



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

FELIPE ALVES ALBUQUERQUE ARAÚJO

CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS SUPERFÍCIES SELETIVAS, À BASE DE
ÓXIDO DE TITÂNIO, DE ÓXIDO DE CROMO E DE PÓ DE GRANITO,
PARA COLETORES SOLARES

FORTALEZA - CE

2020

FELIPE ALVES ALBUQUERQUE ARAÚJO

CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS SUPERFÍCIES SELETIVAS, À BASE DE
ÓXIDO DE CROMO, DE ÓXIDO DE TITÂNIO E DE PÓ DE GRANITO, PARA
COLETORES SOLARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Linha de pesquisa: Materiais Magnéticos, Materiais Não Metálicos e Compósitos.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2020

FELIPE ALVES ALBUQUERQUE ARAÚJO

CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS SUPERFÍCIES SELETIVAS, À BASE DE
ÓXIDO DE CROMO, DE ÓXIDO DE TITÂNIO E DE PÓ DE GRANITO, PARA
COLETORES SOLARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça
Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Marcelo e Aparecida,
pela presença em minha vida e pelo
incentivo aos estudos.

À minha irmã, Marcela, de quem tenho
muito orgulho.

RESUMO

O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e as mudanças climáticas ocasionadas pela poluição atmosférica têm levado o ser humano a buscar alternativas menos prejudiciais ao meio ambiente. A preocupação e a conscientização da população abrem espaço para o aprofundamento do estudo das energias renováveis; dentre estas, vale destacar a melhor utilização da energia solar. O uso de materiais alternativos com objetivo de substituir superfícies seletivas é uma tendência natural, pois geralmente se busca melhorias na eficiência das superfícies, ao mesmo tempo em que se tenta diminuir os custos. Substâncias compósitas já são utilizadas na obtenção de algumas superfícies seletivas, e, com isso, a busca pelo aperfeiçoamento dos processos desperta as pesquisas em materiais mais adequados e de menor custo, o que representa um grande potencial científico na evolução destas tecnologias. Dessa forma, no presente trabalho obtiveram-se e estudaram-se superfícies seletivas para aplicações em coletores solares de placa plana de baixo custo, utilizando-se resíduos da indústria de granito, óxido de titânio e óxido de cromo. Produziram-se superfícies seletivas diferentes, consistindo no emprego dos seguintes materiais, variando-se o percentual em peso: 100% pó de granito, 100% óxido de cromo, 100% óxido de titânio, pó de granito + óxido de cromo (75%-25%, 50%-50% e 25%-75%) e pó de granito + óxido de titânio (também de 75%-25%, 50%-50% e 25%-75%). Para a realização dos testes, foi construída uma bancada experimental de madeira, sendo possível simular as condições de um coletor solar de placa plana. Foram testadas, assim, as superfícies seletivas simultaneamente. A eficiência das superfícies foi determinada pela razão da absortividade pela emissividade, assim como a da marca comercial **MRTiNOX**. Obteve-se, para esta, uma eficiência de 23,58, enquanto para a superfície com 50% de granito e 50% de titânio calculou-se o valor de 23,30 (o mais próximo da marca comercial). Portanto, substituir os componentes tradicionais de superfícies seletivas por granito mostrou ser uma solução satisfatória, contribuindo para a redução de custos com trabalhos envolvendo energia solar.

Palavras-chave: Superfície seletiva. Energia solar. Coletor solar de placa plana. Pó de granito. Óxido de titânio. Óxido de cromo. Substâncias compósitas.

ABSTRACT

The depletion of fossil fuel reserves and climate change caused by atmospheric pollution have led the human being to seek alternatives that are less harmful to the environment. The concern and the awareness of the population open space for the study of renewable energies to be deepened, among them the best use of solar energy. The use of alternative materials to replace selective surfaces is a natural trend, since improvements in surface efficiency are usually sought while attempting to reduce costs. Composite substances have already been used to obtain some selective surfaces, and, as a result, the search for better processes awakens research on more appropriate and lower cost materials, which represents a great scientific potential in the evolution of these technologies. Thus, the present work consisted in obtaining and studying selective surfaces for applications in low-cost flat plate solar collectors, using residues from the granite industry, titanium oxide and chromium oxide. Different selective surfaces were produced, consisting of the use of the following materials, varying the percentage by weight: 100% granite powder, 100% chromium oxide, 100% titanium oxide, granite powder + chromium oxide (75% - 25%, 50-50% and 25% -75%) and granite powder + titanium oxide (also 75% -25%, 50% -50% and 25% -75%). For the tests, an experimental wooden bench was built, and it was possible to simulate the conditions of a flat plate solar collector. Thus, the selective surfaces were simultaneously tested. The efficiency of the surfaces was determined by the ratio of the absorptivity through the emissivity, as well as the trademark **MRTiNOX**. An efficiency of 23.58 was obtained for this, while for the 50% granite - 50% titanium surface the value of 23.30 (closest to the trade mark) was calculated. Therefore, replacing the traditional components of selective surfaces with granite proved to be a satisfactory solution, contributing to the reduction of costs with work involving solar energy.

Keywords: Selective surface. Solar energy. Flat plate solar collector. Granite powder. Titanium oxide. Chromium oxide. Composite substances.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cubos de energia representando quantidades de energias disponíveis	15
Figura 2 – Principais tipos de compósitos	17
Figura 3 – Esquema de radiação solar incidente na superfície seletiva	19
Figura 4 – Granito Verde Ubatuba	27
Figura 5 – Radiação solar atravessando a atmosfera	28
Figura 6 – Coletor solar de placa plana	30
Figura 7 – Difração de raios-X nos planos cristalográficos	35
Figura 8 – Espectro eletromagnético	37
Figura 9 – Absorção/emissão de onda eletromagnética	39
Figura 10 – Câmara de fotoenvelhecimento	41
Figura 11 – (a) Bloco de granito; (b) Grãos de granito	42
Figura 12 – Corte do tarugo de tecnil	43
Figura 13 – Torneamento das peças de tecnil	44
Figura 14 – Esferas de zircônio utilizadas no processo de moagem do granito	44
Figura 15 – Moinho planetário	45
Figura 16 – Peneiras para separação do pó de granito	46
Figura 17 – Parâmetros de sinterização	47
Figura 18 – Fragilização de superfície seletiva	48
Figura 19 – Bancada experimental para testes sob o sol	49
Figura 20 – Balanço de energia de bancada de testes	50
Figura 21 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 100% de óxido de cromo, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x	57
Figura 22 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 50% de óxido de cromo – 50% pó de granito, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2500x	58
Figura 23 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 100% de óxido de titânio, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x	59
Figura 24 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 50% de óxido de titânio – 50% pó de granito, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2500x	59
Figura 25 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de MRTiNOX , com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x	60

Figura 26 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 100% de granito, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x	60
Figura 27 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra MR Nauticola B.....	61
Figura 28 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra com óxido de titânio 50% - granito 50%	62
Figura 29 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra com óxido de cromo 50% - granito 50%	63
Figura 30 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra de MRTi NOX.....	64
Figura 31 - Difrátograma da amostra com 50% pó de granito + 50% óxido de cromo.	65
Figura 32 - Comparação entre as temperaturas médias das superfícies seletivas (03/2018)	67
Figura 33 - Comparação entre as temperaturas médias das superfícies seletivas (03/2018)	68
Figura 34 - Gráficos de absorbância das superfícies produzidas com granito e/ou cromo.....	69
Figura 35 - Gráficos de absorbância das superfícies produzidas com granito e/ou titânio.....	70
Figura 36: Gráfico de transmitância de amostras com 50% de pó de granito + 50% de óxido de cromo, com 100% de óxido de cromo e com 100% de pó de granito	71
Figura 37: Gráfico de transmitância de amostras com 50% de pó de granito + 50% de óxido de titânio, com 100% de óxido de titânio e com 100% de pó de granito	72
Figura 38: Desgastes no entorno de falhas provocadas pelo acúmulo de ligante	73
Figura 39: Aumento da rugosidade das superfícies com a presença de granito	74
Figura 40: Perda da superfície seletiva com a degradação em amassados ou empenados.....	75
Figura 41: Mudança de cor em superfície com 100% titânio	75
Figura 42: Desprendimento de grãos do substrato	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição em massa das superfícies seletivas obtidas	47
Tabela 2 - Média das temperaturas, para operação em regime permanente, em 03/2018.....	66
Tabela 3 - Média das temperaturas, para operação em regime permanente, em 04/2018.....	68
Tabela 4: Emissividade, absortividade e eficiência das superfícies seletivas testadas em 03/2018	77
Tabela 5: Emissividade, absortividade e eficiência das superfícies seletivas testadas em 04/2018	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GREGOS

α	Absorbância; Absortividade [adimensional]
ε	Emitância; Emissividade [adimensional]
λ	Comprimento de onda [m]
τ	Transmitância; Transmissividade [adimensional]
θ	Ângulo [°]
σ	Constante de Stefan Boltzmann [$5,67 \times 10^8 \text{ W/m}^2\text{K}^4$]

SUBSCRITOS

cv	Cobertura de Vidro
ent	Entra
f	Difusa
g	Global
p	Placa
r	Direta
sol	Solar

ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
LESGN	Laboratório de Energia Solar e Gás Natural
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área [m ²]
CBC	Cinza do Bagaço de Cana-de-açúcar
d	Distância interplanar [m]
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i>
f	Eficiência [adimensional]
FT	Transformada de Fourier
h	Coefficiente de transmissão de calor por convecção [W/m ² .K]
K	Condutividade térmica [W/m.k]
L	Espessura [m]
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio de Varredura Eletrônica
NB	Níquel Brilhante
NF	Níquel Fumê
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
Q	Energia [J]
R	Radiação [W/m ²]
s	Seletividade [adimensional]
T	Temperatura [°C]
UI	Coefficiente global de perda de calor [W/m ² .K]
UV-VIS	Ultravioleta Visível
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>

SUMÁRIO

RESUMO	5
SUMÁRIO.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 O Sol como fonte de energia	14
1.2 Compósitos	16
2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Contribuições científicas.....	21
3.2 Referencial teórico	24
3.2.1 Superfícies seletivas.....	24
3.2.2 Granito Verde Ubatuba	27
3.2.3 Radiação solar.....	28
3.2.4 Coletores solares	29
4 OBJETIVOS	31
4.1 Objetivos gerais	31
4.2 Objetivos específicos	31
5 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS	33
5.1 Microscopia eletrônica	33
5.2 Difração de raios-X (DRX)	34
5.3 Espectroscopia UV-VIS.....	36
5.4 Espectroscopia de infravermelho	38
5.5 Ensaio de fotodegradação	40
6 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42

6.1	Preparação das superfícies	42
6.2	Testes em campo e cálculo da absorbância e da emitância	49
6.3	Ensaio realizados.....	53
6.3.1	Microscopia de Varredura Eletrônica assistida por microsonda EDX.....	53
6.3.2	Ensaio de resistência térmica e de degradação (fotodegradação)	53
6.3.3	Caracterização estrutural por DRX	55
6.3.4	Análise de infravermelho	55
6.3.5	Gráficos de absorbância por UV-VIS.....	56
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
7.1	Estrutura morfológica e composição química das superfícies seletivas	57
7.2	Temperaturas medidas nos testes em campo	65
7.3	Gráficos de absorbância pelo UV-VIS	69
7.4	Gráficos da análise de infravermelho.....	71
7.5	Resistência das superfícies à radiação UV e à umidade.....	73
7.6	Eficiência das superfícies seletivas	77
8	CONCLUSÃO.....	80
9	PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS	82
10	BIBLIOGRAFIA	83
11	ANEXO A – Conceitos de transferência de calor e de massa	90
12	APÊNDICE A – Fotodegradação das superfícies seletivas.....	95

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Sol como fonte de energia

O Sol é a grande fonte de energia renovável do planeta. Ele pode servir tanto como fonte de luz como fonte de calor, o que o torna uma das alternativas energéticas mais promissoras para se superar as dificuldades do novo milênio.

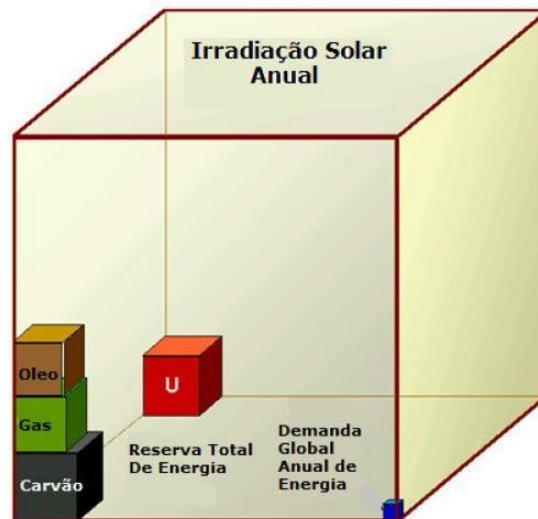
A energia solar é, por excelência, a mais ecologicamente correta. Ela é abundante, renovável e limpa. Trabalhando como um imenso reator a fusão, o Sol irradia, diariamente, um elevado potencial energético, incomparável a qualquer outro sistema de energia (RAMOS,2011).

Atualmente, o ser humano tem procurado fontes energéticas limpas, pois, com as mudanças das condições climáticas causadas pela poluição atmosférica, além do esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, há uma maior conscientização e preocupação da população em relação à utilização de energias renováveis.

No Brasil, em 2019, 41% de toda energia produzida foi oriunda de fontes renováveis, e a energia gerada nas hidroelétricas representou 25,6%, que se reflete em 64,9% da energia elétrica produzida. As energias eólica e solar somam apenas 9,6% da energia elétrica produzida no país e não possuem representatividade significativa no percentual total de energia (que inclui energia elétrica, térmica e química). Com relação aos combustíveis fósseis, estes são responsáveis por quase 59% de toda energia gerada (EPE, 2020).

Tendo em vista que a incidência solar sobre as massas continentais, em um ano, corresponde a $1,74 \times 10^{11}$ GWh, e que o consumo energético anual corresponde a $1,5 \times 10^8$ GWh, verifica-se que a energia solar disponível nas massas continentais representa mais de **1.000** vezes o consumo de energia da humanidade. Portanto, menos de **1%** da energia total incidente nas massas continentais supriria a demanda energética mundial. Se fosse levada em conta a área total da Terra, essa disponibilidade subiria para $1,02 \times 10^{13}$ GWh (LION, 2007). A figura 1 ilustra esses dados, em que o cubo externo transparente representa a irradiação solar anual que chega até a superfície terrestre.

Figura 1: Cubos de energia representando quantidades de energias disponíveis



Fonte: adaptado (QUASCHNING, 2005)

A energia proveniente do sol pode ser aproveitada na forma de energia fotovoltaica e energia solar térmica, que são meios de aproveitamento de energia não poluentes, diferentemente da grande maioria das fontes de energia que poluem e que prejudicam o planeta (QUASCHNING, 2005).

O aproveitamento da radiação solar pode ser dividido, dependendo da aplicação, em quatro maneiras distintas: aplicações térmicas em geral, obtenção de força motriz diversa, obtenção de eletricidade e obtenção de energia química (QUEIROZ, 2005).

Os coletores solares consistem em uma das formas de aproveitamento da energia solar térmica, sendo, basicamente, constituídos por superfícies absorvedoras que captam esta energia para promover o aquecimento de um fluido de trabalho. Nos primórdios, quando se percebeu que a cor preta tinha maior capacidade de absorver a energia térmica do sol, em relação às demais, as primeiras superfícies propostas para coletores solares térmicos eram basicamente pintadas de preto.

Em função de a operação dos coletores solares envolver transferência de calor, faz-se necessário levar em consideração as perdas térmicas nos balanços de energia. Elas ocorrem, basicamente, devido à reflexão e à emissão de radiação nas placas absorvedoras, estando ligadas, respectivamente, à refletividade e à emissividade, que são propriedades térmicas do material que as compõe.

Dependendo do revestimento aplicado às superfícies das placas absorvedoras de radiação solar, as condições de absorção, de reflexão e de emissão da radiação térmica

podem variar substancialmente. Assim, torna-se importante selecionar o material adequado, com características de absorvidade, de refletividade e de emissividade que aumentem a eficiência dos coletores, fazendo com que a relação custo-benefício seja capaz de atrair investimentos. As superfícies seletivas são aquelas capazes de absorver o máximo de radiação solar, refletindo o mínimo possível dessa radiação e emitindo, também, o mínimo possível para o meio externo.

Em 2010, o Governo Federal do Brasil lançou o Programa Minha Casa Minha Vida Com Aquecimento Solar, por meio do qual várias residências populares foram financiadas pelo Governo Federal e entregues com um sistema de aquecimento de água utilizando energia solar. As principais metas do programa eram aquecer água para uso doméstico, evitando, por exemplo, o uso de chuveiro elétrico (muito comum nas regiões Sul e Sudeste do Brasil), e possibilitar o uso de água quente para melhor higienização da louça, o que reduz o risco de doenças (ESTUDO EQUINÓCIO SOLAR ENERGY, 2011).

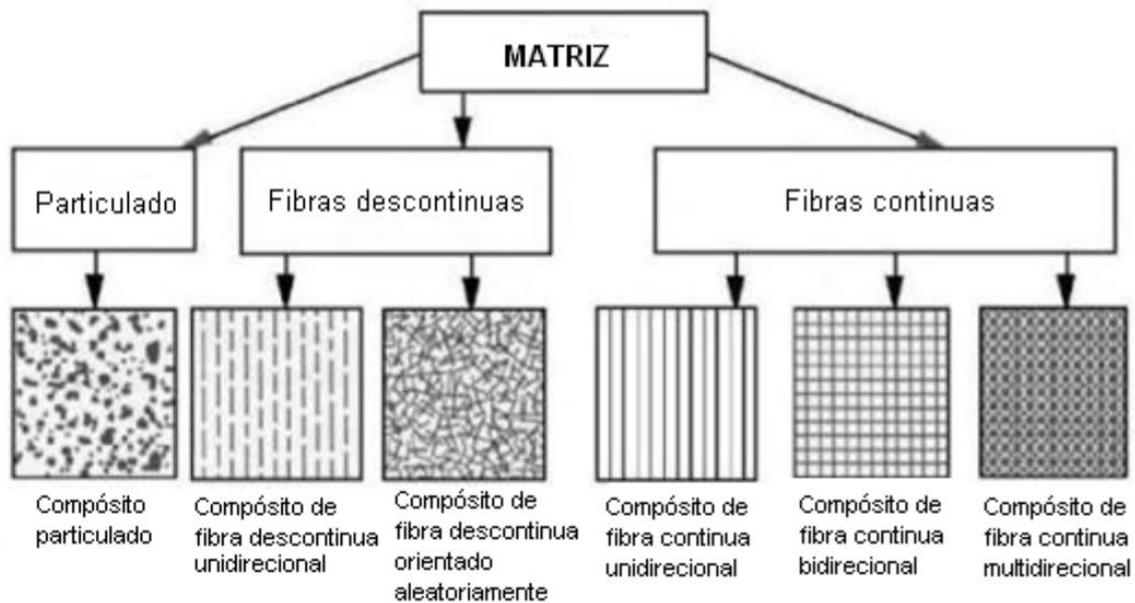
Atualmente, o Governo Federal do Brasil dispõe de programas de financiamento para consumidores que queiram instalar sistemas utilizando energia solar térmica ou fotovoltaica em suas residências ou estabelecimentos comerciais. Estes programas vêm propiciando o surgimento e desenvolvimento de empresas nacionais provedoras de produtos e soluções em sistemas utilizando energia solar.

1.2 Compósitos

Os materiais, de maneira geral, podem ser divididos em quatro grandes categorias: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Dentre essas categorias, a que mais cresce é a dos materiais compósitos, tanto pela necessidade de produção industrial iminente da sociedade como pela imprescindibilidade de se conseguir novas propriedades e aplicações em vários setores da coletividade (NETO e PARDINI, 2006; MAZUMDAR, 2002).

Os compósitos são divididos em três categorias gerais: compósitos carregados com partículas (compósitos particulados), compósitos carregados com fibras descontínuas (fibras unidirecionais ou dispostas aleatoriamente), e compósitos carregados com fibras contínuas (fibras contínuas unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais) (PAULA, 2011). Na Figura 2, encontram-se os principais tipos de compósitos.

Figura 2: Principais tipos de compósitos



Fonte: PAULA (2011)

Os processos de desenvolvimento e de beneficiamento de materiais já marcaram eras na história da humanidade (como a Era do Aço, do Bronze e do Ouro). Algumas invenções do homem propiciaram o desenvolvimento das sociedades em seus vários segmentos, como na tecnologia, na cultura e na economia. Um exemplo clássico foi a criação dos fios, originando a fabricação de tecidos com as fibras de algodão, que veio a propiciar a sobrevivência do homem em ambientes extremos e, conseqüentemente, possibilitou a exploração de novos territórios.

A partir disso, os recursos naturais foram largamente usados e misturados para compor novos materiais com as características que se desejasse. Por conseguinte, apareceram os primeiros compósitos, como em paredes de argila reforçadas com feixes de palha, para aumentar a integridade estrutural, e em carroças constituídas pela união de paus, ossos e chifres de animais. Estes antigos compósitos foram mais tarde substituídos por materiais mais resistentes, tais como o metal.

Conforme a evolução nas pesquisas em novos materiais compósitos, desenvolveram-se novas soluções em materiais para diversas aplicações em uma grande variedade de áreas: transportes rodoviários (aplicações em coberturas de veículos), construção civil (uso de concreto para construção de edificações), marinha (fabricação de cascos de pequenas embarcações), aviação (fabricação da cobertura de aeronaves civis).

O grande trunfo dos materiais compósitos dá-se por conta de suas diferentes aplicações científicas e industriais. Também podem estar associados, por exemplo, a reforços e a matrizes metálicos, cerâmicos ou poliméricos (MAZUMDAR, 2002).

Em se tratando da produção industrial de coletores solares térmicos, há uma tendência de as empresas deste ramo proporcionarem às placas coletoras características seletivas, aumentando a absorção da radiação solar e reduzindo, ao mesmo tempo, a emissão de radiação. Fazendo-se uso de tintas ou soluções, geralmente constituídas por uma fina camada de óxido metálico, a eficiência dos coletores solares tende a ser aumentada. Como os óxidos utilizados atualmente são, em grande parte, de cromo ou de titânio, o que faz elevar o custo do produto final, além de consistirem em materiais tóxicos, busca-se, neste trabalho, a obtenção de uma superfície mais barata e menos prejudicial à saúde humana.

Atendo-se ao fato de que, muitas vezes, aos rejeitos de pedras ornamentais não são dados um destino ecologicamente aceitável, contribuindo para a degradação do meio-ambiente, e de que, ainda, essas pedras podem absorver cada vez mais energia, submetidas à radiação solar, quanto mais escuras forem, optou-se por utilizar os resíduos de granito verde-ubatuba (como é conhecido comercialmente) para a sintetização alternativa de superfícies seletivas. Com a viabilização desta prática, boa parte dos impactos gerados pela produção de resíduos de pedras ornamentais, que, segundo o Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ (2005), chega a cerca de 200 mil toneladas por ano, será reduzida.

