

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS

ESTUDO COMPARATIVO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS PARA
COLETORES SOLARES

CARLOS ANTONIO SILVA GOMES

FORTALEZA – 2001



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO

PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS

Estudo Comparativo de Superfícies Seletivas para Coletores Solares

Carlos Antonio Silva Gomes

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Vicente Walmick Almeida Vieira

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Eugênia Vieira da Silva

Fortaleza - 2001

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	5
2.1 Absortividade e Emissividade.....	5
2.2 Refletividade.....	9
2.3 Relação entre a Refletividade, a Emissividade, e a Absortividade.....	10
2.4 Medições de Absortividade Solar e Emissividade Térmica.....	11
3. SUPERFÍCIES SELETIVAS.....	12
3.1 Superfícies Absorvedoras Seletivas Solares.....	12
3.1.1 Absorvedores Intrínsecos.....	13
3.1.2 Absorvedor – Refletor Acoplados.....	14
3.1.2.1 Níquel Preto.....	14
3.1.2.2 Cromo Preto.....	15
3.1.2.3 Cobre Preto.....	15
3.1.2.4 Ferro Preto.....	15
3.1.2.5 Óxido de Cobalto.....	16
3.1.3 Revestimentos de Conversão Química.....	16
3.1.3.1 Aço Inoxidável Colorido.....	16
3.1.3.2 Revestimento de Zinco Preto.....	17

3.1.4	Semicondutores Puros.....	17
3.1.4.1	Silício e Germânio.....	17
3.1.4.2	Sulfeto de Chumbo.....	18
3.1.5	Combinação Refletor-Semicondutor Pulverizado.....	18
3.1.6	Multi-Camadas Empilhadas.....	19
3.1.7	Sistemas de Armadilhas Ópticas.....	20
3.1.8	Revestimentos de Materiais Compósitos.....	22
3.1.9	Efeitos de Tamanho Quântico.....	23
4.	MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1	Medições Experimentais.....	24
4.1.1	Seleção, Preparação e Descrição das Superfícies Seletivas Estudadas.....	25
	Material A (<i>esmalte preto</i>).....	25
	Material B (<i>INTERPANE</i>).....	25
	Material C (<i>black chrome</i>).....	26
	Material D (<i>Solkote</i>).....	26
	Material E (<i>solar lack</i>).....	26
	Material F (<i>TINOX</i>).....	27
4.1.2	Determinação da transmissividade e refletividade de vidros transparentes.....	27
4.1.3	Composição Química das amostras de Vidro.....	28
4.1.4	Estrutura Microscópica das Superfícies.....	29
4.1.5	Sistema de Medição das Temperaturas de Operação.....	29
4.2	Determinações Numéricas.....	30
5.	RESULTADOS.....	34
5.1	Transmissividade do Vidro.....	34

5.1.2 Composição das Amostras.....	36
5.2 Temperatura nas Placas Absorvedoras.....	37
5.3 Gráficos de EDX e Fotos.....	41
6. CONCLUSÕES.....	48
7. SUGESTÕES.....	49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

APÊNDICES

APÊNDICE A [PISTOLA A AR COMPRIMIDO(<i>SPRAY</i>)].....	55
APÊNDICE B [<i>SPUTTERING</i>].....	57
APÊNDICE C [ELETRODEPOSIÇÃO].....	59
APÊNDICE D [<i>BAND GAP</i>].....	63
APÊNDICE E [INSTRUMENTOS].....	64

Aos meus pais, Antonio e Raimunda, que iniciaram esta minha caminhada, e em especial a minha mãe que sempre me incentivou na busca do conhecimento e na escolha dos melhores caminhos para o meu progresso.

Minhas homenagens especiais:

- À professora Eugênia, pela paciência, dedicação, interesse, sinceridade e estímulo no decorrer da orientação deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Expresso meu especial agradecimento:

À Deus, que sempre me ampara nas horas mais difíceis;

À FUNCAP, pelo apoio referente a bolsa de estudos;

Ao Laboratório de Energia Solar, pelos instrumentos de medição utilizados na realização do trabalho;

Ao Professor Vicente Walmick Almeida Vieira, do departamento de Física da UFC, pelo apoio durante o desenvolvimento do trabalho;

Ao Professor Schwarzer, do *Solar-Institut Jülich*, pelo interesse, dedicação e apoio na realização desse trabalho;

ao Bonfim, por sua disponibilidade na montagem do protótipo experimental;

aos colegas do Laboratório de Energia Solar, pela ajuda e estímulo;

aos meus irmãos, Marcos e Camila, e minha prima Luciene, pelo companheirismo de sempre;

À minha namorada, Carla, que sempre acreditou no meu potencial;

e a todos os demais, que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	5
2.1 Absortividade e Emissividade.....	5
2.2 Refletividade.....	9
2.3 Relação entre a Refletividade, a Emissividade, e a Absortividade.....	10
2.4 Medições de Absortividade Solar e Emissividade Térmica.....	11
3. SUPERFÍCIES SELETIVAS.....	12
3.1 Superfícies Absorvedoras Seletivas Solares.....	12
3.1.1 Absorvedores Intrínsecos.....	13
3.1.2 Absorvedor – Refletor Acoplados.....	14
3.1.2.1 Níquel Preto.....	14
3.1.2.2 Cromo Preto.....	15
3.1.2.3 Cobre Preto.....	15
3.1.2.4 Ferro Preto.....	15
3.1.2.5 Óxido de Cobalto.....	16
3.1.3 Revestimentos de Conversão Química.....	16
3.1.3.1 Aço Inoxidável Colorido.....	16
3.1.3.2 Revestimento de Zinco Preto.....	17

3.1.4	Semicondutores Puros.....	17
3.1.4.1	Silício e Germânio.....	17
3.1.4.2	Sulfeto de Chumbo.....	18
3.1.5	Combinação Refletor-Semicondutor Pulverizado.....	18
3.1.6	Multi-Camadas Empilhadas.....	19
3.1.7	Sistemas de Armadilhas Ópticas.....	20
3.1.8	Revestimentos de Materiais Compósitos.....	22
3.1.9	Efeitos de Tamanho Quântico.....	23
4.	MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1	Medições Experimentais.....	24
4.1.1	Seleção, Preparação e Descrição das Superfícies Seletivas Estudadas.....	25
	Material A (<i>esmalte preto</i>).....	25
	Material B (<i>INTERPANE</i>).....	25
	Material C (<i>black chrome</i>).....	26
	Material D (<i>Solkote</i>).....	26
	Material E (<i>solar lack</i>).....	26
	Material F (<i>TINOX</i>).....	27
4.1.2	Determinação da transmissividade e refletividade de vidros transparentes.....	27
4.1.3	Composição Química das amostras de Vidro.....	28
4.1.4	Estrutura Microscópica das Superfícies.....	29
4.1.5	Sistema de Medição das Temperaturas de Operação.....	29
4.2	Determinações Numéricas.....	30
5.	RESULTADOS.....	34
5.1	Transmissividade do Vidro.....	34

5.1.2 Composição das Amostras.....	36
5.2 Temperatura nas Placas Absorvedoras.....	37
5.3 Gráficos de EDX e Fotos.....	41
6. CONCLUSÕES.....	48
7. SUGESTÕES.....	49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

APÊNDICES

APÊNDICE A [PISTOLA A AR COMPRIMIDO(<i>SPRAY</i>)].....	55
APÊNDICE B [<i>SPUTTERING</i>].....	57
APÊNDICE C [ELETRODEPOSIÇÃO].....	59
APÊNDICE D [<i>BAND GAP</i>].....	63
APÊNDICE E [INSTRUMENTOS].....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema em perspectiva de um coletor solar com superfície seletiva.....	2
Figura 1.2. Esquema básico da radiação solar incidindo sobre uma superfície seletiva-coletor.....	3
Figura 2.1 Representação geométrica da energia radiante absorvida. (a) absortividade direcional; (b) absortividade hemisférica.....	6
Figura 2.2 Representação geométrica da radiação direcional e hemisférica.emissividade direcional; (b) emissividade hemisférica.....	8
Figura 2.3. Formas de reflexão de uma superfície.....	10
Figura 2.4 Distribuição espectral da radiação solar emitida por um corpo negro em 100°C, 300°C e 700°C.....	11
Figura 3.1 Mecanismos de absorção de energia fototérmica.....	13
Figura 3.2 Camadas empilhadas no substrato de aço.....	19
Figura 3.3 Refletividade espectral para quatro camadas empilhadas adicionadas sucessivamente.....	20
Figura 3.4 Absorção da radiação solar devido sucessivas reflexões em superfícies corugadas-V.....	20
Figura 3.5 Representação esquemática da floresta de dendritos.....	21
Figura 4.1 Composição de camadas no processo de fabricação do material F.....	27
Figura 4.2 Esquema do sistema de medição da transmissividade de vidros à radiação solar.....	28
Figura 4.3 Aparato experimental para determinação da emissividade de superfícies.....	30
Figura 5.1 Gráfico da Transmissividade versus Espessura do vidro.....	34
Figura 5.2 Composição química das amostras de vidro.....	36

Figura 5.3 Temperatura das superfícies seletivas da coberta de vidro e da radiação global ao longo do dia (14 de fevereiro de 2001).....	38
Figura 5.4 EDX do material A.....	41
Figura 5.5 Micrografia do material A, com um aumento de 3500X.....	42
Figura 5.6.EDX do material B.....	42
Figura 5.7 Micrografia do material B com aumento de 3500X.....	43
Figura 5.8 EDX do material C.....	43
Figura 5.9. Micrografia do material C com um aumento de 3500X.....	44
Figura 5.10 EDX do material D.....	44
Figura 5.11 Micrografia do material D com aumento de 3500X.....	45
Figura 5.12 EDX do material E.....	45
Figura 5.13 Micrografia do material E com aumento de 3500X.....	46
Figura 5.14 EDX do material F.....	46
Figura 5.15 Micrografia do material F com aumento de 3500X.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de emissividades das superfícies seletivas.....	39
Tabela 2. Valores do coeficiente de perda total e da temperatura de estagnação.....	40
Tabela 3. Valores de temperatura média das placas, coeficiente de perda total e da temperatura de estagnação.....	40

NOMENCLATURA

A	Área, [m ²]
g	Aceleração gravitacional, [9,8 m/s ²]
h	Coeficiente de transferência de calor, [W/m ² K]
J	Radiação espectral, [W/m ²]
k	Condutividade térmica do material, [W/m K]
L	Distância entre as placas, [m]
n	Número das chapas de vidro
Nu	Número de Nusset, [adimensional]
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor, [W]
R	Radiação solar, [W/m ²]
T	Temperatura, [K]
U _L	Coeficiente global de perdas no coletor solar, [W/m ² K]
q	Fluxo de radiação, [W/m ²]

gregas:

α	Absortividade da placa absorvedora, [adimensional]
ρ	Refletividade, [adimensional]
ε	Emissividade, [adimensional]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann, [W/m ² K ⁴]
τ	Transmissividade do vidro
β	Coeficiente de dilatação volumétrica, [T ⁻¹]

ϕ	Ângulo azimutal, [rad]
μ	Ângulo polar, [rad]
Δ	Diferença
ν	Viscosidade cinemática
λ	Comprimento de onda

subscritos:

a	Absorvida
amb	Ambiente
b	Isolamento
c	Chega
céu	Céu
conv	Convecção
eff	Efetivo
i	Incidente
P	Placa
r	Reflexão
rad	Radiação
sol	Solar
stag	Estagnação
t	Topo
V	Vidro

ESTUDO COMPARATIVO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS PARA COLETORES SOLARES

Autor: CARLOS ANTONIO SILVA GOMES

Orientador: PROF. Dr. VICENTE WALMICK ALMEIDA VIEIRA

Co-Orientador: PROF^a. Dr^a. MARIA EUGÊNIA VIEIRA DA SILVA

RESUMO

Em aplicações práticas de energia solar ativa e passiva, ou para outros fins construtivos, o revestimento superficial do material que absorve a radiação solar tem um papel importante no que concerne à absorção e à emissão de radiação solar e térmica, influenciando diretamente na relação custo-benefício do equipamento. Revestimentos superficiais para as placas absorvedoras de radiação solar, ou superfícies seletivas, alteram as relações de ganho e perda de energia do equipamento e, por isso, o desempenho dos diferentes revestimentos disponíveis, seus tipos e custos, além de áreas potenciais de aplicação devem ser conhecidos. Em geral, coletores de placa plana sem superfícies seletivas operam em temperaturas inferiores a 100°C, sendo utilizados no aquecimento de água, em processos de secagem, etc. Existem aplicações práticas como fogões solares, sistemas de refrigeração, dessalinizadores solares onde são necessárias temperaturas muito elevadas que são alcançadas pelo uso de superfícies seletivas. Para alta eficiência, os coletores solares devem possuir um máximo de absorbância no espectro solar, enquanto mantém um mínimo de emitância no infravermelho. Este trabalho apresenta um estudo comparativo de superfícies seletivas para coletores solares utilizadas nos maiores centros industrializados que utilizam energias renováveis. São apresentadas medições experimentais da temperatura em seis amostras de placas absorvedoras e da radiação solar global e direta incidente sobre as placas em função do tempo. As amostras foram testadas nas condições ambientais de Fortaleza e os valores experimentais usados na determinação da emissividades, após a realização de um balanço de energia em regime permanente nessas

amostras. As temperaturas de estagnação foram calculadas, e usadas na determinação do desempenho desses materiais. São apresentadas análises microscópicas (microscópico eletrônico de varredura) das diferentes superfícies. Os resultados ou o desempenho das amostras quando expostas à radiação solar e que o procedimento desenvolvido para esse trabalho pode ser utilizado na determinação de um valor médio para a emissividade solar a partir de medições mais simples.

COMPARATIVE STUDY OF SELECTIVE SURFACES FOR SOLAR COLLECTORS

Author: CARLOS ANTONIO SILVA GOMES

Advisor: PROF^a. Dr^a. MARIA EUGÊNIA VIEIRA DA SILVA

Co-Advisor: PROF. Dr. VICENTE WALMICK ALMEIDA VIEIRA

ABSTRACT

In practical application of solar energy systems, either active or passive, or for others constructive uses, the selective coating that absorbs solar radiation has an important role in the absorption and emission of solar and thermal energy, with a direct influence in the equipment cost-benefit relation. Surface coating for solar radiation absorber plates, or simply selective surfaces, change the equipment energy gain and loss relations; consequently, the performance of the different coatings available, their types and costs, and their potential applications should be known. In general, solar collectors without selective coating operate in temperature under 100°C and are used in hot water systems, in drying processes, etc. There are practical applications such as, solar cookers, refrigeration systems, and thermal desalination units among others, where high temperatures can only be reached by the use of selective surfaces. To present high efficiency, solar collectors should have maximum absorbance in the solar spectrum while maintaining minimum emittance in the infrared region. This work presents a comparative study of the selective surfaces for solar collectors currently used in the big centers of renewable energy utilization. The work presents experimental the measurements for the absorber plate temperature, and the global and direct solar radiation on the absorber plane as function of time. Samples of the different selective absorber plates were tested in the ambient conditions in Fortaleza. Using the experimental data and steady state energy balance equations for the absorber plates, emissivity values were determined. The sample stagnation temperatures and the collector top heat transfer loss coefficient were also calculated to show the selective coating

performances. The microscope analysis (scanning electron microscope) for the different coatings is also presented. The results clearly show the sample performances when exposed to solar radiation and also that the procedure developed for this study can be used to determine the thermal emissivity average values using simple experimental measurements.

