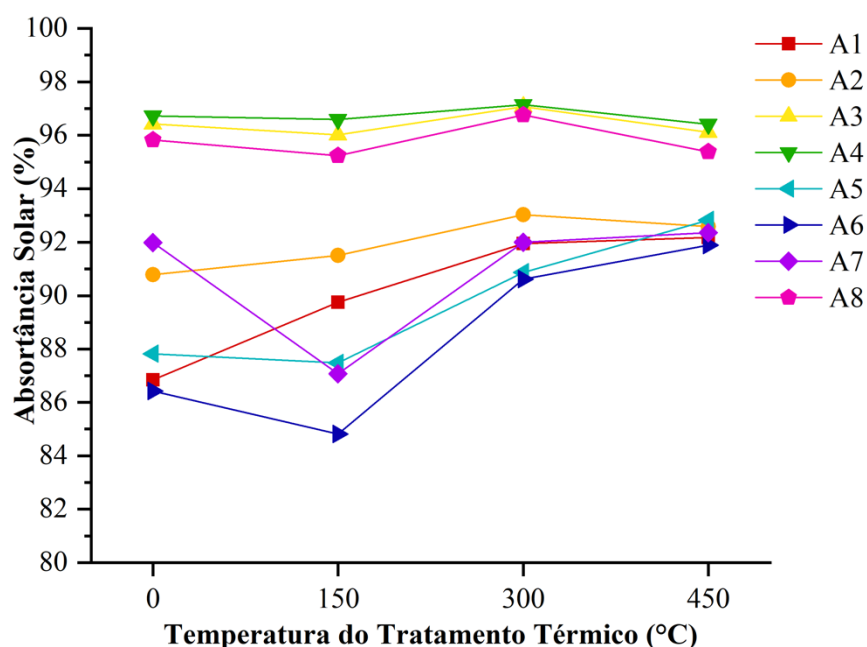
Após tratamento térmico a 450 °C a maioria das amostras sofreu outro aumento dos níveis de absorvância, enquanto as amostras A3, A4 e A8 sofreram uma queda de absorvância em relação aos filmes como depositados. A amostra A4, mesmo sofrendo uma queda de 0,32% em relação à condição como depositada ainda apresentou o melhor desempenho entre todas as amostras após o tratamento a 450 °C. A amostra A6 apresentou o maior aumento de absorvância em relação à amostra como depositada.

Observa-se que as amostras também apresentaram uma boa estabilidade térmica uma vez que a maior queda de absorvância após os tratamentos térmicos foi de 0,45%. As amostras também atenderam ao critério de desempenho descrito na Norma Internacional ISO 22975 (ISO, 2014) se desconsiderada a variação de emitância.

Tabela 22. Comportamento óptico dos filmes no substrato quimicamente passivado.

Amostra	Absortância Solar (α_s)				$\Delta\alpha_s$
	Como depositado	150 °C – 50h	300 °C – 50h	450 °C – 50h	
A1	86,84%	89,76% ↑	91,95% ↑	92,17% ↑	5,33%
A2	90,79%	91,50% ↑	93,04% ↑	92,58% ↑	1,79%
A3	96,42%	96,02% ↓	97,07% ↑	96,12% ↓	-0,30%
A4	96,73%	96,60% ↓	97,14% ↑	96,41% ↓	-0,32%
A5	87,82%	87,47% ↓	90,87% ↑	92,83% ↑	5,01%
A6	86,42%	84,81% ↓	90,62% ↑	91,89% ↑	5,47%
A7	91,99%	87,07% ↓	91,99% –	92,36% ↑	0,37%
A8	95,83%	95,23% ↓	96,77% ↑	95,38% ↓	-0,45%

Figura 40. Comparação das absortâncias solares das amostras A1 a A8.



A Tabela 23 e a Figura 41 mostram os resultados obtidos para as amostras depositadas sobre os substratos que passaram por processo de eletropolimento. As amostras depositadas com tempo de 300 segundos (E4 e E8) tiveram seu desempenho óptico prejudicado quando tratadas a 150 °C, enquanto as demais amostras apresentaram melhoramento de desempenho óptico.

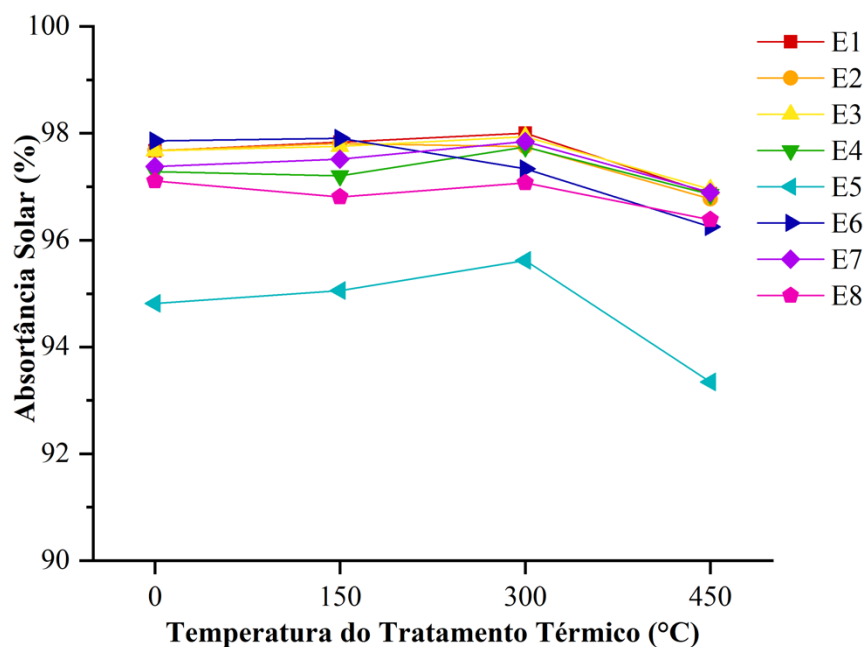
Após o tratamento a 300 °C, as amostras E6 e E8 tiveram seu desempenho óptico piorado, enquanto as demais amostras apresentaram um aumento de absortância solar em relação aos filmes como depositados. A amostra E1 (15 mm e 30 segundos) foi a que apresentou o melhor desempenho óptico entre todas as amostras após o envelhecimento a 300 °C (98%).

Após o tratamento térmico a 450 °C todas as amostras tiveram seus desempenhos óticos prejudicados. Entretanto, as quedas de absorvância observadas foram relativamente baixas, sendo a maior delas de 1,61%. As amostras apresentaram boa estabilidade térmica e atenderam ao critério de desempenho sugerido pela Norma Internacional ISO 22975 (ISO, 2014) se desconsiderada a variância de emitância.

Tabela 23. Comportamento óptico dos filmes no substrato eletropolido.

Amostra	Como depositado	Absorvância Solar (α_s)			$\Delta\alpha_s$
		150 °C – 50h	300 °C – 50h	450 °C – 50h	
E1	97,67%	97,83% ↑	98,00% ↑	96,87% ↓	-0,80%
E2	97,68%	97,81% ↑	97,75% ↑	96,77% ↓	-0,91%
E3	97,67%	97,76% ↑	97,93% ↑	96,95% ↓	-0,72%
E4	97,28%	97,21% ↓	97,75% ↑	96,86% ↓	-0,42%
E5	94,82%	95,05% ↑	95,62% ↑	93,34% ↓	-1,48%
E6	97,86%	97,91% ↑	97,33% ↓	96,25% ↓	-1,61%
E7	97,38%	97,52% ↑	97,84% ↑	96,89% ↓	-0,49%
E8	97,11%	96,81% ↓	97,07% ↓	96,38% ↓	-0,73%

Figura 41. Comparação das absorvâncias das amostras E1 a E8.



A Tabela 24 e a Figura 42 mostram os resultados obtidos para as amostras cujos filmes foram depositados sobre os substrato que foram tratados termicamente. Observa-se que após tratamento a 150 °C, as amostras apresentaram queda na absorvância solar, com exceção da amostra T1 que não teve seu comportamento modificado. Após o

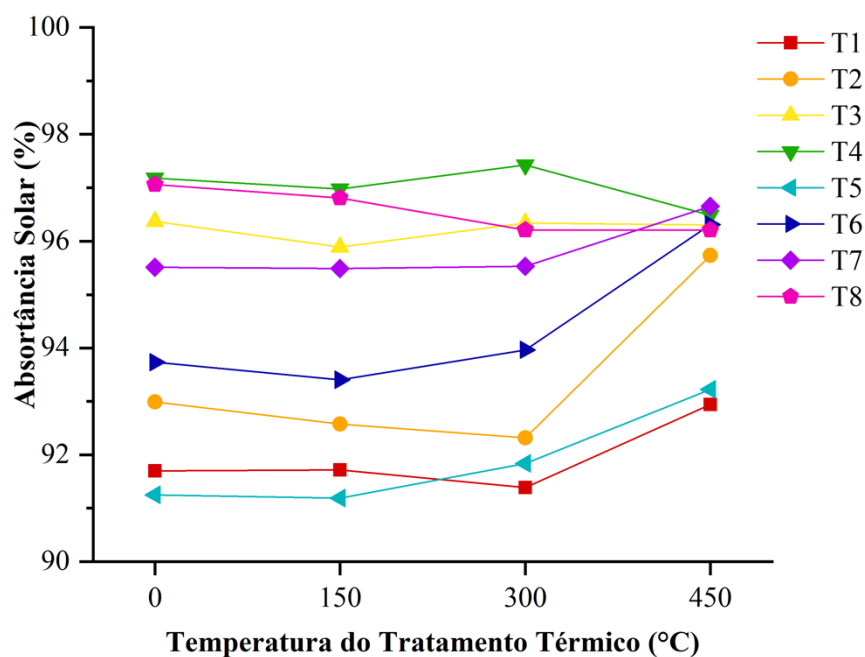
tratamento a 300 °C, as amostras T4, T5 e T7 apresentaram melhoramento no desempenho absorptivo, enquanto as demais amostras apresentaram valores de absorção inferiores quando comparados às amostras como depositadas.

Após o tratamento a 450 °C a maioria das amostras tiveram seus desempenhos óticos melhorados em relação à amostra como depositada, exceto as amostras T3, T4 e T8 cujas absorptâncias sofreram quedas não maiores que 0,85%. As amostras apresentam boa estabilidade térmica e atendem ao critério de desempenho da Norma Internacional ISO 22975 (ISO, 2014) caso desconsideradas as variações de emitância.

Tabela 24. Comportamento óptico dos filmes no substrato tratado termicamente.