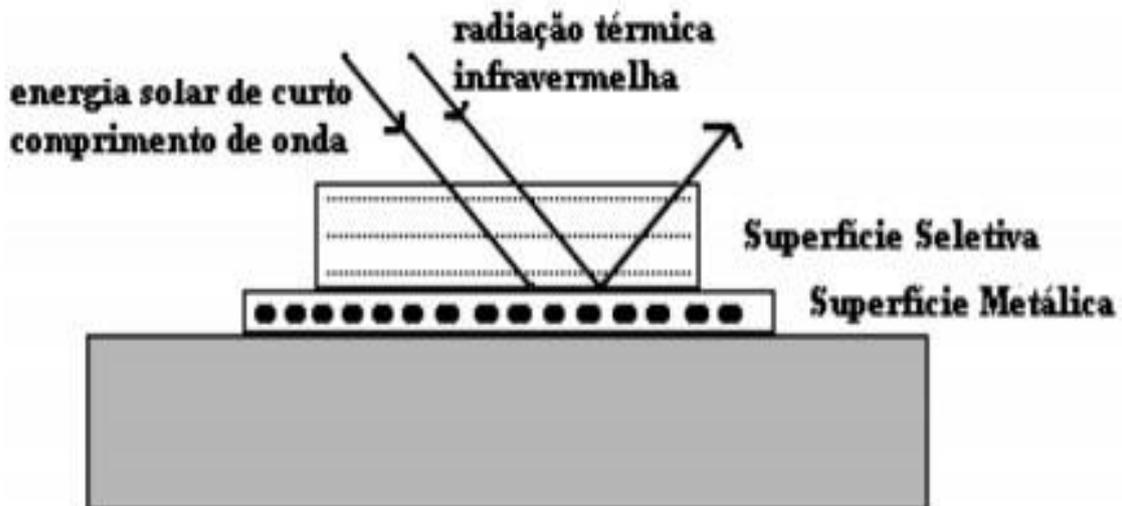
O granito verde-ubatuba é bastante utilizado na decoração de edificações e, por possuir uma coloração escura, sendo proveniente das rochas *charnockíticas*, é um material promissor a ser testado para operação com coletores solares. Além da redução de impactos ambientais, o uso do granito para captação da radiação solar reduzirá os custos de aquisição dos coletores, contribuindo para a disseminação da escolha por energias renováveis no mercado nacional.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A melhora da eficiência dos aparelhos que atuam na captação de energia solar pode ser obtida, de modo substancial, com a escolha da superfície seletiva adequada. Embora certos materiais já apresentem, naturalmente, características seletivas, elas podem ser aperfeiçoadas, aumentando-se o rendimento dos coletores solares com a melhora de propriedades dos materiais sobre os quais são aplicados, como a absorbância e a emitância. Partindo-se para o aprimoramento dessa seletividade em laboratório, pode-se tornar a comercialização e a produção de coletores solares mais viável, com uma relação custo-benefício mais atrativa.

As propriedades ópticas das superfícies seletivas envolvem alta absorção solar, para maximização da fração de energia solar transformada em calor, e baixa emitância térmica, para eliminação das perdas de radiação infravermelho. Na Figura 3 são apresentadas, esquematicamente, as interações que ocorrem entre a radiação solar e as superfícies seletivas.

Figura 3: Esquema da radiação solar incidente na superfície seletiva



Fonte: AGNIHOTRI, O. P. & GUPTA, B. K., 1981

Há variadas formas de fazer com que um material alcance características seletivas com custos diferentes, tais como: tornar o material mais aderente à superfície de cobre, utilizar técnicas de deposição que torne a superfície a mais homogênea possível, usar materiais compósitos à base de ferro, titânio e cromo, que apresentem bons resultados

em superfícies seletivas. Vale ressaltar que, em se tratando de custo benefício, nem sempre a melhor superfície significa a mais eficiente, ou nem sempre a superfície com maior absorvidade é a que possui melhor seletividade.

No Brasil, esse revestimento eleva o custo do equipamento solar térmico, pois ainda não existe a fabricação nacional destes materiais, necessitando realizar importações das superfícies seletivas já depositadas em aletas, aumentando, dessa forma, os custos com a fabricação nacional de coletores, devido aos valores adicionais oriundos do processo de importação e dos impostos. Por conseguinte, alguns fabricantes de coletores optam por não revestirem as chapas condutoras de radiação solar ou mesmo por pintá-las com tinta preta fosca. Quando placas absorvedoras de radiação solar são pintadas com essa tinta, que possui alta absorvidade no comprimento de onda da radiação incidente, o objetivo é aumentar a coleta de radiação solar que chega ao coletor.

Em se tratando de superfícies cinzentas e difusas, a absorvidade, a emissividade direcional espectral e a emissividade total hemisférica possuem os mesmos valores (Lei de Kirchhoff). Assim, as tintas pretas foscas com alta absorvidade apresentam, também, alta emissividade, provocando elevada perda por radiação térmica para o ambiente, o que reduz substancialmente a eficiência dos sistemas (INCROPERA, 1992).

O presente trabalho pretende contribuir no setor de energia solar térmica, através do estudo e da obtenção de superfícies seletivas para utilização nos coletores solares térmicos de placa plana.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contribuições científicas

A questão da seletividade das superfícies absorvedoras de coletores solares térmicos tem sido objeto de estudo em diversos centros de pesquisa, principalmente nas últimas quatro décadas. Os trabalhos são submetidos, principalmente, na área de obtenção de materiais para novas superfícies e no estudo de propriedades térmicas e ópticas das superfícies existentes, bem como de técnicas de deposição e de análises de desempenho de coletores.

Alguns trabalhos que contribuíram para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias de fabricação para superfícies seletivas estão relacionados neste item.

Shuler et al. (2000) depositaram, por meio dos processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*) e PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), filmes de titânio sobre substrato de alumínio, para utilização em coletores solares de placa plana. A princípio, apenas titânio puro foi depositado sobre o substrato. Posteriormente, foi realizada a aplicação de uma camada contendo carbono amorfo hidrogenado (a-C:H/Ti) e titânio, e de outra contendo apenas a-C:H puro. Com a técnica de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), foi possível determinar as composições dos filmes utilizados. Chegou-se a valores de absorvância α de 0,876, de emitância ϵ de 0,061 e de seletividade $s = \alpha / \epsilon$ de 14,4. Chegou-se a uma estimativa de tempo de vida útil dos filmes produzidos de mais de 25 anos.

Gomes (2001) apresentou um estudo comparativo de superfícies seletivas para coletores solares industrializados. Foram retratadas medições experimentais em seis amostras de placas absorvedoras e da radiação solar global e direta incidentes sobre as placas, em função do tempo. As emissividades e os parâmetros de operação das superfícies foram determinados, e análises microscópicas (microscópico eletrônico de varredura) das diferentes superfícies complementaram o estudo. Os resultados expressam o desempenho das amostras quando expostas à radiação solar e que o procedimento desenvolvido no estudo pode ser utilizado na determinação de um valor médio para a emissividade solar.

Teixeira *et al.* (2001) produziram superfícies seletivas, sobre cobre e sobre vidro, utilizando-se cermet Cr-Cr₂O₃e Mo-Al₂O₃, por meio de deposição pelo *método*

magnetron sputtering. Variando-se o fluxo de oxigênio durante o procedimento de deposição, obtiveram-se superfícies multicamadas com o cermet Cr-Cr₂O₃, o que contribuiu para a melhora do desempenho óptico. Com essa técnica de deposição, foram verificadas absorvância de 0,94 e emitância de 0,04, empregando-se Cr-Cr₂O₃ sobre substrato de cobre. Já com o Mo-Al₂O₃, embora a absorvância tenha sido a mesma, de 0,94, o valor da emitância aumentou para 0,09, porém essas superfícies se mostraram atrativas para a fabricação em larga escala. De modo geral, as superfícies testadas apresentaram ótima estabilidade térmica, podendo ser empregadas para o trabalho com altas temperaturas. A caracterização das superfícies foi feita através das técnicas de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), EDX (*Energy Dispersive X-ray*) e XRD (*X-ray Diffraction*).

Katzen *et al.* (2005) realizaram estudos experimentais em silício-carbono dissolvido em meio aquoso e depositado, por *spin-coating*, em um substrato de vidro com diferentes espessuras, passando, posteriormente, por um tratamento térmico. O objetivo era avaliar a emissividade e a absorvância das superfícies, e os melhores resultados foram encontrados para filmes com espessura de 1000nm, que apresentaram absorvância de 0,94 e emissividade de 0,15.

Barshilia, Selvakumar e Rajam (2007) trabalharam com TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ na produção de superfícies seletivas, possuindo as duas primeiras camadas características absorvedoras, e a terceira atuou como uma camada anti-reflexiva. Através da técnica de deposição conhecida como *magnetron sputtering* reativo DC, aplicou-se a superfície multicamada em quatro substratos diferentes: aço inoxidável, níquel, cobre e MRNimonic. Com a referida disposição em camadas, obtiveram-se baixa emissividade térmica e alta absorvância no visível das superfícies seletivas. Dentre as diferentes aplicações das multicamadas, a que propiciou melhores resultados alcançou, a uma temperatura de 82°C, absorvância de 0,958 e emitância de 0,07, para deposição em substrato de cobre. Concluiu-se, por fim, que o gradiente de refração gerado (valor máximo no substrato, decaindo gradativamente até a camada mais externa) contribuiu para o aumento da absorvância.

Vieira (2011) utilizou-se da técnica de *screen-printing* na obtenção de novas superfícies seletivas à base de cromo, ferro e titânio. Essas superfícies puderam ser comparadas com as superfícies comerciais existentes e caracterizadas através de espectroscopia Raman e Infravermelho. Ele obteve valores de absorvância em torno de 0,79 para sua célula de CRFO e, para sua célula de FCTO, em torno de 0,74, ambos bem

próximo aos das células obtidas por *Katzen et al.* (2005), que, para um filme de silício-carbono, obtiveram um valor de absorvidade de 0,84.

Selvakumar et al. (2013), por sua vez, trabalharam com CrMoN(H)/CrMoN(L)/CrON na produção de superfícies seletivas, fazendo-se uso da técnica de deposição *magnetron sputtering* reativo DC. Para trabalhos a baixas temperaturas, utilizaram-se as superfícies aplicadas em substrato de alumínio, e, a médias temperaturas, escolheu-se o substrato de aço inoxidável. Para o CrMoN, a variação do fluxo de nitrogênio deu origem a duas camadas distintas: CrMoN(H) (*high metal content*) e CrMoN(L) (*low metal content*). Para uma temperatura de 82°C, as camadas de CrMoN/CrON atingiram valores de absorvância de 0,90 e de emitância de 0,08, quando aplicadas sobre substrato de alumínio. Já com trabalhos a médias temperaturas, valores de absorvância de 0,92 e de emitância de 0,13 foram obtidos com as superfícies multicamadas aplicadas sobre aço inoxidável. Dentre as camadas utilizadas, a que mais contribuiu para o aumento da absorvância, de acordo com a técnica de caracterização conhecida por elipsometria, foi a de CrMoN(H).

Rodrigues (2014) sugeriu a utilização de resíduos da indústria de granito para tornar mais econômica a obtenção de superfícies seletivas para uso em coletores solares térmicos. Essas superfícies seletivas à base de granito, considerando as mesmas condições de testes ao sol a que superfície comercial **MRTiNOX**, chegaram a registrar uma temperatura de 119°C, acima dos 101°C que aquela atingiu. Além da superfície produzida com granito puro, também se fez uso, neste trabalho, de uma mistura de pó de granito com CRFO (Cr_{0,75}Fe_{1,25}O₃).

Medeiros (2016) avaliou através de testes o potencial de uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) como matéria prima para produção de filmes absorvedores. Foram utilizadas duas técnicas de deposição em três tipos de substratos, e concluiu-se que a CBC apresentou seletividade intrínseca, tendo potencial de uso para produção de filmes absorvedores solares. Os melhores resultados do conjunto (filme e substrato) exibiram pico e média de absorção de, respectivamente, 0,88 e 0,65.

Na mesma linha de estudo de Medeiros (2016), Gomes *et al.* (2017) avaliaram o potencial do filme obtido à base de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar (CBC). A avaliação dos filmes foi feita por análise do comportamento óptico e por caracterização microestrutural da superfície. Observou-se que a absorvidade dos filmes foi influenciada pelo tipo de substrato e pelo comportamento rugoso da superfície do filme.

Sousa *et al.* (2018) desenvolveram uma superfície seletiva composta de níquel (brilhante-fumê) depositado em substrato de aço inoxidável 304, por meio de eletrodeposição. O trabalho foi subdividido em duas etapas: a primeira consistiu no processo de galvanoplastia, aplicada ao substrato em que foi eletrodepositado uma camada de Níquel Brilhante - NB, variando a espessura de 1 a 15 μm , e uma segunda camada por imersão do banho metálico de Níquel Fumê – NF, enquanto a segunda etapa destinou-se à caracterização da superfície seletiva. Observou-se que quanto menor a espessura, maior fração de porosidade do NB, melhor adsorção da camada metálica do NF, aumentando-se os índices de absorvância da radiação espectral.

Medeiros *et al.* (2019) produziram superfícies seletivas de cromo preto sobre substrato de aço inoxidável, por meio de eletrodeposição. Foram avaliados alguns parâmetros de deposição (tempo, distância e tensão) e sua influência na rugosidade da superfície dos revestimentos obtidos, correlacionando-os com as absorções das superfícies produzidas. Concluiu-se que a distância de trabalho influenciou diretamente no aumento da absorção dos filmes e que a influência da rugosidade da superfície, na absorção do filme, está relacionada ao tempo de eletrodeposição, à medida que a tensão aumenta.

Abed *et al.* (2020) utilizaram nanomateriais (CuO: NiO) e carbono (cinzas volantes) para fornecer um revestimento econômico com alta eficiência de absorção. As propriedades ópticas foram investigadas por espectrometria de UV e por testes de refletividade, em uma faixa de 250 a 1.300 nm, em temperatura ambiente. A análise óptica revelou que os filmes finos nanocompósitos possuem boa morfologia da superfície cristalina e exibiram uma mudança na borda de absorção óptica para comprimentos de onda mais altos, com a adição de dopagem de carbono ao CuO: NiO.

3.2 Referencial teórico

Neste tópico estão apresentados alguns fundamentos teóricos necessários para viabilizar o início dos estudos sobre materiais para superfícies seletivas de coletores solares térmicos.

3.2.1 Superfícies seletivas

O conceito de superfície seletiva, propriamente dito, surgiu em 1955, quando

H. Tabor o utilizou em sua superfície de níquel negro, formada por NiS e ZnS e produzida por meio do método de eletrodeposição. Na época, essa era a superfície utilizada comercialmente em aquecedores de água de diversos países (SENA, 2016).

Independentemente da superfície seletiva e do método empregado para produzi-las, existem características básicas que devem ser garantidas para que a superfície tenha sua aplicabilidade válida. Dentre essas características, pode-se destacar: alta absortividade e baixa emitância, estabilidade durante um longo período na temperatura de operação, resistência a superaquecimento, estabilidade contra corrosões atmosféricas e baixo custo. O aspecto econômico, inclusive, deve ser considerado porque, atualmente, o que eleva o custo dos coletores solares é seu revestimento seletivo, geralmente importado.

À capacidade de as superfícies terem as propriedades de emitância, absorvância e refletância variadas pela radiação solar e pela radiação térmica infravermelha dá-se o nome de “seletividade espectral”. As superfícies seletivas utilizadas em coletores solares possuem essa característica, sendo representadas pelo parâmetro conhecido como “seletividade (s)”. Ele é definido pela razão entre a absorvância do revestimento, na faixa do visível (α), e a emissividade na faixa do infravermelho (ϵ), conforme a Equação 1 (GOMES, 2001).

$$s = \frac{\alpha}{\epsilon} \quad (1)$$

Um dos obstáculos que dificultam a produção de superfícies seletivas é a necessidade de baixa emitância, que leva à fabricação de superfícies seletivas com configurações complexas e sujeitas a degradação na temperatura de operação.

Segundo Granqvist (1991), as superfícies seletivas podem ser classificadas em seis grandes grupos:

1. Intrínsecos: são materiais que possuem seletividade naturalmente, sem a necessidade de processamentos em laboratório. Como exemplos, tem-se alguns carbetos, boretos e silicetos. Todavia, mesmo o melhor desses materiais não possui uma excelente seletividade. De acordo com Randich e Pettit (1981), o ZrB_2 , por exemplo, destaca-se pela sua alta absorvância solar de 0,77, enquanto sua emitância é de apenas 0,08. Em contrapartida,

materiais obtidos em laboratório chegam a atingir absorvância de 0,96 (MADHUKESHWARA, 2012).

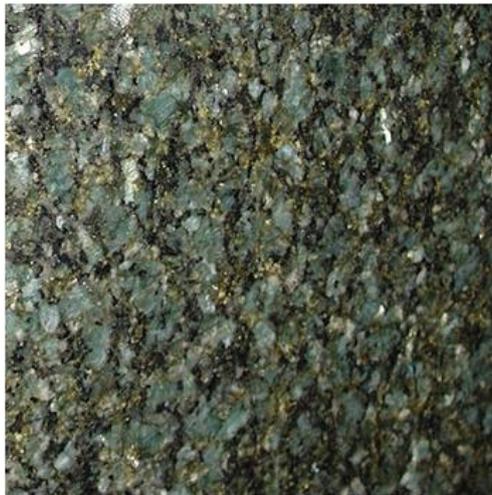
2. Pares semicondutores-metal: trata-se de superfícies seletivas com alto índice de refração (motivo pelo qual geralmente são empregados com uma camada anti-reflexiva por cima), em que um semicondutor absorve radiação solar em pequenos comprimentos de onda. Os fótons devem possuir energia superior ao *gap* do semicondutor para promover a ida dos elétrons à banda de condução.
3. Absorvedores multicamadas: estas superfícies funcionam através das interferências entre diferentes camadas formadas por materiais distintos. Dois exemplos são o composto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo- Al}_2\text{O}_3\text{-Mo- Al}_2\text{O}_3\text{-Mo- Al}_2\text{O}_3$, com absorvância e emitância de até 0,91 e 0,85, respectivamente, e o composto $\text{MgF}_2\text{-Mo-MgF}_2\text{-Mo-MgF}_2$, que pode alcançar uma absorvância de 0,89 e uma emitância de 0,75, ambos a uma temperatura de 260 °C (SHIMIDT E PARK, 1965).
4. Revestimentos com materiais compósitos: são superfícies que podem ser depositadas em substratos metálicos para se aumentar a seletividade. Os revestimentos com materiais compósitos, geralmente, são feitos de cermet (partículas de metal em uma matriz cerâmica ou vice-versa). As propriedades dos cermets podem ser determinadas através da escolha da matriz cerâmica, do tamanho, da forma, da densidade, da orientação das partículas metálicas e da espessura do revestimento (GRANQVIST, 1991).
5. Superfícies rugosas: estas superfícies também podem ter características seletivas, sendo baseadas na geometria, na porosidade ou em pequenas estruturas que parecem ásperas aos pequenos comprimentos de ondas, e lisas aos grandes comprimentos de ondas da radiação solar, conhecidas como estruturas dendríticas (RODRIGUES, 2014).
6. Revestimentos transparentes em substratos absorvedores: superfícies, usadas para trabalhos a baixas temperaturas, que permitem a transmissão da radiação solar através do revestimento e sua absorção pelo substrato, que absorve como um corpo negro. A radiação infravermelha emitida pelo substrato é refletida pelo revestimento transparente (RODRIGUES, 2014).

3.2.2 Granito Verde Ubatuba

Existem duas formas de classificar o granito tido como “comercial”: rochas ígneas (magmáticas) ou rochas metamórficas (RODRIGUES, 2014). Estas são originadas de transformações na composição e na estrutura de qualquer tipo de rocha, enquanto aquelas surgem da solidificação do magma. As rochas magmáticas podem, ainda, ser do tipo intrusiva (formadas no interior da Terra) ou do tipo extrusiva (formadas na superfície da Terra).

Um dos materiais mais comuns no mercado de rochas ornamentais, conhecido por granito “Verde Ubatuba”, conforme mostrado na Figura 4, é classificado como rocha ígnea intrusiva e encontra-se na categoria dos *charmokitos*, que, segundo Bates e Jackson (1987), representa as rochas ígneas ou metamórficas de alto grau metamórfico, granítica ou granitoide.

Figura 4: Granito Verde Ubatuba



Fonte: Takky Marmoraria (2018)

O granito Verde Ubatuba, bastante comum nas regiões Nordeste e Sudeste do Brasil, será utilizado, neste trabalho, para o desenvolvimento alternativo de superfícies seletivas, sendo combinado com óxido de titânio e com óxido de cromo.

Outra forma de classificação à qual o granito Verde Ubatuba se adequa é a de rochas ornamentais. Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), rocha ornamental é aquela que pode ser considerada para desempenhar uma função estética, após a submissão de uma substância rochosa natural a diferentes graus de beneficiamento.

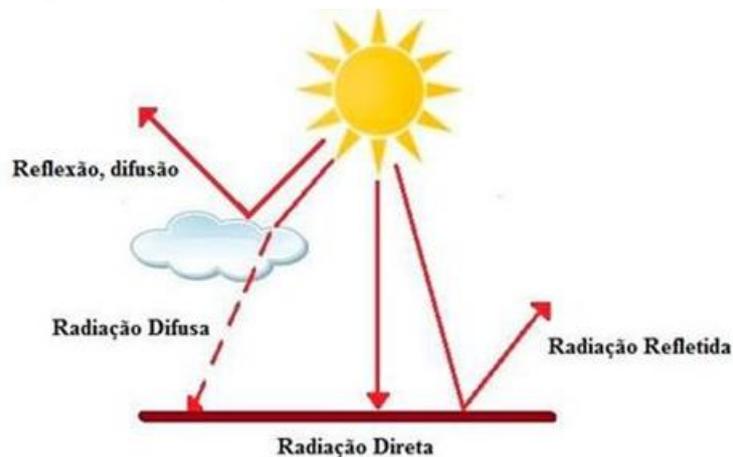
3.2.3 Radiação solar

A radiação solar é uma variável de grande importância em estudos climáticos e em projetos que tenham como objetivo o aproveitamento da energia solar. O valor da intensidade da radiação solar medida fora da atmosfera terrestre, em uma superfície perpendicular ao raio incidente, é assumido com uma constante igual a 1367 W/m^2 . Entretanto, ao atravessar a atmosfera, sofre dispersão, reflexão e outros fenômenos.

Qualquer corpo que possua temperatura finita emite energia na forma de radiação térmica. Denomina-se radiação solar a energia emitida pelo Sol, estrela central do nosso Sistema Solar que se encontra a temperatura de 5777K em sua superfície. Esta energia, constantemente emitida, é transportada em ondas eletromagnéticas, e sua taxa por metro quadrado (W/m^2) é denominada intensidade de radiação (DUFFIE & BECKMAN, 2013).

Diferentemente dos raios solares extraterrestres, que são paralelos, os raios terrestres possuem duas componentes, que são apresentadas na Figura 5: a direta e a difusa.

Figura 5: Radiação solar atravessando a atmosfera



Fonte: Focusolar (2016)

A radiação solar direta é a parte mais importante para a geração solar térmica, onde não há reflexões. Em outras palavras, é a parte recebida diretamente do sol. Devido às condições atmosféricas, pode variar consideravelmente ao longo do dia. Já a radiação difusa é dispersa e atenuada pela reflexão nos componentes atmosféricos, tais como: nuvens, poeira, vapor d'água e outros. A radiação global é, então, a soma das duas

componentes, ou seja,

$$R_g = R_r + R_f \quad (2)$$

onde R_g é a radiação global, R_r é a radiação direta e R_f é a radiação difusa.

3.2.4 Coletores solares

De acordo com Duffie e Beckman (2013), coletores solares são tipos especiais de trocador de calor que convertem energia solar em calor. Na maioria dos trocadores de calor, entretanto, ocorre uma grande transferência de calor entre fluidos, e a radiação não possui tanta relevância no processo, enquanto, nos coletores solares térmicos, a energia é transferida de uma fonte de radiação afastada para um fluido de trabalho. Os fundamentos teóricos desse assunto, amplamente difundidos na literatura, encontram-se no Anexo A.