COMPARATIVE STUDY OF SELECTIVE SURFACES FOR SOLAR COLLECTORS

Author: CARLOS ANTONIO SILVA GOMES

Advisor: PROF^a. Dr^a. MARIA EUGÊNIA VIEIRA DA SILVA

Co-Advisor: PROF. Dr. VICENTE WALMICK ALMEIDA VIEIRA

ABSTRACT

In practical application of solar energy systems, either active or passive, or for others constructive uses, the selective coating that absorbs solar radiation has an important role in the absorption and emission of solar and thermal energy, with a direct influence in the equipment cost-benefit relation. Surface coating for solar radiation absorber plates, or simply selective surfaces, change the equipment energy gain and loss relations; consequently, the performance of the different coatings available, their types and costs, and their potential applications should be known. In general, solar collectors without selective coating operate in temperature under 100°C and are used in hot water systems, in drying processes, etc. There are practical applications such as, solar cookers, refrigeration systems, and thermal desalination units among others, where high temperatures can only be reached by the use of selective surfaces. To present high efficiency, solar collectors should have maximum absorbance in the solar spectrum while maintaining minimum emittance in the infrared region. This work presents a comparative study of the selective surfaces for solar collectors currently used in the big centers of renewable energy utilization. The work presents experimental the measurements for the absorber plate temperature, and the global and direct solar radiation on the absorber plane as function of time. Samples of the different selective absorber plates were tested in the ambient conditions in Fortaleza. Using the experimental data and steady state energy balance equations for the absorber plates, emissivity values were determined. The sample stagnation temperatures and the collector top heat transfer loss coefficient were also calculated to show the selective coating

performances. The microscope analysis (scanning electron microscope) for the different coatings is also presented. The results clearly show the sample performances when exposed to solar radiation and also that the procedure developed for this study can be used to determine the thermal emissivity average values using simple experimental measurements.

1. INTRODUÇÃO

Em aplicações práticas de energia solar ativa e passiva, ou para outros fins construtivos, o revestimento superficial do material que absorve a radiação solar tem um papel importante no que concerne à absorção e à emissão de radiação solar e à radiação térmica, influenciando diretamente na relação custo-benefício do equipamento. Superfícies seletivas para as placas absorvedoras da radiação solar alteram as relações de ganho e perda de energia do equipamento e, por isso, o estudo do desempenho dos diferentes revestimentos disponíveis, seus tipos e custos, além de áreas potenciais de aplicação, é indispensável no projeto de coletores solares.

Embora superfícies seletivas sejam utilizadas pelos fabricantes de coletores solares em vários países, o mesmo não ocorre no Brasil. Uma empresa fabricante nacional de coletores solares planos (que colabora com o nosso trabalho), tem mostrado interesse na utilização dessas superfícies, a fim de poder aumentar a eficiência dos seus equipamentos, e possibilitar uma temperatura de operação mais elevada na saída no equipamento, aumentando assim o horizonte de novas aplicações.

Quando placas absorvedoras de radiação solar são pintadas com tinta preta fosca, de alta absorvidade no comprimento de onda da radiação incidente, o objetivo é aumentar a coleta de radiação solar incidente. Para as 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 alta perda por radiação térmica para o ambiente. O propósito da utilização do revestimento seletivo está em diminuir sensivelmente a emissão de radiação térmica, mas de forma que o ganho líquido de energia seja aumentado. O esquema básico do sistema em estudo (superfície seletiva-coletor) é mostrado nas Figuras 1.1 e 2.1. A Figura 1.1 apresenta um desenho em perspectiva de um coletor solar. A Figura 2.1 apresenta o esquema do caminho traçado pela radiação solar ao incidir numa superfície seletiva.

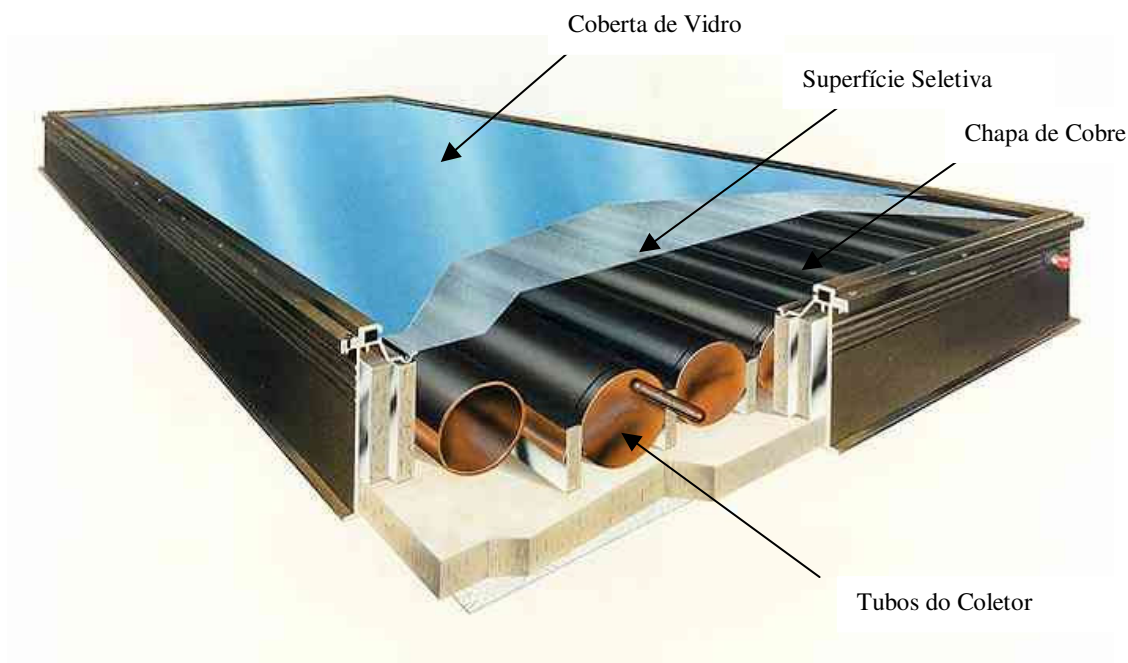


Figura 1.1. Perspectiva de um coletor solar (SOLCHROME SYSTEMS INDIA LIMITED).

O coletor solar de placa plana é um tipo especial de trocador de calor que transforma a radiação solar em energia térmica. O coletor possui cinco componentes básicos:

1. Uma placa absorvedora composta de uma superfície de cobre com superfície seletiva, ou somente pintada de preto que absorve a radiação solar incidente aquecendo-se. Devido a sua elevada temperatura, calor flui por condução através das superfícies do metal até as paredes internas dos tubos dessa placa, onde transfere energia por convecção para o fluido que escoar através dos tubos.
2. Uma cobertura de vidro que permite a transmissão da radiação solar (de pequeno comprimento de onda) e evita parcialmente a reflexão da radiação térmica proveniente da placa (de maior comprimento de onda), reduzindo as perdas de energia para o ambiente;
3. Isolamento lateral e inferior que reduz as perdas de calor por condução através das paredes que não são expostas à radiação solar;

4. Canais de escoamento em cujas paredes o fluido de trabalho é aquecido por convecção;
5. Uma estrutura de suporte dos componentes.

A Figura 2 mostra a superfície de um coletor solar com superfície seletiva. No processo de captação de energia, o sistema superfície seletiva-coletor absorve a radiação solar de curto comprimento de onda, emitindo radiação térmica de maior comprimento de onda.

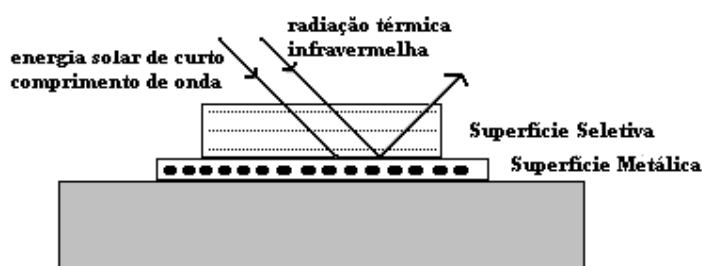


Figura 1.2. Esquema da radiação solar na superfície seletiva-coletor (AGNIHOTRI, O.P. & GUPTA, B. K., 1981).

Em geral, coletores de placa plana sem superfícies seletivas operam em temperaturas menores que 100°C , sendo utilizados nos processos de aquecimento de água, de secagem, etc. Existem aplicações práticas como fogões solares, sistemas de refrigeração, dessalinizadores solares, onde temperaturas elevadas são desejadas, tornando essencial o uso de superfícies seletivas.

A seletividade óptica de uma superfície absorvedora varia em função do comprimento de onda, λ , da radiação incidente. A superfície seletiva deve apresentar alta absortividade na região do visível ($0,2\mu\text{m} < \lambda < 0,7\mu\text{m}$) e no infravermelho próximo ($0,7\mu\text{m} < \lambda < 3,0\mu\text{m}$). A absortividade deve ser fraca na região do infravermelho em que $\lambda > 3,0\mu\text{m}$. Geralmente, coletores solares eficientes são aqueles que possuem um máximo de absortividade no centro do espectro solar e um mínimo de emissividade no infravermelho.

O objetivo deste trabalho é a realização de um estudo comparativo entre as diferentes superfícies seletivas utilizadas nos maiores centros que utilizam energia solar, como Alemanha e EUA. A realização de estudo experimental do desempenho

térmico de placas absorvedoras nas condições ambientais de Fortaleza auxiliará na decisão de quais materiais e para qual aplicação eles poderão ser usados.

A realização deste trabalho, envolveu as seguintes etapas:

1. Estudo experimental do desempenho das superfícies seletivas quando expostas à radiação solar ambiental;
2. Determinação da transmissividade e da refletividade de vidros nacionais;
3. Análise experimental microscópica da superfície seletiva das placas;
4. Estudo numérico da determinação da emissividade das placas;
5. Cálculo das temperaturas de estagnação de coletores para as diversas superfícies seletivas;

2. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Neste capítulo estão apresentadas as definições das propriedades ópticas das superfícies seletivas.

As propriedades ópticas são utilizadas na caracterização das superfícies seletivas e na determinação da eficiência térmica dos coletores solares. Essas propriedades são a absorvidade, a emissividade e a refletividade das superfícies, que podem ser opacas, especulares e difusas. A absorvidade solar e a emissividade da radiação são as propriedades básicas para a caracterização de coberturas seletivas.

2.1 Absortividade e Emissividade

A absorvidade, α , de uma superfície é a fração da radiação incidente que é absorvida pela superfície. Se a superfície for opaca, a soma da absorvidade e da refletividade é igual à unidade. A refletividade e a absorvidade são funções do comprimento de onda da radiação e do ângulo de incidência. A absorvidade direcional monocromática é definida como a fração da radiação incidente de comprimento de onda λ e na direção (θ, ϕ) , onde θ é o ângulo polar e ϕ é o ângulo azimutal do feixe com o plano da superfície, como mostra a Figura 2.1. A energia radiante que alcança o elemento de área dA na direção (θ, ϕ) está mostrada na Figura 2.1 e a expressão para a absorvidade espectral é dada por,

$$\alpha_{\lambda}(\mu, \phi) = \frac{J_{\lambda,a}(\theta, \phi)}{J_{\lambda,i}(\theta, \phi)} \quad (2.1)$$

onde os subscritos 'a' e 'i' referem-se à radiação absorvida e à incidente. $J_{\lambda,i}(\mu, \phi)$ representa a irradiação espectral.

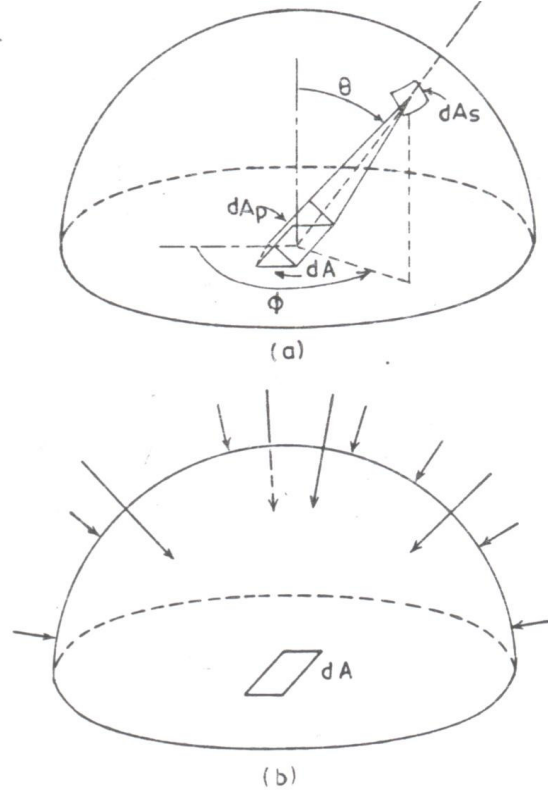


Figura 2.1 Representação geométrica da energia radiante absorvida. (a) absortividade direcional; (b) absortividade hemisférica (AGNIHOTRI, O. P. & GUPTA, B. K.).

A absortividade direcional é definida como a fração de toda a radiação absorvida pela superfície de direções (θ, ϕ) e definida pela expressão,

$$\alpha(\theta, \phi) = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\theta, \phi) J_{\lambda,i}(\theta, \phi) d\lambda}{\int_0^{\infty} J_{\lambda,i}(\theta, \phi) d\lambda} \quad (2.2)$$

A absortividade hemisférica monocromática é obtida pela integração da expressão (2.2) em todo o hemisfério. Essa expressão é escrita como,

$$\alpha_{\lambda} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \alpha_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi) J_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi} \quad (2.3)$$

A absorvidade total hemisférica pode ser obtida pela integração da expressão (2.3) sobre todos os comprimentos de onda.

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\lambda) J_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} J_{\lambda}(\lambda) d\lambda} \quad (2.4)$$

Se a superfície não for plana, ela terá uma absorvidade solar efetiva dada pela razão entre a potência solar absorvida e a potência solar incidente no plano da superfície.

A emissividade de uma superfície está relacionada como a capacidade dessa superfície de emitir radiação térmica. A emissividade é a medida da energia que uma superfície emite em comparação com a que um corpo negro emitiria na mesma temperatura. A emissão térmica depende de fatores como a temperatura do corpo, o comprimento de onda e o ângulo sob o qual a energia é emitida. A representação geométrica da emissividade direcional e hemisférica é mostrada na Figura 2.2. A emissividade espectral é a razão entre a emissão espectral (ou emissão monocromática em um dado comprimento de onda) de uma superfície e a de um corpo negro na mesma temperatura, sendo expressa por,

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{J_{\lambda}}{J_{b,\lambda}} \quad (2.5)$$

onde $J_{b,\lambda}$ é a radiação espectral do corpo negro.

A emissividade direcional espectral de uma superfície é definida como a razão entre a radiação monocromática emitida por uma superfície em uma direção particular e a radiação monocromática emitida por um corpo negro na mesma temperatura e pode ser expressa por:

$$\varepsilon_{\lambda}(\theta, \phi) = \frac{J_{\lambda}(\theta, \phi)}{J_{b,\lambda}(\theta, \phi)} \quad (2.6)$$

A emissividade total $\varepsilon_t(\theta, \phi)$ é definida como a razão entre a emissão de radiação de uma superfície e a de um corpo negro na mesma temperatura incluindo todos os comprimentos de onda de zero a infinito:

$$\varepsilon_t(\theta, \phi) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_\lambda(\theta, \phi) J_{b,\lambda} d\lambda}{\int_0^\infty J_{b,\lambda} d\lambda} \quad (2.7)$$

A emissividade hemisférica $\varepsilon_{h,\lambda}$ refere-se a emissão em todas as direções possíveis, 2π estereoradianos, é dada por:

$$\varepsilon_{h,\lambda} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \varepsilon_\lambda(\theta, \phi) J_{b,\lambda} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi J_{b,\lambda} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi} \quad (2.8)$$

A emissividade hemisférica total é encontrada pela integração da Eq. (2.8) em todas as direções:

$$\varepsilon_h = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \varepsilon_\lambda(\theta, \phi) J_{b,\lambda} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi d\lambda}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi J_{b,\lambda} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi d\lambda} \quad (2.9)$$

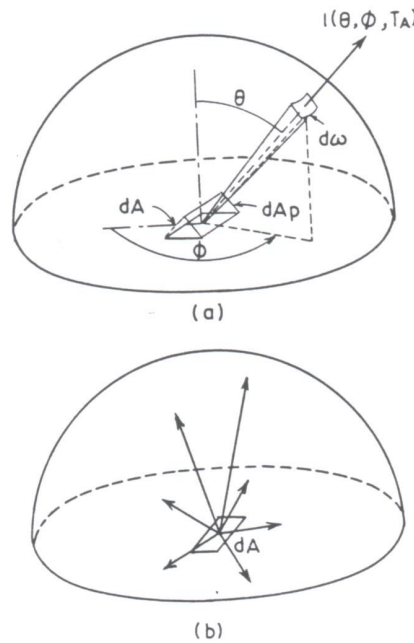


Figura 2.2 Representação geométrica da radiação direcional e hemisférica. (a) emissividade direcional; (b) emissividade hemisférica (AGNIHOTRI, O. P. & GUPTA, B.K.)