Amostra	Absortância Solar (α_s)				$\Delta\alpha_s$
	Como depositado	150 °C – 50h	300 °C – 50h	450 °C – 50h	
T1	91,70%	91,72% ↑	91,39% ↓	92,94% ↑	1,24%
T2	92,99%	92,58% ↓	92,31% ↓	95,73% ↑	2,74%
T3	96,37%	95,89% ↓	96,34% ↓	96,30% ↓	-0,07%
T4	97,18%	96,97% ↓	97,43% ↑	96,49% ↓	-0,69%
T5	91,25%	91,18% ↓	91,83% ↑	93,22% ↑	1,97%
T6	93,73%	93,40% ↓	93,96% ↓	96,31% ↑	2,58%
T7	95,51%	95,49% ↓	95,53% ↑	96,65% ↑	1,14%
T8	97,06%	96,81% ↓	96,21% ↓	96,21% ↓	-0,85%

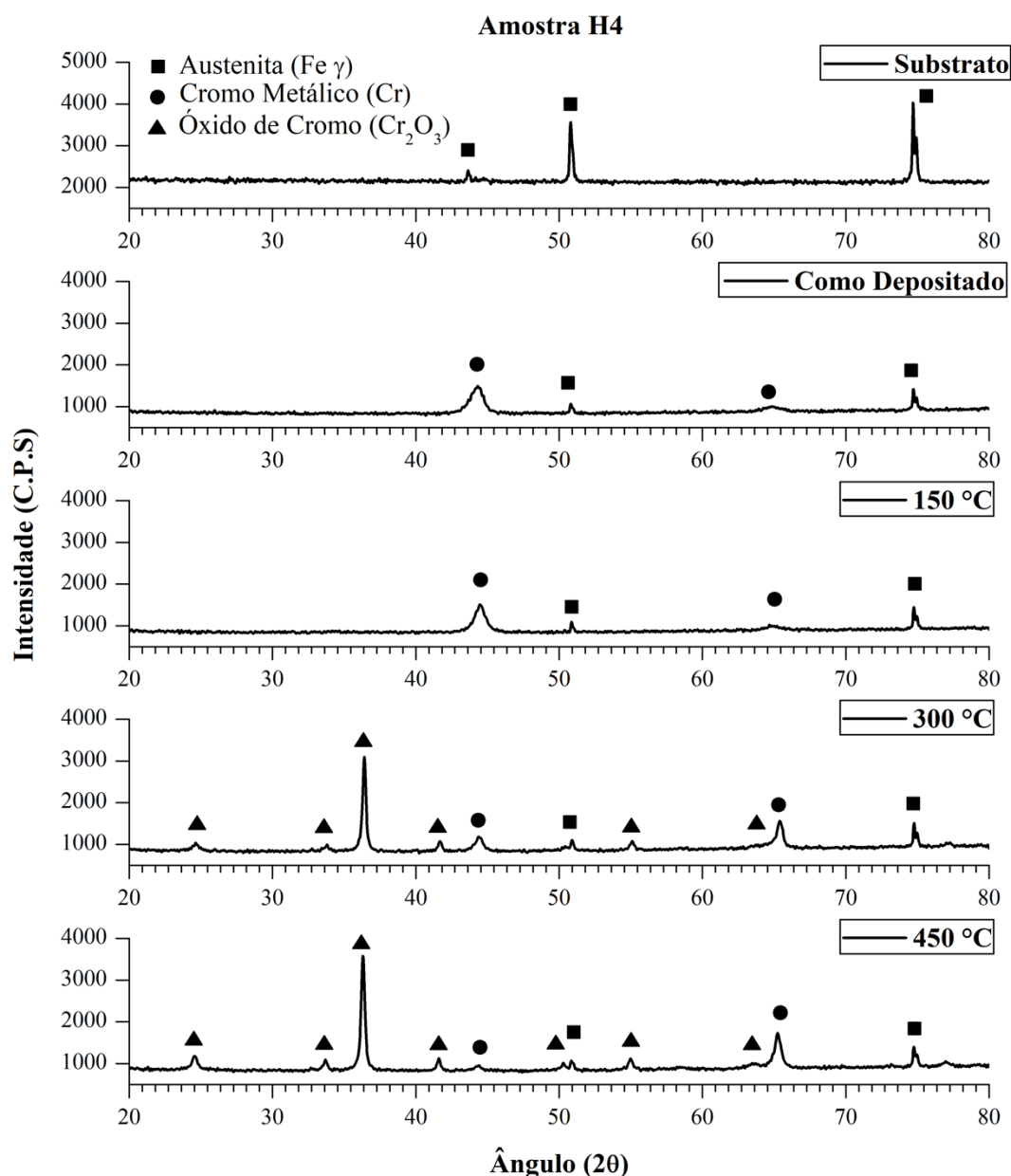
Figura 42. Comparação das absorptâncias das amostras T1 a T8.



5.3.2 Difração de Raios-X

Os resultados das difrações de raios-x estão mostrados a seguir. A Figura 43 apresenta os difratogramas da amostra H4 (15 mm e 300 s) como depositada e após cada um dos tratamentos térmicos a diferentes temperaturas. Também está presente o difratograma correspondente ao substrato que foi limpo com hexano.

Figura 43. Difratogramas da amostra H4 após diferentes tratamentos térmicos.

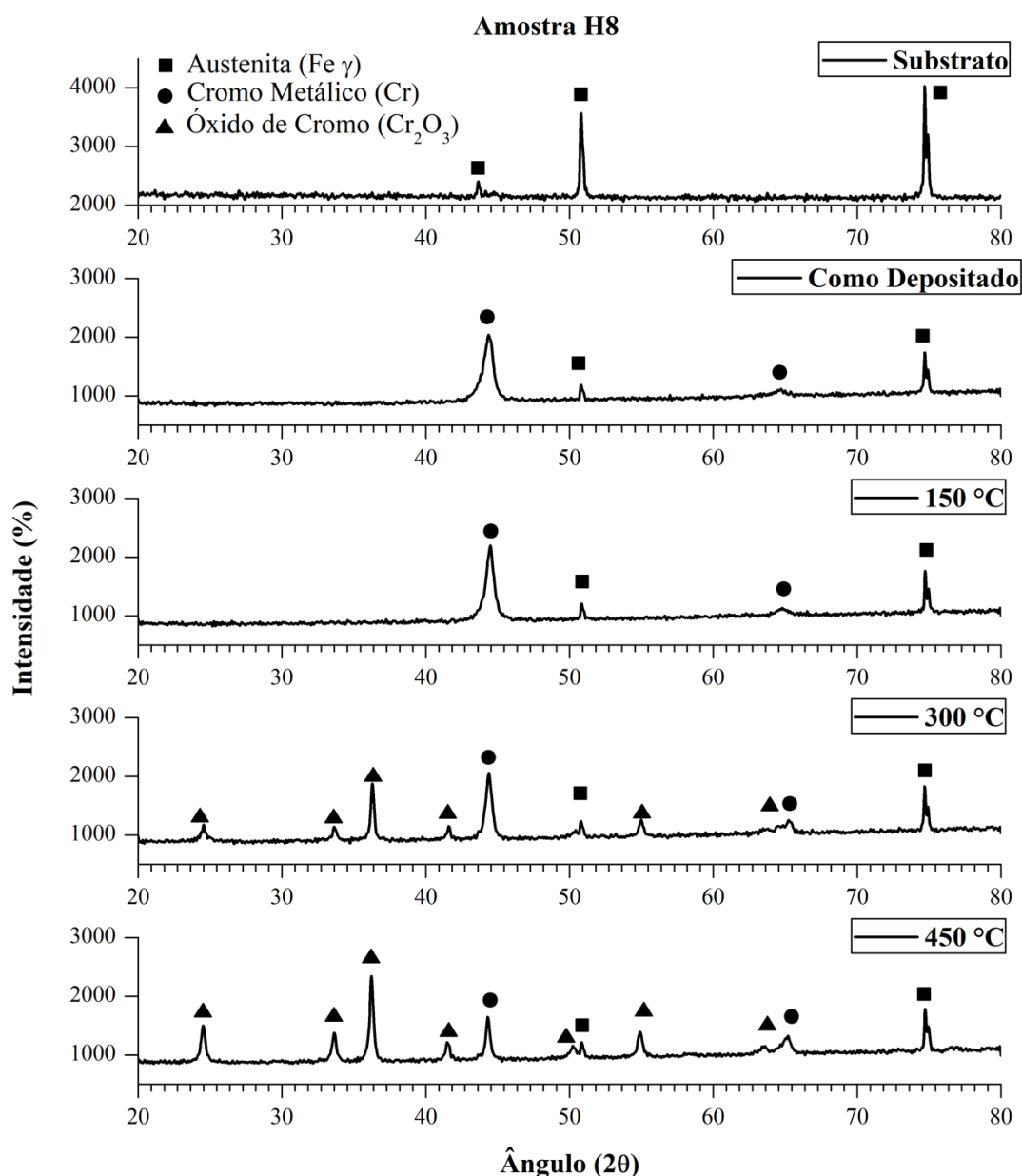


Pelos padrões apresentados, percebe-se a presença de três fases distintas: austenita (Fe γ) proveniente do substrato de aço inoxidável (ICDD ref. 00-033-03097), cromo na estrutura metálica (ICDD ref. 00-006-0694) e o óxido de cromo Cr_2O_3 cristalino (ICDD ref. 01-084-0312). Na amostra como depositada e após tratamento a 150 °C, a fase de

cromo metálico prevalece, entretanto após o tratamento a 300 °C, a fase de Cr_2O_3 cresce na estrutura da superfície. Com o envelhecimento a 450 °C, nota-se novamente a presença do óxido de cromo cristalino como a fase predominante.

A Figura 44 mostra os difratogramas referentes à amostra H8 (30 mm e 300 s) bem como o difratograma referente ao substrato.

Figura 44. Difratogramas da amostra H8 após diferentes tratamentos térmicos.



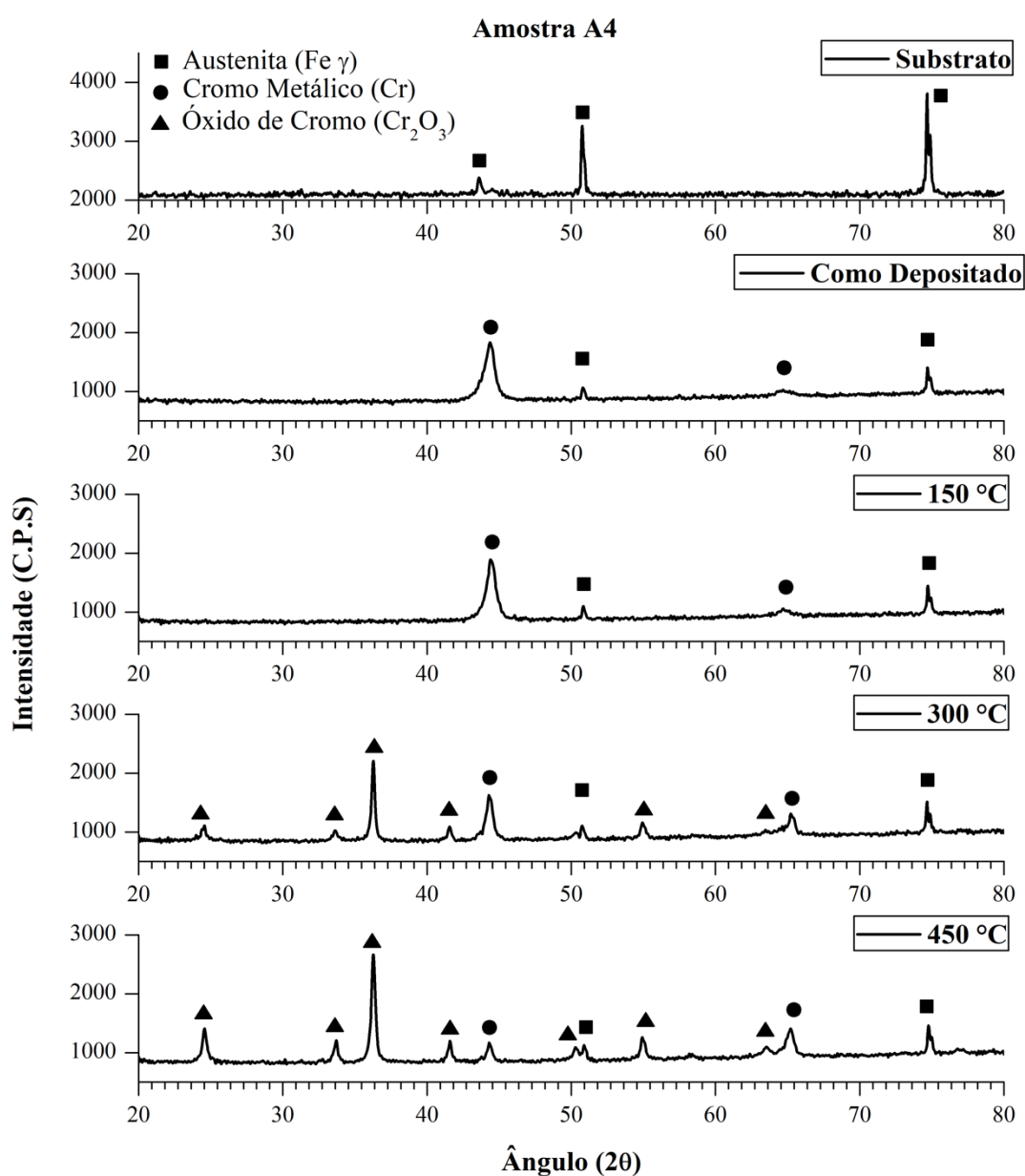
É possível perceber que as fases presentes são as mesmas encontradas na amostra H4. Para a amostra como depositada e envelhecida a 150 °C, os picos referentes a fase de cromo metálico são predominantes. O cromo metálico possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (grupo espacial $\text{Im-}3\text{m}$ - 229) e o pico com maior intensidade é referente ao plano (1 1 0) que difrata no ângulo 2θ de 44,39°. Nota-se também que os picos

referentes ao óxido de cromo nas amostras envelhecidas a 300 °C e 450 °C possuem maior intensidade na amostra H4. O pico presente no ângulo 2θ de 36,26° é referente ao plano (1 1 0) da estrutura romboédrica (grupo espacial R-3c – 167) do Cr_2O_3 .