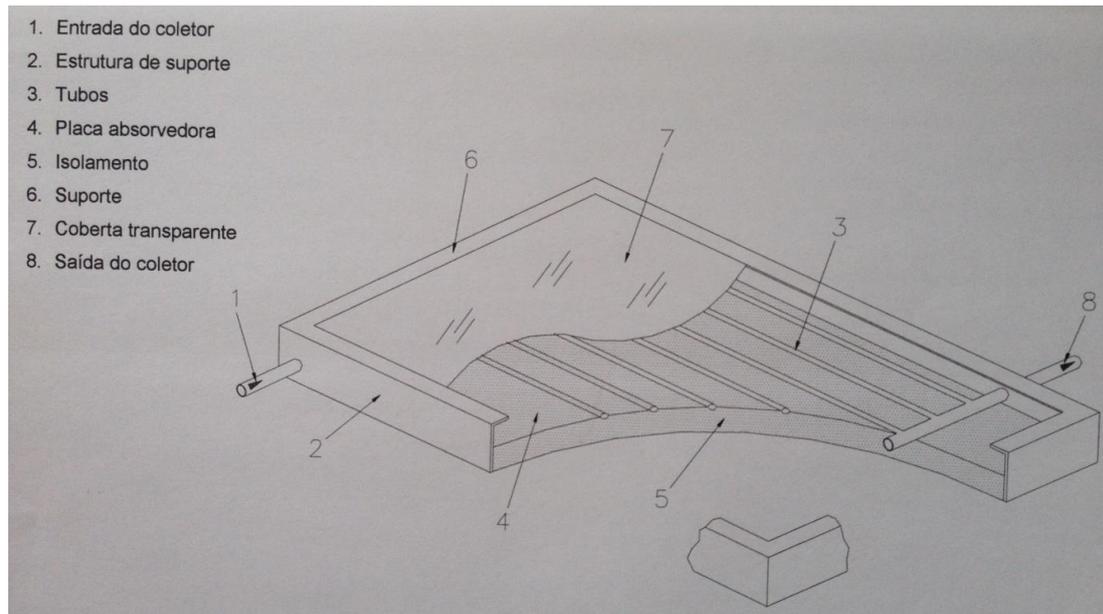
Os coletores solares, de modo geral, são separados em duas categorias: planos e concentradores. Nos concentradores, várias possibilidades de construção são utilizadas visando à concentração da energia solar em um foco. Com o acoplamento de um rastreador solar, este tipo de coletor pode fazer com que os fluidos térmicos atinjam temperaturas elevadas. Já os coletores planos são relativamente simples e mais baratos, pois são fixos e não operam com rastreamento. Neste caso, os fluidos de trabalho podem atingir temperaturas que variam de 80°C a 160°C, levando-se em consideração a forma de construção dos coletores e o fluido de trabalho utilizado (água, óleo, entre outros).

O coletor de placa plana, apresentado na Figura 6, é um tipo de trocador de calor que converte a radiação solar em energia térmica, sendo composto, basicamente, por cinco componentes:

- Uma superfície metálica escura que, ao absorver a radiação solar incidente, se aquece. O fluxo de calor se dá até os tubos de cobre que são soldados a essa placa absorvedora, onde ocorre o aquecimento do fluido de trabalho;
- Uma cobertura de vidro que permite a transmissão da radiação solar (de pequeno comprimento de onda) e a reflexão da radiação térmica (de maior comprimento de onda), reduzindo as perdas de energia;

- Isolamento lateral e inferior que reduzem as perdas de calor por condução através das paredes;
- Os canais de escoamento (tubos de cobre), em cujas paredes o fluido de trabalho é aquecido por convecção;
- Uma estrutura de suporte dos componentes.

Figura 6 – Coletor solar de placa plana



Fonte: LIMA (2000)

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivos gerais

Sintetizar e estudar superfícies seletivas para aplicações em coletores solares de placa plana de baixo custo, utilizando-se resíduos da indústria de granito, óxido de titânio e óxido de cromo. Pretende-se obter uma seletividade semelhante ou até superior às das superfícies seletivas já existentes no mercado, tornando, assim, o processo de fabricação dos coletores solares mais eficientes, visto que redução de custos e de tempo de fabricação está diretamente vinculada à necessidade de importação atual dessas superfícies.

4.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos a serem seguidos, a fim de que os objetivos gerais sejam alcançados, são os seguintes:

1. Obter superfícies seletivas diferentes, consistindo no emprego dos seguintes materiais: somente pó de granito, somente óxido de cromo, somente óxido de titânio, pó de granito + óxido de cromo (nas proporções em peso de 75%-25%, 50%-50% e 25%-75%) e pó de granito + óxido de titânio (também nas proporções em peso de 75%-25%, 50%-50% e 25%-75%);
2. Verificar a estrutura morfológica e a composição química das superfícies seletivas sintetizadas, através da utilização de microscópio de varredura eletrônica (MEV) assistido por microsonda EDX e do emprego da técnica de difração de raios-x (DRX);
3. Construir uma bancada de testes, a fim de realizar medições para levantamento de propriedades seletivas das novas superfícies desenvolvidas, comparando-as com a de **MRTiNOX**, já disponíveis comercialmente;
4. Determinar as absorvâncias pelo UV-VIS, ressaltando os resultados obtidos para a faixa de luz visível (aproximadamente 400nm a 750nm);

5. Empregar a análise de infravermelho para verificar a formação ou não de novos compostos após o aquecimento das superfícies seletivas nos fornos, na fase de fixação das mesmas ao substrato de cobre;
6. Realizar ensaios de fotodegradação com as superfícies seletivas produzidas e com a de **MRTiNOX**, a fim de simular os efeitos de radiação e de umidade a que estariam submetidas nos coletores solares, comparando-se os resultados obtidos para cada uma delas.

5 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS

Além da preparação das superfícies seletivas, testando-as com a exposição ao sol, é preciso caracterizá-las, obtendo-se informações relevantes como composição e resistência à degradação, por exemplo. Pretende-se, pois, neste item, discorrer a respeito dos métodos utilizados neste trabalho, de modo a permitir o entendimento dos resultados alcançados.

5.1 Microscopia eletrônica

Os microscópios eletrônicos são aqueles que funcionam por meio de um feixe de elétrons, tendo capacidade de ampliação superior a dos microscópios de luz. São divididos, basicamente, em dois principais tipos: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

De acordo com Galleti (2003), o MET é mais recomendado no estudo de detalhes mais finos de uma estrutura celular ou de uma organização molecular de vírus ou de constituintes subcelulares. Este tipo de microscópio possui como desvantagens o fato de ser relativamente complexo, as espécimes devem ser bastante finas e, trabalhando-se com estruturas em três dimensões, as informações necessárias são mais difíceis de serem obtidas. Já o MEV é o mais utilizado quando se precisa estudar a topografia de superfícies de objetos sólidos, embora não forneça (ou forneça muito pouca) informação sobre estruturas internas.

Segundo Dedavid, Gomes e Machado (2007), o MEV pode apresentar, com rapidez, informações sobre a morfologia, além de identificar elementos químicos, de uma amostra sólida. Dentre as principais áreas que fazem uso deste equipamento, destacam-se: biologia, farmácia, metalurgia, geologia, odontologia, engenharia, química, física e medicina. Outro ponto favorável do MEV é a obtenção de imagens tridimensionais das amostras, permitindo-se, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco.

Em se tratando de componentes, os principais, tanto do MEV quanto do MET, são semelhantes. O canhão eletrônico, juntamente com uma série de lentes eletrônicas, compondo o que se chama de “coluna”, e o sistema de alto vácuo são similares nos dois tipos de equipamentos. As imagens são montadas ponto a ponto, linha a linha, semelhante

às imagens produzidas pelos televisores. É possível observar as imagens diretamente, ou fotografadas (GALLETI, 2003).

O MEV é um equipamento com alta capacidade de resolução, através do qual é possível obter imagens com ótima nitidez com, por exemplo, 10.000 vezes de ampliação. A utilização do microscópio eletrônico de varredura com microsonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*) é bastante útil na investigação de microestruturas, permitindo uma análise química elementar pontual (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

5.2 Difração de raios-X (DRX)

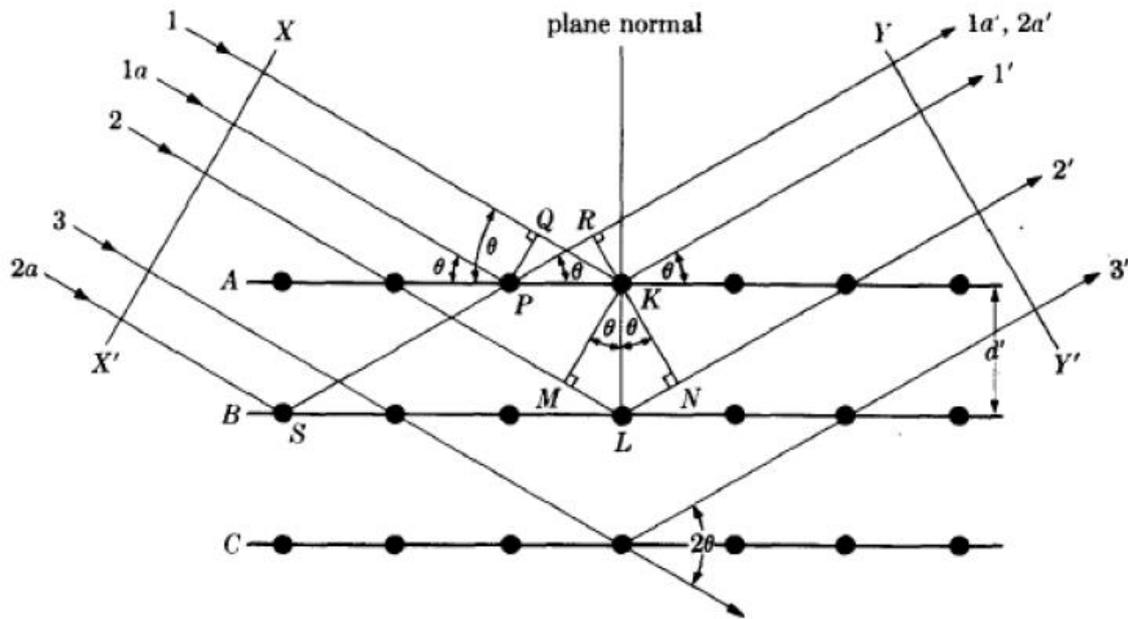
A técnica de difração remota à descoberta dos raios-X pelo físico alemão *Wilhelm C. Röntgen*, no ano de 1895. Na época, não se sabia sobre sua natureza: ondulatória ou corpuscular. Assim, outro físico, conhecido por *Max Von Laue*, promoveu um experimento que consistia em fazer os raios-X passarem por uma grade de difração, o que mostrou um padrão ondulatório característico, dirimindo a dúvida sobre sua natureza (NUSSENZVEIG, 1997).

Posteriormente, *Laue* promoveu outro experimento: a passagem de raios-X por um filme monocristalino, a fim de verificar se poderia haver difração em um cristal de maneira semelhante à observada no experimento com fendas. Constatou-se, assim, um padrão de difração no filme.

Após os experimentos de *Laue*, o físico *W. H. Bragg*, juntamente com seu filho, *W. I. Bragg*, desenvolveu uma equação que determinava os ângulos em que se poderiam localizar os maiores picos de difração. Por meio deste avanço, sabendo-se as distâncias interatômicas, tornou-se possível obter informações relevantes como as ligações químicas dos átomos, as posições médias destes, entre outras (IF-TEC, 2014).

Cullity (2009) descreve a difração de raios-X considerando um feixe monocromático, com determinado comprimento de onda (λ), que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos (hkl) de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo θ conhecido como ângulo de Bragg. Os elétrons do átomo desse cristal são excitados e vibram na mesma frequência dos raios-X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará com os planos do cristal um ângulo θ , conseqüentemente os feixes difratados irão sair paralelos, conforme Figura 7.

Figura 7 – Difração de raios-X nos planos cristalográficos



Fonte: CULLITY, 2009.

Para que as ondas difratadas interfiram construtivamente, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios-X, em dois ou mais planos hkl, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa relação, representada pela Equação 3, é conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar de um plano (hkl) da estrutura cristalina, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda do raio-X incidente e n é um número inteiro. A lei de Bragg mostra as condições geométricas para que ocorra a difração de raios-X por planos cristalinos.

Após fazer a medida de difração de raios-X de uma amostra policristalina, obtém-se um perfil de difração. Fazendo-se o refinamento da estrutura cristalina em cima desse perfil, com base em um banco de dados (várias informações a respeito da estrutura do material), é gerado um perfil teórico (difratograma calculado). À medida que o refinamento se desenvolve, ou seja, os parâmetros estruturais (coordenadas atômicas, parâmetro térmico, parâmetros dos sítios de ocupação, parâmetro de rede) são ajustados (refinados), o perfil calculado ajusta-se ao máximo ao perfil observado (DIAS, 2015).

Entretanto, dificilmente o difratograma calculado será exatamente igual ao observado. Esse ajuste fornece valores referentes aos parâmetros refinados, ou seja, quanto mais próximo o difratograma calculado estiver do observado, mais próximo da realidade vai ser a estrutura calculada.

O método de refinamento *Rietveld* consiste em uma técnica, desenvolvida pelo cristalógrafo holandês Hugo *Rietveld*, cuja finalidade é a de caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. O método utiliza a aproximação por mínimos quadrados para que o melhor ajuste seja obtido entre o padrão de difração observado no equipamento e o calculado. As informações de um modelo envolvem estrutura cristalina, fatores instrumentais e características da amostra analisada até sua coincidência com o perfil medido experimentalmente.

O princípio do método é minimizar a função S_y , que analisa a diferença entre os perfis calculado (Y_{calc}) e observado (Y_{obs}).

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{i\,calc} - Y_{i\,obs})^2 \quad (4)$$

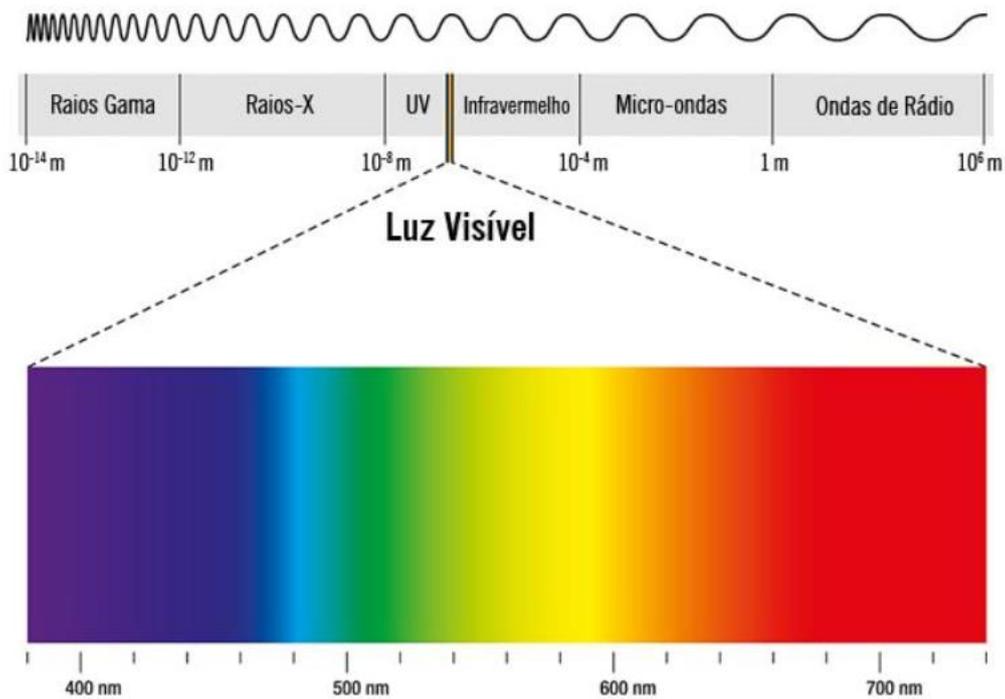
onde $Y_{i\,obs}$ é a intensidade observada para i -ésimo ponto, $Y_{i\,calc}$ é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $W_i = \frac{1}{Y_i}$.

5.3 Espectroscopia UV-VIS

O termo “espectroscopia” relaciona-se com os estudos de fenômenos que envolvem interação da matéria com luz eletromagnética. Quando se fala em “espectroscopia UV-Visível”, consideram-se as medidas de absorção da radiação eletromagnética, tendo por base as regiões visível e ultravioleta do espectro (IUPAC, 2012).

À distribuição das ondas eletromagnéticas dá-se o nome de “espectro eletromagnético”. Essas ondas podem ser visíveis ou não visíveis (dependendo do comprimento de onda e da frequência). Nesse espectro, conforme pode ser observado na Figura 8, existem sete regiões distintas: raios gama, raios-X, ultravioleta, luz visível, infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio.

Figura 8 – Espectro eletromagnético



Fonte: TODAMATÉRIA, 2018.

Além do comprimento de onda e da frequência, a radiação eletromagnética também pode ser descrita em termos de velocidade e de amplitude. O comprimento de onda corresponde à distância entre dois pontos, na mesma fase da onda. Já a frequência tem relação com o número de ciclos que passam, por segundo, por um determinado ponto fixo. Quando se faz o produto da frequência pelo comprimento de onda, encontra-se a velocidade da radiação eletromagnética.

O aparelho utilizado para análise dos espectros UV-VIS é o “espectrofotômetro”, sendo capaz de gerar gráficos de “comprimento de onda” vs. “absorbância”. De acordo com a intensidade dos picos e o comprimento de onda de absorção, é possível caracterizar uma banda de absorção.

Dentre os métodos analíticos existentes, por ser de baixo custo e relativamente fácil de proceder, a espectrofotometria UV-VIS é bastante utilizada, sendo possível, inclusive, identificar os compostos do analito, sendo eles orgânicos ou inorgânicos (VINADÉ, 2009).

5.4 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia na região de infravermelho tem por objetivo a identificação de grupos funcionais de um determinado material. Atendo-se ao fato de que cada um desses grupos absorve uma frequência característica de radiação na região do infravermelho, o gráfico de intensidade de radiação versus frequência torna possível a caracterização dos grupos funcionais de um padrão ou de materiais desconhecidos, assim como nas demais técnicas espectroscópicas.

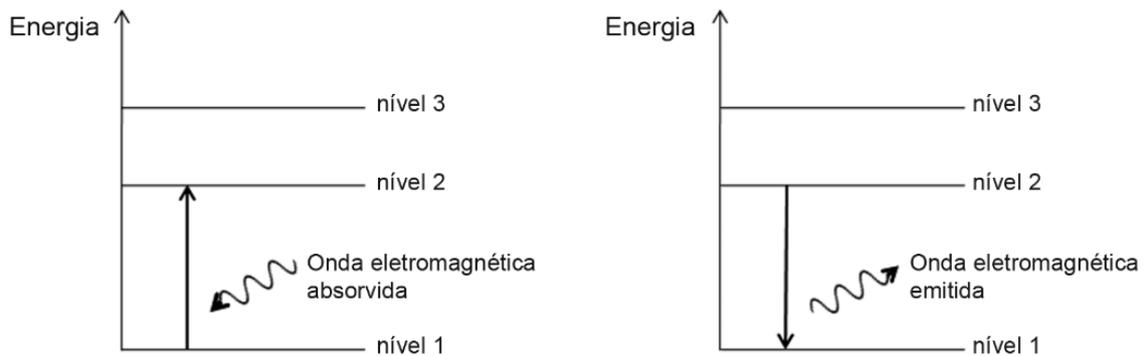
As ligações químicas das substâncias têm frequências de vibração específicas, relacionando-se a níveis de energia das moléculas (níveis vibracionais). Quando se aplica às moléculas uma fonte de luz com a mesma energia das vibrações, então esta luz será absorvida.

Dentre as vantagens desta técnica de caracterização, destacam-se: facilidade de preparação da amostra; a possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos, amostras líquidas e gasosas; o custo, o tamanho e a versatilidade do equipamento que faz as análises. Um espectrofotômetro de infravermelho, por exemplo, custa menos da metade de um aparelho de espectrometria de raios-X. Algumas técnicas de preparo de amostras necessitam de extração ou de calcinação, ou podem demandar equipamentos muito caros (QUÍMICA, 2003).

Devido ao fato de cada material possuir diversos picos de absorção, é praticamente impossível de dois compostos distintos terem espectros idênticos. O espectro, portanto, funciona como uma espécie de “impressão digital” das moléculas.

O espectro de absorção é atingido no momento em que o espectro contínuo de luz atravessa uma substância. Os átomos e as moléculas, geralmente, absorvem radiação eletromagnética nas mesmas frequências em que as emitem, por isso diz-se que ambos os espectros, de emissão e de absorção, são equivalentes. Tal fato deve-se porque, na absorção, tem-se a transição inversa da observada no espectro de emissão, conforme Figura 9 (LEITE E PRADO, 2012).

Figura 9 – Absorção/emissão de onda eletromagnética



Fonte: LEITE E PRADO, 2012.

Pelo fato de o espectro infravermelho ser considerado uma das principais propriedades físico-químicas de compostos químicos, a espectroscopia na região do infravermelho é bastante utilizada para identificá-los.

Dentre os aparelhos mais utilizados para a obtenção dos espectros de absorção no infravermelho (espectrofotômetro), destacam-se: os dispersivos e os de Transformada de Fourier (FT). Apesar de ambos gerarem praticamente os mesmos espectros para um determinado composto, a um intervalo de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , os instrumentos de transformada de Fourier fornecem espectros com maior rapidez quando comparados aos aparelhos dispersivos.

Os primeiros espectrofotômetros a surgirem foram os dispersivos, do tipo analógico, sendo utilizados para obtenção do espectro com luz monocromática. Dentre suas características, destacam-se: baixa sensibilidade e tempo de varredura de, aproximadamente, quinze minutos por amostra (GRIFFTHS, 1975; BRAIMAN e ROTHSCILD, 1988).

Com o desenvolvimento dos microcomputadores, passou-se a fazer uso dos instrumentos de obtenção dos espectros de IV com Transformada de Fourier. Com isso, foi possível realizar a varredura do espectro com maior rapidez, quando comparado ao espectrofotômetro dispersivo. Outra vantagem desta evolução é a de se trabalhar com uma escala de número de onda mais precisa e reprodutível (GRIFFTHS et. al., 1977; BRAIMAN e ROTHSCILD, 1988).

5.5 Ensaio de fotodegradação

A radiação ultravioleta é capaz de fotodegradar os materiais expostos ao ar livre. Com este efeito, alterações nas propriedades físicas e mecânicas de elementos submetidos à luz UV são percebidas, pois ocorre quebra nas ligações das moléculas que os constituem (TORK, 2018).