2.2 Refletividade

A determinação da refletividade de uma superfície é mais complexa do que a da emissividade e a da absortividade. A superfície pode ser atingida por radiação com diferentes intensidades espectrais para os vários ângulos de incidência. Algumas vezes, a refletividade espectral dada por apenas um ângulo de incidência pode ser suficiente, mas muitas vezes a refletividade espectral espacial da radiação é requerida. Quando a radiação incidente se distribui por um pequeno ângulo sólido, duas distribuições limitantes da radiação refletida existem: a “especular” e a “difusa”. A Figura 2.3 mostra diferentes formas de reflexão de uma superfície. No caso da reflexão especular, o ângulo de incidência é igual ao ângulo polar refletido e o ângulo azimutal difere de 180° . No caso da refletividade difusa, a reflexão ocorre igualmente em todas as direções. A razão entre radiação refletida na direção (θ_r, ϕ_r) e a radiação incidente na direção (θ_i, ϕ_i) , no comprimento de onda λ , é denominada de “refletividade espectral bidirecional” e pode ser definida como,

$$\rho_\lambda(\theta_r, \phi_r, \theta_i, \phi_i) = \frac{J_{\lambda,r}(\theta_r, \phi_r, \theta_i, \phi_i)}{J_{\lambda,i}(\theta_r, \phi_r, \theta_i, \phi_i)} \quad (2.10)$$

A refletividade espectral bidirecional pode ser integrada sobre todos comprimentos de onda, obtendo-se assim a refletividade total. A refletividade espectral bidirecional pode ser somada sobre todo ângulo sólido refletido, sobre todo o ângulo sólido incidente, e sobre os ângulos sólidos, incidente e refletido, para dar várias combinações de refletividade direcional e hemisférica. Siegel e Howell (1972) apresentam uma análise compreensiva do problema (Figura 2.3).

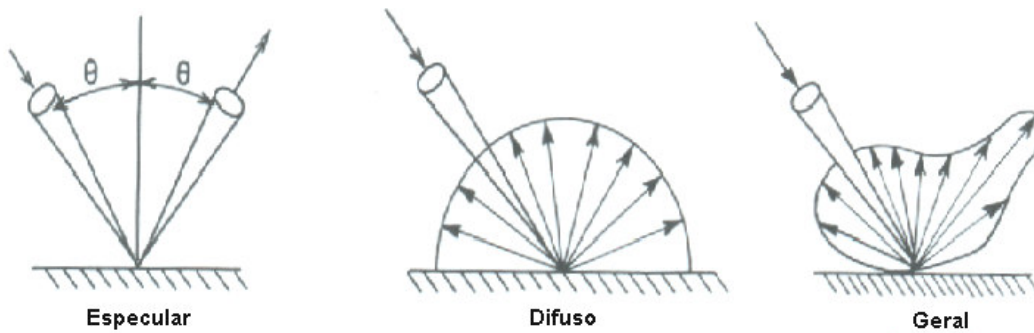


Figura 2.3. Formas de reflexão de uma superfície (AGNIHOTRI, O. P. & GUPTA, B. K.)

A refletividade espectral hemisférica, $\rho_\lambda(\lambda)$, é definida como a fração da radiação espectral refletida pela superfície, ou seja,

$$\rho_\lambda(\lambda) \equiv \frac{J_{\lambda, \text{ref}}(\lambda)}{J_\lambda(\lambda)} \quad (2.11)$$

que é equivalente a

$$\rho_\lambda(\lambda) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho_{\lambda, \theta}(\lambda, \theta, \phi) J_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi} \quad (2.12)$$

A refletividade total hemisférica, ρ , é determinada por,

$$\rho = \frac{\int_0^\infty \rho_\lambda(\lambda) J_\lambda(\lambda) \, d\lambda}{\int_0^\infty J_\lambda(\lambda) \, d\lambda} \quad (2.13)$$

2.3 Relação entre a Refletividade, a Emissividade e a Absortividade

Consideremos a troca de energia radiante entre um pequeno corpo opaco e sua vizinhança, sob condição de equilíbrio térmico (ou quase no equilíbrio) à temperatura T (K). Realizando-se um balanço de energia, obtém-se a absortividade espectral deve ser igual à emissividade espectral.

$$\alpha_\lambda(\mu, \phi) = \varepsilon_\lambda(\mu, \phi) = 1 - \rho_\lambda(\mu, \phi) \quad (2.14)$$

Pela integração em todos os comprimentos de onda, encontra-se a relação:

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (2.15)$$

A emissividade espectral e a absortividade espectral podem ser calculadas do valor da refletividade espectral hemisférica.

2.4 Medições de Absortividade Solar e Emissividade Térmica

Várias técnicas são usadas em energia solar e na indústria aeroespacial para medir a absortividade solar e a emissividade térmica de superfícies seletivas. As medidas são usadas para implementar as equações de balanço de energia, determinar os valores das temperaturas das superfícies absorvedoras. A absortividade solar e emissividade térmica de superfícies podem ser medidas diretamente ou indiretamente. A Figura 2.4 mostra a distribuição espectral da radiação solar e a distribuição espectral do corpo negro em diferentes temperaturas $[W/m^2 \cdot \mu m]$ em função do comprimento de onda $[\mu m]$. Aproximadamente 97% do fluxo solar está contido na região espectral de $0,3\mu m$ a $3,0\mu m$, o que corresponde à distribuição de radiação de um corpo negro na temperatura de $300K$ no intervalo de $4\mu m$ a $60\mu m$. A distribuição de radiação de um corpo negro contém quantidades significantes de fluxo de radiação na região de comprimentos de onda além de $20\mu m$. Para uma perfeita medida de emissividade, e refletividade medidas acima de $60\mu m$ são necessárias.

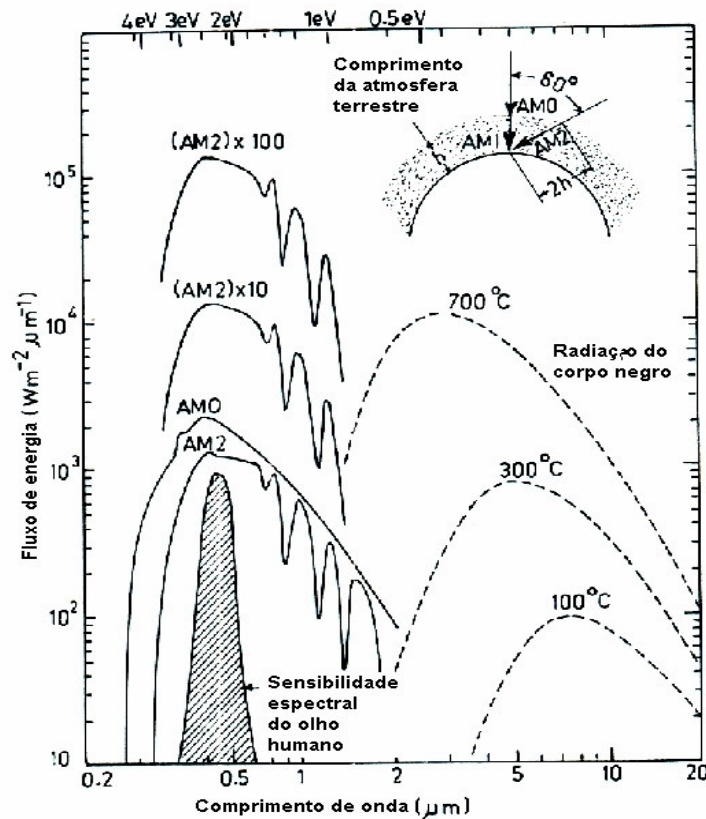


Figura 2.4. Distribuição espectral da radiação solar direta (AM0) e inclinada (AM2), e a radiação emitida por um corpo negro em $100^\circ C$, $300^\circ C$ e $700^\circ C$ (Agnihotri & Gupta, 1981).

3. SUPERFÍCIES SELETIVAS

A área de estudos em superfícies seletivas para aplicações em coletores solares é extremamente vasta. Muitos trabalhos têm sido realizados por diferentes pesquisadores, particularmente nos países mais desenvolvidos. Este capítulo não tem por finalidade descrever todos os materiais e processos existentes, visto que para isso seria necessária a elaboração de um ou mais livros. Contudo, esta revisão apresenta um resumo das superfícies seletivas mais utilizadas e os resultados alcançados.

A exigência principal de um excelente revestimento para absorção solar é a seletividade espectral. Uma superfície cujas propriedades ópticas de absortividade, refletividade e emissividade variam nas regiões da radiação solar e da radiação infravermelha térmica é chamada de superfície seletiva espectral.

Para aplicações em energia solar, uma superfície seletiva espectral deve ter alta absortividade à radiação solar na região visível de alta intensidade e na região espectral do infravermelho próximo (até $\approx 3,0\mu\text{m}$) e deve ter baixa emissividade para a radiação térmica infravermelha ($> 3,0\mu\text{m}$). Uma superfície seletiva ideal deve ter uma transição abrupta entre as regiões de alta e baixa refletividade, em torno de $2\mu\text{m}$, que é aproximadamente o limite superior do espectro solar. Além da seletividade espectral, uma superfície seletiva prática deve ser estável na temperatura de operação, possuir vida longa e custo de fabricação baixo.

3.1 Superfícies Absorvedoras Seletivas Solares

As superfícies seletivas pretas são geralmente aplicadas sob uma base metálica, que proporciona uma baixa emissividade à radiação térmica e que apresenta boas características de transferência de calor para aplicações térmicas solares. A radiação solar pode ser captada como mostra a Figura 3.1(a) onde a maior parte da energia é absorvida e uma pequena parte é refletida e emitida pela superfície. Se a superfície particular não tiver boa seletividade, um ou mais filtros podem ser adicionados. Isso permite que a radiação solar incidente atinja a superfície absorvedora, mas evita que a energia radiada pela superfície escape. De maneira similar, um refletor pode ser adicionado à superfície para refletir a energia na direção da superfície absorvedora, evitando que escape.

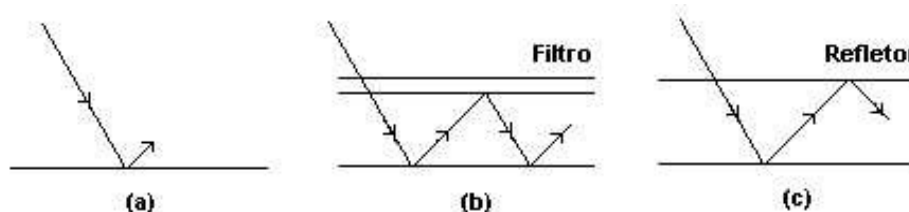


Figura 3.1 Mecanismos de absorção de energia fototérmica (AGNIHOTRI & GUPTA.)

Os tipos de superfícies absorvedoras podem ser classificados como:

1. Absorvedor Intrínseco;
2. Absorvedor-Refletor Acoplado;
3. Multicamadas Empilhadas;
4. Combinação Refletor Semicondutor Pulverizado;
5. Sistemas de Armadilhas Ópticas;
6. Filmes de Materiais Compósitos;
7. Efeitos de Tamanho Quântico;

3.1.1 Absorvedores Intrínsecos

Nenhum material conhecido da natureza apresenta propriedades seletivas solares ideais. Existem, contudo, materiais que apresentam propriedades seletivas aproximadas às ideais. As propriedades seletivas solares intrínsecas podem ser encontradas em dois tipos de materiais:

1. Metais de transição,
2. Semicondutores.

Para que cada um desses materiais possa servir como um absorvedor intrínseco, grandes modificações seriam necessárias. Em geral, os metais exibem reflexão de plasma em torno de $0,3 \mu\text{m}$, que pode ser afastada na direção da radiação infravermelha pela criação de centros de espalhamento internos. O Tungstênio é um dos metais que possui maior seletividade ao comprimento de onda. Por outro lado, fazendo que um semicondutor seja altamente degenerado, é possível diminuir sua frequência de plasma na região de radiação infravermelha.

Três óxidos metálicos de transição (trióxido de európio, cristal simples de trióxido de rênio e pentaóxido de vanádio) apresentam propriedades seletivas em função do comprimento de onda. Esses óxidos exibem transições ópticas de baixa refletividade para alta refletividade muito cedo no espectro solar. Ions metálicos com

camada *d* incompleta constituem uma característica comum a todos esses óxidos. Quando um desses íons é combinado com o oxigênio, os elétrons da camada *d* se tornam localizados, resultando numa transição da refletividade.

O lantânio hexaboro (LaB_6) é um outro material que apresenta alta refletividade na região infravermelha do espectro térmico e, simultaneamente, alta transmitância no espectro solar. Esse material se comporta como uma janela seletiva ou espelho de calor transparente devido a sua alta transmissividade (0,85) no espectro solar.

3.1.2 Absorvedor – Refletor Acoplados

Nos absorvedores-refletores acoplados, um revestimento com alta absortividade à radiação solar é depositado em um substrato metálico de alta refletividade na região infravermelha (por exemplo, cobre, alumínio, etc.). Dessa forma, o sistema possui alta absortividade devido à deposição exterior preta e apresenta baixa emissividade devido ao substrato refletor metálico. A alta absortividade do revestimento exterior pode ser ou de natureza intrínseca ou por melhorias na geometria, ou pode ser uma combinação desses dois mecanismos. Geralmente esses revestimentos pretos são semicondutores por natureza e sua absortividade é o resultado da interação dos fótons que possuem energias maiores do que a da *band gap* (Apêndice D). Por isso, o revestimento absorve os fótons como resultado da elevação dos elétrons de valência do material para a banda de condução e os fótons de menor energia do que a do *band gap* são transmitidos através do material sem sofrer qualquer alteração.

3.1.2.1 Níquel Preto

O revestimento de níquel preto (ligas de Ni-Zn-S) em superfícies metálicas de alta refletividade como superfícies seletivas solares foi descrito por Tabor (1967). As superfícies pretas, que são produzidas por eletrodeposição, têm sido utilizadas em coletores solares. O revestimento de níquel preto é obtido pela imersão do substrato como um cátodo em um banho eletrolítico aquoso.

3.1.2.2 Cromo Preto

Os revestimentos de cromo preto ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$) foram intensamente investigados por McDonalds e colaboradores (1977) e empresas particulares. Estudou-se o tempo de revestimento necessário que produz a seletividade solar ótima para o cromo preto galvanizado sobre o níquel sem brilho e para o aço galvanizado com estanho. O revestimento de cromo preto está disponível no mercado como um produto de propriedade industrial dessas empresas.

3.1.2.3 Cobre Preto

O revestimento seletivo mais utilizado em coletores solares é o de óxido de cobre preto. Muitos autores investigaram as propriedades seletivas do revestimento de CuO preparado por vários processos: *Spraying*, conversão química, polimento químico, lixívia cáustica, etc. Hottel e Unger (1959) produziram camadas de óxido de cobre pelo *spraying* (Apêndice A) de uma solução diluída de nitrato de cobre em chapa aquecida de alumínio. Nessas circunstâncias, uma camada verde clara se formava no substrato de alumínio que, após aquecida até uma temperatura superior a 170°C , se transformava em uma camada de óxido de cobre preto. A absorvidade solar desses revestimentos era dependente da quantidade de massa por unidade de área do filme. A emissividade térmica diminuía com a diminuição da concentração da solução e com o tamanho da gota de spray. Os valores ótimos para a absorvidade solar e emissividade térmica foram de 0,93 e 0,11, respectivamente.