A Figura 45 apresenta os difratogramas da amostra A4 (15 mm e 300 s) e o difratograma referente ao substrato passivado quimicamente com ácido cítrico.

Novamente as fases presentes são idênticas as fases encontradas nas amostras H4 e H8, com predominância do cromo metálico na amostra como depositada e envelhecida a 150 °C e predominância de Cr_2O_3 nas amostras envelhecidas a 300 °C e 450 °C.

Figura 45. Difratogramas da amostra A4 após diferentes tratamentos térmicos.

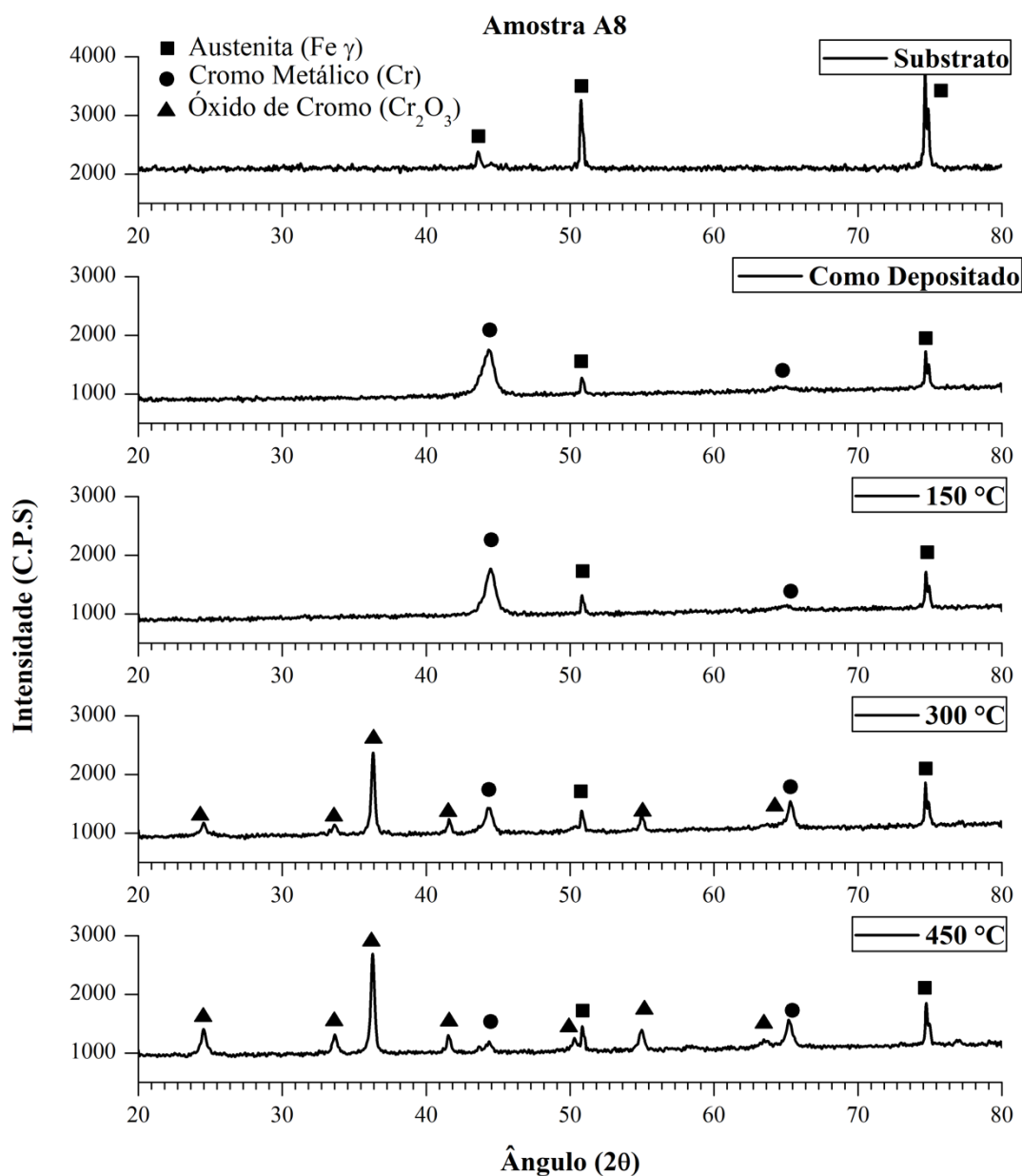


A Figura 46 mostra os difratogramas referentes à amostra A8 (30 mm e 300 s) e o difratograma referente ao substrato tratado com ácido cítrico.

Os difratogramas exibem o mesmo comportamento da amostra A4, com a presença de cromo metálico na amostra como depositada, e mudança da estrutura para a estrutura cristalina do Cr_2O_3 após o tratamento a 300 °C.

Nota-se que, mesmo após depositadas e envelhecidas, as amostras ainda possuem os picos referentes ao substrato, indicando que trata-se de um filme bastante fino.

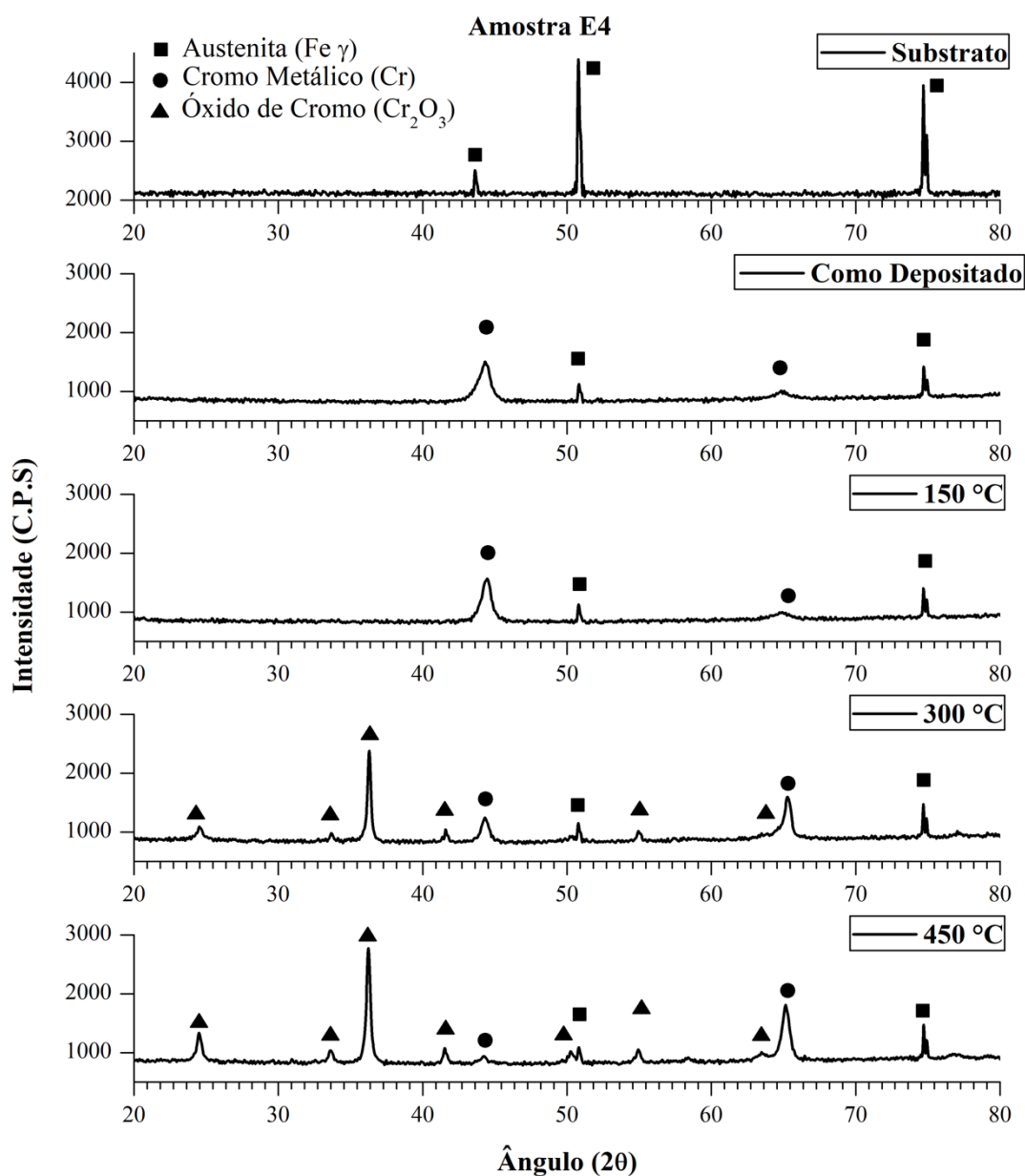
Figura 46. Difratogramas da amostra A8 após diferentes tratamentos térmicos.



A Figura 47 mostra os difratogramas referentes à amostra E4 (15 mm e 300 s) bem como o difratograma referente ao substrato.

Percebe-se que na amostra E4 o filme é composto predominantemente por uma fase de cromo metálico, e após tratamento a 300 °C, há predominância de uma fase de Cr_2O_3 na estrutura cristalina.

Figura 47. Difratomogramas da amostra E4 após diferentes tratamentos térmicos.

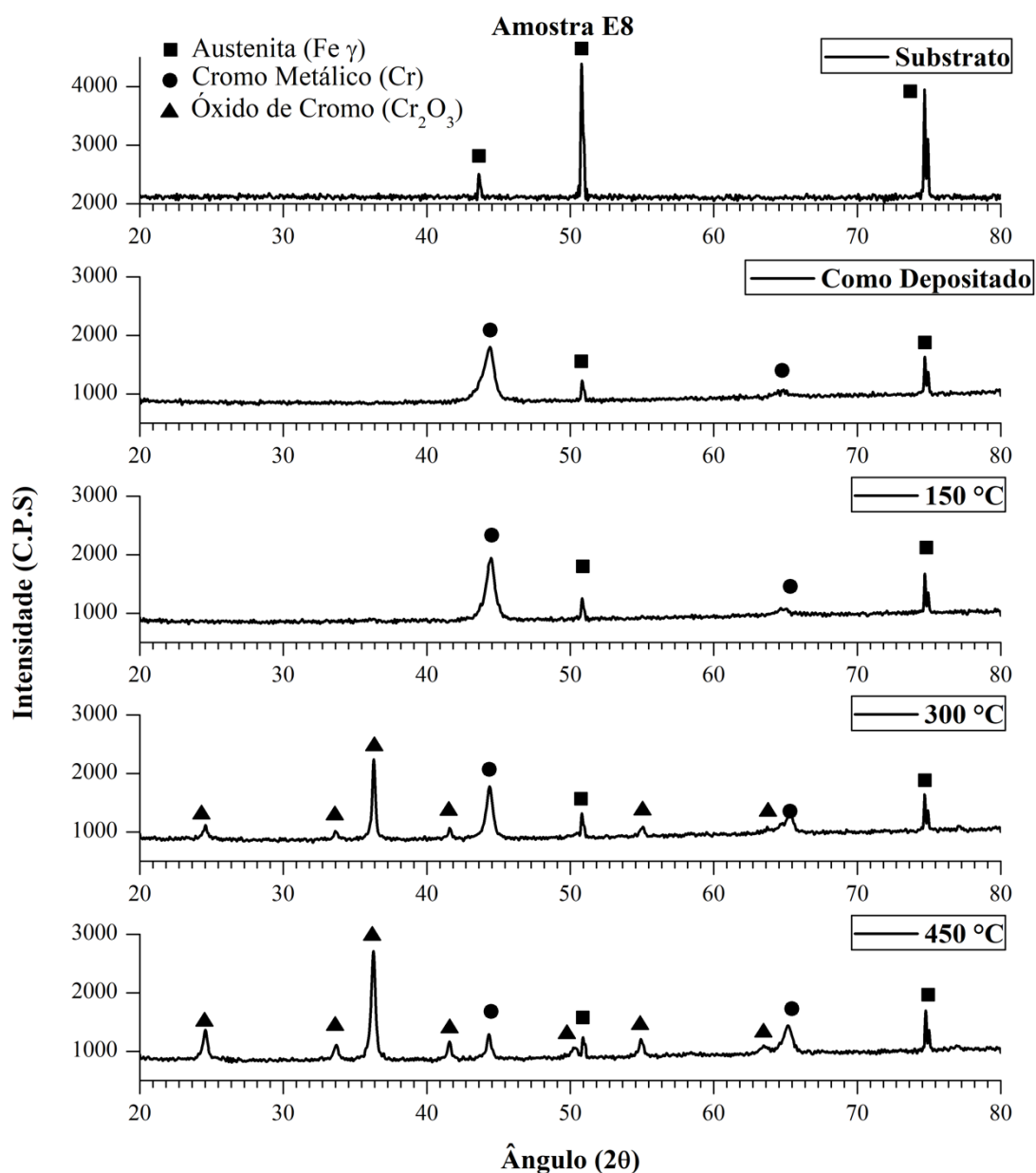


A Figura 48 mostra os difratogramas referentes à amostra E8 (30 mm e 300 s) bem como o difratograma referente ao substrato.