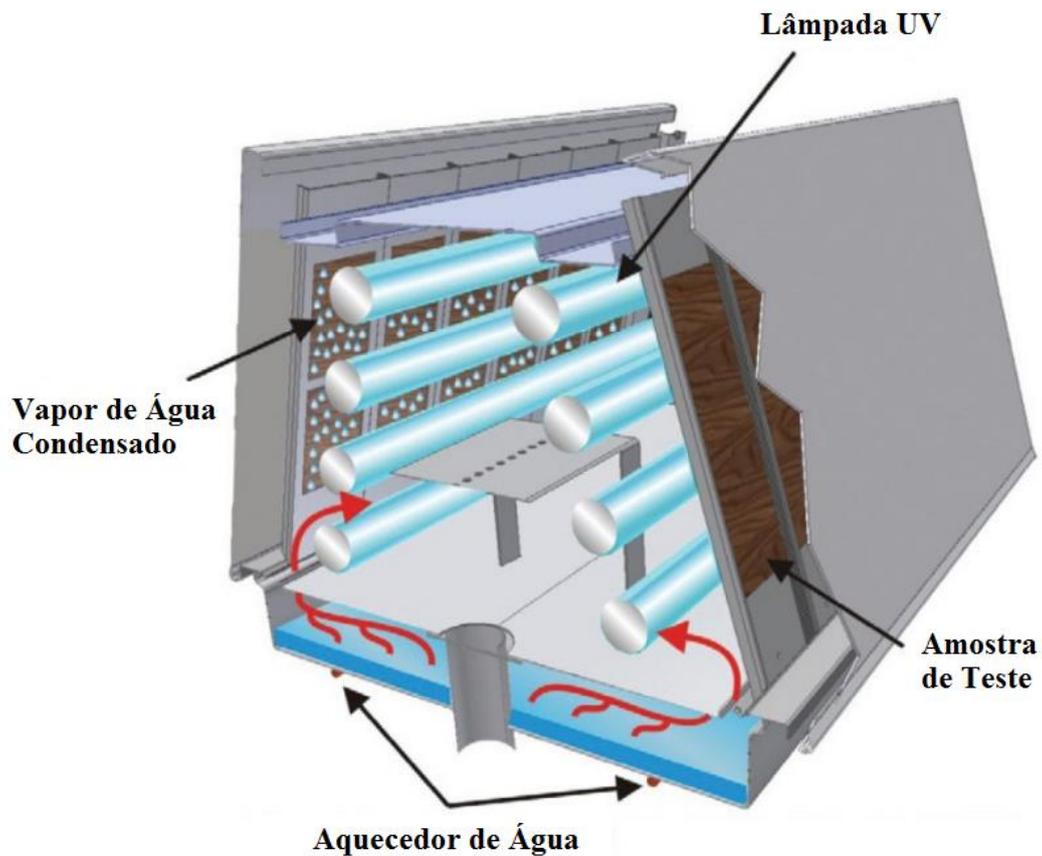
É possível obter condições similares à exposição à radiação ultravioleta por meio de câmaras com lâmpadas fluorescentes UV, procedendo-se a ensaios conhecidos como “testes de envelhecimento”. Com a simulação dos efeitos provocados pelo sol, pode-se observar uma série de danos ao corpo de prova em estudo: fragilização, mudança de cor, trincas, oxidação, dentre outros.

Além da simulação das condições do sol, os testes de envelhecimento também podem reproduzir os efeitos de umidade a que o material estaria exposto, tornando possível a adaptação dos ensaios aos diferentes locais em que seriam realizados. É notória a condição adversa, por exemplo, em testes realizados nas cidades de Brasília e Manaus, com grande diferença de umidade e de precipitações anuais (IPT, 2010).

A umidade faz com que os efeitos da radiação ultravioleta sejam intensificados, pois a presença da água propicia o surgimento de agentes oxidantes, tais como o oxigênio atômico e o ozônio, que aceleram o processo de envelhecimento dos materiais submetidos à luz.

Portanto, os ensaios são realizados somando-se os efeitos da luz UV com o das condições de umidade. O período de exposição e os ciclos vão depender do tipo de material a ser estudado e das condições climáticas do local onde pretende-se realizar os testes em campo. A Figura 10 ilustra um exemplo de câmara de fotoenvelhecimento, com seus principais componentes.

Figura 10 – Câmara de fotoenvelhecimento



Fonte: Adaptado de TORK, 2018.

Revestimentos destinados à redução dos efeitos de deterioração causados pela radiação UV e pela umidade são muito utilizados para o aumento da vida útil de materiais utilizados na captação de energia solar. Assim, não basta apenas o material ser um bom absorvedor, pois o tempo de uso dos componentes destinados à aplicação solar é considerado um fator comercial importante.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, os procedimentos utilizados para sintetização dos compósitos e para obtenção das superfícies seletivas são apresentados, assim como para a construção de uma nova bancada de testes, a fim de avaliar e de comparar as novas superfícies com a **MRTiNOX**. No último tópico, enumeram-se os procedimentos adotados na realização dos testes de caracterização dos compósitos.

6.1 Preparação das superfícies

O granito utilizado no presente trabalho é o verde-ubatuba, como é conhecido comercialmente. Para obter o composto a ser depositado no substrato, primeiramente adquiriu-se um bloco quadrado do material, com tamanho aproximado de 70 cm², sendo, posteriormente, realizada a maceração do granito, por meio de uma marreta, transformando-o em grãos, conforme pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 – (a) Bloco de granito; (b) Grãos de granito



Fonte: Próprio autor.

A fim de reduzir ainda mais a dimensão do granito, optou-se por utilizar um moinho planetário para transformar os grãos em pó. Antes disso, entretanto, foi necessário fabricar painéis de tecnil para deposição do granito. Elas, posteriormente, seriam

inseridas no interior do moinho, fixadas e submetidas à rotação, dando-se início ao processo de moagem.

Para a fabricação das panelas, partiu-se de um tarugo de tecnil de 15 cm de diâmetro por 40 cm de comprimento. Em uma máquina de corte, procedeu-se à obtenção de oito peças, sendo quatro relativas às panelas propriamente ditas, de 6 cm de comprimento, e outras quatro destinadas às tampas, com comprimento de 3 cm. O processo de corte do tarugo é ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Corte do tarugo de tecnil



Fonte: Próprio autor.

Com as peças já cortadas, o próximo passo foi iniciar a operação de torneamento. As dimensões finais das panelas foram: diâmetro interno: 9cm; diâmetro externo: 12cm; profundidade: 3,2 cm; altura: 5 cm. Já as tampas ficaram com diâmetro de 12,6 cm e altura de 2 cm. Na Figura 13, o processo no torno é mostrado.

Figura 13 – Torneamento das peças de tecnil



Fonte: Próprio autor.

Procedeu-se, por fim, à transformação dos grãos de granito em pó. A cada 10g de granito inseridos na panela, 97g de esferas de zircônio eram despejadas. Estas, por sua vez, são responsáveis pela colisão com os grãos durante o processo de rotação no moinho, sendo possível obter o granito em menores dimensões. As esferas utilizadas são as que podem ser vistas na Figura 14.

Figura 14 – Esferas de zircônio utilizadas no processo de moagem do granito



Fonte: Próprio autor.

O processo de moagem ocorreu durante uma hora, sob rotação de 360 rpm. Tem-se, na Figura 15, o moinho sendo preparado para o início do procedimento em questão.

Figura 15 – Moinho planetário



Fonte: Próprio autor.

Com a obtenção do pó do granito, fez-se necessário realizar uma separação de acordo com a granulometria, visto que os diâmetros não estavam homogêneos. Para isso, dispôs-se peneiras com diferentes números MESH, uma por cima da outra (Figura 16), coletando-se o conteúdo que havia passado pela peneira de número MESH 170, com abertura de 0,088mm, e retido naquela de número MESH 200, que possui abertura de 0,074mm.

Figura 16 – Peneiras para separação do pó de granito



Fonte: Próprio autor.

Os compósitos foram produzidos com a utilização de pó de granito + óxido de cromo e de pó de granito + óxido de titânio, sendo combinados nas seguintes proporções: 25%-75%, 50%-50% e 75%-25%. Também foram sintetizadas três outras superfícies: 100% de granito, 100% de óxido de titânio e 100% de óxido de cromo.

Como as amostras produzidas estavam em forma de pó, fez-se necessária, para realizar a aderência delas ao material de base, a utilização de ligantes, transformando-as em elementos com características viscosas e aderentes a superfícies metálicas. Dois tipos de ligantes diferentes, **MR**Araldite tipo A e tipo B, foram testados por Vieira (2011) e Rodrigues (2014). Neste trabalho, optou-se por outro ligante, de marca **MR**Nauticola B, para realizar a aderência às placas de cobre (substrato). Para finalizar o composto depositado, adicionou-se o fundente B_2O_3/Bi_2O_3 (uma mistura de boro-bismuto, na proporção molar de 1:1), em uma parcela de 3% em peso da quantidade total das amostras. As composições de cada superfície seletiva produzida estão dispostas na Tabela 1.

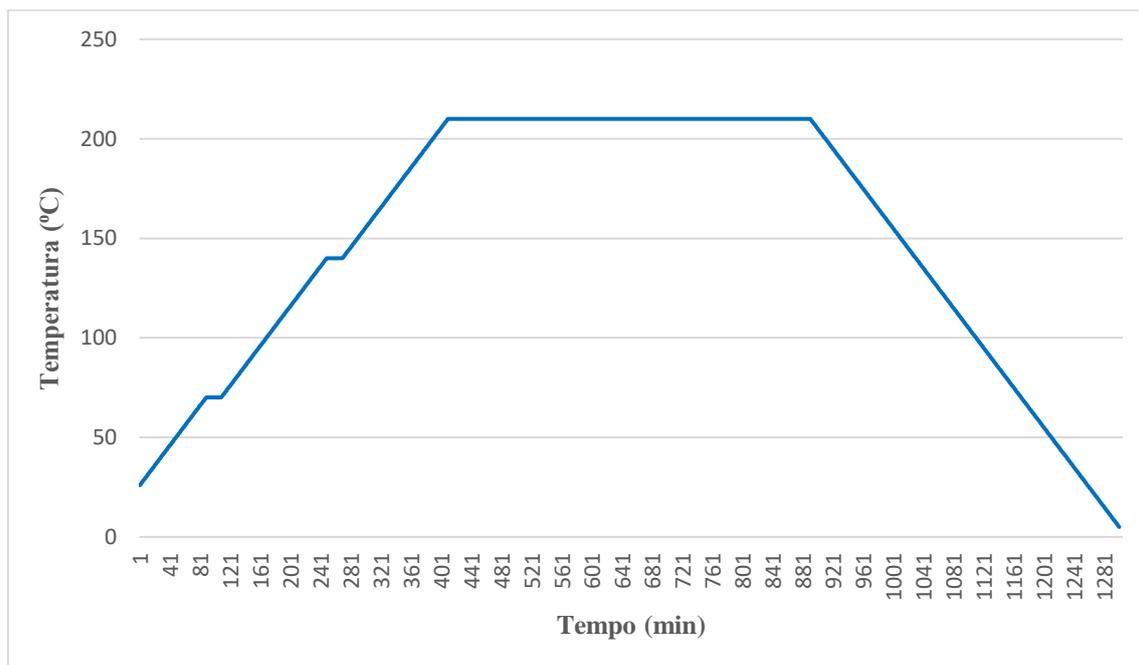
Tabela 1: Composição em massa das superfícies seletivas obtidas

COMPONENTES / SUPERFÍCIE	Granito em pó [%]	Óxido de cromo [%]	Óxido de titânio [%]	MRNauticola B [%]	Fundente [%]	Massa total [g]
SUPERFÍCIE 1	62,0	-	-	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 2	-	62,0	-	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 3	-	-	62,0	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 4	20,7	41,3	-	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 5	31,0	31,0	-	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 6	41,3	20,7	-	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 7	20,7	-	41,3	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 8	31,0	-	31,0	35,0	3,0	1,6
SUPERFÍCIE 9	41,3	-	20,7	35,0	3,0	1,6

Fonte: Próprio autor.

Após a obtenção dos compostos, foi feita a deposição em substrato de cobre (placa de 4cm x 2cm, com espessura aproximada de 0,3mm), por meio do processo conhecido como *screen printing*, no qual é utilizada uma espátula para realizar o espalhamento daqueles sobre este. Posteriormente, as superfícies receberam tratamento térmico (sinterização) em um forno resistivo, conforme parâmetros dados na Figura 17.

Figura 17 – Parâmetros de sinterização



Fonte: Próprio autor.

O objetivo do tratamento térmico era fazer o ligante evaporar e, assim, concluir o processo de sinterização dos compostos depositados. A velocidade de aquecimento adotada foi de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e o resfriamento das placas de cobre ocorria dentro do próprio forno desligado.

Os parâmetros adotados tiveram de ser encontrados por meio de tentativas sucessivas, pois não havia bibliografia específica para configuração do forno resistivo com os materiais empregados neste trabalho. Um dos principais problemas encontrados com a superfície seletiva, ao longo do período de ajuste de parâmetros, conforme pode ser visto na Figura 18, foi sua fragilização, culminando com a ruptura e consequente desprendimento do substrato de cobre.

Figura 18 – Fragilização de superfície seletiva



Fonte: Próprio autor.

Assim, após seguidos testes, obtiveram-se parâmetros fixos para os nove tipos de superfícies produzidas (Tabela 1), diferentes daqueles propostos por Rodrigues (2014). Após o tratamento térmico, os substratos de cobre podiam até mesmo ser dobrados, e nenhum efeito de desprendimento da superfície seletiva era percebido, o que ocorre com os produtos comercializáveis e disponíveis no mercado.

6.2 Testes em campo e cálculo da absorvância e da emitância

Para realização dos testes de campo, foi construída uma bancada experimental com estrutura na forma de caixa, a partir de madeira muiracatiara, de 2,5cm de espessura, com uma cobertura de vidro **MRVivix**, tipo float, incolor, temperado, de 1m x 12,6cm e espessura de 4mm. A bancada foi dividida em nove compartimentos iguais, sendo forrados, na parte de baixo, por pedaços retangulares de lã de vidro, de 11,5cm x 8,5cm e espessura de 5cm. As chapas de cobre, com as superfícies seletivas depositadas, foram dispostas em cada um desses compartimentos, acima dos isolamentos de lã de vidro, para realização dos testes sob o sol. Na Figura 19, tem-se a bancada em um dos dias de testes realizados com exposição à radiação solar.

Figura 19 – Bancada experimental para testes sob o sol



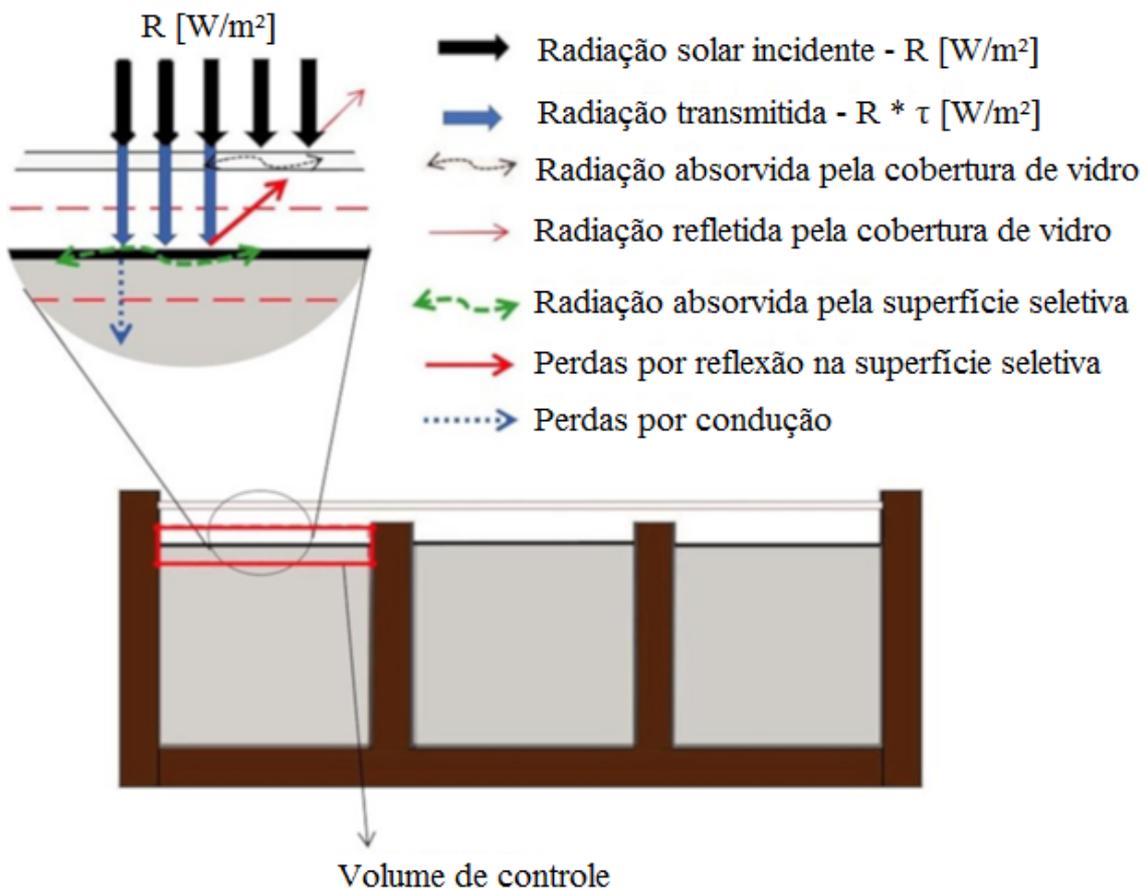
Fonte: Próprio autor.

A bancada foi composta, ainda, por termopares tipo k, para medição das temperaturas das superfícies seletivas, do ambiente, do vidro e do isolamento, por um Piranômetro Horizontal *Eppley*, para medição da irradiação solar, e por um *datalogger*, a

fim de captar os valores obtidos. Os testes com exposição ao sol foram realizados no Laboratório de Energia Solar e Gás Natural (LESGN).

A fim de comparar a eficiência das superfícies seletivas, faz-se necessário realizar um balanço de energia na bancada de testes com exposição ao sol. Para isso, será levado em consideração o volume de controle ao redor do substrato de cobre, conforme Figura 20.

Figura 20 – Balanço de energia da bancada de testes



Fonte: Adaptado de RODRIGUES (2014).

A energia que entra (Q_{ent}) está relacionada com a radiação solar R_{sol} (W/m^2), com a transmissividade do vidro τ_V e com a absortividade α_S e a área da placa A_p (m^2) da superfície seletiva. A equação 5 representa a energia que chega às superfícies seletivas.

$$Q_{ent} = R_{sol} \times \tau_V \times \alpha_S \times A_p \quad (5)$$

As perdas envolvem o calor trocado por convecção, por condução, por radiação e por reflexão. Devido à proteção do vidro, considera-se apenas a convecção natural entre a superfície seletiva e a cobertura de vidro. A perda por condução ocorre pelo isolamento térmico, que possui espessura L de 5cm e condutividade térmica K de 0,04 W/mK. A constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$) é utilizada para os cálculos de energia relacionados à radiação. Já a energia perdida por reflexão representa a radiação solar refletida pela superfície das placas de cobre. Cada uma dessas parcelas é representada nas equações 6 a 9.

$$Q_{\text{conv}} = h \times A_p \times (T_p - T_{cv}) \quad (6)$$

$$Q_{\text{cond}} = \frac{K}{L} \times A_p \times (T_p - T_b) \quad (7)$$

$$Q_{\text{rad}} = \varepsilon \times A_p \times \sigma \times (T_p^4 - T_{cv}^4) \quad (8)$$

$$Q_{\text{ref}} = (1 - \alpha_S) \times R_{\text{sol}} \times A_p \quad (9)$$

Onde: T_p é a temperatura da placa; T_{cv} é a temperatura da cobertura de vidro; h é o coeficiente de transmissão de calor por convecção; T_b é a temperatura próxima à parede externa da estrutura; ε é a emissividade da superfície seletiva.

Para o volume de controle da Figura 20, o balanço de energia é indicado na equação 10. A taxa de calor transformado é nula, pois não ocorre geração de energia.

$$Q_{\text{acumulado}} = Q_{\text{entra}} - Q_{\text{sai}} + Q_{\text{transformado}} \quad (10)$$

Em regime permanente, com a estabilização das temperaturas, a taxa de energia acumulada passa a ser nula. Assim, inserindo as equações 5 a 9 na equação 10, tem-se que o balanço de energia pode ser expresso por:

$$R_{\text{sol}} \times \tau_V \times \alpha_S \times A_p = \varepsilon \times A_p \times \sigma \times (T_p^4 - T_{cv}^4) + h \times A_p \times (T_p - T_{cv}) + \frac{K}{L} \times A_p \times (T_p - T_b) + (1 - \alpha_S) \times R_{\text{sol}} \times A_p \quad (11)$$

Como as superfícies seletivas produzidas não estão disponíveis no mercado, suas propriedades de absorvidade e de emissividade não são conhecidas, precisando ser calculadas pela equação 11. Para isso, faz-se uso da equação 12, que representa a energia útil fornecida por um coletor solar ao fluido de trabalho (KALOGIROU, 2006).

$$Q_{\text{útil}} = A_p [R_{\text{sol}} \times \tau_V \times \alpha_S - U_l (T_p - T_a)] \quad (12)$$

O coeficiente global de perda de calor (U_l) é o mesmo para todas as superfícies, visto que as condições de operação foram idênticas. Para a situação em questão, como não há utilização de fluido térmico, $Q_{\text{útil}} = 0$. Assim, obtém-se a equação 13, que é a adaptação da equação 12 para o estudo em questão, sendo T_a a temperatura ambiente.

$$U_l = R_{\text{sol}} \times \tau_V \times \alpha_S / (T_p - T_a) \quad (13)$$

A superfície seletiva comercial (**MRTiNOX**) possui absorvidade $\alpha_S = 0,95$ e emissividade $\varepsilon = 0,04$, segundo dados do fabricante (ALMECO, 2018). A transmissividade do vidro utilizado é de 0,87. Obtendo-se o dado de radiação média através do piranômetro, além das temperaturas médias de exposição ao sol da placa comercial e do ambiente, é possível calcular o coeficiente global de perda de calor através da equação 13.

Aplicando a equação 11 para a superfície comercial, sabendo-se que a área da placa utilizada foi $A_p = 8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, pode-se calcular o coeficiente de transmissão de calor por convecção (h). Tomando-se por base um intervalo de 5 a 30 $\text{W/m}^2\text{K}$ para esse coeficiente, em aplicações de convecção natural (UNESP, 2018), pode-se verificar a pertinência do resultado calculado.

Para as superfícies seletivas produzidas, utilizando-se o resultado para U_l calculado, obter-se-ão os valores de absorvidade pela equação 13. Posteriormente, pela equação 11, a emissividade de cada superfície será encontrada. A fim de comparar a eficiência (f) de todas as superfícies seletivas, divide-se a absorvidade pela emissividade. Para valores $f > 18$, a superfície absorvedora é considerada altamente seletiva (ALMECO, 2018).

6.3 Ensaios realizados

Para caracterização e verificação do desempenho das novas superfícies seletivas obtidas, foram realizados os testes a seguir.

6.3.1 Microscopia de Varredura Eletrônica assistida por microsonda EDX

A escolha pelo MEV tem por objetivo verificar a estrutura morfológica de seis superfícies seletivas: 100% pó de granito, 100% óxido de cromo, 100% óxido de titânio, pó de granito + óxido de cromo (50% - 50%), pó de granito + óxido de titânio (50% - 50%) e **MRTiNOX**. Além disso, foi possível identificar a composição química do material sintetizado, o que foi essencial para a realização da Difração de Raio-X (DRX), visto que o granito é um material amorfo.

O local onde foram realizadas estas análises é a Central Analítica da UFC, situada no Campus do Pici. Foi necessário recortar o substrato de cobre em partes menores, com aproximadamente 1 cm x 1 cm, e submeter as amostras ao processo de metalização, que consiste em recobri-las com ouro.

6.3.2 Ensaio de resistência térmica e de degradação (fotodegradação)

Os testes para comparação do tempo de vida útil das superfícies seletivas produzidas com o do produto já disponível no mercado (**MRTiNOX**) foram realizados em uma câmara de foto-envelhecimento do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, situado no Campus do Pici da UFC.

O principal objetivo desse ensaio é simular as condições de uso dos materiais desenvolvidos em campo, acelerando sua interação com os fatores ambientais, tais como temperatura, radiação e umidade. Não há, portanto, uma quantidade de horas específica para se finalizar este tipo de teste, pois cada superfície seletiva comporta-se de uma maneira particular.