3.1.2.4 Ferro Preto

Diversas pesquisas têm apresentado uma variedade de processos térmicos e químicos para a produção do revestimento de óxido de ferro. Esses processos são fáceis e baratos, mas com resultados inferiores para a absorvidade solar e emissividade térmica, quando comparados às outras superfícies seletivas como o cobre preto. Empresas comerciais têm desenvolvido seus processos como propriedades industriais. Alguns resultados estão parcialmente disponíveis, como o trabalho de Chirstie (1970) que produziu esses revestimentos a partir de um banho comercial chamado de *Coberta Preta MR*, que contém uma forte solução alcalina. Após a imersão do substrato de aço no banho, por alguns segundos na temperatura de ebulição de 140°C , um revestimento liso, uniforme e preto é alcançado. Os valores

ótimos para a absorvidade solar e emissividade térmica são de 0,85 e 0,10, respectivamente.

3.1.2.5 Óxido de Cobalto

Técnicas de eletro galvanização são utilizadas para preparar superfícies seletivas de óxido de cobalto em placas de aço revestidas de níquel. O banho eletrolítico foi investigado por Srivastava e Kumar (1973). Esses pesquisadores também realizaram extensos estudos na porosidade, microestrutura e adesão dos depósitos de cobalto sob diferentes condições de *eletrodeposição* (Apêndice C). Foram sugeridas várias concentrações para banhos. Considerando seus resultados, Vander Liej (1978) sugeriu que a dopagem de Fe^{3+} em CoO reduzia consideravelmente o pico da refletividade para 1,2 μm na curva de refletividade espectral. Foi adicionada uma pequena quantidade de $Fe_2(SO_4)_3$ ao banho de sulfato de cobalto. Valores para a absorvidade solar de 0,87 a 0,92 e de 0,07 e 0,08 para a emissividade térmica foram observados em revestimentos seletivos de CoO e de CoO dopados com Fe, respectivamente, depositados em substrato de aço com níquel.

3.1.3 Revestimentos de Conversão Química

Revestimentos de conversão química são de fácil fabricação, de baixo custo e possuem várias aplicações. Entre os materiais mais encontrados, podem ser citados: aço inoxidável colorido, zinco preto, etc. As conversões químicas são geralmente feitas a partir de soluções disponíveis no mercado.

3.1.3.1 Aço Inoxidável Colorido

Inicialmente, a cor nos aços era usada somente com propósitos decorativos. Apareceram os pesquisadores Karlsson e Ribbing (1978) e Smith, (1977), que estudaram as propriedades seletivas das superfícies dos aços inoxidáveis coloridos. O processo de colorização é realizado por imersão em uma solução quente, que contém concentrações apropriadas de cromo e de ácido sulfúrico, formando assim um filme. Contudo, esse filme é suave e possui limitadas aplicações devido a sua suavidade. Para se remover essa desvantagem, um processo de endurecimento é realizado por tratamento catódico. A superfície colorida apresenta boa resistência à corrosão e ao desgaste. O aço azul apresenta a melhor seletividade.

3.1.3.2 Revestimento de Zinco Preto

O *Lewis Research Center - NASA* (1975), investigou as propriedades seletivas solares do revestimento de zinco preto eletrogalvanizado e revestido quimicamente. O zinco eletrorevestido pode ser produzido por conversão de cromato e de cloreto a partir de solução comercial de cromato preto. As propriedades seletivas solares foram estudadas em função do tempo de tratamento. Com o aumento do tempo, a aparência das amostras variou de vermelha passando por violeta até preta. Os valores ótimos da absortividade solar e da emissividade térmica para o zinco convertido por cromato e por cloreto foram 0,79 e 0,07; e 0,93 e 0,08, respectivamente. A conversão de cromato produz revestimentos aderentes duros enquanto que a conversão por cloreto produz revestimentos suaves.

3.1.4 Semicondutores Puros

A seletividade espectral pode ser alcançada a partir de um absorvedor-refletor *tandem* pelo revestimento de um metal opaco que possua alta reflectividade infravermelha térmica com um filme espesso de semicondutor, que possua um *band gap* (Apêndice D) de energia de 0,5 eV (2,5 μm) até 1,26 eV (1,0 μm) que absorve a radiação solar, mas é transparente à radiação infravermelha. Entre esses materiais, pode-se incluir o Si (1,1 eV), o Ge (0,7 eV) e o PbS (0,4 eV). Os materiais semicondutores possuem altos índices de refletividade na interface ar-semicondutor. O coeficiente de reflexão pode ser reduzido por controle de espessura apropriado para se obter interferência destrutiva no pico da radiação solar. O coeficiente de reflexão pode também ser reduzido fazendo-se um filme fino de alta porosidade ou pela aplicação de um revestimento de anti-reflexão.

3.1.4.1 Silício e Germânio

Para o silício e o germânio, os filmes podem ser preparados por evaporação a vácuo ou por técnicas de evaporação de gás. Os filmes apresentam uma mudança na fronteira da absortividade para os comprimentos de onda mais curtos quando comparados aos de filme mais espessos. A absortividade solar aumenta de 0,56 para 0,61 em filmes de germânio de evaporação a vácuo e de 0,91 para 0,98 em evaporação de gás, tendo espessuras de 0,5 e 1,0 μm , respectivamente. Comportamento similar é observado para os filmes de silício.

3.1.4.2 Sulfeto de Chumbo

O sulfeto de chumbo é um outro semicondutor que possui uma *band gap* de 0,4 eV (2,5 μ m), o que o faz um absorvedor-refletor tandem de alta seletividade. Alta absortividade na região solar pode ser alcançada com um filme de sulfeto de chumbo, fino quando comparado aos filmes de silício e germânio. A redução da espessura do filme é devida ao alto coeficiente de absortividade pois se trata de um semicondutor direto de *band gap* enquanto que o silício e o germânio são semicondutores indiretos. Williams *et al.* (1972) mostraram, teoricamente, que uma alta absorção na região solar e baixa emissividade térmica podem ser alcançadas em revestimentos não homogêneos de PbS que possuam uma alta fração de espaços vazios no semicondutor, isto é, baixo índice de reflexão.

3.1.5 Combinação de Refletor-Semicondutor Pulverizado

Esse revestimento é um exemplo de absorvedor-refletor acoplado. Nesse caso, o revestimento de semicondutor em partículas é disperso ou depositado em um substrato de alta refletividade. As vantagens desse revestimento são: a facilidade de aplicação e de fabricação, baixo custo e durabilidade. Empresas privadas têm investigado várias tintas seletivas solares, como tintas pigmentadas de semicondutores, de óxidos metálicos inorgânicos, de materiais pretos orgânicos e de poeiras metálicas. As propriedades espectrais desse revestimento dependem das propriedades ópticas dos pigmentos, do tamanho das partículas, e dos efeitos do espalhamento múltiplo entre o pigmento e o solvente. Alguns resultados foram obtidos recentemente por Orel (2000) utilizando pigmentos de FeMnCuO_x em soluções de resina de silicone com alguns aditivos, e os valores de emissividade encontrados estão na faixa de 0,2-0,36 e de absortividade entre 0,8-0,93.

3.1.6 Multi-Camadas Empilhadas

No absorvedor-refletor acoplado, o efeito seletivo é causado por um único passo através do meio óptico ativo, ou um passo de retorno após a reflexão em uma superfície especular na camada inferior. No caso de pilhas de interfaces de multicamadas, o efeito seletivo é o resultado de uma multiplicidade de passes da radiação através de uma camada dielétrica da pilha entre a superfície semitransparente e a superfície totalmente refletora, como mostrado por Seraphin

(1976), Figuras 3.2 e 3.3. A Figura 3.2 mostra um empilhamento de interfaces de quatro camadas, composto de camadas de material dielétrico, separadas por um filme semitransparente fino. Nesse caso, não é necessário que a camada dielétrica tenha absorção intrínseca para que o empilhamento seja um absorvedor efetivo.

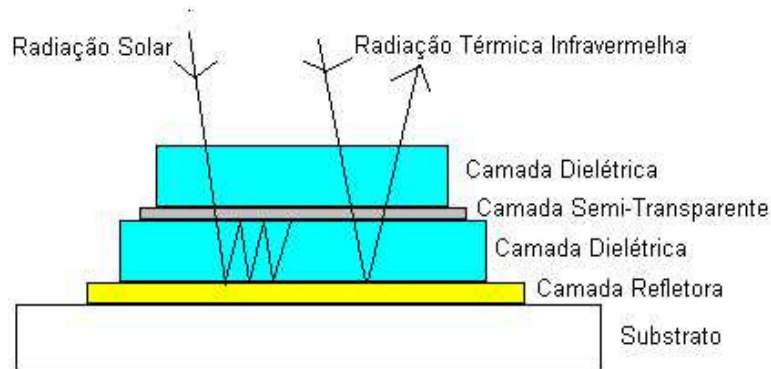


Figura 3.2 Camadas empilhadas no substrato de Aço (Seraphin, 1976)

As características gerais do empilhamento de interface de quatro camadas podem ser vistas com a ajuda da Figura 3.3. A primeira curva corresponde à refletividade da camada de metal que tem alta refletividade na região infravermelha e uma menor refletividade na região visível. Pela adição de uma segunda camada de material dielétrico, a refletividade na região visível é diminuída, e a forma e posição da curva dependem da espessura do material dielétrico. A adição de uma terceira camada de metal semitransparente reduz a refletividade na região visível, como mostra a curva 3. A quarta camada de dielétrico aumenta a absorção na região visível e aumenta a região de alta absortividade.

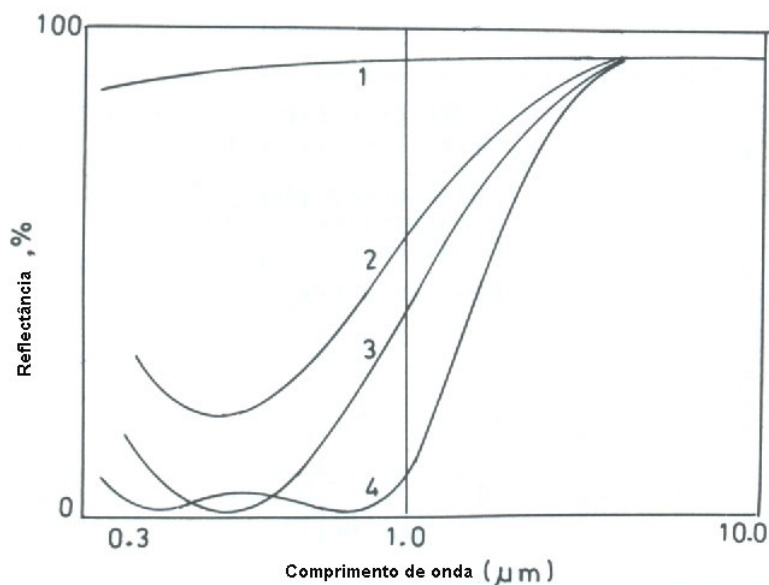


Figura 3.3 Refletividade espectral para quatro camadas empilhadas adicionadas sucessivamente (Seraphin, 1976).

3.1.7 Sistemas de Armadilhas Ópticas

O tratamento na textura da superfície é uma técnica comumente usada na obtenção de armadilhas ópticas capazes de estabelecer discriminação entre comprimentos de ondas diferentes. Superfícies, adequadamente trabalhadas, parecem rugosas e absorvedoras à radiação solar (menores valores de λ) enquanto parecem espelhadas e refletoras à radiação térmica (maiores valores de λ). Tabor (1967) propôs um método de melhoria da absortividade para valores próximos da unidade corrugando-se a superfície em uma série de V. Empresas particulares também adotaram esse método e produziram superfícies seletivas solares. As técnicas mais utilizadas para melhorar a absortividade solar através da textura das superfícies são:

1. Ranhuras;
2. Revestimento por deposição elétrica (eletrodepositado) em superfícies rugosas por processos mecânicos;
3. Semicondutores evaporados em vácuo parcial;
4. Rugosidade produzida por *Sputtering* (Apêndice B);
5. CVD (deposição química de vapor);

Cuomo *et al.* (1975) sugeriram uma superfície formada por uma densa floresta de agulhas alinhadas com diâmetros da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível e com espaçamento da ordem de vários comprimentos de onda. A superfície absorveria com alta eficiência devido às múltiplas reflexões à medida que os fótons penetram o labirinto de agulhas.

A Figura 3.4 mostra uma superfície corrugada em forma de V. A radiação que incide normal às superfícies dobradas sofre várias inter-reflexões. Mas, à medida que o ângulo de incidência aumenta, a radiação incidente sofre menos reflexões. A radiação cujo ângulo de incidência é de 90° não ocorre reflexão.

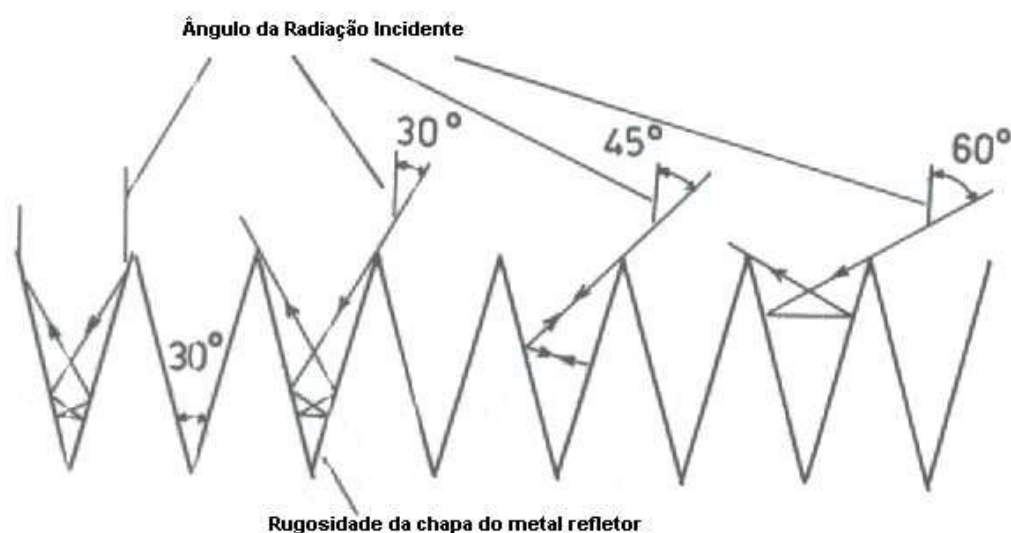


Figura 3.4 Absorção da Radiação Solar devido sucessivas reflexões em superfícies corrugadas -V (Cuomo, 1975).

As Florestas de dendritos, Figura 3.5, absorvem radiação solar fazendo uso da geometria de múltiplas absorções e reflexões. Na região térmica, os comprimentos de onda da radiação são maiores do que os espaços entre os dendritos; a superfície parece polida e age como uma superfície de alta refletividade e pobre emissividade.

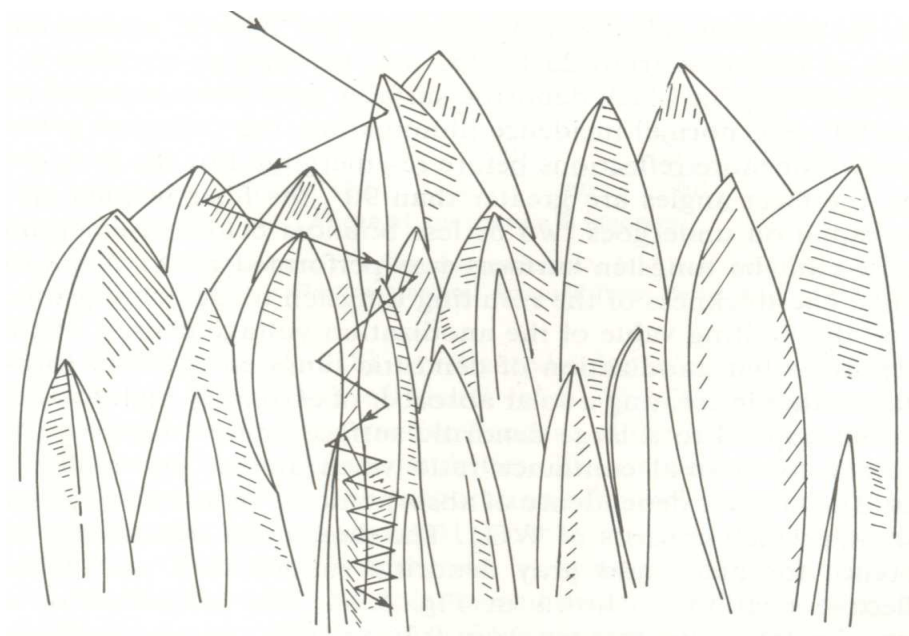


Figura 3.5 Representação Esquemática da floresta de dendritos (Cuomo, 1975).