Novamente, fases presentes se comportaram de maneira semelhante às outras amostras, com uma fase de cromo metálico predominante na amostra como depositada e a formação de Cr_2O_3 cristalino após o tratamento térmico à 300 °C.

Nota-se que a fase cristalina também aumenta após o tratamento à 450 °C, uma vez que os picos referentes a essa fase são maiores. Nota-se também que os picos referentes ao cromo metálico sofreram uma queda, indicando que essa fase diminuiu, provavelmente ao transformar-se em Cr_2O_3 .

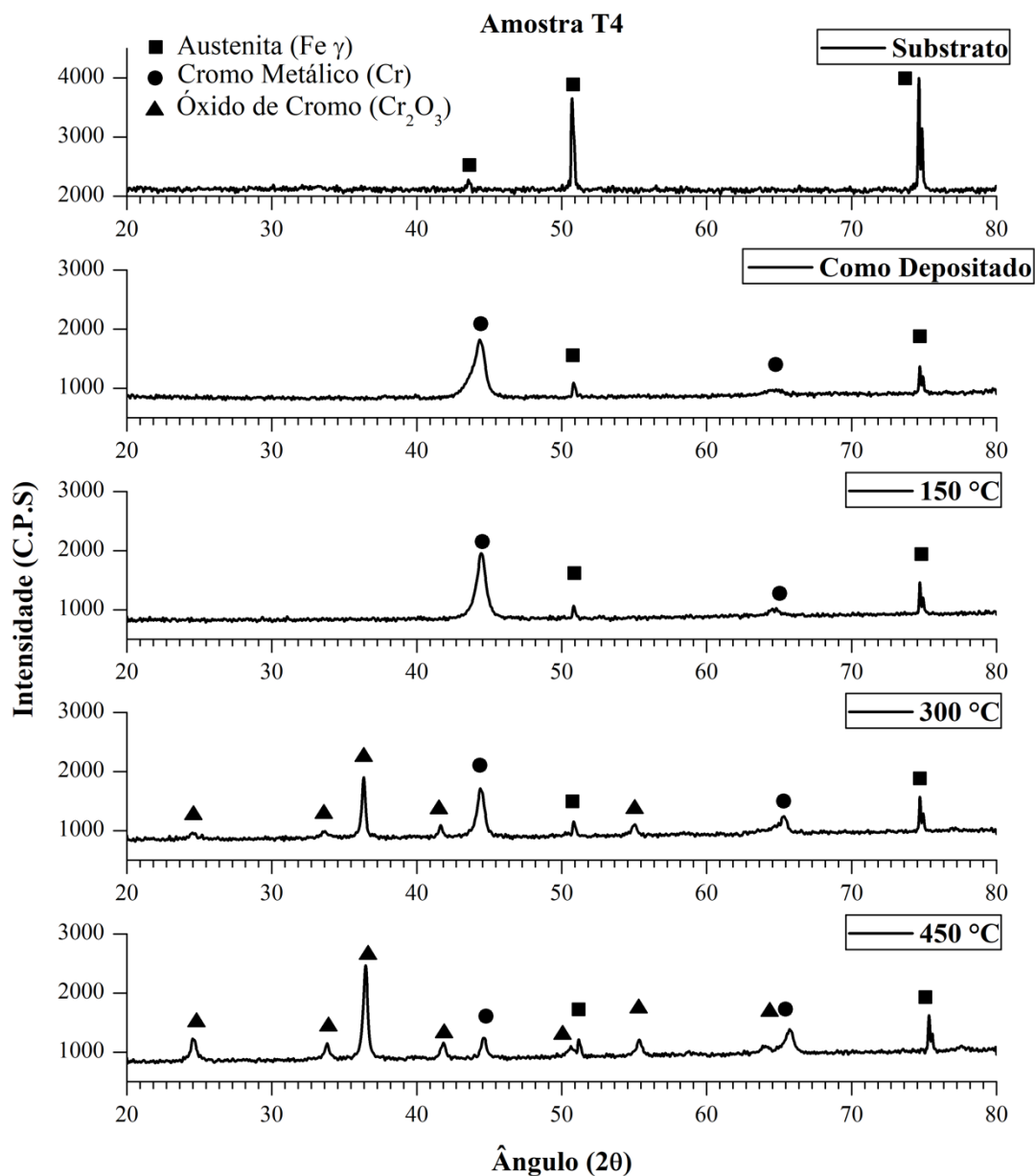
Figura 48. Difratomogramas da amostra E8 após diferentes tratamentos térmicos.



A Figura 49 mostra os difratogramas referentes à amostra T4 (15 mm e 300 s) e o difratograma referente ao substrato tratado termicamente.

Estão presentes novamente duas fases distintas do substrato, sendo elas o cromo metálico predominante nas amostras como depositadas e envelhecidas a 150 °C e Cr_2O_3 predominante nas amostras envelhecidas a 300 °C e 450 °C. A ausência do cromo cristalino nas amostras como depositada e envelhecidas a 150 °C não indica que o óxido está ausente, e sim que ele pode-se encontrar em uma estrutura amorfa.

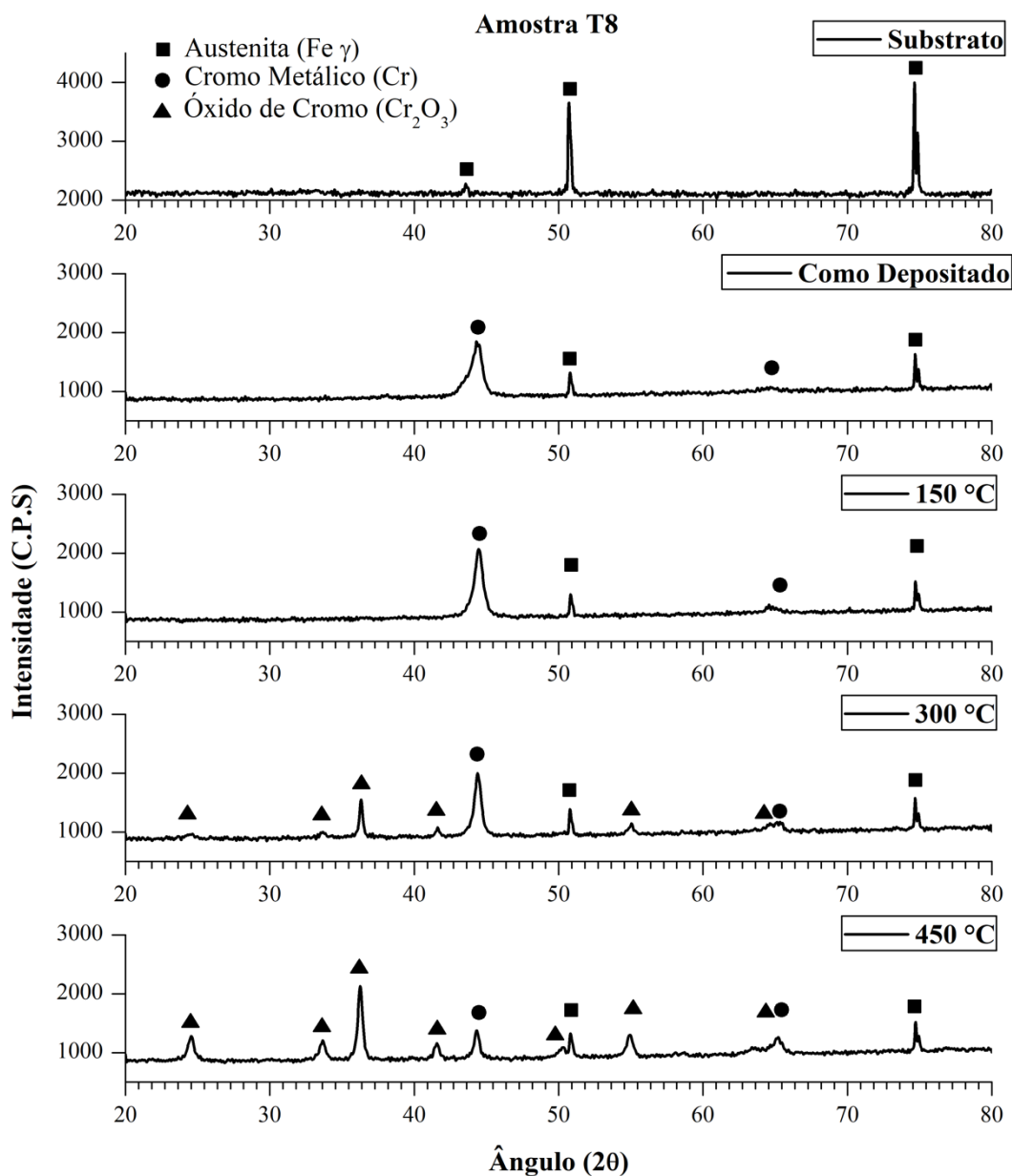
Figura 49. Difratogramas da amostra T4 após diferentes tratamentos térmicos.



A Figura 50 mostra os difratogramas referentes à amostra T8 (30 mm e 300 s) bem como o difratograma referente ao substrato.

Observa-se novamente um aumento da fase de cromo cristalino com o tratamento a 300 °C, evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos referentes a essa fase. Para essa amostra, os picos tiveram intensidades aumentadas ainda mais após tratamento a 450 °C, indicando que a o volume da fase aumentou novamente após esse tratamento. A fase referente ao cromo metálico sofre uma diminuição após os tratamentos a 450 °C.

Figura 50. Difratogramas da amostra T8 após diferentes tratamentos térmicos.



5.3.3 Discussão dos resultados

A análise dos resultados revela que a absorvância dos filmes tende a diminuir quando tratados a 150 °C, e a aumentar após tratamento a 300 °C e 450 °C, exceto para os filmes depositados sobre o substrato eletropolido, onde a absorvância tende a aumentar após os tratamentos a 150 °C e 300 °C e diminuir após tratamento a 450 °C. Essa tendência pode ser explicada pelos resultados de difração de raios-x, que mostram que em todas as amostras tratadas termicamente à 300 °C e 450 °C houve o surgimento da fase cristalina de Cr_2O_3 , que é uma fase intrinsecamente mais absorvante e estável (SURVILIENE et al., 2014).

Os filmes obtidos são compostos pela mistura de duas fases, o cromo metálico, e o óxido de cromo. Se analisarmos os filmes como-depositados, percebe-se que a fase de óxido de cromo presente deve possuir uma estrutura amorfa, uma vez que este óxido está presente nas amostras, como provado anteriormente (ver. Capítulo 4.3.3) e os picos de difração da estrutura cristalina não aparecem nos difratogramas obtidos. Entretanto, o óxido de cromo amorfo tende a se organizar nas estruturas romboédricas do Cr_2O_3 em temperaturas pouco abaixo de 300 °C. Segundo Holloway et al. (1980) a oxidação do cromo negro aumenta substancialmente quando tratados a temperaturas tão baixas quanto 250 °C.