A norma que serviu de guia para este ensaio foi a ABNT NBR 9512:2016, que diz respeito às condições de operação da câmara de foto-envelhecimento. Por meio

dela, informações como quantidade de corpos de prova, assim como a forma correta de fixá-los, e como configurações iniciais do equipamento, por exemplo, são determinadas.

Foi necessário adquirir oito lâmpadas para realizar os ensaios, conforme norma supracitada, com a seguinte especificação: TL 40W/01 - RS UV-B *Medical Narrowband* – PHILIPS.

As condições do ciclo de intemperismo utilizadas foram as seguintes: 4h de exposição à condensação de água, a 50°C, e 8h de exposição à radiação UV-B, a 50°C. Essa configuração permitiu acelerar os efeitos fotoquímicos sobre as superfícies seletivas, reduzindo o tempo de operação do equipamento.

É importante ressaltar que fatores como tipos de poluição atmosférica, fenômenos atmosféricos localizados, ataque biológico e salinidade do ar, por exemplo, não são levados em consideração nos resultados obtidos através deste teste.

Foram preparados seis corpos de prova para cada amostra, em substratos de cobre de aproximadamente 4cm x 2cm de área. Ao todo, foram testadas 10 amostras, sendo nove relativas às superfícies da Tabela 1 e outra referente à superfície comercial (MRTiNOX), totalizando sessenta corpos de prova. Estes foram numerados de 1 a 10, no verso da placa de cobre, a fim de facilitar sua identificação durante o ensaio.

Todos os corpos de prova foram fixados em suportes adequados (já adquiridos juntamente com a câmara de foto-envelhecimento), com superfície de ensaio paralela e a 50mm de distância do plano formado pelos pontos mais próximos das lâmpadas. Os espaços vazios foram preenchidos com sobras de placas de cobre, apenas para manterem as condições de ensaio uniformes.

A operação deu-se de maneira ininterrupta, de segunda a sexta, sendo interrompida nos finais de semana, pois algum imprevisto, com possível princípio de incêndio, poderia resultar em consequências perigosas ao laboratório. Também havia uma pausa de aproximadamente trinta minutos, durante a semana, para fazer registros fotográficos dos corpos de prova, necessários para comparação das condições iniciais, intermediárias e finais das superfícies, e para realizar as manutenções necessárias na câmara.

6.3.3 Caracterização estrutural por DRX

A medida de difração de raios-X foi realizada no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. O equipamento utilizado foi o difratômetro para amostras policristalinas, modelo DMAXB – *Rigaku*, gerador de raios-X de 2KW, com radiação de tubo de Cobalto (Cu), $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$, operando a 40kV e a 30mA. A identificação das fases cristalinas presentes ocorreu mediante o uso do catálogo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* e do programa *X'Pert High Score Plus*. O programa de refinamento utilizado foi o GSAS.

Obteve-se um gráfico comparativo, para a amostra de 50% pó de granito – 50% óxido de cromo, entre o padrão observado e o padrão calculado durante o refinamento, contendo ainda a diferença entre estes.

À medida que os ciclos de refinamento foram sendo realizados, os valores de χ^2 , de R-P e de R-WP diminuía, o que consiste em um importante indício de qualidade do procedimento. O parâmetro χ , segundo o método Rietveld, deve ser minimizado, obtendo-se resultados satisfatórios para valores próximos de 1 (um). Ainda de acordo com o mesmo método, os fatores de confiabilidade R-P e R-WP são aceitáveis quanto mais próximos de 10%.

6.3.4 Análise de infravermelho

O objetivo da realização desta caracterização é identificar o surgimento de algum componente após o processo de aquecimento das superfícies seletivas em forno resistivo. A análise de infravermelho foi procedida com pastilhas de KBr, no equipamento *Shimadzu*, modelo *IRTracer-100*, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

Foram feitas duas análises separadamente:

- 1ª análise: apenas para o óxido de cromo, apenas para o pó de granito e para a superfície seletiva produzida com 50% cromo – 50% granito;
- 2ª análise: apenas para o óxido de titânio, apenas para o pó de granito e para a superfície seletiva produzida com 50% titânio – 50% granito.

6.3.5 Gráficos de absorvância por UV-VIS

Um dos fatores mais importantes a se considerar, para a escolha de uma superfície seletiva, é a absorvância de cada uma delas. Fazendo-se uso do equipamento *Uv-vis Spectrophotometer*, Uv-2600, da *Shimadzu*, traçou-se gráficos no intervalo de comprimentos de onda de 185nm a 1000nm.

O principal objetivo é verificar se há absorvância na faixa de luz visível (400nm a 750nm), o que representa um fator positivo para melhor captação de energia solar. Os gráficos comparativos, para todas as superfícies produzidas, foram dispostos em forma de figuras.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

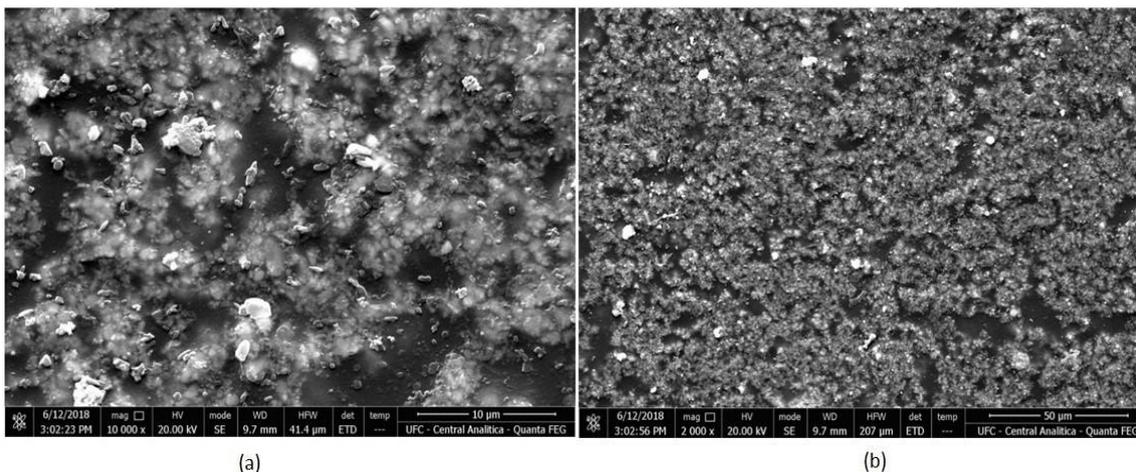
Os resultados dos objetivos traçados no capítulo 4 são aqui expostos e discutidos. Dos seis objetivos específicos (item 4.2), o primeiro e o terceiro já foram alcançados (obtenção das superfícies seletivas e construção da bancada de testes), sendo os outros quatro analisados a seguir por meio de figuras, tabelas e aplicação das equações 11, 12 e 13.

7.1 Estrutura morfológica e composição química das superfícies seletivas

As micrografias, obtidas através do MEV, revelaram a disposição das superfícies seletivas no substrato de cobre. Nas Figuras 21 a 26, são reveladas características morfológicas das superfícies produzidas de acordo com os dados da Tabela 1.

Na Figura 21, as partículas de óxido de cromo parecem estar saindo da composição da superfície seletiva, sendo possível observar uma dispersão de seus grãos. Há pouco espaço não preenchido, sendo o substrato de cobre quase que completamente ocupado. Uma diferença de tamanho dos grãos também pode ser observada na mesma figura.

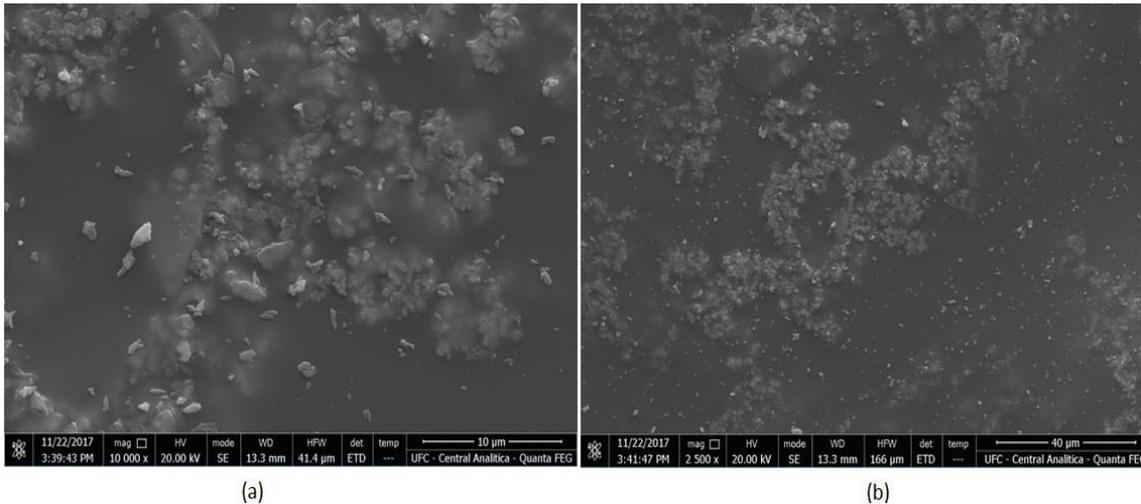
Figura 21 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 100% de óxido de cromo, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 22, encontra-se a amostra de uma superfície de 50% óxido de cromo – 50% pó de granito, onde é possível verificar grãos expostos contendo cromo, carbono, oxigênio, silício, ferro e alumínio, contrastando com uma grande área do substrato de cobre não preenchida.

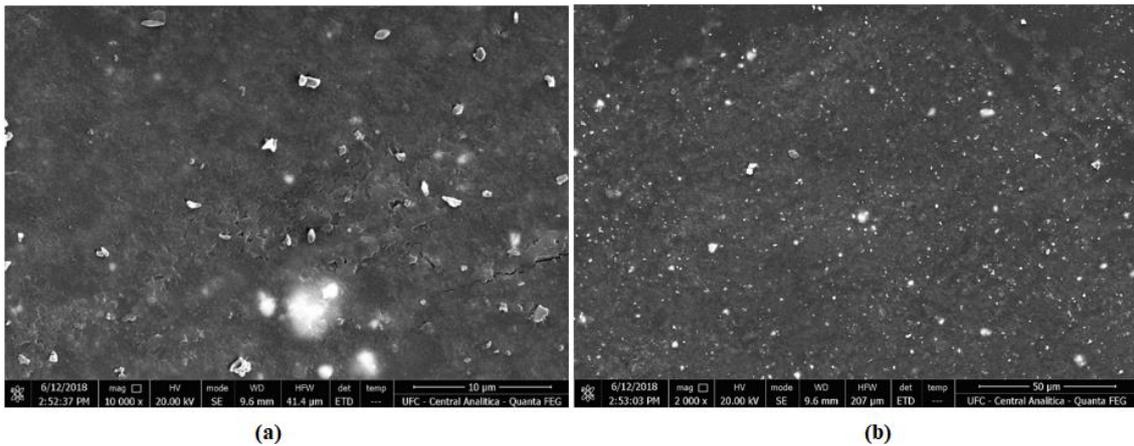
Figura 22 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 50% de óxido de cromo – 50% pó de granito, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2500x



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23, partículas brancas, identificadas como o bismuto do fundente adicionado na preparação das superfícies, são dispersas em uma camada mais compacta de óxido de titânio. Há pouco espaço não preenchido, sendo o substrato de cobre quase completamente ocupado. Através de 10.000 vezes de ampliação, é possível identificar, em alguns pontos, diferenças na camada de óxido de titânio, o que pode ser o resultado do método de deposição empregado.

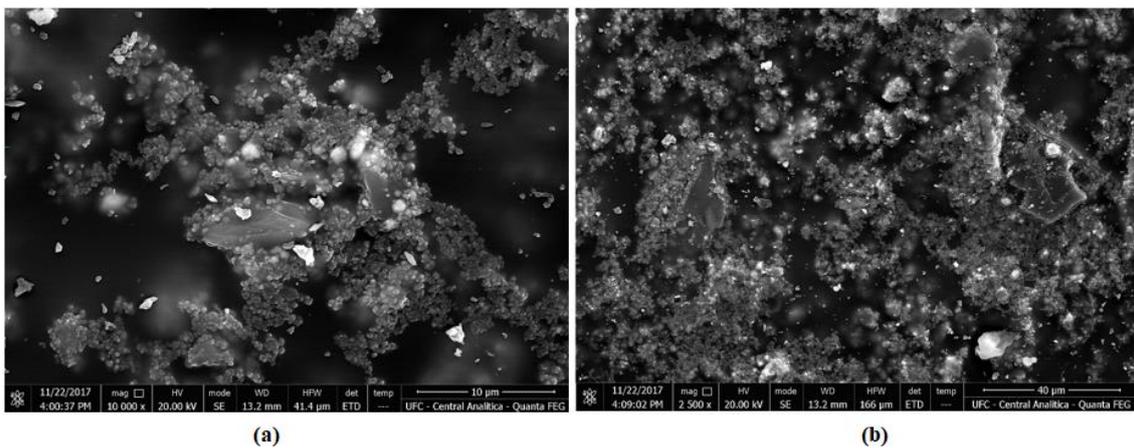
Figura 23 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 100% de óxido de titânio, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24, partículas compostas basicamente por titânio, carbono, oxigênio, silício, ferro e alumínio parecem deixar a composição da superfície seletiva, sendo possível observar uma dispersão de seus grãos. Há um espaço considerável não preenchido, com o substrato de cobre sendo descoberto pela superfície seletiva não uniforme. Uma diferença no tamanho do grão também pode ser vista na mesma figura.

Figura 24 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 50% de óxido de titânio – 50% pó de granito, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2500x

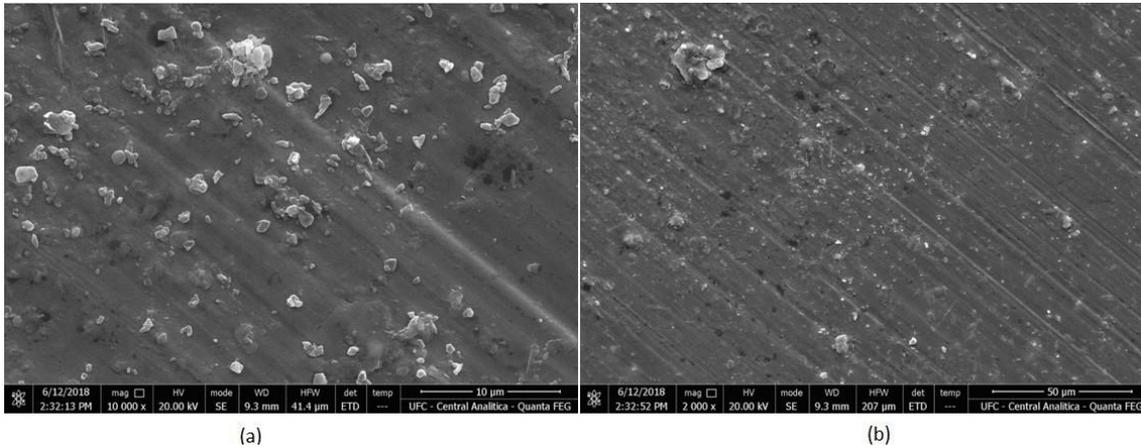


Fonte: Próprio autor.

Na superfície de referência (**MRTiNOX**), percebe-se, analisando a Figura 25, que praticamente todo o substrato de cobre foi preenchido. Também é possível notar uma direção preferencial de aplicação da superfície seletiva, em função de linhas diagonais presentes em praticamente todo o material. Com uma aproximação maior, visualiza-se

grãos dispersos da matriz principal, sendo identificados oxigênio, níquel, alumínio e cromo.

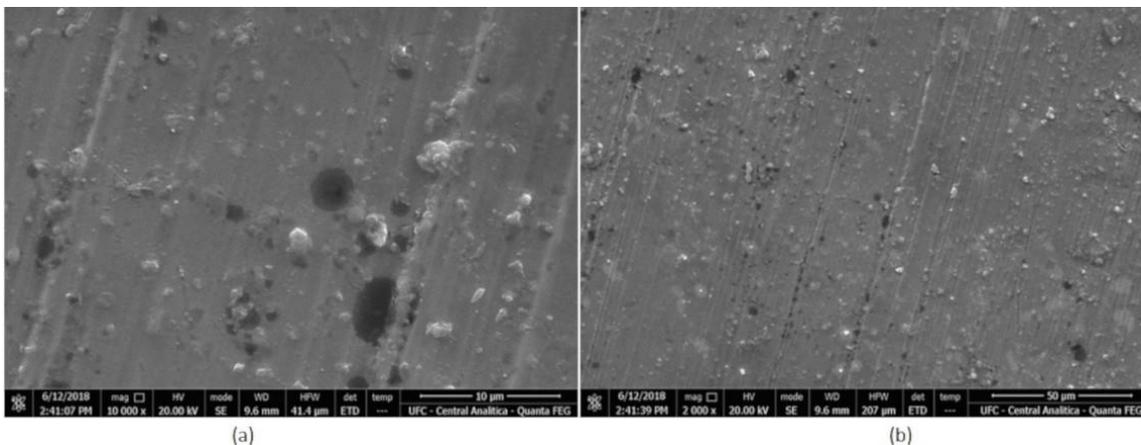
Figura 25 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de **MRTiNOX**, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x



Fonte: Próprio autor.

Das superfícies seletivas produzidas, a que mais se aproximou, visualmente, da comercial foi a de 100% granito, conforme Figura 26. Embora a técnica de *screen printing* tivesse sido empregada igualmente para todos os materiais, apenas o granito não misturado foi capaz de preencher a placa de cobre de maneira compacta. Assim como na Figura 25, linhas que indicam uma direção preferencial de aplicação da superfície estão presentes, embora com inclinação menor em relação à direção vertical.

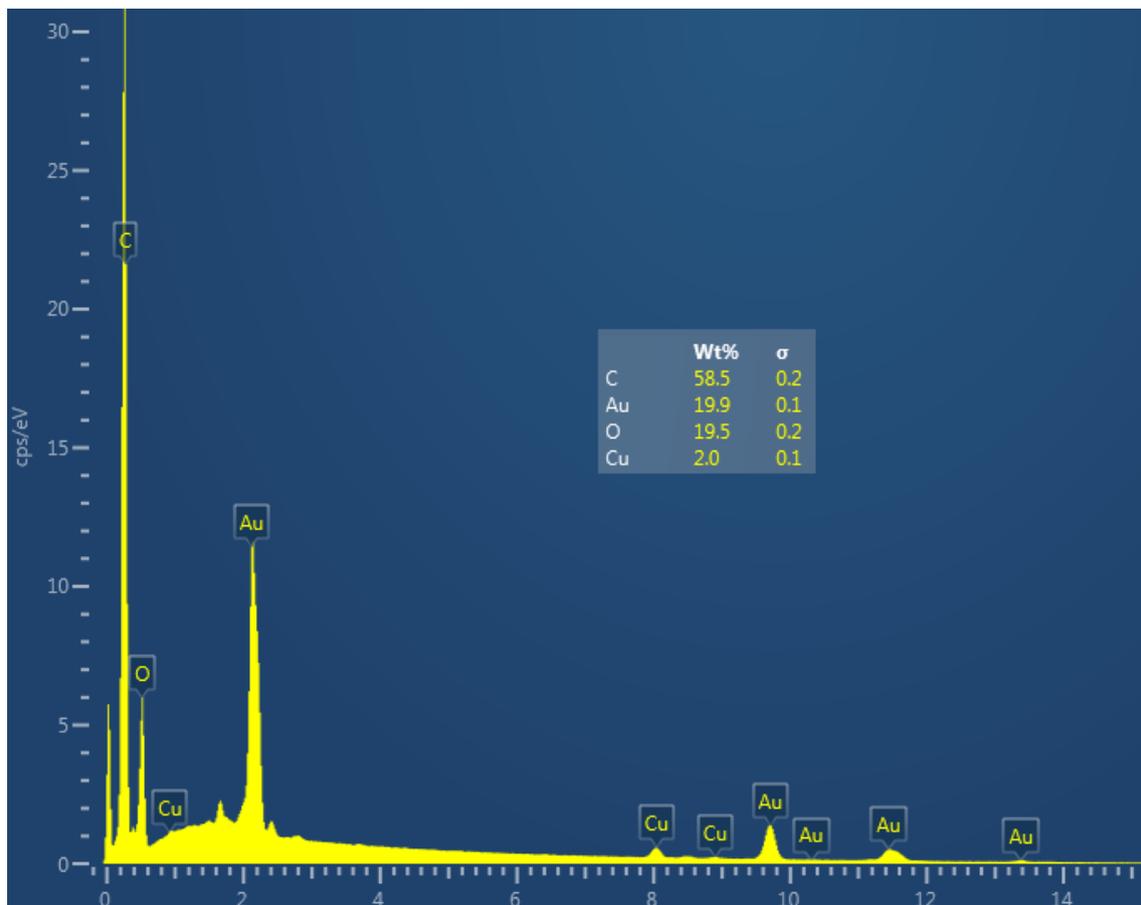
Figura 26 - Micrografia da amostra de superfície seletiva de 100% de granito, com fator de ampliação de: (a) 10000x e (b) 2000x



Fonte: Próprio autor.

Os gráficos, com percentuais em peso de cada elemento constituinte, são mostrados nas Figuras 27, 28, 29 e 30 para as seguintes amostras, respectivamente: **MRNauticola B**; óxido de titânio 50% - granito 50%; óxido de cromo 50% - granito 50%; **MRTiNOX**.

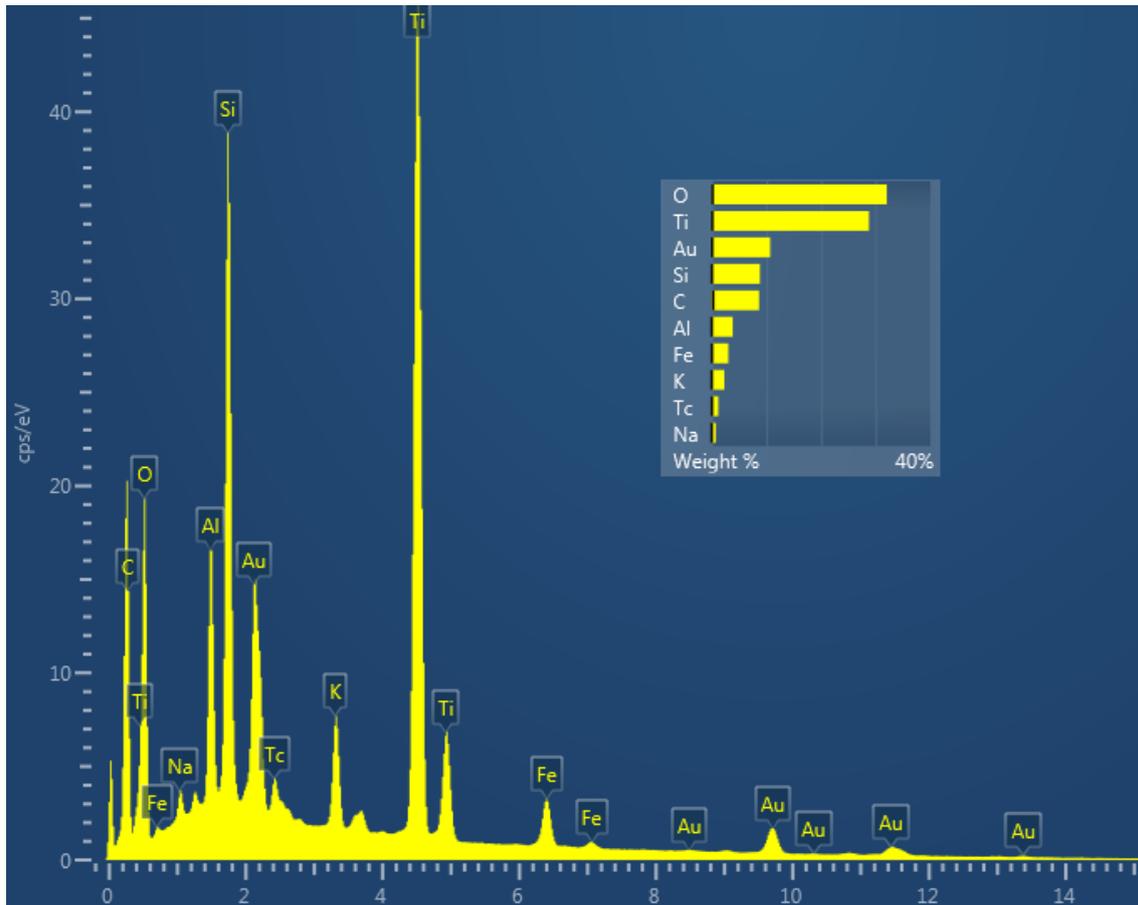
Figura 27 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra **MRNauticola B**



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a composição do ligante é basicamente de carbono e de oxigênio. O percentual de ouro de aproximadamente 20% explica-se pelo fato de que todas as amostras analisadas pelo MEV sofreram processo de metalização com ouro, caso contrário as aferições não seriam possíveis. O percentual de cobre corresponde ao do próprio substrato onde a amostra foi depositada.