3.1.8 Revestimentos de Materiais Compósitos

Filmes de compósitos de pequenas partículas metálicas mergulhadas em dielétricos, também conhecidos como filmes granulares e de cimentos, possuem propriedades ópticas apropriadas para bons absorvedores solares. Esses filmes absorvem fortemente na região solar ($0,2\ \mu\text{m}$ até $3,0\ \mu\text{m}$) devido às transições internas entre bandas nos metais e a pequena ressonância de partículas, enquanto são transparentes na região do infravermelho. Quando esses filmes de cimento são depositados em espelhos metálicos de alta refletividade, o acoplamento (tandem) forma uma superfície de alta seletividade à radiação solar e baixa emissividade. O espalhamento de ressonância depende tanto das propriedades ópticas e dos tamanhos das partículas, quanto do meio.

Vários autores têm apresentado extensas investigações sobre o estudo de compósitos de metal-isolante e de semicondutor-isolante produzidos por *sputtering* (Apêndice B), *eletrodeposição* (Apêndice C) e várias formas de deposição de vapor. Nos filmes compósitos de metal-isolante, a dispersão das partículas metálicas em uma matriz dielétrica ou condutiva fornece a seletividade espectral através do fenômeno do espalhamento de ressonância.

O cromo preto eletrodepositado consiste de um compósito dosado de óxido de cromo, e é uma das superfícies seletivas mais utilizadas. Os revestimentos

de cromo preto produzidos por processos de eletrodeposição (galvanização) possuem a vantagem do baixo custo, mas não são muito estáveis em altas temperaturas ($> 300^{\circ}\text{C}$).

3.1.9 Efeitos de Tamanho Quântico

Os efeitos de tamanho quântico (QSE) ocorrem em filmes ultrafinos de semicondutores degenerativos e resultam em alta absortividade à radiação solar e simultaneamente alta refletividade térmica. A combinação de um material de QSE com um substrato de alta refletividade pode fazer um bom absorvedor solar para conversão foto-térmica.

Esses efeitos podem ser observados na deposição a vácuo do antimônio Índio (InSb) sobre o substrato na prata ou alumínio.

O QSE é importante em absorvedores seletivos de multicamadas. Frequentemente, finas camadas metálicas são usadas entre camadas dielétricas. Essas camadas são responsáveis pela alta absorção de energia solar.

A maior desvantagem no uso de superfícies seletivas à base de QSE é sua instabilidade frente às variações de temperaturas e exposição atmosféricas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A primeira etapa dos trabalhos experimentais foi referente a construção do arranjo com base móvel para colocação das amostras de superfícies seletivas, imitando um coletor solar, e a realização de medições experimentais (temperatura e radiação solar). Em uma segunda etapa, essas medições experimentais utilizados em modelos teóricos para determinar: a emissividade das superfícies seletivas, o coeficiente de perda de calor e a temperatura das placas absorvedoras, quando operando em regime permanente.

A primeira etapa de medições experimentais inclui:

- Seleção e preparação das superfícies a serem estudadas;
- Determinação da transmissividade e refletividade de vidros transparentes encontrado no mercado nacional;
- Realização de medições de temperatura dessas superfícies, quando expostas à radiação solar, e da temperatura da cobertura de vidro;
- Visualização das superfícies através de fotos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV);
- Estudo da composição química das coberturas seletivas.

Na segunda etapa do trabalho, foram usados os resultados das medições experimentais nas equações de balanço de energia nas superfícies, a fim de que fossem determinadas as seguintes propriedades:

- Transmissividade e refletividade de vidros transparentes;
- Emissividade das superfícies seletivas;
- Coeficiente global de perdas de calor da placa absorvedora para o meio ambiente;
- Temperatura de estagnação (maior temperatura alcançada pelo coletor) das superfícies seletivas.

4.1 Medições Experimentais

Os trabalhos experimentais foram iniciados com a seleção dos materiais a serem usados. Essa seleção representa as superfícies seletivas mais utilizadas.

Foram também testadas superfícies (tintas) semi-seletivas e não seletivas, sendo essa última disponível no mercado nacional.

4.1.1 Seleção, Preparação e Descrição das Superfícies Seletivas Estudadas

Cada material selecionado foi identificado por uma letra, evitando-se assim o uso do nome comercial. A relação abaixo identifica e descreve as amostras:

- Material A – tinta preta, não seletiva.
- Material B – superfície seletiva, (*sputtering*)
- Material C – superfície seletiva, (*black chrome*).
- Material D – tinta seletiva.
- Material E – tinta semi-seletiva.
- Material F – superfície seletiva, (*sputtering*).

Material A

O material A é um esmalte preto não seletivo que pode ser adquirido em casas de tintas no mercado nacional. É a tinta usada em coletores para operação em baixa temperatura para o aquecimento de água. O fabricante não informa os valores de absorvidade nem da emissividade. Esses valores foram determinados neste trabalho e estão apresentados no Capítulo 5.

O esmalte foi aplicado à chapa de cobre de 2mm de espessura seguindo os seguintes procedimentos:

- a) Abrasão da superfície da folha de cobre com uma lixa 400X e uma posterior de 600X;
- b) Remoção de gorduras da superfície com ácido nítrico de baixa concentração (1Molar);
- c) Aplicação da tinta com o uso de Spray (Apêndice A) a uma pressão de 30psi;
- d) Secagem e cura da tinta, à temperatura ambiente, durante uma hora.

Material B

A superfície seletiva (Material B) possui absorvidade de 0,95 e emissividade de 0,05, conforme dados apresentado pelo fabricante. O processo de

fabricação do Material – B é o *sputtering* (Apêndice B) no qual o óxido de cromo é depositado no substrato de cobre com uma posterior cobertura de óxido de antimônio.

Material C (*Black Chrome*)

A superfície seletiva (Material C) possui uma absorvidade de $0,96 \pm 0,02$ e emissividade de $0,12 \pm 0,02$, como apresentado pelo fabricante. O processo de fabricação do Material C foi iniciado com uma limpeza química da chapa de cobre, posterior eletrodeposição de níquel (Apêndice C) e, após essa etapa, o óxido de Cromo foi depositado por meio eletroquímico.

Esse material está disponível no mercado internacional em rolos, podendo ser adquirido por kg.

Material D (Tinta Seletiva)

A tinta seletiva (Material D) é proveniente do mercado norte-americano. Foi aplicada na realização deste trabalho, seguindo os seguintes procedimentos, indicados pelo fabricante:

- a) abrasão da superfície da folha de cobre com uma lixa 400X e uma posterior de 600X;
- b) desengorduramento da superfície com ácido nítrico de baixa concentração (1 Molar);
- c) aplicação da tinta com o uso de Spray a uma pressão de 30p.s.i;
- d) secagem e cura da tinta à temperatura ambiente em intervalo de 1 hora.

O fabricante estima uma emissividade para a tinta de 0,28-0,49, e a absorvidade de 0,88 a 0,94, dependendo da espessura do filme aplicado.

Material E (semi-seletiva)

A tinta semi-seletiva, material E, apresenta absorvidade de 0,95 e emissividade de 0,86, em temperatura de uso entre -60°C e 250°C, segundo dados apresentados pelo fabricante.

A tinta semi-seletiva foi aplicada seguindo os seguintes procedimentos, indicados pelo fabricante:

- a) abrasão da superfície da folha de cobre com uma lixa 400X e uma posterior de 600X;
- b) desgorduramento da superfície com ácido nítrico de baixa concentração (1Molar);
- c) aplicação da tinta com o uso de *Spray* a uma pressão de 30p.s.i ;
- d) secagem e cura da tinta, à temperatura ambiente, durante uma hora.

Material F (superfície seletiva)

A superfície seletiva, material F, é aplicada por *sputtering* (Apêndice B), e possui absorvidade acima de 0,92 e emissividade inferior a 0,06 (das coberturas seletivas estudadas) conforme dados do fabricante. A superfície seletiva fabricada por *sputtering* é resistente à condensação do vapor, à alta corrosividade do bióxido de enxofre e à alta temperatura de operação. A resistência efetiva medida em teste realizado pelo fabricante é equivalente a um tempo de vida de 30 anos.

O *sputtering* é um processo físico que envolve a cobertura de um metal (substrato) com partículas de um outro metal. O processo de produção do material F é realizado levando-se a placa ao alto vácuo e realizando a cobertura em três estágios: O primeiro é a aplicação de uma camada estabilizadora, o segundo é uma camada com um semiconductor (camada absorvedora de radiação) e por último uma camada anti-reflexão, como mostrado na Figura 4.1.

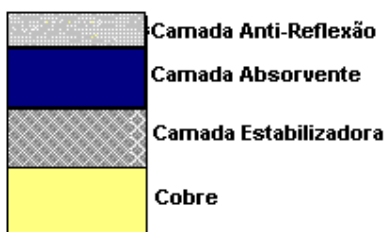


Figura 4.1 Composição de camadas no processo de fabricação do material F.
(Thermomax Technologies)

4.1.2 Determinação da Transmissividade e Refletividade de Vidros Transparentes

Na avaliação das superfícies seletivas foi necessária a determinação experimental da transmissividade do vidro utilizado no sistema de captação de energia solar. Esses valores foram usados para se estimar as perdas de energia térmica para o meio ambiente.

Na determinação da transmissividade do vidro, cada amostra foi exposta à radiação solar global. Dois sensores de radiação foram utilizados para medir a radiação incidente. Nas medições, o arranjo foi inclinado na direção do ângulo zenital, possibilitando a incidência da radiação direta (normal à superfície). Foi desenvolvido um aparato experimental composto de:

- Dois piranômetros;
- Um coletor de dados (*data logger*);
- Um suporte para a amostra de vidro;
- Amostras de dimensões de 15cm x 10cm;
- Espessuras variáveis de 2mm, 4mm, 5mm, 6mm, 8mm, 10milímetros.

O aparato era exposto diretamente à radiação ambiental. Medições da radiação solar global incidente foram realizadas sobre e sob a amostra de vidro, como mostrado na Figura 4.2.

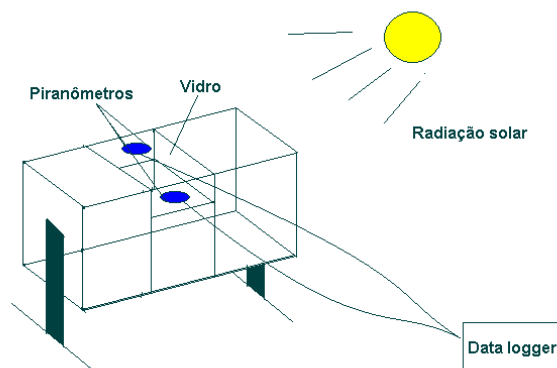


Figura 4.2. Esquema do sistema de medição da transmissividade de vidros à radiação solar em vidros.

As medições foram realizadas em intervalos de tempo de dois segundos durante duas horas. Os sensores de radiação registravam os valores a cada dois segundos e as médias eram armazenadas a cada minuto.

4.1.3 Composição Química das Amostras de Vidro

Na determinação da composição química das amostras utilizou-se a sonda de EDX (*Energy Dispersive X-ray*) que faz parte do microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde uma amostra representativa de vidro foi utilizada para determinar o percentual de ferro (mais ferro, menor transmissividade) existente no vidro.

4.1.4 Estrutura microscópica das Superfícies

Foram realizadas verificações e caracterização da superfície seletiva de natureza microscópica, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (Modelo XL-30 – PHILIPS) do Curso de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais da UFC. Esses resultados estão apresentados no Capítulo 5.

As verificações e caracterizações foram feitas para determinar a forma superficial, a orientação e a composição de cada superfície, como também a existência de algum fator relevante capaz de contribuir para o aumento da seletividade do material.

4.1.5 Sistema de Medição das Temperaturas de Operação

Para a determinação da emissividade térmica da placa absorvedora (superfície seletiva), torna-se necessária a realização de balanços de energia onde a energia térmica acumulada no sistema é igual a taxa líquida de energia que flui somada a transformação de outras formas de energia térmica. Foram realizadas medições de temperatura do ambiente, das placas e da coberta de vidro, e medições de radiação solar global (entrada de energia). A equação do balanço de energia permitiu a determinação da emissividade usando-se as medições experimentais.

Um aparato experimental desenvolvido está apresentado na Figura 4.3. O arranjo experimental é composto de:

- Cavidades nas quais as superfícies seletivas de 12cmx12cm foram colocadas;
- Cobertura de vidro;
- Isolamento térmico de lã de vidro;
- Sistema construído de madeira;
- Termopares tipo K (dois em cada placa);
- Piranômetro de radiação global;
- Sistema de inclinação para acompanhamento da direção da radiação solar;
- Coletor de dados.

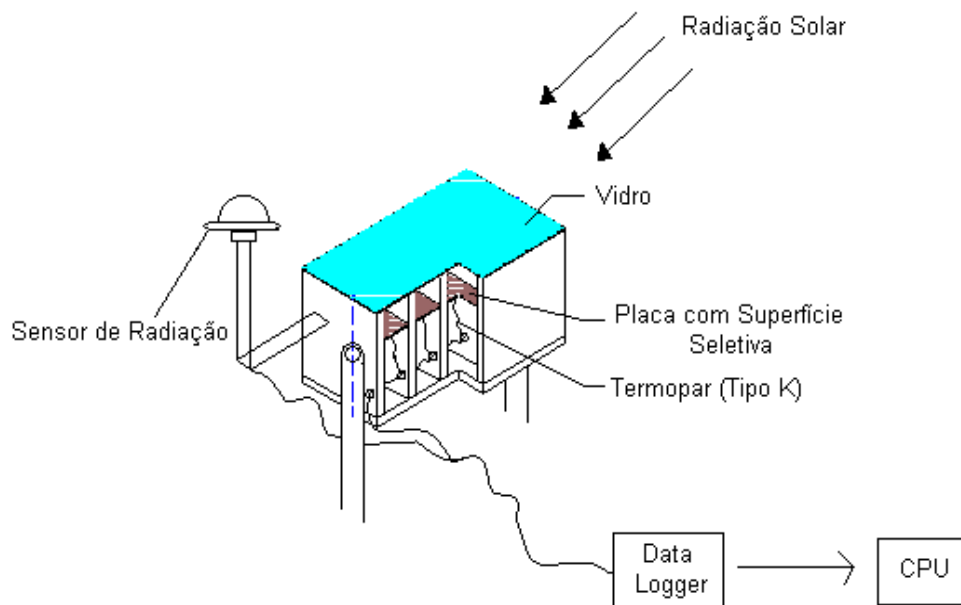


Figura 4.3. Aparato experimental para determinação da emissividade de superfícies seletivas.

4.2 Modelos Numéricos

Essa etapa do trabalho apresenta um modelo analítico baseado nas equações de conservação de energia. O ganho de energia é pela radiação solar incidente e as perdas de energia são por convecção, reflexão, e condução, para o isolamento e o ambiente.

A energia que chega à placa por radiação solar é expressa por,

$$\dot{Q}_c = \eta_{opt} R_{sol} A_P \quad (4.1)$$

onde, η_{opt} , R_{sol} e A_P são respectivamente a eficiência óptica, a intensidade de radiação solar em $[W/m^2]$ e a área da placa.

O produto da absortividade da placa pela transmissividade do vidro é a eficiência óptica do coletor solar, η_{opt} .

$$\eta_{opt} = \tau_V \alpha_p \quad (4.2)$$

Para se calcular a energia que sai da placa, é necessário o conhecimento dos modos de transferência de calor para o ambiente através da face superior (vidro) e das faces laterais e inferior (isoladas termicamente).