Isto está evidenciado no fato de que todas as amostras analisadas exibem uma diminuição dos picos referentes ao cromo metálico quanto maior a temperatura do tratamento térmico, sugerindo que a fase de cromo metálica diminuiu, enquanto que os picos referentes ao óxido de cromo cristalino crescem juntos com o crescimento da temperatura de tratamento, sugerindo que essa fase aumentou.

Segundo Sweet, Pettit e Chamberlain (1984), um aumento da razão entre o Cr_2O_3 cristalino e a mistura entre o Cr_2O_3 e o cromo metálico resulta numa maior absorvância nos filmes de cromo negro. Entretanto, se a razão ultrapassar 0,8 a absorvância tende a cair rapidamente com o aumento da oxidação. Análises dos filmes a maiores temperaturas ou maiores tempos são necessários para confirmar se esse comportamento é observado.

A taxa de oxidação dos filmes a uma determinada temperatura é controlada pela sua estrutura, que pode facilitar ou dificultar que as moléculas de oxigênio cheguem à superfície da fase de cromo cristalina. Filmes mais resistentes à oxidação são aqueles onde a fase de cromo metálica está mais aglomerada, dificultando a oxidação (SWEET; PETTIT; CHAMBERLAIN, 1984). O controle do processo de eletrodeposição é essencial para atingir essa estabilidade.

5.4 CONCLUSÕES

Os filmes à base de cromo negro obtidos são bons absorvedores da luz solar, muito estáveis a altas temperaturas, e que são, portanto, bons candidatos para o uso como superfície absorvedora de receptores dos sistemas solares concentradores. No geral, os filmes apresentaram-se bastante estáveis a altas temperaturas, evidenciado pelo aumento da absorptância na maioria das amostras, mesmo após envelhecidas a temperaturas acima de 450 °C. De fato, a absorptância dos filmes tende a aumentar com o uso contínuo, resultado da oxidação da estrutura composta de cromo metálico e óxido de cromo amorfo.

Os resultados mostraram que o eletropolimento do substrato é um processo essencial na obtenção de superfícies seletivas a base de cromo, uma vez que esse processo contribuiu para o aumento da absorptância das amostras e a sua estabilidade térmica.

Entretanto, esse estudo cobriu apenas o envelhecimento térmico da amostra e torna-se necessária a análise dos outros mecanismos de degradação das superfícies seletivas, tais como a resistência a umidade e a poluição do ar. É necessário também utilizar o teste normalizado para qualificar as amostras como obtendo uma vida-útil mínima de 25 anos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A obtenção de superfícies seletivas de cromo negro pelo processo de eletrodeposição mostrou-se bastante satisfatória, uma vez que, segundo os experimentos realizados, foi possível a produção de superfícies com propriedades ópticas de alta eficiência, com absorvâncias tão altas quanto 98% e estabilidade térmica a temperaturas tão altas quanto 450 °C. O uso desse processo para a produção de superfícies seletivas é bastante atraente, principalmente em países em desenvolvimento, por se tratar de um processo simples, de baixo custo e cuja matéria prima é de alta disponibilidade.

Dentre os tratamentos realizados sobre os substratos de aço, o eletropolimento mostrou-se como o mais favorável, uma vez que foi possível a obtenção das maiores absorvâncias, com pouca influência dos parâmetros de eletrodeposição. Foi observado a possibilidade de obtenção de superfícies com altas absorvâncias utilizando os menores tempos de eletrodeposição, que resultam em menor energia gasta no processo, e as menores distâncias de trabalho, cuja consequência direta é a utilização de menos matéria prima para o banho eletrolítico. Na literatura são encontradas evidências (PEREIRA, 2019; QUINTANA; SEBASTIAN, 1994) de que o tratamento de eletropolimento do substrato também resulta em menores emissâncias das superfícies, fato que não pôde ser comprovado nesse estudo devido a falta de equipamentos para a análise dessa propriedade, porém que indicam o potencial do uso dessas superfícies como ótimas superfícies seletivas solares.

Para os demais tratamentos do substrato, observou-se que a menor distância de trabalho e os maiores tempos de eletrodeposição resultaram nas amostras com o melhor desempenho óptico. Observou-se que a estabilidade térmica das amostras depositadas sobre esses substratos também é alta.

Por último é importante ressaltar que a microestrutura dos filmes tem um papel importante nos níveis de absorvância das amostras e que estudos sistemáticos sobre a relação entre as porcentagens volumétricas da fase de cromo metálico e da fase cristalina de óxido de cromo torna-se necessário para o entendimento e otimização das propriedades desejáveis dessas superfícies.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- Avaliação das propriedades emissivas dos filmes obtidos e cálculo da seletividade das mesmas;
- Realização dos testes normatizados descritos na Norma Internacional ISO 22975 (ISO, 2014) para validação da vida-útil das superfícies por um período mínimo de 25 anos;
- Comparação do processo de eletrodeposição com outros processos de fabricação de superfícies seletivas de cromo negro, tais como magnetron sputtering, sol-gel, entre outros;
- Estudos aprofundados sobre a relação entre as frações volumétricas das duas fases que compõem a estrutura das superfícies cromo negro e suas propriedades ópticas e morfológicas;
- Projeto e construção de um protótipo de coletor solar plano ou superfície receptora utilizando as superfícies otimizadas;
- Automatização do processo de eletrodeposição das superfícies de cromo negro, visando a minimização dos erros sistemáticos e aumento da precisão do processo;
- Avaliação da influência dos demais parâmetros de eletrodeposição não analisados nesse estudo, tais como temperatura e composição do banho eletrolítico, diferentes tratamentos do substrato e densidade de corrente, na seletividade das superfícies seletivas.

REFERÊNCIAS

AGUILAR-SÁNCHEZ, M. et al. **Reduction of Nitrate Ion on the Growing Surfaces of Cr Nuclei Formed During Black Chromium Electrodeposition.** ECS Transactions. **Anais...ECS**, 2007

AGUILAR-SÁNCHEZ, M. et al. Electrochemical nucleation and growth of black and white chromium deposits onto stainless steel surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 647, n. 2, p. 128–132, 2010.

AGUILAR, M. et al. Characterization of black and white chromium electrodeposition films: Surface and optical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 329, n. 1–3, p. 31–38, 2003.

AKINYELE, D. O.; RAYUDU, R. K. Review of energy storage technologies for sustainable power networks. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 8, p. 74–91, dez. 2014.

ASTM. **E913-12: Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres**, ASTM International. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.

ASTM. **A 967-05: Standard Spec for Chemical Passivation Treatment for Stainless Steel Parts**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

AXELBAUM, R. L.; BRANDT, H. The effect of substrate surface preparation on the optical properties of a black chrome solar absorber coating. **Solar Energy**, v. 39, n. 3, p. 233–241, 1987.

BACON, D.; IGNATIEV, A. The role of the substrate in the optical degradation of solar absorbing black chrome. **Solar Energy Materials**, v. 9, n. 1, p. 3–19, 1983.

BARRERA-DÍAZ, C. E.; LUGO-LUGO, V.; BILYEU, B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 223–224, p. 1–12, 2012.

BARRERA, E. et al. Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 5, p. 1787–1796, 2000.

BAYATI, M. R.; SHARIAT, M. H.; JANGHORBAN, K. Design of chemical

composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors. **Renewable Energy**, v. 30, n. 14, p. 2163–2178, 2005.

BERGMAN, T. L. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

BHATIA, S. C. Solar radiations. In: **Advanced Renewable Energy Systems**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 32–67.

BIKULČIUS, G. et al. Dry sliding tribological behavior of Cr coatings electrodeposited in trivalent chromium sulphate baths. **Surface and Coatings Technology**, v. 315, p. 130–138, 2017.

BOUBAULT, A. et al. Durability of solar absorber coatings and their cost-effectiveness. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 166, n. November 2016, p. 176–184, 2017.

BRUNOLD, S. et al. Accelerated life testing of solar absorber coatings: Testing procedure and results. **Solar Energy**, v. 68, n. 4, p. 313–323, 2000.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 8. ed. New York: John Willey and Sons, 2010.

CAO, F. et al. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1615, 2014.

CARLSSON, B. et al. Comparison between predicted and actually observed in-service degradation of a nickel pigmented anodized aluminum absorber coating for solar DHW systems. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 61, n. 3, p. 223–238, 2000a.

CARLSSON, B. et al. Qualification test procedure for solar absorber surface durability. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 61, n. 3, p. 255–275, 2000b.

DAVID, D. G. F. et al. **Desenvolvimento de superfícies opticamente seletivas para energia solar térmica**. 1o Congresso Brasileiro de Energia Solar (I CBENS). **Anais...**Fortaleza, Brasil: 2017

DIAMANTINO, T. C. et al. **Accelerated aging tests for solar absorber coatings**. EuroSun 2018 : 12th International Conference on Solar Energy for Buildings and Industry. **Anais...**Rapperswil, Switzerland: 2018

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes:**

Fourth Edition. [s.l: s.n.].

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. **Física, Vol.4.** 5. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

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

HOLLOWAY, P. H. et al. Oxidation of electrodeposited black chrome selective solar absorber films. **Thin Solid Films**, v. 72, n. 1, p. 121–128, 1980.

HOWELL, J. R.; MENGÜÇ, M. P.; SIEGEL, R. **Thermal Radiation Heat Transfer.** 6. ed. [s.l.] CRC Press, 2016.

ISO. **EN 12975: Thermal solar systems and components - Solar collector materials - Part 3-1: Qualification of solar absorber surface durability.** [s.l: s.n.].

ISO. **ISO 25178-2:2012 Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters.** Genebra, Suíça: [s.n.].

ISO. **ISO 22975-3:2014 Solar Energy – Collector Components and Materials – Part 3: Absorber Surface Durability.** Genebra, Suíça: [s.n.].

ISRAVEL, R. S.; SARAVANAN, S.; VIJAYAN, V. A review of material and coatings in solar collectors. **Materials Today: Proceedings**, 2019.

JAFARI, S.; ROZATI, S. M. Characterization of Black Chrome Films Prepared by Electroplating Technique. **Proceedings of the World Renewable Energy Congress – Sweden, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden**, v. 57, p. 3999–4005, 2011.

JEBARAJ, S.; INIYAN, S. A review of energy models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 4, p. 281–311, ago. 2006.

JEEVA, P. A.; NARAYANAN, S.; KARTHIKEYAN, S. A review on black coatings for solar energy storing systems. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, n. 3, p. 589–596, 2016.

KASAEIAN, A. et al. Performance evaluation and nanofluid using capability study of a solar parabolic trough collector. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 368–375, jan. 2015.

KE, Z. et al. Thermal stability test and ageing mechanisms study of different solar selective absorbing coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 323, p. 65–71, 2017.

KENNEDY, C. E. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials. n. July, 2002.

KENNEDY, C. E. Progress To Develop an Advanced Solar-Selective Coating. **Renewable Energy**, n. March 2008, p. 4–7, 2008.

KENNEDY, C. E.; PRICE, H. PROGRESS IN DEVELOPMENT OF HIGH-TEMPERATURE SOLAR-SELECTIVE COATING. p. 2–8, 2016.

KHAMLICH, S. et al. Annealing effect on the structural and optical properties of Cr/ α -Cr₂O₃ monodispersed particles based solar absorbers. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 745–749, 2013.

KOKOROPOULOS, P.; SALAM, E.; DANIELS, F. Selective radiation coatings. Preparation and high temperature stability. **Solar Energy**, v. 3, n. 4, p. 19–23, dez. 1959.

KOTILAINEN, M. et al. Influence of microstructure on temperature-induced ageing mechanisms of different solar absorber coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, n. PART B, p. 462–472, 2014.

KOTILAINEN, M. et al. Temperature-induced ageing of solar absorbers on plain and anodized aluminium substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 134, p. 244–251, 2015.

LEE, K. D. Preparation and characterization of black cobalt solar selective coatings. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 57, n. 1, p. 111–119, 2010.

LEE, T. K.; KIM, D. H.; AUH, P. C. Preparation of new black chrome solar selective coatings. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 207–212, 1995.

LIN, C. C.; HU, C. C. Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3356–3363, 2008.

LIU, F. et al. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 163–170, 2016.

LIU, P. et al. Estimation of half-hourly diffuse solar radiation over a mixed plantation in north China. **Renewable Energy**, 2019.

LOVEGROOVE, K.; STEIN, W. Introduction to concentrating solar power (CSP) technology. In: LOVEGROOVE, K.; STEIN, W. (Eds.). . **Concentrating Solar Power Technology: Principles, development and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012.