Figura 28 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra com óxido de titânio 50% - granito 50%

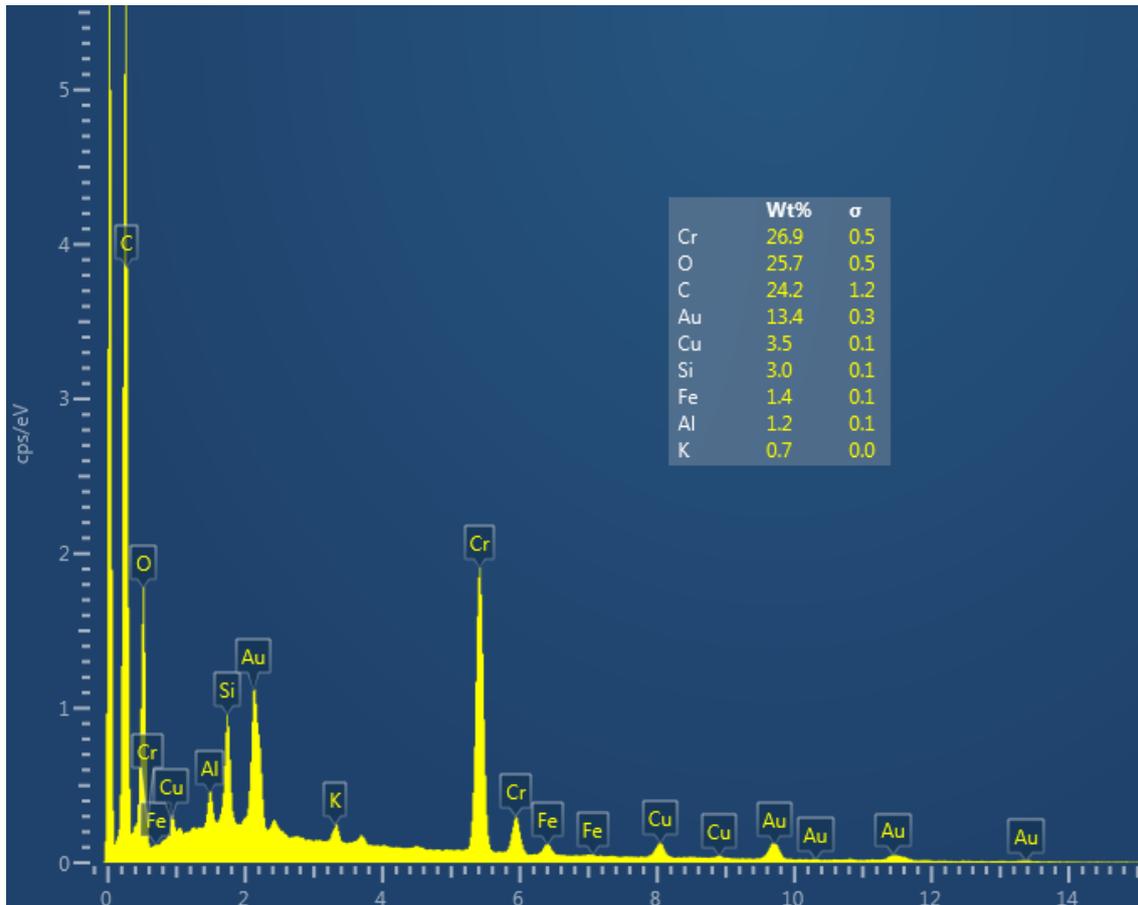


Fonte: Próprio autor.

Os elementos titânio e oxigênio, logicamente, foram identificados, além do carbono, que, como visto na Figura 27, é o principal constituinte do ligante utilizado na sintetização das superfícies. Os elementos diferentes encontrados podem ser atribuídos ao granito, sendo o principal deles o silício. Alumínio, ferro e potássio também estão supostamente presentes.

Na análise do MEV, são mostrados os percentuais em peso, sendo os elementos das amostras correlacionados com uma base de dados. Não é possível ter certeza, principalmente para percentuais menores, de que o elemento identificado realmente está presente, pois outros também poderiam ser escolhidos na verificação. Portanto, é interessante ter noção do que se espera encontrar, a fim de comparar as possibilidades e descartar as que não fazem sentido, ou partir para outros testes, como é o caso da caracterização estrutural por DRX.

Figura 29 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra com óxido de cromo 50% - granito 50%

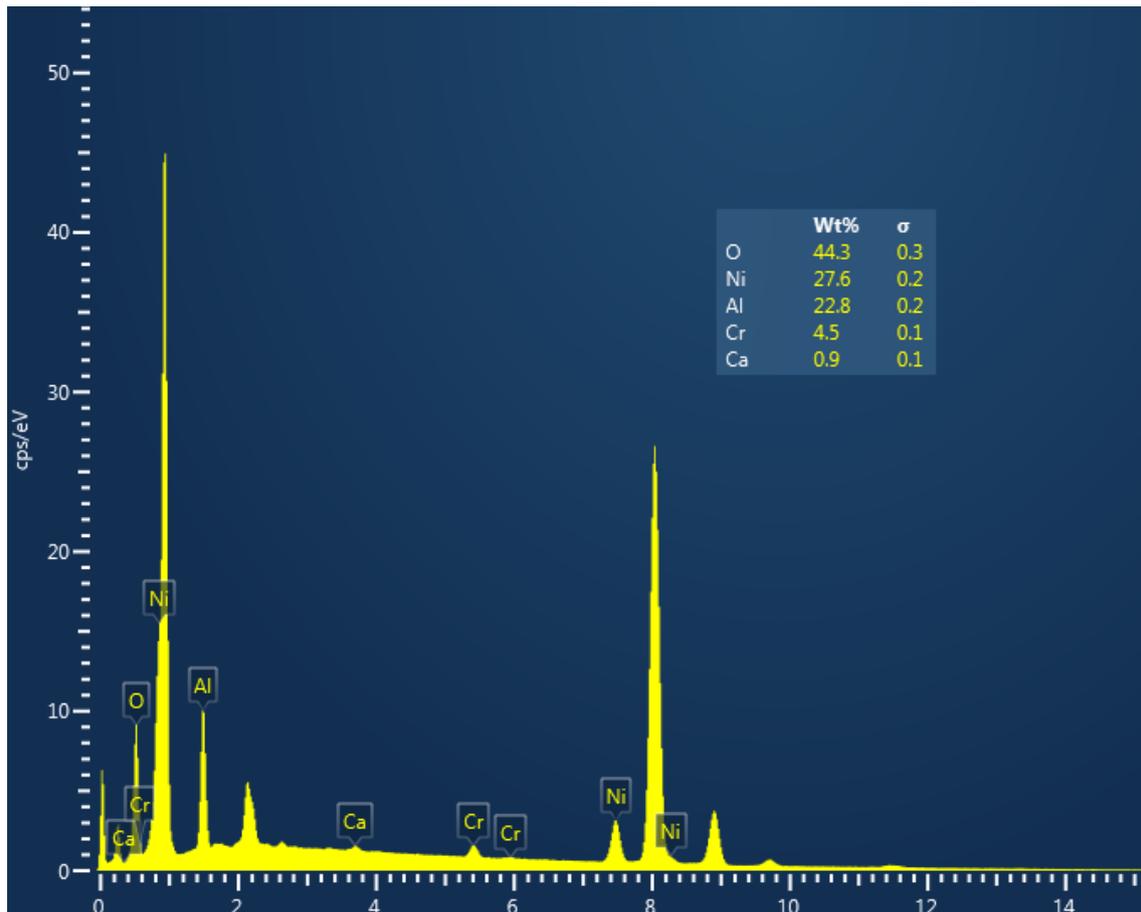


Fonte: Próprio autor.

A questão mais significativa da Figura 29 é que, mais uma vez, os elementos silício, ferro, alumínio e potássio se repetiram para outra amostra, o que é um indício de que eles realmente estejam presentes na composição do granito utilizado.

Indo ao encontro do que foi mencionado anteriormente, os elementos com menores percentuais da Figura 28 sequer apareceram na Figura 29. Portanto, a ideia de repetir os testes com amostras diferentes, com todas elas contendo granito, é importante para verificar a repetição dos elementos e eliminar aqueles que podem ter sido inseridos incorretamente.

Figura 30 – Gráfico percentual, em peso, de cada elemento da amostra de **MRTiNOX**

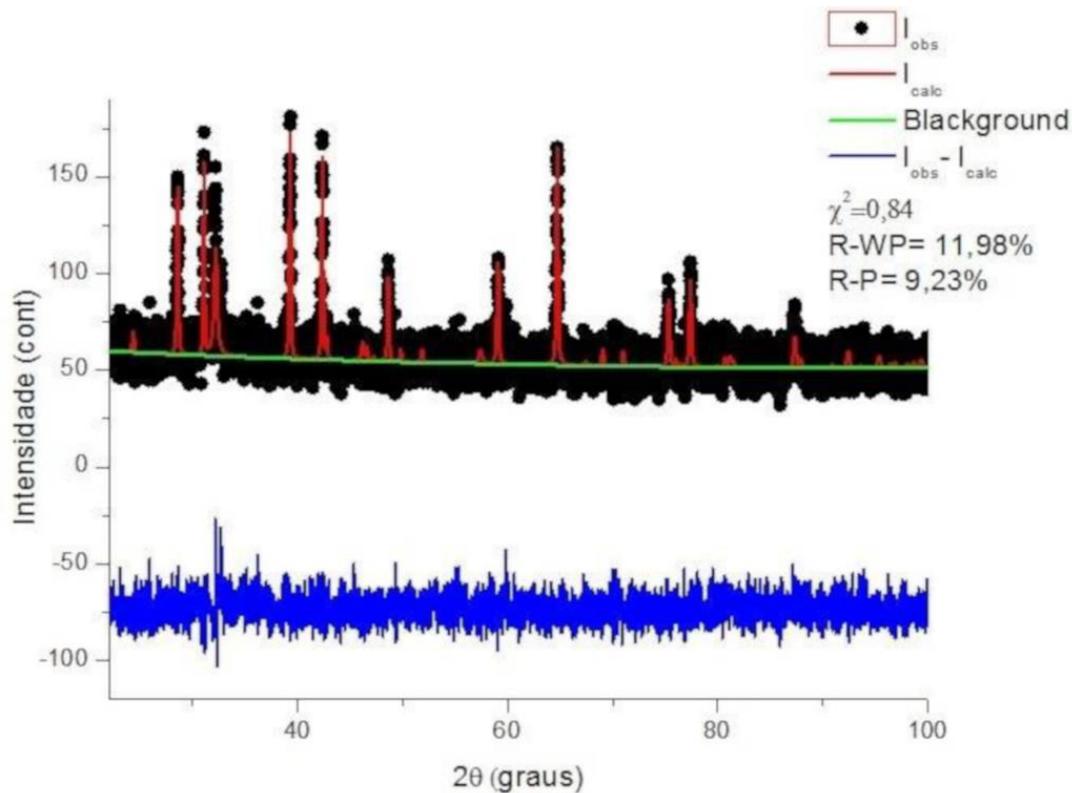


Fonte: Próprio autor.

De acordo com o que é mostrado na Figura 30, é provável que a superfície comercial seja composta, principalmente, por três óxidos: óxido de níquel (maior percentual em peso), óxido de alumínio e óxido de cromo.

Após a realização da medida de difração de raios-X, obteve-se um gráfico comparativo, para a amostra de 50% pó de granito – 50% óxido de cromo, entre o padrão observado e o padrão calculado durante o refinamento, contendo ainda a diferença entre estes, mostrado na Figura 31.

Figura 31 - Difratoograma da amostra com 50% pó de granito + 50% óxido de cromo



Fonte: Próprio autor.

O parâmetro χ^2 chegou ao valor de 0,84, o que é satisfatório (próximo de 1). Os fatores de confiabilidade R-P e R-WP obtidos, 9,23% e 11,98%, respectivamente, são aceitáveis (próximos de 10%).

As fases encontradas para a amostra com granito e cromo foram: cálcio (Ca), óxido de cromo (Cr_2O_3) e dióxido de tetrassilício (Si_4O_2). Considerando os fatores de confiabilidade e o parâmetro χ dispostos na Figura 27, tem-se um resultado plausível. Comparando-se com os gráficos do MEV, tem-se o dióxido de tetrassilício como principal constituinte do granito Verde Ubatuba utilizado neste trabalho.

7.2 Temperaturas medidas nos testes em campo

Alguns testes ao sol foram realizados durante o mês de março de 2018. Aqueles que ocorreram com a presença de muitas nuvens ou até mesmo chuva foram excluídos, levando-se em consideração apenas os dados auferidos nos dias 12, 13, 14 e 17. As temperaturas de seis superfícies seletivas eram salvas a cada dois minutos: granito; granito 75% - cromo 25%; granito 50% - cromo 50%; granito 25% - cromo 75%; cromo;

MRTiNOX. Também foram medidas as temperaturas da cobertura de vidro, do isolamento e do ambiente. As médias das temperaturas, quando o sistema atingiu o regime permanente, medidas das 11h às 12:30h, encontram-se na Tabela 2.

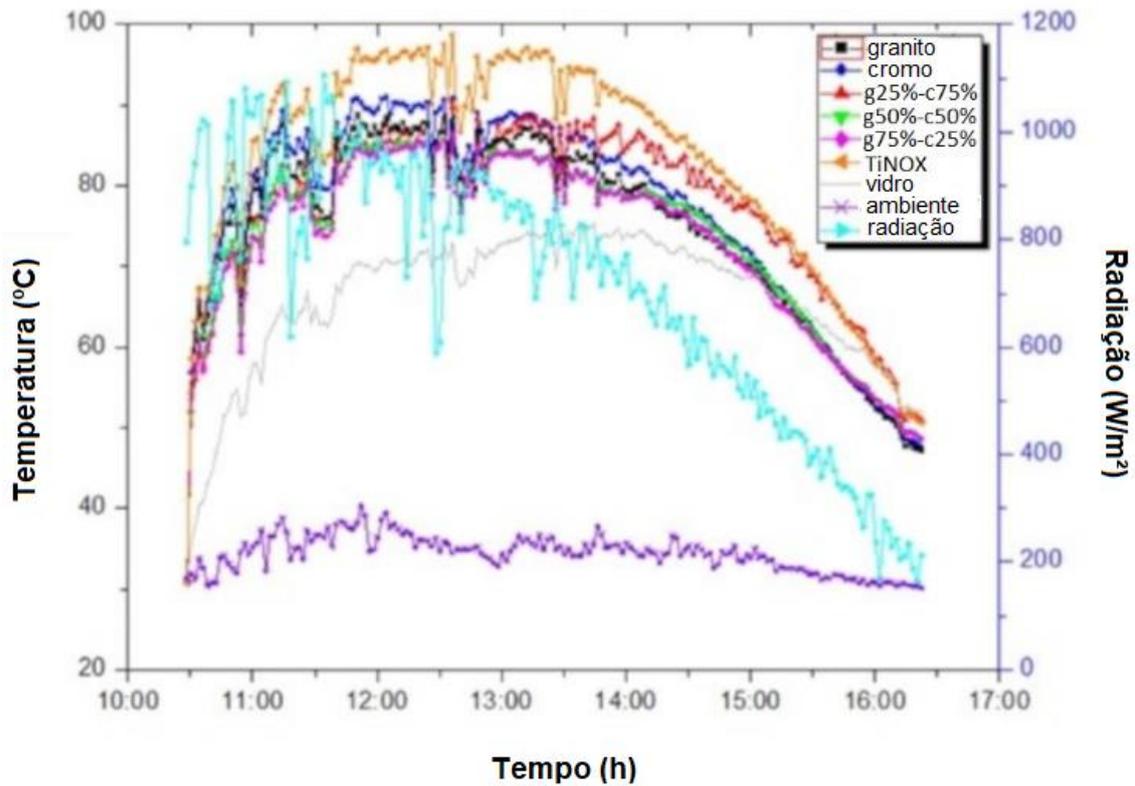
Tabela 2: Média das temperaturas, para operação em regime permanente, em 03/2018

ELEMENTOS MEDIDOS	TEMPERATURA MÉDIA (°C)
Superfície 100% granito	87,3
Superfície granito 75% - cromo 25%	86,2
Superfície granito 50% - cromo 50%	87,4
Superfície granito 25% - cromo 75%	88,5
Superfície 100% cromo	90,5
MRTiNOX	92,7
Vidro	67,8
Isolamento	37,1
Ambiente	34,0

Fonte: Próprio autor.

A radiação média para os quatro dias, no período em regime permanente (11h às 12:30h), foi de 938,4 W/m². O gráfico para todo o intervalo de tempo de operação, das 10:30h às 16:30h, com temperaturas e radiação médias, é mostrado na Figura 32.

Figura 32: Comparação entre as temperaturas médias das superfícies seletivas (03/2018)



Fonte: Próprio autor.

Outros testes ao sol foram realizados durante o mês de abril de 2018. Nos dias 23, 25 e 27, as condições climáticas estavam satisfatórias, com céu limpo e sem chuvas, motivo pelo qual os dados obtidos foram registrados neste período. As temperaturas de seis superfícies seletivas também eram salvas a cada dois minutos: granito; granito 75% - titânio 25%; granito 50% - titânio 50%; granito 25% - titânio 75%; titânio; **MRTiNOX**. Também foram medidas as temperaturas da cobertura de vidro, do isolamento e do ambiente. As médias das temperaturas, quando o sistema atingiu o regime permanente, medidas das 11h às 12:30h, encontram-se na Tabela 3.

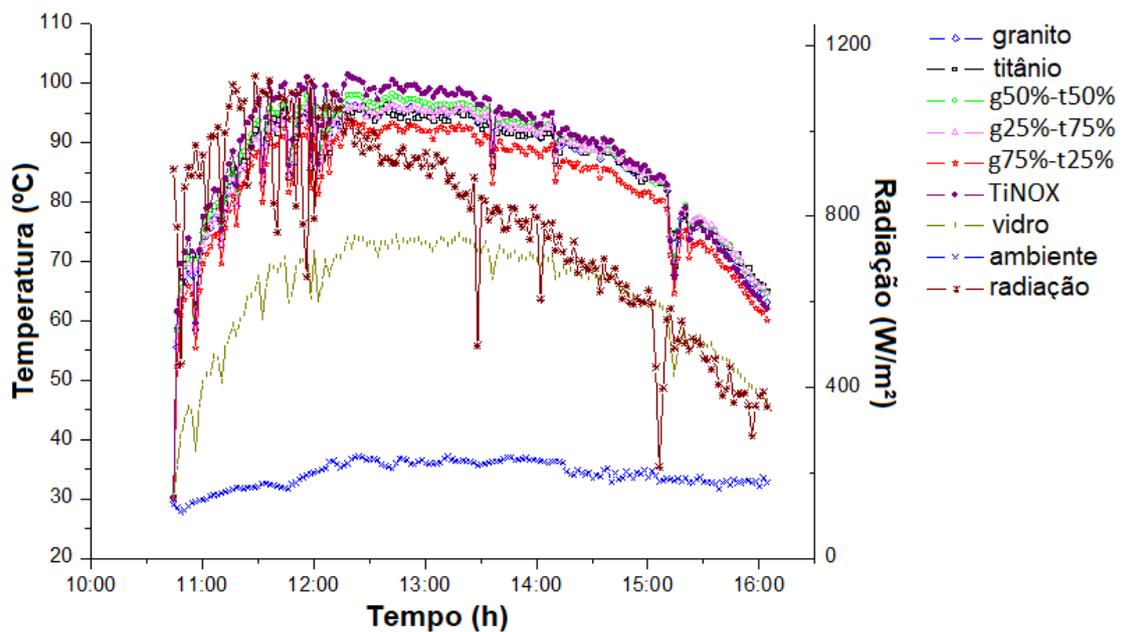
Tabela 3: Média das temperaturas, para operação em regime permanente, em 04/2018

ELEMENTOS MEDIDOS	TEMPERATURA MÉDIA (°C)
Superfície 100% granito	92,5
Superfície granito 75% - titânio 25%	89,6
Superfície granito 50% - titânio 50%	94,5
Superfície granito 25% - titânio 75%	92,4
Superfície 100% titânio	91,5
MRTiNOX	95,7
Vidro	69,7
Isolamento	42,5
Ambiente	34,7

Fonte: Próprio autor.

A radiação média para os três dias, no período de estado estacionário (11:00 às 12:30), foi de $978,7 \text{ W / m}^2$. O gráfico para todo o intervalo de tempo de operação, das 10h45 às 16h10, com temperaturas e radiação médias, é mostrado na Figura 33.

Figura 33: Comparação entre as temperaturas médias das superfícies seletivas (04/2018)

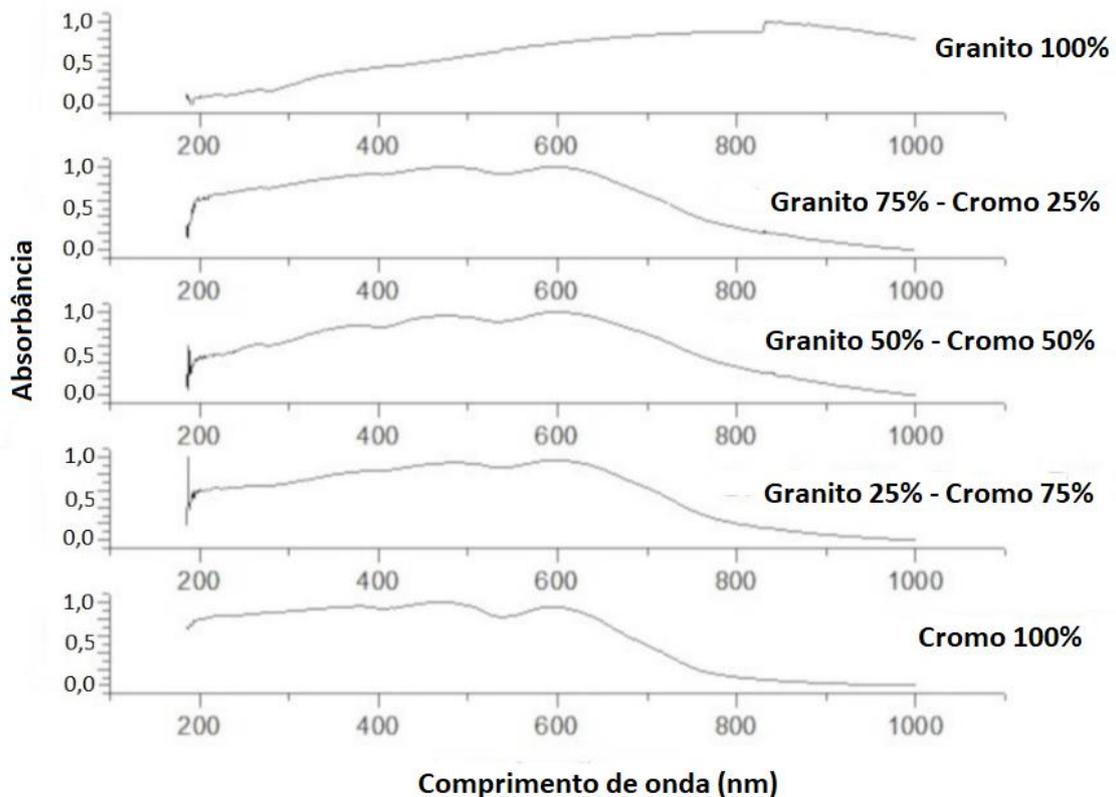


Fonte: Próprio autor.