A placa troca calor com o vidro por convecção e radiação. A taxa de perda de energia por convecção é expressa por,

$$\dot{Q}_{conv} = h_{conv} A_P (T_P - T_V) \quad (4.3)$$

onde h_{conv} , T_P e T_V , são respectivamente o coeficiente de transferência de calor por convecção em $[W/m^2K]$ e as temperaturas da placa e do vidro. Para se calcular o coeficiente de convecção foi utilizado o número de Nusset, onde L é o comprimento característico do problema (distância entre a placa e o vidro), k é a condutividade térmica do ar e Nu é o número de Nusselt,

$$h = Nu \frac{k}{L} \quad (4.4)$$

Na convecção natural, o número de Nusselt é calculado em função do número de Rayleigh, Ra . De acordo com Hollands *et al.* (1976):

$$Nu = 1 + 1,44 \left[1 - \frac{1708}{Ra \cos \beta} \right]^+ \left(1 - \frac{(\sin 1,8\beta)^{1,6} \cdot 1708}{Ra \cos \beta} \right) + \left[\left(\frac{Ra \cos \beta}{5830} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^+ \quad (4.5)$$

$$Ra = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu\alpha} \quad (4.6)$$

onde g é a aceleração gravitacional, β é o coeficiente de dilatação volumétrica que tem dimensão de $1/T$, ΔT é a diferença de temperatura entre as placas, ν é a viscosidade cinemática do ar e α é a difusividade térmica do ar.

A energia perdida por reflexão é o resultado da reflexão da radiação solar na superfície da placa, e é expressa por:

$$\dot{Q}_R = (1 - \alpha_p) R_{sol} A_p \quad (4.7)$$

A perda de energia pelas faces lateral e inferior da placa absorvedora ocorre através do isolamento térmico por condução. Essa perda de energia é proporcional à área da placa, à condutividade térmica e ao inverso da espessura do isolamento, podendo ser expressa por:

$$\dot{Q} = \frac{k}{L} A_p (T_p - T_b) \quad (4.8)$$

A energia perdida por radiação térmica da placa para o meio ambiente, que inclui a emissividade de cada superfície seletiva, é expressa por:

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon_p A_p \sigma (T_p^4 - T_v^4) \quad (4.9)$$

onde ε_p , σ , e T_v , são, respectivamente, a emissividade da placa, a constante de Stefan-Boltzmann, e a temperatura do vidro. O vidro perde então calor por convecção e a radiação para o ambiente. No cálculo da energia perdida por radiação, usa-se o valor da temperatura do céu no lugar da temperatura ambiente. O céu pode ser considerado como um corpo negro, e a expressão para o cálculo de sua temperatura foi apresentada por Swinbank (1963), como:

$$T_{céu} = 0,0552 T_{amb}^{1,5} \quad (4.10)$$

A equação utilizada na realização do balanço de energia da placa, pode ser escrita da seguinte maneira,

$$\dot{Q}_{\text{acumulada}} = \dot{Q}_{\text{entra}} - \dot{Q}_{\text{sai}} + \dot{Q}_{\text{transformada}} \quad (4.11)$$

onde $\dot{Q}_{\text{acumulada}}$ representa a taxa de energia acumulada (sensível ou latente) na placa, \dot{Q}_{entra} a taxa da radiação solar incidente, \dot{Q}_{sai} é a soma da taxa de energia perdida por convecção, reflexão, isolamento e para o ambiente, e $\dot{Q}_{\text{transformada}}$ é nula pois não ocorre geração de energia.

Em regime permanente, quando a temperatura da placa não está variando com o tempo, o balanço de energia pode ser expresso por:

$$\tau_V \alpha_P R_{\text{sol}} A_P = \varepsilon_P A_P \sigma (T_P^4 - T_V^4) + h_{\text{conv}} A_P (T_P - T_V) + (1 - \alpha_P) R_{\text{sol}} A_P \quad (4.12)$$

Utilizando-se essa expressão e as medições experimentais (temperaturas e radiação solar), a emissividade térmica das amostras pode ser determinada.

Com os valores determinados para a emissividade Eq.(4.12) e os dados construtivos de um coletor solar, a temperatura pode ser calculada. Por exemplo: utilizou-se um coletor de 4m² de um sistema fogão solar, a fim de calcular a temperatura de estagnação, ou seja, temperatura alcançada quando a vazão de fluido no coletor é praticamente zero, sendo esta temperatura a máxima atingida no coletor. A temperatura de estagnação foi calculada por:

$$T_{\text{stag}}(t) = T_{\text{amb}}(t) + \frac{(\tau\alpha)_{\text{eff}} A_c q_s(t)}{U_L A_{\text{eff}}} \quad (4.13)$$

onde T_{amb} , τ , α , q_s , U_L , A_c e A_{eff} , são respectivamente a temperatura ambiente, a transmissividade do vidro, a absortividade da placa, a radiação solar média, o coeficiente de perda total no coletor, e as áreas do coletor e efetiva.

Para calcular o coeficiente de perda total no coletor, é necessário calcular o coeficiente de perda de topo, U_t , e o coeficiente de perda para o isolamento de fundo, U_b , e o coeficiente de perda para o isolamento lateral, U_e . A equação para o cálculo das perdas de topo foi desenvolvida por Klein [13], para a placa do coletor operando entre 40< T_e < 130°C.

$$U_t = \left[\frac{n}{(344/T_e)(T_e - T_{amb})/(n+f)^{0,31}} + \frac{1}{h_w} \right]^{-1} + \frac{\sigma(T_e + T_{amb})(T_e^2 + T_{amb}^2)}{[\epsilon_p + 0,0425n(1 - \epsilon_p)]^{-1} + [(2n + f - 1)/\tau_v] - n} \quad (4.14)$$

onde n , T_e , e h_w , são, respectivamente, o número de chapas de vidros, a temperatura média da placa e o coeficiente de transferência convectiva de calor devido ao vento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho. Inicialmente, os valores de transmissividade de vidro transparente comum e os gráficos resultantes das medições experimentais ao longo do dia para os valores das temperaturas das placas absorvedoras e do vidro são apresentados. As tabelas com os valores das emissividades e das temperaturas de estagnação de coletores simulados a partir dos valores de emissividade encontrados são também mostradas. Na seção seguinte estão os gráficos de EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) e as micrografias (fotos) obtidas no microscópio eletrônico de varredura com um aumento de 3500X para cada amostra, demonstrando sua composição e seu formato superficial.

5.1 Transmissividade do Vidro

Com os valores medidos da radiação solar global, a transmissividade do vidro foi determinada para diferentes amostras de vidro transparente com espessuras de: 2mm, 4mm, 5mm, 8mm, 10 mm. Os valores estão apresentados na Figura 5.1.

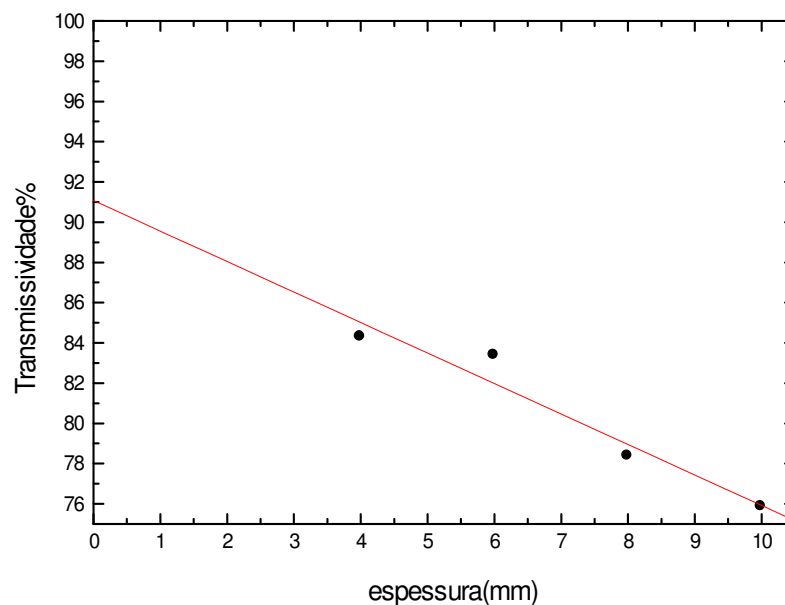


Figura 5.1. Gráfico da Transmissividade versus Espessura do Vidro.

Os valores medidos foram usados na aproximação linear da curva (com $R^2 = 0,943$). A Equação (5.1) foi escrita como,

$$\tau_v = 91 - 1,5 * x \quad (5.1)$$

onde τ_v é a transmissividade percentual e x é a espessura em milímetros.

O valor da refletividade do vidro pode ser obtido utilizando a Equação (5.1). Quando a absortividade do vidro, α_v , for zero. Isto ocorre para $x = 0$, a transmissividade é de $\tau = 91\%$, usando a relação entre a refletividade, transmissividade e absortividade (Capítulo 2), a refletividade do vidro pode ser estimada por:

$$\rho_v + \tau_v + \alpha_v = 1 \quad (5.2)$$

onde ρ_v é a refletividade do vidro. Neste caso, o valor encontrado da refletividade do vidro foi de 9%.

Esses resultados são utilizados na determinação da eficiência óptica de um sistema coletor solar (placa absorvedora-vidro).

5.1.2 Composição das Amostras

O percentual de ferro (Fe_2O_3) no vidro influencia suas propriedades ópticas. Quanto maior o percentual de ferro, menor será a transmissividade. Desta forma, o teor de ferro aumenta a absorção de radiação pelo vidro, Dietz (1963). O teor de ferro do vidro foi determinado por EDX (*energy dispersive x-ray*) que forneceu o valor de 0,49% em massa.

Os resultados estão apresentados na Figura 5.2.

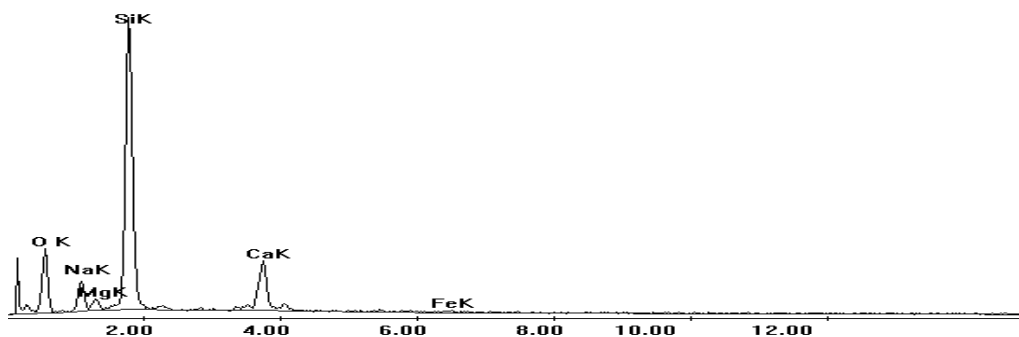


Figura 5.2. Composição química das amostras de vidro.

5.2 Temperatura nas Placas Absorvedoras

A Figura 5.3 apresenta as medições de temperatura, no conjunto placa seletiva com cobertura de vidro, realizados no dia 14 de fevereiro de 2001, em Fortaleza. Entre 10:17h e 18:00h, os valores apresentados são os das temperaturas nas placas, na coberta de vidro e da temperatura ambiente. Paralelamente, foram medidos valores das radiações incidente e global. No início das medidas, até 10:51, observamos um comportamento transiente em todas as placas. No intervalo de tempo que vai de 10:51h até 15:57h o comportamento foi de regime permanente, que pode ser observado no gráfico, tendo sido os valores utilizados nas determinações numéricas.

Os valores de temperatura e radiação foram coletados a cada dois segundos e armazenados a cada minuto no coletor de dados, e posteriormente transferidos para o computador para serem filtrados e analisados.

Todos os resultados encontrados foram valores médios para o intervalo de armazenamento no qual as placas foram consideradas em estado estacionário, quando havia pouca variação na sua temperatura. A coleta de dados foi realizada durante muitos dias e os valores da Figura 5.3 foram medidos em um bom dia de radiação solar.

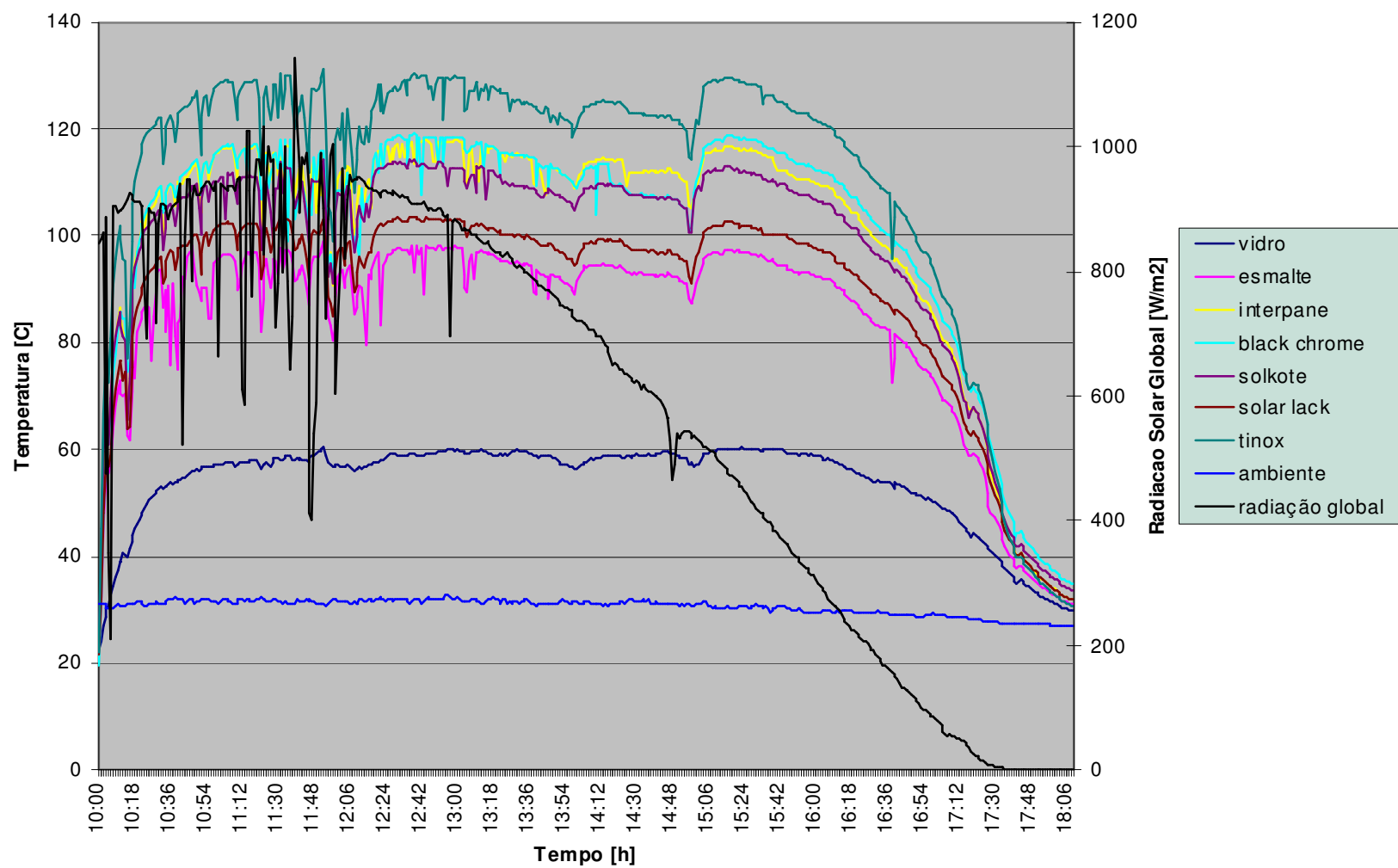


Figura 5.3. Temperatura das superfícies seletivas, da cobertura de vidro e da radiação global ao longo do dia (14 de Fevereiro de 2001).