MACIAS, J. D. et al. **Determination of the changes on the thermal and optical properties of selective solar absorber coatings induced by prolonged thermal treatment**. AIP Conference Proceedings. **Anais...**2018

MARTÍNEZ T, L. M. et al. AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 1, p. 191–200, 2009.

MARTINS, F. R. et al. Solar energy scenarios in Brazil, Part one: Resource assessment. **Energy Policy**, v. 36, n. 8, p. 2853–2864, ago. 2008.

MEDEIROS, I. D. M. DE. Obtenção de Superfície Solar Seletiva de Cromo Negro : Influência dos processos e dos parâmetros de fabricação Obtenção de Superfície Solar Seletiva de Cromo Negro : Influência dos processos e dos parâmetros de fabricação. 2018.

MEDEIROS, I. D. M. et al. Selective Solar Surface Solar Based on Black Chromium: Influence of Electrodeposition Parameters in the Absorption of Surfaces. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2019.

MOZUMDER, M. S. et al. Recent developments in multifunctional coatings for solar panel applications: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 189, p. 75–102, 1 jan. 2019.

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

O’LAOIRE, C. et al. Analysis of the acid passivation of stainless steel. **Analytical Letters**, v. 39, n. 11, p. 2255–2271, 2006.

OLYMPUS. **Surface Roughness Measurement—Parameters**.

PAULA, F. Deposição Eletroquímica. **C. Tecn. Mat**, v. 22, n. 3–4, p. 87–93, 2010.

PEREIRA, G. F. **Elaboração de Superfícies Seletivas Absorvedoras com base em CrO3 via eletrodeposição para aplicação em placas de coletores solares**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2019.

QUINTANA, J.; SEBASTIAN, P. J. The influence of various substrate treatments on morphology and selective absorber characteristics of electrochemical black chrome. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 33, n. 4, p. 465–474, 1994.

ROSA, A. V. DA. **Fundamentals of Renewable Energy Processes**. 2. ed. California: Elsevier, 2009.

SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H. C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p. 1–23, 2012.

SHAFFER, L. H. Wavelength-dependent (selective) processes for the utilization of solar energy. **Solar Energy**, v. 2, n. 3–4, p. 21–26, jul. 1958.

SHEU, H. H. et al. Electrodeposition of black chromium-cobalt alloy based on trivalent sulfate electrolyte. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 496–505, 2016.

SMITH, G. B.; TEYTZ, K.; HILLERY, P. The substrate impact on the structure and thermal stability of solar selective black chrome. **Solar Energy Materials**, v. 9, n. 1, p. 21–41, 1983.

SOLANGI, K. H. et al. A review on global solar energy policy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2149–2163, maio 2011.

SURVILIENE, S. et al. The use of trivalent chromium bath to obtain a solar selective black chromium coating. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 492–497, 2014.

SWEET, J. N.; PETTIT, R. B.; CHAMBERLAIN, M. B. Optical modeling and aging characteristics of thermally stable black chrome solar selective coatings. **Solar Energy Materials**, v. 10, n. 3–4, p. 251–286, 1984.

TABOR, H. Selective radiation. I. Wavelength discrimination. II. Wavefront discrimination. **Bull. Res. Council. Isr., Sect. C**, v. 5A, n. 2, 1956.

TABOR, H. Solar Collectors, Selective Surfaces, and Heat Engines. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 47, n. 8, p. 1271–1278, 1961.

TAKADOUM, J. Black coatings: a review. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 30401, 30 dez. 2010.

TIAN, Y.; ZHAO, C. Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. **Applied Energy**, v. 104, p. 538–553, abr. 2013.

VILELA, M. F. **Obtenção de uma superfície seletiva de cromo negro depositado em um substrato de aço inoxidável (AISI 304), para conversão térmica de energia solar.** [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 1985.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **WMO Commission for Instruments and Methods of Observation, Abridge Final Report of the 9th Session.** Geneva: [s.n.].

WU, S. et al. **Fe₂O₃ films on stainless steel for solar absorbers** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016.

XIAO, X. et al. A facile process to prepare copper oxide thin films as solar selective absorbers. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 24, p. 10729–10736, 2011.

YASENSKY, D. et al. **Citric Acid Passivation of Stainless Steel.** 2011 Aircraft Airworthiness and Sustainment Conference. *Anais...* San Diego, CA; United States: NASA Kennedy Space Center, 2009

ZHANG, K. et al. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p. 1282–1299, 2017.

ANEXO

EFEITOS DO PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO EM SUPERFÍCIES SELETIVAS À BASE DE ÓXIDOS DE CROMO OBTIDAS PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Ronny Peterson da Nóbrega Gonçalves¹, Ithyara Dheylyle Machado de Medeiros², Kelly
Cristiane Gomes³, Aline da Silva Oliveira⁴, Gabriela Oliveira Galvão⁵

¹Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPB – João
Pessoa – Brasil, ronnypng@gmail.com

²Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPB – João
Pessoa – Brasil,

³Professora Doutora na Universidade Federal da Paraíba, Centro de Energias
Alternativas e Renováveis

⁴Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, UFPB – João
Pessoa – Brasil,

⁵Graduanda em Engenharia Energias Renováveis, UFPB – João Pessoa – Brasil

RESUMO

As superfícies seletivas solares vêm sendo desenvolvidas e utilizadas desde a década de 60 como forma de melhor aproveitar a energia solar em coletores utilizados para aquecimento de fluidos. Um dos processos convenientes para a obtenção dessas superfícies é a eletrodeposição de cromo negro. Torna-se conveniente estudar o envelhecimento desses filmes para avaliar sua estabilidade térmica e durabilidade. Foram depositados três filmes de óxido de cromo sobre substratos de aço inoxidável através do processo de eletrodeposição. Dois dos filmes foram submetidos a tratamento térmico por 25h e 40h respectivamente. Os filmes foram caracterizados através das técnicas de espectrofotometria na região do UV-Vis e NIR, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. As absorvâncias médias dos filmes ficaram acima de 90%, sendo o filme envelhecido a 25 horas o que apresentou maior absorvância (94,85%). Pela difração de raios-x foi possível observar uma maior quantidade de óxidos de cromo nos filmes envelhecidos em comparação com os filmes como depositado, que resulta numa maior qualidade dos filmes absorvedores. As análises de microscopia eletrônica

mostraram a formação de microfissuras no filme como depositado, resultantes do processo de desidratação das amostras, assim como o descolamento do filme e o aparecimento de partículas esféricas formadas pelos átomos do substrato nas amostras envelhecidas a 25 e 40 horas respectivamente. O aumento da absorptância dos filmes foi atribuído a maior homogeneidade dos filmes resultante da formação de óxidos no processo de envelhecimento.

PALAVRAS-CHAVE: eletrodeposição, envelhecimento, superfície seletiva,

EFFECTS OF THE THERMAL POST-TREATMENT IN CHROMIUM OXIDE BASED SELECTIVE SURFACES OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION PROCESS

ABSTRACT

Solar selective surfaces have been developed and used since the 1960s as a way to better utilize solar energy in solar panels used for heating fluids. One of the convenient processes for obtaining these surfaces is the electrodeposition of black chromium. It is convenient to study the aging of these films to evaluate their thermal stability and durability. Three films of chromium oxide were deposited on stainless steel substrates through the electrodeposition process. Two of the films were submitted to heat treatment for 25h and 40h respectively. The films were characterized by spectrophotometry in the UV-Vis and NIR region, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The mean absorptances of the films were above 90%, and the film aged at 25 hours presented the greatest absorptance (94.85%). By X-ray diffraction it was possible to observe a greater amount of chromium oxides in the aged films compared to the films as deposited, which results in a higher quality of the absorber films. Electron microscopy analyzes showed the formation of microcracks in the film as deposited, resulting from the dehydration process of the samples, as well as the detachment of the film and the appearance of spherical particles formed by the substrate atoms in the samples aged at 25 and 40 hours respectively. The increase of film absorption was attributed to the greater homogeneity of the films resulting from the formation of oxides in the aging process.

KEYWORDS: electrodeposition, selective surface, annealing.

INTRODUÇÃO

A conversão em energia térmica é uma das formas mais populares de uso da energia solar por se tratar de um processo limpo, não desperdiçar água e não perturbar o equilíbrio ecológico. A radiação solar é recebida em abundância pela superfície da terra, e devido a isso, países como Estados Unidos, Alemanha, Espanha, Itália e Japão têm desenvolvido a tecnologia solar de forma a aproveitar o máximo dessa energia (ZHANG et al., 2017).

No Brasil, o uso da energia solar para o aquecimento de água segue como a forma mais disseminada de aproveitamento dessa energia e a indústria regional de aquecimento solar mostra-se bem desenvolvida e habilitada a suprir a demanda de um mercado crescente (DA SILVA et al., 2016). Apesar do país ser o quinto no mundo com a maior capacidade total instalada de aquecimento solar (WEISS; SPORK -DUR, 2018), 24% do consumo anual de energia elétrica residencial ainda é devido ao aquecimento de água para banho (PEREIRA et al., 2017). Os dois principais fatores de impedimento de uma maior disseminação desse tipo de aproveitamento nas residências brasileiras são a falta de conscientização da população e o custo inicial elevado de instalação desses sistemas de aquecimento, quando comparado com o chuveiro elétrico (PEREIRA et al., 2017).

A diminuição de custos relacionados a esse aproveitamento ocorre paralelamente à redução dos custos de produção e ao aumento da eficiência total dos coletores solares utilizados. Uma vez que a quantidade de coletores está diretamente relacionada com a sua capacidade total de absorver a energia solar, uma das metodologias utilizadas para aumento dessa eficiência é a utilização de revestimentos que absorvam a maioria dos comprimentos de onda que chegam à superfície terrestre, enquanto eliminam o efeito de perda da radiação infravermelha devida ao fenômeno de emissão e que é agravada quando os coletores atingem altas temperaturas (BERMEL et al., 2012). Nesse contexto, as superfícies seletivas solares foram desenvolvidas por Tabor (1961), e correspondem a materiais que possuam alta absorvância da radiação solar e baixa emitância térmica nas temperaturas de trabalho desses coletores.

A deposição de cromo negro (composto por diversos óxidos de cromo) vem sendo bastante estudada como forma de obtenção de superfícies seletivas, principalmente quando empregada com técnicas de baixo custo e alta facilidade, como é o caso da eletrodeposição. Com o uso dessa técnica para depositar cromo negro sobre substratos de

aço, é possível obter superfícies com níveis de absorção maiores que 90% (KENNEDY, 2002; MEDEIROS et al., 2017a).

Entretanto, poucos autores têm discutido a utilização de tratamentos térmicos pós-deposição, que simulem o envelhecimento das superfícies, e analisem o comportamento dos óxidos de cromo, quando submetidos a esses tratamentos (PETTIT, 1983; ZHANG et al., 2017; GAO et al., 2016). Segundo Nunes et al. (2018) o pós-tratamento térmico facilita a obtenção de óxidos de cromo, que está diretamente relacionado com a qualidade dos filmes obtidos, e um aumento da absorvância.

Em vista disso, torna-se viável a análise da formação de óxidos de cromo nas superfícies obtidas pelo processo de eletrodeposição, visando obter uma relação entre a presença desses óxidos e os níveis de absorvância dos filmes produzidos, assim como as modificações morfológicas decorrentes dessa formação.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo dos substratos

Os substratos a serem eletrodepositados foram obtidos através do corte de uma chapa de aço inoxidável AISI em pequenas amostras de forma retangular com 3 cm de altura e 2,5 cm de largura. Em seguida, foram submetidos a um processo de limpeza composto por imersão em solução de 0,77 kg/l de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), aquecida à 50°C, durante 30 minutos, banho ultrassônico por 30 minutos e colocados em estufa à 50°C para secagem por 1 hora.

Obtenção das superfícies

As superfícies seletivas foram então depositadas sobre os substratos de aço através do processo de eletrodeposição. Os substratos foram submersos em banho eletrolítico composto por 274 g/l de trióxido de cromo (CrO_3) e 0,854 g/l de ácido hexafluorossilícico (H_2SiF_6) (MEDEIROS et al., 2017a) e conectados a uma fonte de corrente contínua (modelo E3631A, Agilent). O circuito foi fechado por uma liga de Pb-Sb (95-5%) de acordo com o esquema apresentado na figura 1.