7.3 Gráficos de absorvância pelo UV-VIS

Um dos fatores mais importantes a se considerar, para a escolha de uma superfície seletiva, é a absorvância de cada uma delas. Fazendo-se uso do equipamento *Uv-vis Spectrophotometer*, Uv-2600, da *Shimadzu*, foi possível traçar os gráficos no intervalo de comprimentos de onda de 185nm a 1000nm, para superfícies com cromo e/ou granito, conforme ilustrado na Figura 34.

Figura 34: Gráficos de absorvância das superfícies produzidas com granito e/ou cromo

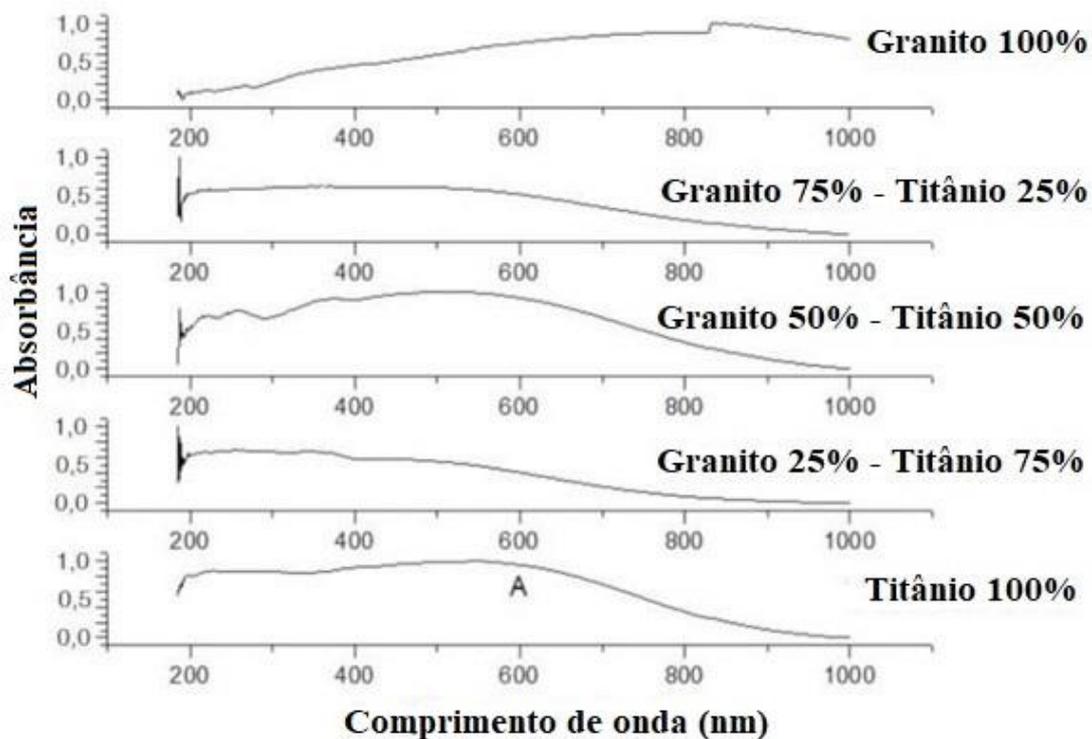


Fonte: Próprio autor.

Observa-se que, nas superfícies que contêm cromo, a absorvância na faixa de luz visível (400nm a 750nm) possui um valor máximo, o que representa um fator positivo para melhor captação de energia solar. Já o gráfico da superfície somente com granito, nota-se uma tendência de crescimento da absorção na faixa de 185nm a, aproximadamente, 830nm. A partir daí, a curva do gráfico começa a apresentar um decaimento.

Para superfícies com titânio e/ou granito, também foi possível traçar os gráficos no intervalo de comprimentos de onda de 185nm a 1000nm, conforme ilustrado na Figura 35.

Figura 35: Gráficos de absorbância das superfícies produzidas com granito e/ou titânio



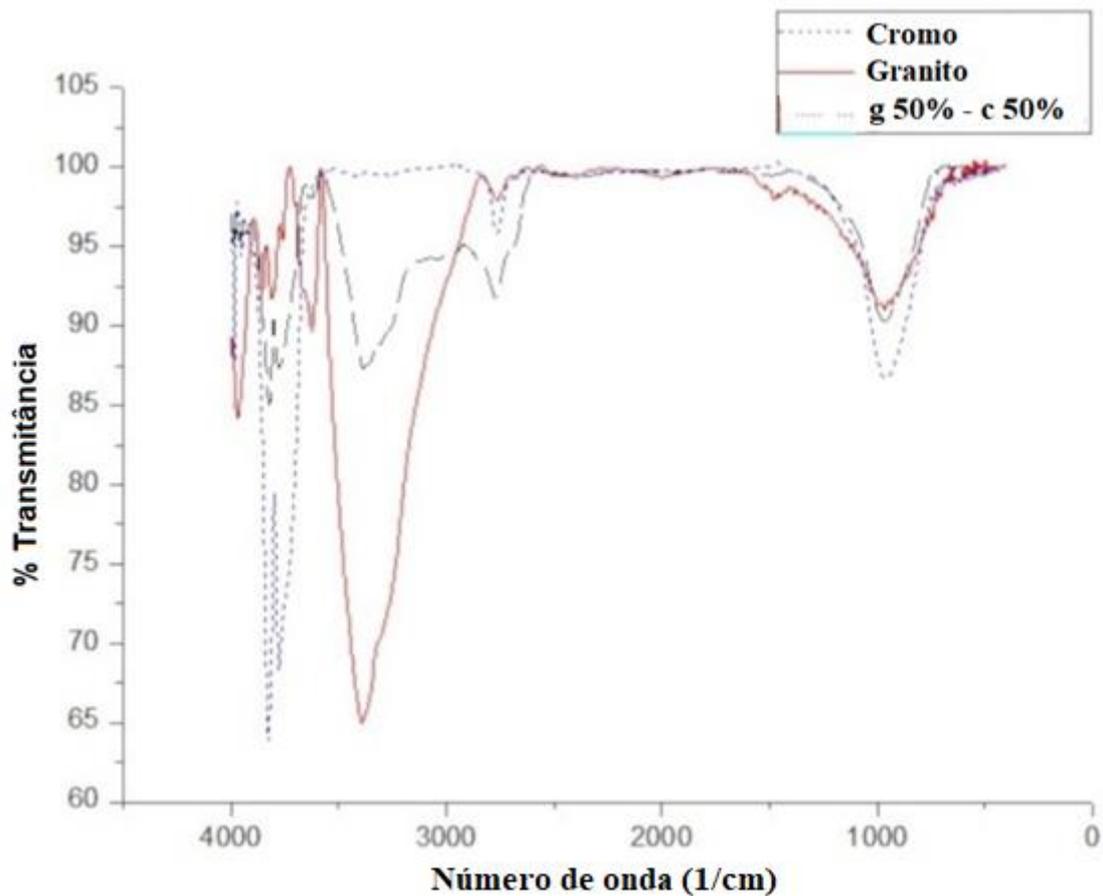
Fonte: Próprio autor.

Observa-se que, em superfícies contendo titânio, a absorbância tem um valor máximo em aproximadamente 600 nm. O comportamento dos gráficos de superfície de granito 75% - titânio 25%, granito 25% - titânio 75% e titânio 100% é semelhante: valor aproximadamente constante até 600 nm, começando a mostrar uma queda acentuada até 1000 nm. O gráfico de 50% de granito - titânio a 50% mostra um aumento na absorbância de 180nm a 600nm, quando também começa a cair até 1000nm. Considerando que a absorbância máxima está na faixa de luz visível (400 nm a 750 nm), existe um fator positivo para uma melhor captura de energia solar. No gráfico da superfície apenas com granito, há uma tendência de crescimento da absorção na faixa de 185nm a aproximadamente 830nm. A partir daí, a curva do gráfico começa a mostrar um decaimento.

7.4 Gráficos da análise de infravermelho

Na primeira análise de infravermelho, foram utilizadas amostras apenas para o óxido de cromo, apenas para o pó de granito e para a superfície seletiva produzida com 50% óxido de cromo – 50% pó de granito. O gráfico gerado é apresentado na Figura 36.

Figura 36: Gráfico de transmitância de amostras com 50% de pó de granito + 50% de óxido de cromo, com 100% de óxido de cromo e com 100% de pó de granito

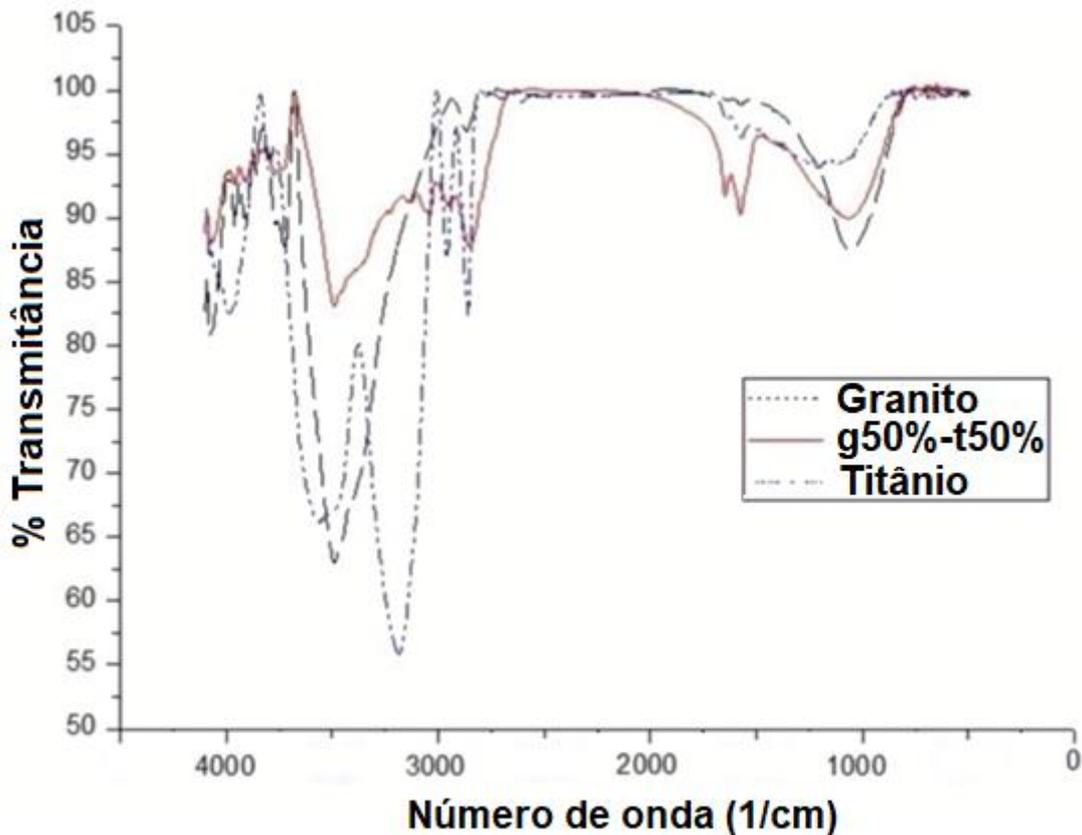


Fonte: Próprio autor.

Observam-se quatro picos principais na Figura 36, nas seguintes regiões de número de onda: 4.000 a 3.500 cm^{-1} , 3.5000 a 3.000 cm^{-1} , 3.000 a 2.500 cm^{-1} e, aproximadamente, 1.000 cm^{-1} . Em todas elas, os formatos dos picos coincidem, diferenciando-se apenas pela intensidade, não sendo obtido nenhum novo componente após o processo de aquecimento.

Em uma segunda análise, foram utilizadas amostras apenas do óxido de titânio, apenas do pó de granito e da superfície seletiva produzida com 50% de titânio - 50% de granito. O gráfico gerado é mostrado na Figura 37.

Figura 37: Gráfico de transmitância de amostras com 50% de pó de granito + 50% de óxido de titânio, com 100% de óxido de titânio e com 100% de pó de granito



Fonte: Próprio autor.

Quatro picos principais são observados na Figura 37, nas seguintes regiões de número de onda: 3500 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , aproximadamente. Em todos eles, a forma dos picos coincide, diferindo apenas pela intensidade, e, assim como na primeira análise, nenhum novo componente foi obtido após o processo de aquecimento.

7.5 Resistência das superfícies à radiação UV e à umidade

O ensaio de fotodegradação teve a duração aproximada de dois meses, sendo interrompido nos finais de semana e durante os registros fotográficos e as manutenções previstas na norma ABNT NBR 9512:2016, conforme já descrito na seção de Metodologia, subitem 6.3.2. Os registros semanais foram separados por superfície seletiva e estão dispostos no APÊNDICE A.

Durante o processo de obtenção das superfícies, aquelas que ficaram mais uniformemente distribuídas no substrato de cobre foram separadas para os testes em campo, enquanto outras, com diferenças de espessura mais acentuadas, como o acúmulo de ligante em alguma região da placa de cobre, durante o processo de aquecimento, por exemplo, foram separadas para o teste de resistência. As influências dessas imperfeições também foram levadas em consideração no tempo de vida útil das superfícies.

Diferentemente do que é visto em um resultado final de eletrodeposição, como o que ocorre para a superfície comercial **MRTiNOX**, com o procedimento de aplicação de camadas, em substrato de cobre, por *screen printing*, houve uma diferença de espessura ao longo das placas, devido à imprecisão da aplicação manual das superfícies. Uma aceleração dos efeitos de degradação, próximo a regiões com elevações, cuja espessura era maior que a média ao longo das camadas produzidas, foi observada neste ensaio de fotodegradação, como pode ser visto na Figura 38.

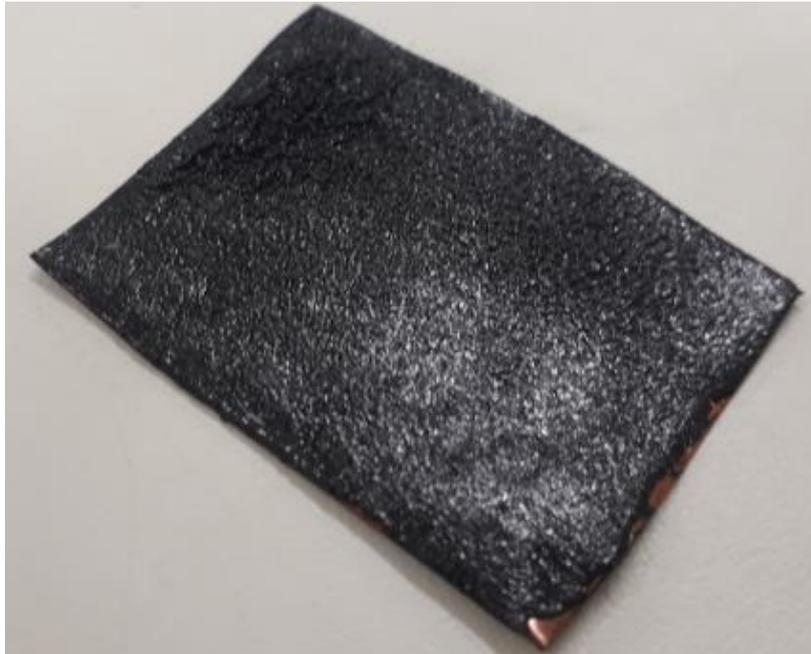
Figura 38: Desgastes no entorno de falhas provocadas pelo acúmulo de ligante



Fonte: Próprio autor.

Nas superfícies seletivas que continham granito, percebeu-se, de maneira geral, que a degradação ocorria de forma mais acelerada do que nas superfícies sem granito em sua composição. Provavelmente, o principal motivo é o aumento da superfície de contato das amostras produzidas com a rocha, conforme observa-se na Figura 39.

Figura 39: Aumento da rugosidade das superfícies com a presença de granito



Fonte: Próprio autor.

Outro fator que contribuiu para a degradação das amostras foi a presença de eventuais imperfeições nas placas de cobre, como empenados, fissuras ou amassados. No entorno de regiões com essas características, geralmente ocorria perda de parte da superfície aplicada, à medida que o período de fotodegradação aumentava, como, por exemplo, é mostrado na Figura 40.

Figura 40: Perda da superfície seletiva com a degradação em amassados ou empenados



Fonte: Próprio autor.

A mudança na coloração das superfícies foi uma consequência comum em todas as amostras, tornando-se mais acentuada com o passar do tempo. Inicialmente, a cor escura tornava-se, progressivamente, mais clara, com aspecto acinzentado. Corpos de prova com titânio apresentaram maior tendência a esse efeito adverso. Na figura 41, tem-se uma amostra com 100% titânio, submetida ao teste de fotodegradação.

Figura 41: Mudança de cor em superfície com 100% titânio



Fonte: Próprio autor.

Todavia, nas superfícies compostas por titânio e granito, notou-se um efeito de clareamento mais acelerado em comparação àquelas que continham apenas titânio. O motivo, mais uma vez, provavelmente seja o aumento da superfície de contato, mais irregular do que nas amostras sem granito, tornando o elemento titânio mais exposto aos efeitos fotodegradantes.

Uma forma de tentar contornar os desgastes mais acentuados provocados pela presença de granito poderia ser o teste com diferentes números MESH da rocha, que varia, por exemplo, de acordo com a rotação empregada no moinho planetário e com o tempo de operação da moagem do granito. A partir daí, poder-se-ia verificar a influência da granulometria na eficiência e no desgaste das superfícies seletivas obtidas.

A radiação UV também provocou, na maioria das superfícies, uma espécie de “esfarelamento”, proveniente do ressecamento de toda a área afetada. Com o passar do dedo pela região, notavam-se pequenos grãos se desprendendo do substrato, assemelhando-se a uma pele que descama quando está ressecada, por exemplo. O efeito está ilustrado na Figura 42.

Figura 42: Desprendimento de grãos do substrato



Fonte: Próprio autor.

Em síntese, as superfícies com granito apresentaram desgaste mais acelerado do que as demais, embora a superfície comercial **MRTiNOX** também tenha mudado sua coloração e tenha passado pelo efeito de desprendimento de grãos, conforme pode ser visto no APÊNDICE A. Não basta, portanto, apresentar boa eficiência na captação da energia solar, pois a superfície seletiva também deve ser resistente aos efeitos da radiação e da umidade para poder ser comercializável.

7.6 Eficiência das superfícies seletivas

Considerando que a radiação média, para o intervalo das 11h às 12:30h, segundo o gráfico da Figura 32, foi de 938,4 W/m², e que as temperaturas da placa comercial e do ambiente foram 92,7°C e 34,0°C, respectivamente, conforme Tabela 2, o coeficiente global de perda de calor calculado foi $UI = 13,21$.

Aplicando a equação 11 para a superfície comercial, sabendo-se que a área da placa utilizada foi $A_p = 8 \times 10^{-4}$ m², encontrou-se um coeficiente de transmissão de calor por convecção $h = 27,07$ W/m²K. Tomando-se por base um intervalo de 5 a 30 W/m²K para esse coeficiente, em aplicações de convecção natural (UNESP, 2018), admite-se o resultado calculado como sendo plausível.

Para as superfícies seletivas produzidas, utilizando-se o resultado para UI calculado, foram obtidos os valores de absorvidade pela equação 13. Posteriormente, pela equação 11, a emissividade de cada superfície foi encontrada. A fim de comparar a eficiência (f) de todas as superfícies seletivas, dividiu-se a absorvidade pela emissividade. Todos os dados obtidos estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: Emissividade, absorvidade e eficiência das superfícies seletivas testadas em 03/2018

SUPERFÍCIE	ABSORVIDADE	EMISSIVIDADE	EFICIÊNCIA
100% granito	0,86	0,038	22,61
granito 75% - cromo 25%	0,84	0,037	22,60
granito 50% - cromo 50%	0,86	0,038	22,61
granito 25% - cromo 75%	0,88	0,039	22,69
100% cromo	0,91	0,040	22,95
MRTiNOX	0,95	0,040	23,37

Fonte: Próprio autor.

Considerando que a radiação média, para o intervalo de 11h às 12h30, conforme o gráfico da Figura 33, foi de 978,7 W/m², e que as temperaturas da placa comercial e do ambiente foram 95,7 ° C e 34,7 ° C, respectivamente, conforme Tabela 3, o coeficiente global de perda de calor calculado foi $U_l = 13,26$. Também foi encontrado um coeficiente de transferência de calor por convecção $h = 27,18 \text{ W / m}^2\text{K}$. Utilizando a mesma metodologia para se chegar aos valores da Tabela 4, obtiveram-se os dados resumidos na Tabela 5.

Tabela 5: Emissividade, absorvidade e eficiência das superfícies seletivas testadas em 04/2018

SUPERFÍCIE	ABSORTIVIDADE	EMISSIVIDADE	EFICIÊNCIA
100% granito	0,90	0,039	22,90
granito 75% - titânio 25%	0,86	0,038	22,52
granito 50% - titânio 50%	0,93	0,040	23,30
granito 25% - titânio 75%	0,90	0,039	22,88
100% titânio	0,88	0,039	22,73
MRTiNOX	0,95	0,040	23,58

Fonte: Próprio autor.

Embora nenhuma superfície seletiva produzida tenha ultrapassado o valor de eficiência do produto comercial, as emissividades encontradas destas foram iguais ou menores que as daquelas, e todas elas podem ser consideradas altamente seletivas ($f > 18$).

Um dos fatores que também contribuiu para o fato de os resultados obtidos não atingirem o mesmo padrão de qualidade da superfície comercial foi a maneira pela qual a deposição da superfície seletiva foi feita no substrato de cobre. Como foi trabalhado com o granito, não foi possível realizar a eletrodeposição, método de aplicação utilizado comercialmente e que proporciona uma superfície mais uniforme.

Em um estudo de eficiência energética de concentradores de calor solares, realizado por Sasi (2017), usando óxido condutor transparente de ZnO dopado com Al (AZO), revestido de vidro, como absorvedor seletivo, a absorbância dos filmes de AZO foi calculada variando sua espessura de 100 nm a 1000 nm. Como resultado, um padrão

de absorvância crescente foi observado com a redução da espessura, atingindo uma diferença de aproximadamente 23% entre os filmes de 100 nm (0,86) e 1000 nm (0,66).

De acordo com os dados do fabricante (ALMECO, 2018), a superfície **MRTiNOX** possui uma espessura de 250nm, enquanto a espessura média das superfícies produzidas foi oito vezes maior que a superfície comercial (2000nm). Portanto, esse foi um fator que também pode ter contribuído para a não obtenção de maiores resultados de absorvância para as superfícies seletivas produzidas.