Conforme a Figura 5.3, o material F apresentou a maior temperatura ao longo do dia, 130 °C, enquanto o material A apresentou o menor valor, 97 °C.

Esses dados medidos foram usados na Equação (4.12) (equação do balanço de energia) para a determinação da emissividade de cada material. Na primeira iteração do processo, o valor médio da absortividade das placas de 0,90 foi utilizado. A emissividade das placas foi calculada usando-se esse valor médio da absortividade e os valores das temperaturas, radiação solar e velocidade do vento medidos experimentalmente. Novos valores da absortividade foram calculados usando os valores da emissividade e usados na comparação com os valores iniciais. O processo iterativo convergiu em poucas iterações. Para auxiliar os cálculos foi desenvolvido um programa em linguagem Fortran.

A Tabela 1 apresenta os valores de emissividade encontrados e os valores fornecidos por fabricantes. Os resultados representam a média das medições no período de regime permanente, isto é, de 10:51h até 15:57h.

Tabela 1. Valores da emissividade das superfícies seletivas.

Material	A	B	C	D	E	F
Emissividade determinada	0,3	0,12	0,11	0,14	0,22	0,05
Emissividade fornecida pelo fabricante	----	0,05	0,12± 2	0,28-0,49	0,20± 5	0,05

O material F apresentou a menor emissividade. Esses resultados confirmam os valores das temperaturas alcançadas pela placas. O material A apresentou a maior emissividade, embora o fabricante não tenha informado o valor. Os valores de emissividade dos materiais C, E, e F encontrados estão dentro da faixa determinada pelo fabricante.

As temperaturas de estagnação, apresentadas na Equação (4.12), foram calculadas com os valores das emissividades apresentadas na Tabela 1. A determinação da temperatura de estagnação requer conhecimento prévio do coeficiente global de transferência U_L (Equação (4.14)), que depende diretamente das características construtivas (materiais e dimensões do coletor). Os dados construtivos de um coletor solar (4m²) que está sendo testado em um sistema de fogão solar no Laboratório de Energia Solar e Gás Natural da UFC foram utilizados. Essa escolha permitiu uma verificação de ordem de grandeza dos valores medidos no experimento com os valores encontrados para os diferentes materiais.

Os valores para o coeficiente global de transferência de calor e de temperatura de estagnação estão apresentados na Tabela 2. Esses valores foram encontrados nas mesmas condições de temperatura das placas, pressupondo-se uma temperatura de 100°C para as placas e 40 °C para o ambiente.

Tabela 2. Valores do coeficiente de perda total e da temperatura de estagnação.

Materiais	A	B	C	D	E	F
Coeficiente de Perda total U_L [W/m ² °C]	5,59	4,48	4,40	4,62	5,13	3,96
Temperatura de Estagnação [°C]	145,6	171,8	174,2	167,8	155,1	189,0

Através da Tabela 2, pode-se notar a importância do valor da emissividade das placas em coletores solares, visto que os valores do coeficiente de perda total no coletor tiveram grande variação: o de menor valor, o do material F, igual a 3,96 W/m² .°C e o de maior valor, o do material A, igual a 5,59 W/m² .°C. Como o valor da temperatura de estagnação é diretamente proporcional ao valor do coeficiente de perda total, pela Equação (4.13), os valores apresentados para esta condição de 189,0 °C, para o material F, de melhor desempenho, e 145,6 °C para o de pior desempenho, material A.

Cálculos da temperatura de estagnação foram realizados considerando-se as temperaturas médias, encontradas no gráfico da Figura 5.3, e os resultados encontrados estão na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de temperatura média das placas, coeficiente de perda total e da temperatura de estagnação.

Materiais	A	B	C	D	E	F
Temperatura média das placas [°C]	96,0	115,0	117,0	110,0	101,0	125
Coeficiente de perda total U_L [W/m ² °C]	5,49	4,85	4,82	4,88	5,18	4,50
Temperatura de estagnação[°C]	131,15	144,36	145,07	143,67	137,14	153,18

Observando-se os valores dos coeficientes de perda total (Tabela 3), confirma-se o resultado apresentado na Tabela 2, que classifica o material F como sendo o de melhor desempenho, e o material A, como o de menor desempenho. A Tabela 3 também mostra que os valores dos coeficientes de perda total dos materiais B e C são bem próximos devido aos valores de suas propriedades ópticas serem próximos.

Analisando os resultados, avaliamos a importância de superfícies seletivas com bons valores de suas propriedades físicas para uma melhor eficiência de coletores solares.

5.3 Gráficos de EDX e Fotos

Os gráficos de EDX abaixo mostram a composição de cada superfície seletiva. Em todos os gráficos, aparece o elemento cobre, substrato de todas as amostras. As micrografias das superfícies dos diversos materiais possibilitam a verificação de possível orientação das camadas, seu grau de homogeneidade e método usado para sua deposição.

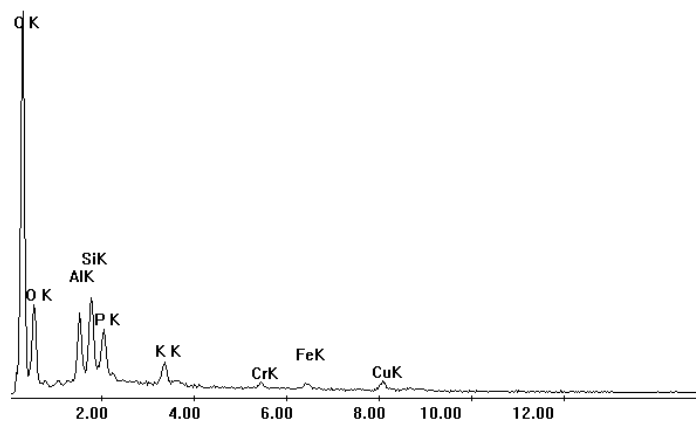


Figura 5.4. EDX do material A.

A Figura 5.4 apresenta o EDX do material A, uma tinta, mostrando que essa tinta apresenta vários constituintes na sua composição, mas com o material base, o carbono e alguns óxidos de alguns elementos.

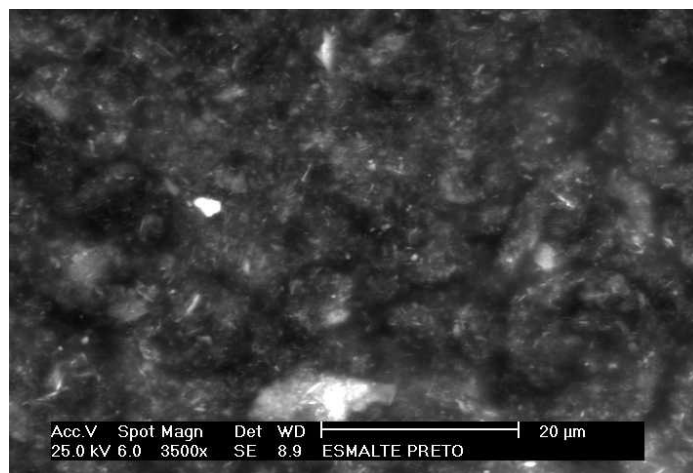


Figura 5.5. Micrografia do material A, com um aumento de 3500X.

A Figura 5.5 apresenta a micrografia do material A, uma tinta, mostrando que o material A é pouco homogêneo, e não apresenta orientação.

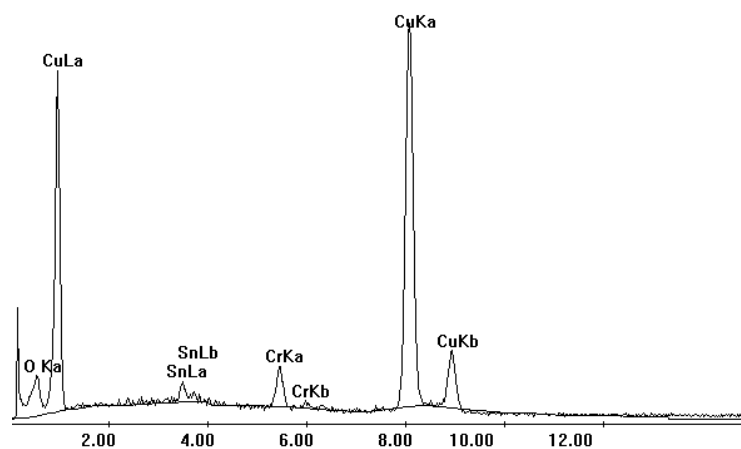


Figura 5.6 EDX do material B.

A Figura 5.6 apresenta o EDX do material B que é constituído à base de óxido de cromo, semiconductor, responsável pela absorção, e uma cobertura de óxido de antimônio, responsável pela característica de anti-reflexão.

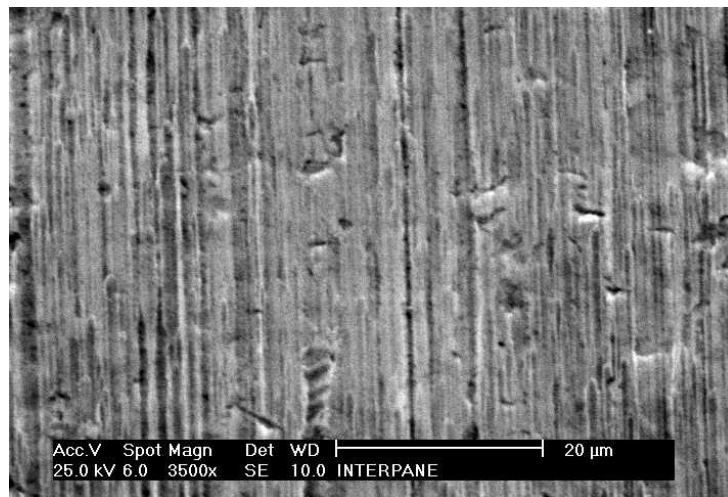


Figura 5.7. Micrografia do material B com aumento de 3500X.

A Figura 5.7 apresenta a micrografia do material B com um aumento de 3500X, mostrando que sua superfície apresenta aparente efeito do processo de *sputtering* (homogeneidade) sobre um substrato previamente laminado (orientação).

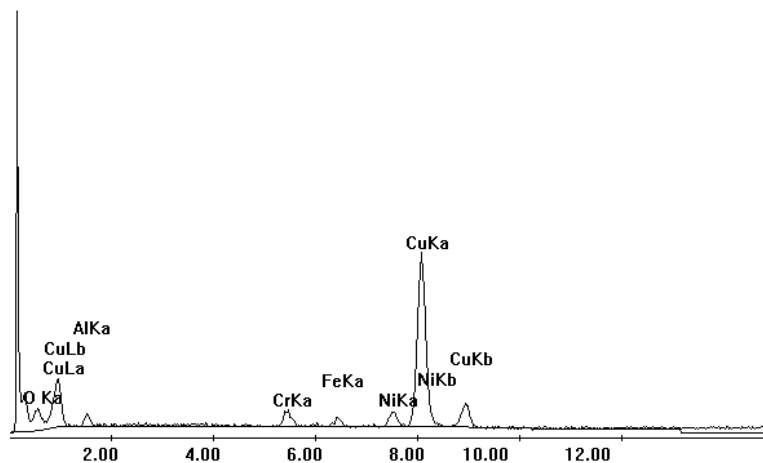


Figura 5.8. EDX do material C.

A Figura 5.8 apresenta o EDX do material C que é constituído à base de óxido de cromo, semiconductor, com traços de níquel e ferro resultantes do processo de fabricação.

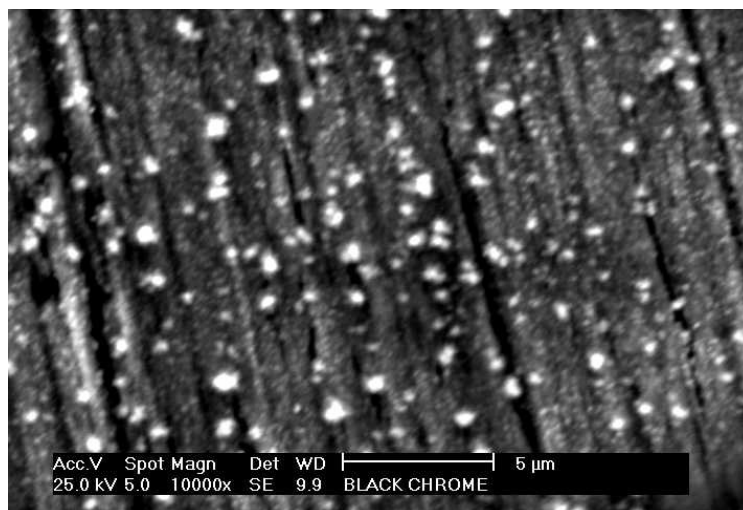


Figura 5.9. Micrografia do material C com um aumento de 3500X.

A Figura 5.9 apresenta a micrografia do material C com um aumento de 3500X mostrando que a superfície é com orientação, devido ao substrato ter sido previamente laminado, com boa homogeneidade, e com alguns nódulos que provavelmente são provenientes do processo de fabricação.

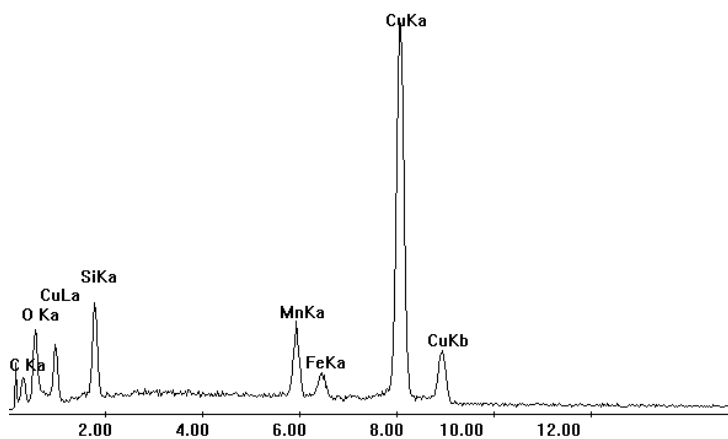


Figura 5.10. EDX do material D.

A Figura 5.10 apresenta o EDX do material D que é uma tinta seletiva constituída de uma mistura de óxidos de manganês, ferro, e de silício, responsáveis por suas propriedades ópticas, e com um solvente à base de carbono.

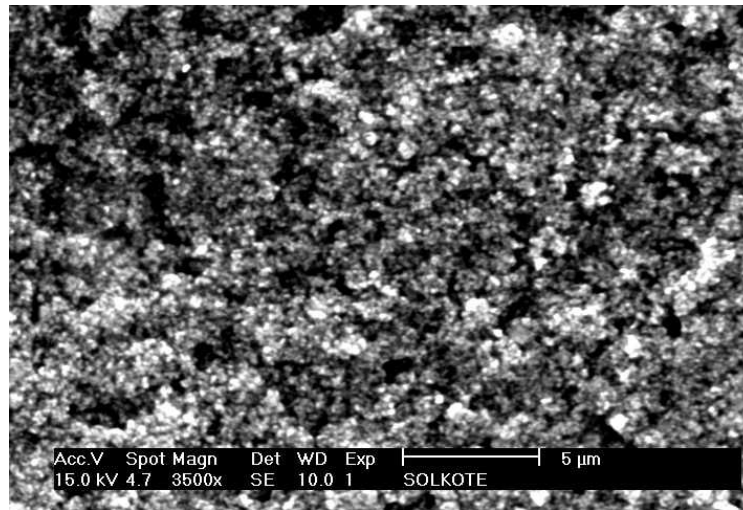


Figura 5.11. Micrografia do Material D com aumento de 3500X.

A Figura 5.11 acima apresenta a foto do material D, mostrando que sua superfície foi aplicada de forma homogênea, sem orientação, e com relevo irregular que funciona como armadilha para a radiação.