No processo de eletrodeposição, foi utilizada uma tensão de alimentação de 5V, uma distância de 5 cm entre os eletrodos e um tempo de eletrodeposição de cinco minutos. Esses valores foram selecionados de acordo com os melhores resultados obtidos por Medeiros et al. (2017b). Foram eletrodepositadas um total de três amostras idênticas que foram numeradas de 1 a 3.

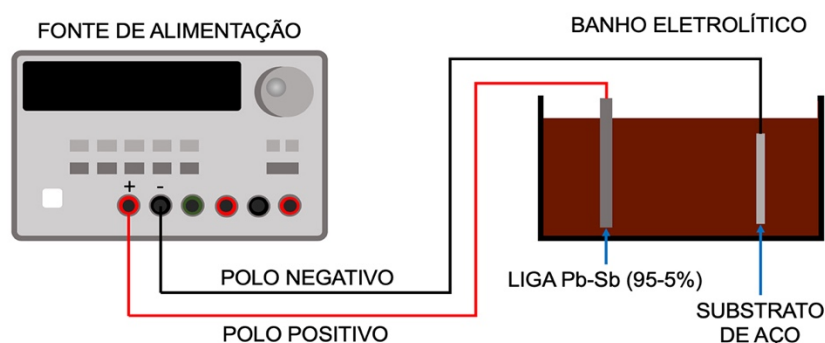


FIGURA 1 – Esquemático do circuito elétrico utilizado para a eletrodeposição dos óxidos de cromo sobre os substratos de aço inoxidável. Fonte: Autores (2019).

Tratamento térmico

Dentre as três amostras obtidas, duas foram submetidas a tratamentos térmicos com diferentes durações. A amostra 1 não foi submetida a tratamento térmico, enquanto as amostras 2 e 3 foram colocadas em forno tipo estufa à uma temperatura de 250°C. A amostra 2 permaneceu na estufa por um período de 25 horas e a amostra 3 permaneceu na estufa por um período de 45 horas. As durações dos tratamentos térmicos estão concatenadas no quadro 1.

QUADRO 1 – Duração dos tratamentos térmicos nas amostras.

Amostra	Duração do Tratamento Térmico (horas)
1	Sem tratamento
2	25
3	40

Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas por três técnicas diferentes para análise dos efeitos dos tratamentos térmicos sobre os níveis de absorvância, a morfologia e os tipos de óxidos obtidos. Os níveis de absorvância das superfícies foram obtidos através da técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis e NIR), utilizando um espectrofotômetro (modelo UV 2600, *Shimadzu*) com medidas de reflectância dos comprimentos de onda compreendidos entre 220 nm e 1400 nm. Foi utilizada a esfera de integração para possibilitar a análise dos filmes. A partir da

reflectância, foram calculados os valores de absorptância com base na lei de *Kirchhoff* para corpos opacos (MEDEIROS et al., 2019).

A morfologia das amostras foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (modelo Quanta 450, *FEI*) operando com o princípio de funcionamento de elétrons secundários com módulo ambiental.

Os óxidos presentes nas amostras foram identificados através da técnica de difração de raios-x, utilizando um difratômetro de bancada (modelo D2 PHASER, *Bruker*) emitindo radiação de cobre através de uma fenda de 0,6 mm, entre os ângulos de incidência (2θ) de 20° a 80° , com um incremento de $0,02^\circ$ por segundo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectrofotometria na região do UV-Vis e NIR

A Figura 2 expõe os resultados para os filmes avaliados na faixa de radiação compreendida entre 220 a 1400 nm.

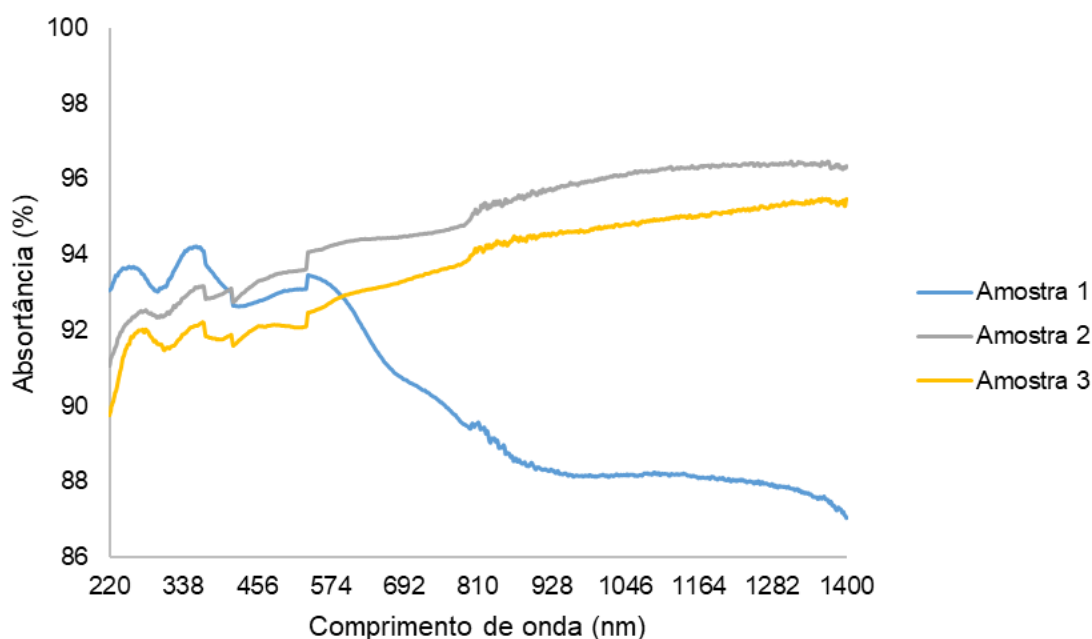


FIGURA 2 – Porcentagem de absorptância dos filmes ao longo do comprimento de onda em estudo. Fonte: Autores (2019).

Nota-se que os picos de absorção das amostras que passaram por tratamento térmico ocorreram entre 810 a 1400 nm, e que o inverso foi observado no comportamento da amostra sem o tratamento, o que é positivo para a aplicação como superfície seletiva,

tendo em vista que as mesmas precisam conservar as características de absorção quando atingirem a temperatura de funcionamento (KE et al., 2017). No caso do presente estudo, além de conservar as boas propriedades absorptivas, estas foram ampliadas. Esse fato positivo não foi obtido por Lampert (1980) que ao analisar as características do cromo negro, submetido a um tratamento térmico de 100h a 300°C, observou que a absorptância do filme foi reduzida em 6% após o recozimento mencionado. Isso mostra que as condições do presente estudo são favoráveis a aplicação destinada.

A Figura 3 ilustra a média de absorção dos filmes dentro do espectro UV-Vis e NIR na faixa compreendida entre 220 a 1400 nm.

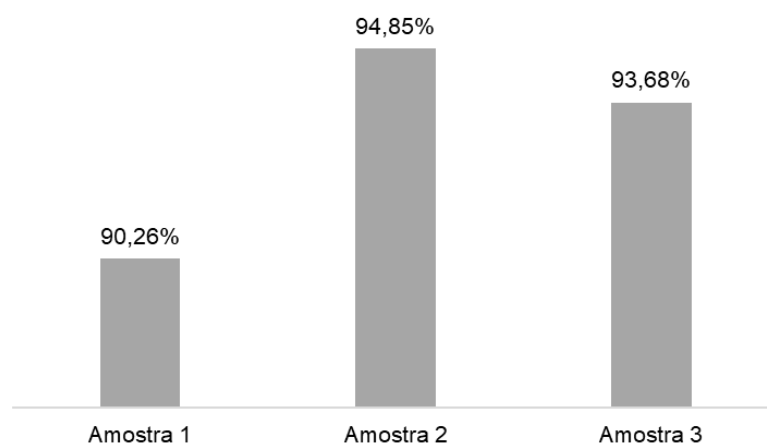


FIGURA 3 – Média da absorptância dos filmes entre 220 e 1400 nm. Fonte: Autores (2019).

Observa-se um aumento de 4,6% e de 3,4%, em nível de absorção, após tratamentos de 25h e 40h, respectivamente, evidenciando que mesmo com a diminuição da absorptância com o aumento do tempo de recozimento, quando comparadas as amostras 2 e 3, percebe-se que ambas aumentaram em relação ao filme sem tratamento. Esse fato demonstra a aplicabilidade do filme produzido, uma vez que além de apresentar uma média de absorptância adequada, a qual segundo Kennedy (2002) é acima de 90%, essa se elevou ao ser submetida às temperaturas de trabalho.

A diminuição da absorção com o aumento do tempo de exposição as temperaturas de funcionamento dos filmes absorvedores, também foi observado por Pettit (1983) ao realizar o envelhecimento acelerado de revestimentos de cromo negro eletrodepositados, este percebeu que ao aumentar o tempo de 10 para 30h a absorptância foi reduzida para todas as temperaturas por ele analisadas (350°C, 375°C, 400°C, 425°C e 450°C).

Difração de Raios-x

As análises de difração de raios-x revelaram três diferentes fases relacionadas ao cromo depositado. Na amostra 1, foram identificadas a presença tanto de Cr_2O_3 quanto de Cr_3O , além da fase correspondentes ao substrato de aço inoxidável. Já nas amostras 2 e 3, observou-se maior presença do Cr_2O_3 , indicado pelo aparecimento de um maior número de picos relacionados com essa fase, assim como a presença de uma fase cristalina de cromo metálico, e a fase correspondente ao substrato de aço inoxidável. Na figura 4 observam-se os padrões de difração obtidos a partir de cada amostra, com a identificação dos picos correspondentes a cada fase presente.

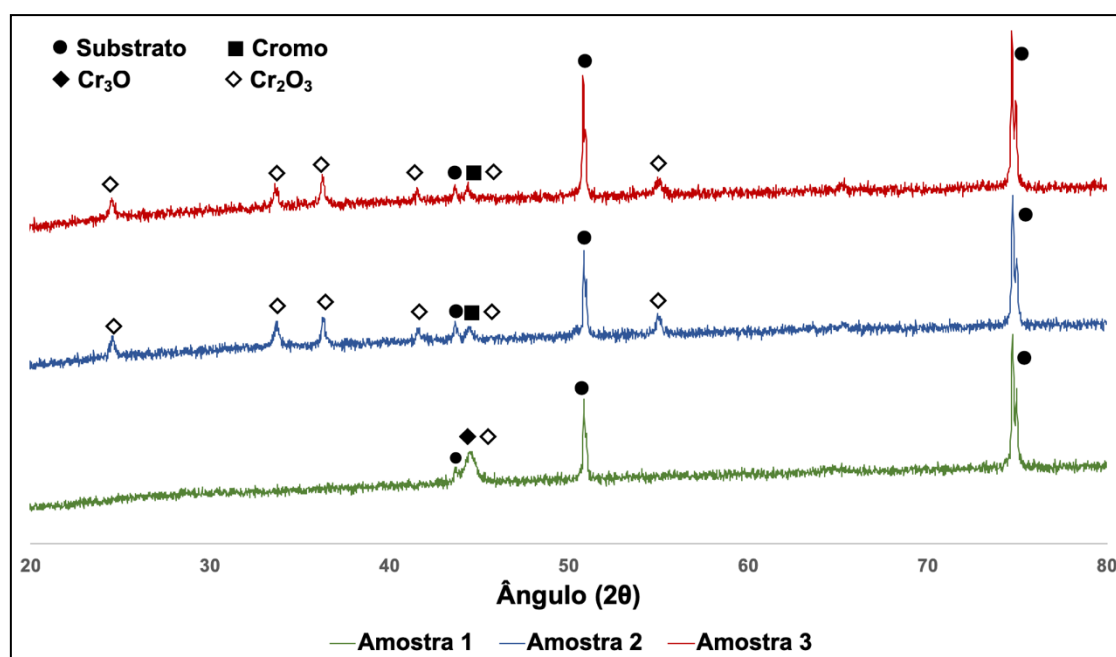


FIGURA 4 – Resultados da difração de Raios-x nas amostras 1, 2 e 3. Fonte: Autores (2019).