Também foram obtidas e testadas superfícies seletivas de titânio contendo filmes de carbono hidrogenado amorfo (a-C: H / Ti), para uso em absorvedores solares (SCHÜLER, 2000). Foi encontrada uma absorção solar de 88%, sendo esse resultado igual ao obtido com a superfície de 100% de titânio, conforme Tabela 5.

8 CONCLUSÃO

Embora nenhuma superfície produzida tenha alcançado a eficiência da marca comercial **MRTiNOX**, todas elas chegaram a valores de $f > 18$, ou seja, podem ser consideradas altamente seletivas, inclusive as que possuíam granito em sua composição. Portanto, por esse ponto de vista, justificar-se-ia investir nos rejeitos de granito da indústria da construção civil, para redução de custos na fabricação de coletores solares.

Todavia, para ganhar espaço no mercado, qualquer produto deve ter uma relação custo/benefício que justifique seu investimento, e as superfícies com granito não apresentaram bom resultado no ensaio de fotodegradação, em função do aumento da superfície de contato provocado pelo pó da rocha.

Além do dióxido de tetrassilício (Si_4O_2), os demais constituintes do granito Verde Ubatuba utilizados neste trabalho, de acordo com a difração de raios-X e com o MEV, são: alumínio, ferro, potássio e cálcio.

Com relação à tendência de absorvância do granito, analisada pelos gráficos gerados pelo teste no UV-VIS, observou-se uma tendência de crescimento na faixa de 185nm a aproximadamente 830nm. A partir deste ponto, os valores para a absorvância começam a decair. Considerando que a faixa de luz visível está entre 400nm e 750nm, tem-se um bom indicativo para o alcance de eficiências de superfícies altamente seletivas ($f > 18$).

As superfícies com cromo e com titânio, como já era de se esperar, visto que são elementos já utilizados comercialmente na fabricação de coletores solares, apresentaram valores máximos, nos gráficos de absorvância, na faixa de luz visível, variando conforme o percentual adotado em cada aplicação.

Das superfícies seletivas produzidas, a que mais se aproximou, após análise no MEV, da comercial foi a de 100% granito, o que pode ajudar a justificar sua alta eficiência. Embora a técnica de *screen printing* tivesse sido empregada igualmente para todos os materiais, apenas o granito não misturado foi capaz de preencher a placa de cobre de maneira compacta. Foram identificadas, nas micrografias de ambas, linhas que indicam uma direção preferencial de aplicação das superfícies.

Com a análise de infravermelho, não foi identificada a formação de nenhum novo componente no processo de aquecimento em forno resistivo, durante a obtenção das superfícies seletivas, fixando-as nos substratos de cobre. Os picos das superfícies, após

passarem pelo processo de sinterização, coincidiram com os de seus elementos formadores (granito, cromo e titânio).

Ademais, os valores de absorbância obtidos para superfícies com titânio e com cromo foram condizentes com os verificados na literatura utilizada neste trabalho. As tabelas com valores desta grandeza, principalmente para o granito, podem servir de base para trabalhos futuros.

9 PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalho futuro, pode-se estudar a influência da granulometria do granito na eficiência e na resistência à radiação e à umidade. Diferentes números MESH poderiam ser obtidos variando-se a rotação e o tempo de operação no moinho planetário. Já tendo este trabalho como referência, seria possível até mesmo excluir o cromo e o titânio dos testes.

Outra sugestão de trabalho futuro seria pesquisar sobre formas diferentes de aplicação do granito em substrato de cobre, visto que seu principal constituinte é o Si_4O_2 , e o silício, elemento relativamente inerte, impossibilitou o trabalho com eletrodeposição. Também foi concluído, do teste de fotodegradação, que a uniformidade das superfícies influencia positivamente na resistência à radiação UV e à umidade. Com a técnica de *screen printing*, infelizmente, a espessura das camadas depositadas varia ao longo das placas de cobre.

10 BIBLIOGRAFIA

ABED, R.N., ABDALLH, M., RASHAD, A.A. *et al.* **New coating synthesis comprising CuO:NiO/C to obtain highly selective surface for enhancing solar energy absorption.** *Polym. Bull*, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03115-5>.

AGNIHOTRI, O P; GUPTA, B K. **Solar Selective Surfaces.** New York: Wiley Interscience., 1981. 215 p.

ALMECO. **Solar absorber coatings.** Disponível em: <http://www.almecogroup.com/uploads/1172-ALMECO_TinoxEnergy_ENG_S402_07_2014_mail.pdf>. Acesso em: 26/11/2018.

ANUÁRIO DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA UFRJ. Rio de Janeiro. Vol. 28-2/2005 p.139-151, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9512: Fios e cabos elétricos – Intemperismo artificial sob condensação de água, temperatura e radiação ultravioleta B, proveniente de lâmpadas fluorescentes.** Rio de Janeiro, p. 12. 2016.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S. **Thermal stability of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared by reactive direct current magnetron sputtering.** *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 25(2):383, Bangalore, Índia, 2007. DOI: 10.1116/1.2699425.

BATES, R. L.; JACKSON, J. A. J. (Edts). 1987. **Glossary of Geology.** 3rd. Edition. American Geological Institute, Alexandria-USA.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. **Microestrutura e propriedades de porcelanas.** *Cerâmica* [online]. 2004, vol.50, n.316, pp.291-299. ISSN 0366-6913. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132004000400003>.

BRAIMAN, M. S.; ROTHSCHILD, K. J. **Fourier Transform Techniques for Probing Membrane Protein Structure.** *Ann. Rev. Biophys. Chem.*, [S. l.], v. 17, p. 541-70, 1988.

CULLITY, B. D.; GRAHAN, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. New Jersey: Wiley. 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I. & MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EDIPUCRS. Porto Alegre, 2007.

DIAS, D. F. **Síntese e caracterizações de nanopartículas de $\text{FeC}_0/(\text{Fe},\text{C}_0)_3\text{O}_4$ com acoplamentos magnéticos sintetizadas pelo método sol-gel proteico**. 2015. 84p. Dissertação (Mestrado em Física) – UFC, Fortaleza.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. 4. ed, John Wiley & Sons, 2013.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2020 – Ano base 2019: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>>. Acesso em: 14/10/2020.

ESTUDO EQUINÓCIO SOLAR ENERGY. **Energia Solar em Habitações do Programa Minha Casa Minha Vida**. Curitiba: Cidades Solares, 2011.

FOCUSOLAR. 2016. **Potencial Solar Brasileiro**. Disponível em: <<http://focusolar.com.br/potencial-solar-brasileiro/>>. Acesso em: 29/10/2018.

GALLETI, SILVIA. **Introdução a Microscopia Eletrônica**. *Biológico*, São Paulo, v.65, n.1/2, p.33-35, jan./dez., 2003.

GOMES, C.A.S. **Estudo Comparativo de Superfície Seletiva Para Coletores Solares**. 2001. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFC, Fortaleza.

GOMES, K.; MEDEIROS, I.; LEITE, K.; GALVÃO, G.; SILVA, A. K. **Superfície seletiva solar a base de cinza do bagaço da cana-de-açúcar via deposição por pintura.** Revista InterScientia, v. 5, n. 1, p. 64-74, 2017.

GRANQVIST, C.G. **Solar energy materials - overview and some examples.** Applied Physics A. Solids and Surfaces, Gothenburg, v. 52, p. 83-93, 1991.

GRIFFTHS, P. R. **Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy.** New York: John Wiley & Sons, 1975.

GRIFFTHS, P. R.; SLOANE, H. J.; HANNAH, R. W. **Interferometers vs Monochromators: Separating the Optical and Digital Advantages.** Appl. Spectrosc., Baltimore, v. 31, n. 6, p. 485-495, 1977.

IF-TEC (São Paulo). **Saiba mais sobre a difração de Raios X!** 2014. Disponível em: <<http://portal.if.usp.br/iftec/pt-br/node/343>>. Acesso em: 08/11/2018.

INCROPERA, F.P. & DEWITT, D.P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa.** 3. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Kooga, 1992.

INCROPERA, F. P. e DEWITT, D. P. **Fundamentos da transferência de calor e massa.** 5ª edição. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 2003.

IPT (São Paulo). **Qualidade contra o envelhecimento.** 2010. Disponível em: <http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=162>. Acesso em: 21/11/2018.

IUPAC: **Compendium of Chemical Terminology,** Gold Book, 2012.

KALOGIROU, S.A. **Prediction of flat-plate collector performance parameters using artificial neural networks.** Solar Energy, v. 80, n. 3, pp. 248-259, Mar. 2006.

KATZEN, D.; LEVY, E. MASTAI, Y. **Thin Films of Silica-Carbon Nanocomposites For Selective Solar Absorbers.** Applied Surface Science 248 (2005), 514-517.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio.** *Rev. Bras. Ensino Fís.* [online]. 2012, vol.34, n.2, pp.1-9. ISSN 1806-1117. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172012000200015>.

LIMA, C. A. **Dessalinizador solar térmico com recuperação de calor – análise térmica e resultados experimentais.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Saneamento Ambiental, UFC. 2000.

LION, C. A. P. Q. **Construção e análise de desempenho de um fogão solar à concentração utilizando dois focos para cozimento direto.** 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFRN, Natal.

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

MAZUMDAR, Sanjay K. **Composites manufacturing: materials, product, and process engineering.** CRC Press, New York. 2002.

MEDEIROS, I.D.M. **Superfícies Seletivas a Base de Polímeros Inorgânicos Para Coletores Solares de Média e Alta Temperatura.** 2016. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – UFPB, João Pessoa.

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

NETO, F.L., PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais.** 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 313 p.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica.** Vol. 3 - Eletromagnetismo. São Paulo: Edgard Blucher, 1997.

PAULA, Paula Gomes de. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Gaytacazes, Rio de Janeiro.

QUASCHNING, Volker. **Understanding Renewable Energy Systems**. 3rd ed. London: Earthscan, 2005.

QUEIROZ, William Fernandes de. **Construção de um fogão solar à concentração para cozimento direto e indireto**. 2005. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UFRN, Natal.

QUÍMICA. **Análise instrumental: Conceitos e avanços da análise no infravermelho**. 2003. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/analise-instrumental-conceitos-e-avancos-da-analise-infravermelho/>>. Acesso em: 19/11/1989.

RAMOS, Ricardo Eugênio Barbosa. **Análise de desempenho de um fogão solar construído a partir de sucatas de antena de TV**. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UFRN, Natal.

RANDICH, E.; PETTIT, R. B. **Solar selective properties and high temperature stability of CVD ZrB₂**. Solar Energy Materials, Albuquerque, v. 5, p. 425-435, 1981.

RODRIGUES, F.P. **Obtenção e estudo de uma superfície seletiva para coletores solares térmicos a partir de resíduos de granito**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFC, Fortaleza.

SASI, A. S, **Energy efficiency of solar heat concentrators using glass coated Al doped ZnO transparent conducting oxide as selective absorber**. Tese of D.Sc, Cape Peninsula University of Technology, Cape Peninsula, 2017.

SHIMIDT, R. N.;PARK, K. C. **High-temperature space-stable selective solar absorber coatings**. Applied Optics, v. 8, n. 8, p. 917-927, 1965.

SCHÜLER, A. et al. **Application of titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C : H/Ti) as optical selective solar absorber coatings.** Solar Energy Materials & Solar Cells 60. Elsevier Science, p. 295-307, 2000.

SELVAKUMAR, N. et al. **Spectrally selective CrMoN/CrON tandem absorber for mid-temperature solar thermal applications.** Solar Energy Materials & Solar Cells. Elsevier Science, v. 109, p. 97-103, 2013.

SENA, A. C. **Estudo e caracterização de uma superfície seletiva para coletores solares planos à base do Líquido da Casca da Castanha de Caju.** 2016. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energias Renováveis, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SOUSA, M. C.; VILAR, E. O.; NERY, K. D.; SOBREIRA, H. A. **Obtenção e caracterização de superfície seletiva com depósitos metálicos de níquel.** Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, v. 15, n. 4, p. 441-448, 2018.

TAKKY MARMORARIA (São Paulo). **Takky Marmoraria: Mármore e Granitos.** 2018. Disponível em: <<http://www.takkymarmoraria.com.br/granitos.php>>. Acesso em: 25/10/2018.

TEIXEIRA, V. et al. **Spectrally selective composite coatings of Cr-Cr₂O₃ and Mo-Al₂O₃ for solar energy applications.** Thin Solid Films, v. 392, p. 320-326, 2001.

TODAMATÉRIA. **Espectro Eletromagnético.** Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/>>. Acesso em: 16/11/2018.

TORK (São Paulo). **Intemperismo Ultravioleta.** Disponível em: <<https://laboratorios-tork.com.br/servicos/intemperismo-e-corrosao/intemperismo-ultravioleta/>>. Acesso em: 21/11/2018.

UNESP. **Transferência de Calor Industrial.** Disponível em: http://www.dem.feis.unesp.br/intranet/tci_capitulo1.pdf. Acessado em: 26/11/2018.

VIEIRA, S. G. **Obtenção, caracterização e aplicação de uma nova superfície seletiva para coletores solares térmicos.** 2011. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica e Produção, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa.** Editora UFSM. 2009.

ANEXO A – CONCEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E DE MASSA

Este anexo apresenta os fundamentos teóricos dos processos de transferência de calor por condução, convecção e radiação, além dos processos de transferência de massa e calor por evaporação e condensação. Os conceitos aqui expostos foram retirados de INCROPERA (2003).

A1. Transferência de calor por condução

O processo de condução ocorre quando o calor flui de uma região de maior temperatura para outra de menor temperatura, através de um meio sólido, líquido ou gasoso, ou até mesmo entre meios diferentes que estejam em contato físico. Quando moléculas vizinhas se chocam, há uma transferência de energia de moléculas mais energéticas para as menos energéticas. Enquanto houver desequilíbrio térmico entre os meios ou em um mesmo meio, a condução poderá ocorrer.

Quando a diferença de temperatura for mantida através da adição ou remoção de calor em regiões diferentes, haverá uma transferência contínua de calor do ponto mais quente para o ponto mais frio, sendo esse processo conhecido por “regime permanente”. Para as situações em que as condições de contorno são alteradas, ou seja, quando os problemas de transferência de calor são dependentes do tempo, tem-se os regimes “não estacionários” ou “transientes”.

A quantificação da transferência de calor por condução é feita através da equação conhecida como “Lei de Fourier”. Ela estabelece que a taxa de calor transferido é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura entre duas regiões, a área da seção perpendicular à transferência de calor e à condutividade térmica (K), expressa por:

$$\dot{Q}_{\text{cond}} = -K.A.\frac{dT}{dx} \quad (\text{A.1})$$

na qual \dot{Q}_{cond} é a taxa de transferência de calor por condução, K é o coeficiente de transferência de calor por condução, A é a área da seção por onde flui o calor e dT/dx é o gradiente de temperatura na direção do fluxo de x.

A2. Transferência de calor por convecção

Na convecção, a transferência de calor ocorre pela superposição do transporte de energia pelo movimento aleatório das moléculas (difusão) com o transporte devido ao movimento macroscópico da mistura (advecção). Grande parte do processo de convecção acontece com a transferência de calor entre uma superfície sólida e um fluido (gás ou líquido).

Na convecção forçada, o movimento relativo entre o fluido e a superfície é mantido por meios externos, tais como ventilador ou bomba. Já na convecção natural, esse movimento relativo se dá pelas forças de flutuação devidas aos gradientes de temperatura no fluido.

Quando uma superfície está a uma temperatura acima do fluido que a envolve, ocorre transferência de calor, por condução, da região mais quente (superfície) para a mais fria (fluido). Com isso, a energia interna do fluido eleva-se, aumentando também a temperatura devido à maior agitação molecular. Assim, as partículas movem-se, sob ação da gravidade, para regiões de menor temperatura do fluido, misturando-se e transferindo energia para as demais partículas, o que caracteriza a convecção.

A taxa de transmissão de calor entre uma superfície e um fluido (\dot{Q}_{conv}) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\dot{Q}_{\text{conv}} = h_{\text{conv}} \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{A.2})$$

na qual h_{conv} é o coeficiente de transferência de calor por convecção, A é a área de transferência de calor e ΔT é a diferença entre a temperatura de uma superfície e a temperatura do fluido.

A3. Radiação térmica

A radiação térmica é a energia liberada por um corpo com temperatura acima de zero Kelvin, ou zero absoluto. Essa energia da radiação térmica é transportada por ondas eletromagnéticas (fótons). A radiação ocorre tanto em superfícies sólidas como em

líquidos e gases. Enquanto a condução e a convecção carecem de um meio material para se propagar, a radiação pode-se propagar no vácuo.

Um corpo que absorve ou emite o máximo possível de radiação, em todos os comprimentos de onda e em todas as direções, é denominado “corpo negro”. A taxa de radiação emitida por um corpo é diretamente proporcional à quarta potência da temperatura absoluta do mesmo. A expressão para a taxa de emissão de radiação térmica, conhecida como “Lei de Stefan-Boltzmann”, é dada por:

$$\dot{Q}_{\text{rad}} = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (\text{A.3})$$

na qual \dot{Q}_{rad} é a taxa de transferência de calor por radiação, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$), A é a área da superfície e T é a temperatura do corpo, em escala absoluta.

Para um corpo real, a taxa de radiação térmica é inferior à de um corpo negro e é expressa por:

$$\dot{Q}_{\text{rad}} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (\text{A.4})$$

Na qual ε é a emissividade da superfície real.

A4. Evaporação

A evaporação é processo em que uma substância líquida passa para o estado gasoso. Tal fato ocorre devido à diferença de pressão entre a camada superficial do fluido e sua pressão na corrente livre. As moléculas do líquido, vizinhas à superfície, sofrem colisões que aumentam sua energia interna, ultrapassando a energia de ligação na superfície. A energia que mantém a evaporação advém do líquido que não evapora e tem sua temperatura reduzida. Para as condições de regime permanente, a energia latente perdida pelo líquido, durante a evaporação, é compensada pela energia transferida, ao líquido, pelas vizinhanças. A taxa de transferência de calor pode ser expressa por:

$$\dot{Q}_{\text{evap}} = h_{\text{evap}} \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{A.5})$$

na qual h_{evap} é o coeficiente de transferência de calor por evaporação, A é a área de transferência de calor e ΔT é a diferença de temperatura entre a superfície e a corrente livre. Essa diferença de temperatura corresponde à discrepância entre a pressão de saturação do fluido, na superfície, e a pressão parcial do fluido na corrente livre.

A5. Condensação

A condensação é o processo que ocorre quando um vapor, saturado ou superaquecido, entra em contato com uma superfície a uma temperatura inferior à sua temperatura de saturação. A energia latente do vapor é liberada, enquanto o calor transfere-se para a superfície, formando o condensado. A taxa de transferência de calor, por condensação, é expressa por:

$$\dot{Q}_c = h_c \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{A.6})$$

em que h_c é o coeficiente de transferência de calor por condensação, A é a área de transferência de calor e ΔT é a diferença entre a temperatura de vapor, saturado ou superaquecido, e a temperatura da superfície.

A vazão mássica transferida no processo de evaporação-condensação, entre duas superfícies, é dada por:

$$\dot{m} = \frac{h_{evap} \cdot A \cdot \Delta T}{h_{fg}} \quad (\text{A.7})$$

em que h_{fg} é o calor latente de vaporização.

A6. Coeficiente global de transferência de calor

O coeficiente K representa os processos de transferência de calor por evaporação, radiação e convecção entre duas superfícies. A importância dele, para um processo de operação com um dessalinizador multiestágios, está na determinação da

quantidade de condensado produzido a partir das temperaturas do tanque e das bandejas. Ele pode ser calculado através da seguinte equação:

$$K = \frac{m \cdot h_{gf}}{A \cdot \Delta T \cdot \Delta t} \quad (\text{A.8})$$

em que m é a massa de condensado produzido e Δt é o tempo decorrido durante o processo.

APÊNDICE A – FOTODEGRADAÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS

Neste anexo consta o acompanhamento fotográfico do ensaio de resistência térmica e de degradação de 10 (dez) tipos diferentes de superfícies (A1 a A10). O equipamento de fotodegradação operou entre os dias 11/06/2018 e 07/08/2018, ou seja, por aproximadamente dois meses, excetuando-se os finais de semana e o período de 30 (trinta) minutos semanais para fotografar as superfícies seletivas e para manutenções programadas. Houve um intervalo maior apenas entre os dias 10/07/2018 e 24/07/2018 (duas semanas).

A1. Granito 75% - Cromo 25%





A2. Granito 50% - Cromo 50%



25/06/2018



03/07/2018



10/07/2018



24/07/2018





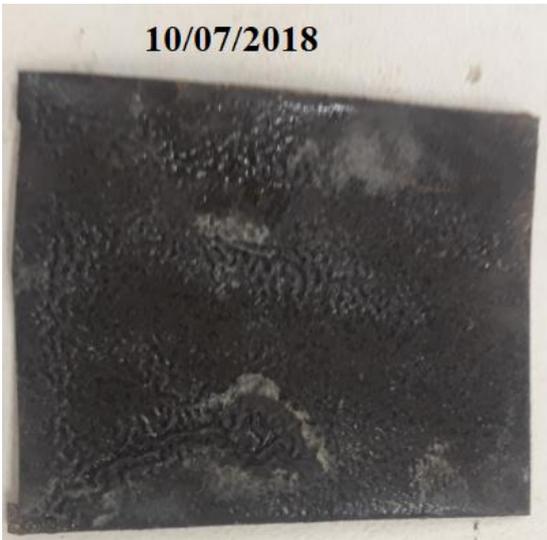
A3. Granito 25% - Cromo 75%





A4. Granito 75% - Titânio 25%





A5. Granito 50% - Titânio 50%





A6. Granito 25% - Titânio 75%





A7. 100% Granito





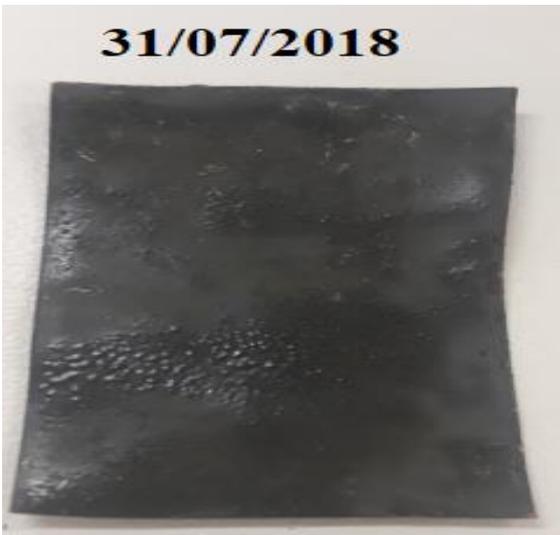
A8. 100% Titânio



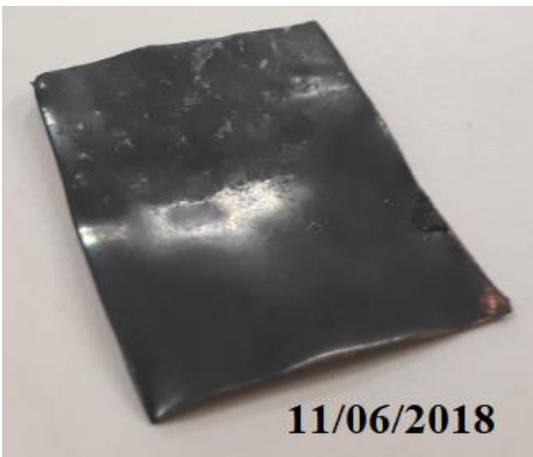


A9. 100% Cromo





A10. MRTiNOX



25/06/2018



03/07/2018



10/07/2018



24/07/2018



31/07/2018



07/08/2018