Os resultados obtidos corroboram com os estudos de Nunes et al. (2018) que ao aplicarem a técnica de difração de raios-x em amostras de cromo eletrodepositadas sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 seguido de um tratamento térmico a 600°C por duas horas, observaram a formação das fases correspondentes ao cromo metálico e ao Cr_2O_3 . Assim como nos resultados obtidos nesse trabalho, Nunes et al. (2018) também não identificaram a presença de Cr_3O nos padrões de difração das amostras submetidas a tratamento térmico, fato que pode ser explicado pela transformação dessa fase em uma fase mais estável (Cr_2O_3) durante esse processo. A formação de Cr_2O_3 está diretamente relacionada com a qualidade dos filmes depositados.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes depositados pode ser analisada através das imagens obtidas através de microscopia eletrônica contidas na figura 5.

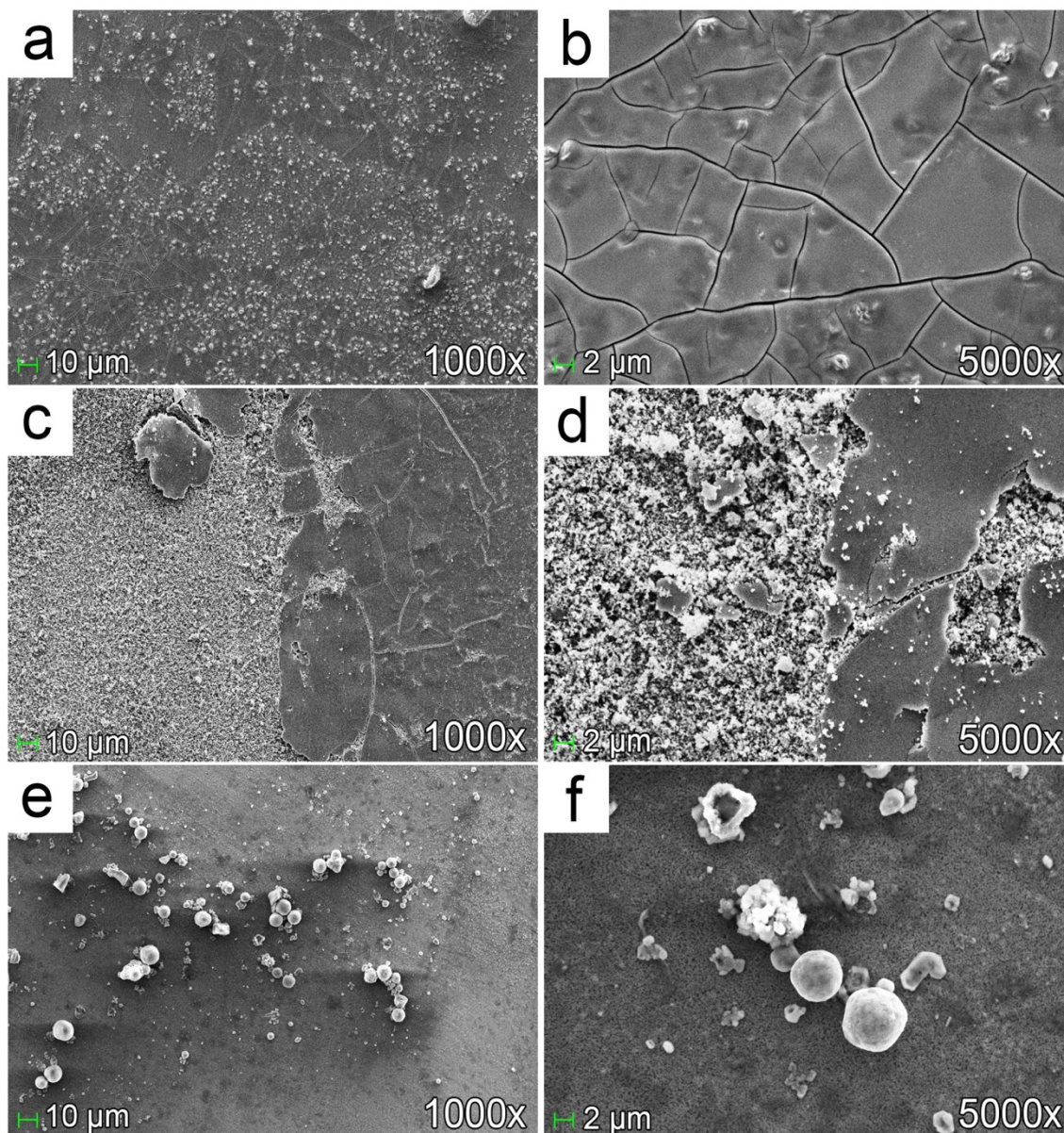


FIGURA 5 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras 1 (a e b), 2 (c e d) e 3 (e e f) em diferentes ampliações. Fonte: Autores (2019).

Pela figura 5(b) é possível observar a presença de microfissuras no filme depositado sobre a amostra 1, resultado das tensões originadas do processo de desidratação do filme após a remoção da amostra do banho eletrolítico (WEN et al., 2008). Nas figuras 5c e 5d é possível observar que na amostra 2, o filme depositado sofreu um descolamento do substrato em pontos específicos, mas no geral, o filme apresenta

bastante homogeneidade, quando comparado com a amostra 1. Essa homogeneidade dá-se devido a redução das microfissuras presentes na amostra 1, resultantes do processo de envelhecimento.

Na amostra 3, não foi observado descolamento do filme, que apresentou-se também bastante homogêneo, entretanto foram observadas o surgimento de partículas esféricas depositadas sobre o filme. Kotilainen et al. (2014) observaram o aparecimento de pequenas ilhas de óxido, em superfícies seletivas de cromo, depositadas sobre um substrato de cobre. Essas ilhas são resultadas da difusão de átomos do substrato para a superfície, devido ao processo de envelhecimento.

Pode-se relacionar a alta absorvância da amostra 2 com a homogeneidade do filme envelhecido, uma vez que as microfissuras tendem a diminuir a absorvância dos filmes de óxido de cromo. Entretanto, na amostra 3, a absorvância foi levemente reduzida, devido ao aparecimento das partículas esféricas resultantes da difusão do substrato para a superfície do filme.

CONCLUSÃO

Os filmes obtidos pelo processo de eletrodeposição de cromo negro sofreram um aumento da absorvância após processo de envelhecimento. Entretanto, esse aumento é limitado a certos intervalos de tempo devido ao aparecimento de ilhas de átomos do substrato resultantes do processo de difusão, que levam à diminuição da absorvância do filme.

Foram observadas nos três filmes a presença de dois tipos de óxido de cromo e também a presença de cromo metálico. A formação de óxidos foi estimulada pelo processo de envelhecimento, que resultou numa maior absorvância dos filmes, uma vez que a presença desses óxidos está diretamente ligada a uma maior qualidade dos filmes.

Torna-se necessário avaliar as causas do descolamento do filme depositado sobre a amostra 2 e verificar se esse descolamento causou queda de absorvância, mesmo este filme sendo o de melhor performance entre três analisados. Além disso, o processo de envelhecimento mostrou-se eficaz para um aumento da absorvância dos filmes, uma vez que elimina as microfissuras resultantes das tensões de desidratação, e facilita a formação de óxidos de cromo.

REFERÊNCIAS

BERMEL, P.; LEE, J.; JOANNOPOULOS, J. D.; CELANOVIC, I.; SOLJACIC, M. Selective solar absorbers. **Annual Review of Heat Transfer**, v. 15, p.231-254, 2012. Disponível em: <<http://www.dl.begellhouse.com/references/5756967540dd1b03,6a1e673c1ba053bf,19908a75302f7e6a.html>>. DOI: 10.1615/AnnualRevHeatTransfer.2012004119

DA SILVA, R. C.; DE MARCHI NETO, I.; SEIFERT, S. S. Electricity supply security and the future role of renewable energy sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.59, p.328-341, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.001>>. DOI:10.1016/j.rser.2016.01.001

GAO, X. H.; GUO, Z. M.; GENG, Q. F.; MA, P. J.; WANG, A. Q.; LIU, G. Enhanced thermal stability and spectral selectivity of SS/TiC-Y/Al₂O₃ spectrally selective solar absorber by thermal annealing. **Solar Energy**, v.140, p.199-205, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.10.046>>. DOI: 10.1016/j.solener.2016.10.046

KE, Z., MIAO, D., LEI, H., JIANPING, M., JINING, W., XIAOPENG, L., ZHEJUN, D., JIE, M., BO, Z. Thermal stability test and ageing mechanisms study of different solar selective absorbing coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 323, p. 65-71, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.092>> DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.092

KENNEDY, C. E. **Review of Mid to High Temperature Solar Selective Absorber Materials**, NREL/TP-520-31267, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, July 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.2172/15000706>> DOI: 10.2172/15000706

KOTILAINEN, M.; MIZOHATA, K.; HONKANEN, M.; VUORISTO, P. Influence of microstructure on temperature-induced ageing mechanisms of different solar absorber coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 462-472, 2014.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.026>>. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.026

LAMPERT, C. M. Metallurgical analysis and high temperature degradation of the black chrome solar selective absorber. **Thin Solid Films**, v. 72, n. 1, p. 73-82, 1980. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90560-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90560-X)> DOI: 10.1016/0040-6090(80)90560-X

MEDEIROS, I. D. M.; SILVA NETO, J. F.; SANTOS, K.; LEITE, A. K. B. D. S.; GOMES, K. C.; PESSOA-BRASIL, J. Avaliação da interferência dos parâmetros de eletrodeposição nos níveis de absorção de superfícies seletivas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 14, n. 26, p. 1360-1369, 2017a. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2017b/eng.htm>> DOI: 10.18677/EnciBio_2017B114

MEDEIROS, I. D. M.; SILVA NETO, J. F.; SANTOS, K.; LEITE, A. K. B. D. S.; GOMES, K. C.; PESSOA-BRASIL, J. Eletrodeposição de filmes de cromo negro em substratos de cobre para absorção solar. **Enciclopédia Biosfera**, v. 14, n. 26, p. 1370-1379, 2017b. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2017b/eng.htm>> DOI: 10.1677/EnciBio_2017B115

MEDEIROS, I. D. M.; GOMES, K.C.; GONÇALVES, R. P. N.; GALVÃO, G. O. Selective Solar Surface Solar Based on Black Chromium: Influence of Electrodeposition Parameters in the Absorption of Surfaces. **Materials Research**, São Carlos, v.22, n.2, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0625>>. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0625

NUNES, R. A. X.; COSTA, V. C.; SADE, W.; ARAÚJO, F. R.; SILVA, G. M. Selective Surfaces of Black Chromium for Use in Solar Absorbers. **Materials Research**, São Carlos, v.21, n.1, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0556>>. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0556

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; GONÇALVES, A. R.; COSTA, R. S.; DE LIMA, F. J. L. et al. Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2ª Edição. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, São José dos Campos, p. 80, 2017. Disponível em:

<http://ftp.cptec.inpe.br/labren/publ/livros/Atlas_Brasileiro_Energia_Solar_2a_Edicao.pdf>. Acesso em 20/03/2019.

PETTIT, R. B. Accelerated temperature aging of black chrome solar selective coatings. **Solar Energy Materials**, v. 8, n. 4, p. 349-361, 1983. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0165-1633\(83\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0165-1633(83)90001-1)> DOI: 10.1016/0165-1633(83)90001-1

TABOR, H. Solar collectors, selective surfaces and heat engines. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 47, p. 1271–1278, 1961. Disponível em: < <http://www.pnas.org/content/47/8/1271.short> >. Acesso em: 20/03/2019. DOI: 10.1073/pnas.47.8.1271

WEISS, W., SPORK-DUR, MF. Solar Heat Worldwide – Global Market Development and Trends in 2017 / Detailed Market Figures 2015. **IEA Solar Heating & Cooling Programme**, June 2018. Disponível em: <<http://www.iea-shc.org/Data/Sites/1/publications/Solar-Heat-Worldwide-2018.pdf>> Acesso em: 20/03/2019.

WEN, N. T.; LIN, C. S.; BAI, C. Y.; GER, M. D. Structures and characteristics of Cr (III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 3-4, p. 317-323, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.09.006>> DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.09.006

ZHANG, K.; HAO, L.; DU, M.; MI, J.; WANG, J.-N.; MENG, J. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1282-1299, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.083>>. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.083