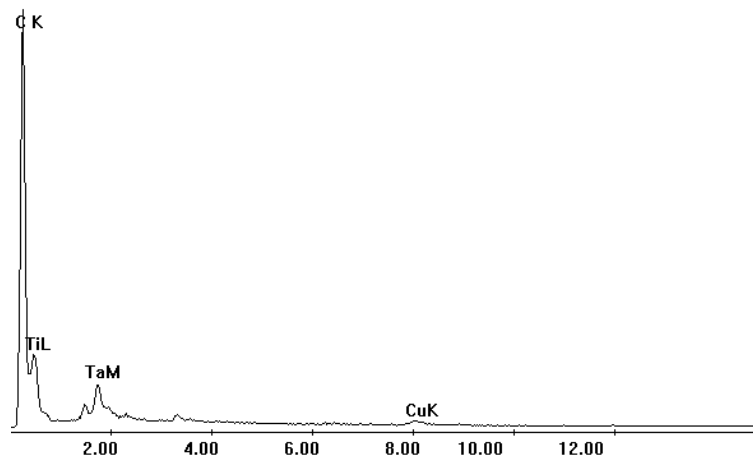


Figura 5.12. EDX do material E.

A Figura 5.12 acima apresenta o EDX do material E que é uma tinta semi-seletiva mostrando que esse material é à base de carbono, cujo solvente também é à base de carbono, com traços de titânio e tálio.

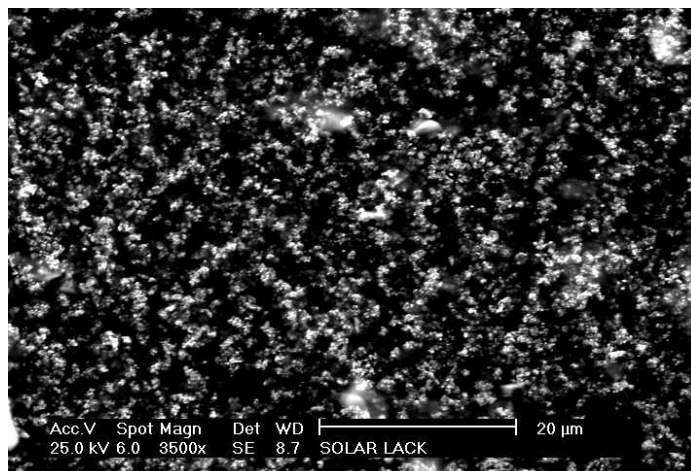


Figura 5.13. Micrografia do Material E com aumento de 3500X.

A Figura 5.13 acima apresenta a foto do material E, mostrando que sua superfície foi aplicada de forma homogênea, sem orientação, e com relevo irregular que funciona como armadilha para a radiação.

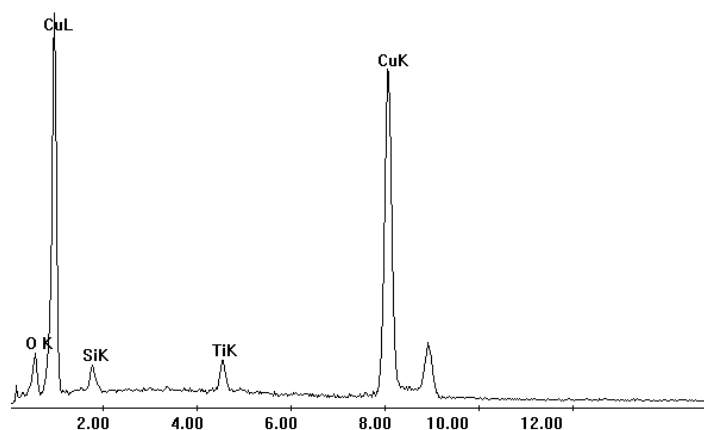


Figura 5.14 EDX do Material F.

A Figura 5.14 apresenta o EDX do material F, demonstrando que sua constituição é de óxido de titânio, um semiconductor, responsável pela sua alta absorvidade e baixa emissividade.

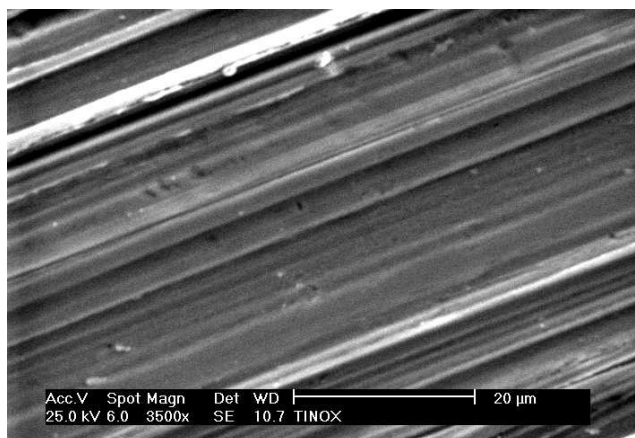


Figura 5.15. Micrografia do Material F com aumento de 3500X.

A Figura 5.15 apresenta a micrografia do Material F, com um aumento de 3500X, mostrando que sua aplicação é muito refinada, homogênea e com orientação, evidenciando aparente efeito de *sputtering* sobre um substrato previamente laminado.

6. CONCLUSÕES

O procedimento desenvolvido para a determinação da emissividade térmica das superfícies seletivas foi adequado. Para as superfícies cujos fabricantes apresentam os valores, os resultados apresentados na Tabela 1 são aproximados, mesmo partindo de medições de temperatura e radiação, ou seja, medições simples que tornou o custo de montagem do sistema pequeno, se comparado ao custo de compra de um equipamento específico.

Para as superfícies cujos fabricantes não apresentam esses valores, o valor encontrado pode ser considerado como referência para trabalhos futuros.

A determinação da temperatura de estagnação possibilita a definição no uso apropriado dos materiais de fabricação, pois em certas aplicações, como fogões solares, dessalinizadores, etc, são necessárias temperaturas elevadas para se obter uma boa eficiência, e em outros casos a necessidade são temperaturas somente para o aquecimento d'água.

Os resultados apresentados no MEV (microscópio eletrônico de varredura), através da sonda EDX (Energy Dispersive X-Ray) mostram que as superfícies constam de elementos químicos, ou a combinação deles, com propriedades para absorver e diminuir a reflexão da radiação solar quando utilizados na manufatura de superfícies seletivas.

As micrografias obtidas no MEV indicam a homogeneidade, orientação, assim como um histórico de qual processo foi utilizado na manufatura da superfície seletiva.

Trabalho similar no qual esse procedimento pode ser utilizado foi proposto pela CHESF com o título de: "Determinação da Constante de Emissividade Térmica e Coeficiente de Absorção Solar dos Condutores de Alumínio", mostrando que esse procedimento, por ter menor custo, pode ser amplamente utilizado.

7. SUGESTÕES

Com os resultados obtidos, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser antecipadas:

- Determinar a emissividade térmica em superfícies a partir de medições experimentais simples;
- Realizar o estudo econômico em superfícies seletivas;
- Desenvolver tintas seletivas de baixo custo;
- Fazer as curvas de refletividade das superfícies.

8. REFERÊNCIAS

AGNIHOTRI, O. P. & GUPTA, B. K., 1981, *Solar Selective Surfaces*. Wiley Interscience.

CHRISTIE, E.A, 1970, Proc. ISES, Melbourne, Australia, Paper No. 7181.

COHEN, R.W., CODY, G.D., COUTTS, M.D. AND ABELES, B., 1973, *Phys.Rev.* **B8**, 3689.

CUOMO, J.J, ZIEGLER, J.F., AND WOODALE, J.M., 1975, *Appl. Phys. Lett*, **26**, 557.

Dietz, A G. H., in *Introduction to the Utilization of Solar Energy*, A M. Zarem, and D.D.Erway, McGraw-Hill, New York (1963). "Diathermanous Materials and Properties of Surfaces."

DUFFIE, J. A.& BECKMAN, W.A., 1980, *Solar engineering of thermal processes*. John Wiley & Sons.

ENCHEVA, M.A, 1972, *J.Appl. Chem. USSR*, **45**,318 .

FAN, J.C.C. AND ZAVRACKY, P.M., 1977, *Appl. Phys. Lett.*, **29**,478.

HOLLANDS, K. G. T., T.E. UNNY, G.D. RAITHBY, AND L. KONICEK, 1976,, Transactions of the american society of Mecanical Engineers, Journal of Heat Transfer, **98**, 189-193. "Free Convection Heat Transfer Across Inclined Air Layers. "

HOTTEL, H.C. AND UNGER, T.A, 1959, *Solar Energy*, **3**,10.

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

KARLSSONAN, B.AND RIBBING, C.G., 1977,Techn. Rept. NSF Contract 3879-1.

KARLSSONAN, B., AND RIBBING, C.G., 1978,*Proc. Soc. Photo-Optical Eng.* 161 (**4**), 161/09.

- KLEIN, S.A, 1975, Calculation of Flat-Plate loss Coefficients, *Solar Energy*, **17**, 79.
- LADENER, H. & SPATE, F., 1999, *Solaranlagen: Handbuch der thermischen Solarerergienutzung*. Okobuch.
- MCADAMS, W.H., 1954, *Heat Transmission*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York
- MCDONALD, G.E AND CURTIS, H.B., 1977, Techn. Rep. TMX-71731, NASA.
- MCDONALD, G.E. AND CURTIS, H.B., 1976, Techn. Rept. No. NASA-TMX-73498.
- MCDONALD, G.E., 1976, Techn. Rep. TMX-71596, NASA.
- MCDONALD, G.E. AND CURTIS, H.B., 1975, Techn. Rept. No. NASA-TMX-71817.
- MCDONALD, G.E., 1977, Techn. Rep. TMX-73799, NASA.
- OREL, Z. C., GUNDE, M. K., 2001, *Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization*, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell*, **68**, 337-353.
- SCHWARZER, K., 2000, Comunicação Pessoal.
- SERAPHIN, B.C. AND MEINEL, A.B. , 1976, *Optical Properties of Solids: New Developments* B.O . Seraphin, Ed. (North Holland Publishing Co., Amsterdam,).
- SIEGEL, R. AND HOWELL, J.R., *Thermal Radiation Heat Transfer*, McGraw Hill, New York, NY.
- SMITH, G.B., 1977, *Metal Austral.*, 204.
- SRIVASTAVA, R.D. AND KUMAR, S., 1973, *Plating*, **60**, 487.
- SWINBANK, W.C., 1963, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **89**.
"Long-Wave Radiation From Clear Skies."

TABOR, H., 1955, U.S. Patent 2,917,817.

TABOR, H., 1967, "Selective Surface for Solar Collector, Ch. IV. Low Temperature Engineering Applications of Solar Energy, "American Society of Heating, Refrigeration, and air-conditioning Engineering (ASHRAE) .

TABOR, H., HARRIS, J., WENBERGER, H., AND DORON, B., 1961, *Further Studies on Selective Black Coatings, UN Conf. New Sources of Energy*, Rome, Italy.

THRONTON, J.A, 1976, *AES Coating of Solar collectors symp.*, Atlanta, GA.

VANDER LEIJ, M., 1978, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1361.

VANDER LEIJ, M., 1978, Proc. ISES, New Delhin, India, January, , F. deWinter and M.Cox, Eds. (Pergamon Press. New York, NY,1978).

WILLIAMS, D.A, LAPPIN, T.A, AND DUFFIE, J.A, 1963, J. Eng. Power **85A**, 213.

WILLIAMS, L.F.G., 1972, *Plating*, **59**,931.

APÊNDICES

APÊNDICE A

PISTOLA A AR COMPRIMIDO (*SPRAY*)

Na pistola a ar, a tinta depositada no recipiente é expulsa em direção ao bico da pistola pela ação da pressão do ar. É um método de aplicação de tinta muito utilizado em pintura industrial, não só na pintura de campo como na de oficina.

Além de ser um método de aplicação de tinta que apresenta grande produtividade, tem como característica a obtenção de espessura de película quase que constante ao longo de toda a superfície pintada, o que não é, em termos práticos, possível com métodos da trincha e do rolo.

O método de aplicação por pistola a ar comprimido apresenta como limitação o fato de levar a excessivas perdas de tinta durante a aplicação, da ordem de 25%, e os riscos de segurança, observados quando a aplicação é feita em ambientes fechados, são significativos, devido ao excessivo acúmulo de solventes.

A instalação para aplicação das tintas pelo método da pistola a ar comprimido, ilustrada na Figura A.1, consta normalmente da recipiente para depósito da tinta (equipado com válvula de segurança, manômetro, regulador de pressão e válvulas de entrada de ar e saída da mistura ar e tinta), mangueiras de ar e da mistura ar e tinta, pistola (com bico que é selecionado em função da tinta que se quer aplicar, a partir de instruções emanadas pelo fabricante da mesma) e fonte supridora de ar, que deve ser, seco e com pressão da ordem de 0,8 MPa (8 kg/ cm²).

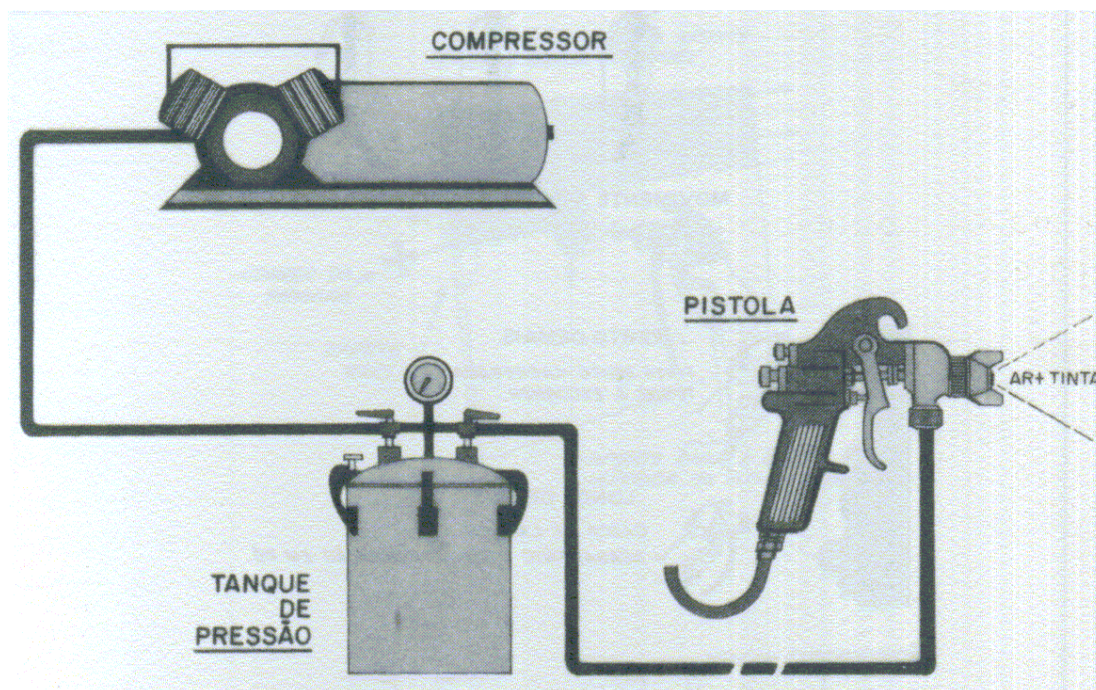


Figura A.1. Esquema de instalação para aplicação de tintas com pistola a ar comprimido.

Na aplicação da tinta por este método, uma série de cuidados deve ser observada. O primeiro é a correta diluição da tinta, procurando-se ajustar sua viscosidade a uma aplicação adequada. Outro é a seleção do bico da pistola, que é feita em função de propriedades tixotrópicas da tinta. A pressão e a vazão do ar que é injetado no tanque de pressão também devem ser selecionadas em função das propriedades da tinta que se quer aplicar. Este elenco de parâmetros definirá o leque de fluido constituído da mistura tinta e ar que sai do bico da pistola.

APÊNDICE B

SPUTTERING

Durante uma descarga elétrica através de um gás, pode acontecer a remoção de átomos do catodo, provocada pelo bombardeio de íons positivos. Esse processo é conhecido, em inglês, como *sputtering*. O *sputtering* é uma espécie de evaporação a frio do catodo e o produto dessa evaporação pode ser utilizado na criação de um filme que se deseje construir sobre uma superfície a ser revestida. Para entendermos como isso é possível, consideremos uma câmara fechada, com atmosfera controlável (Fig. B.1).

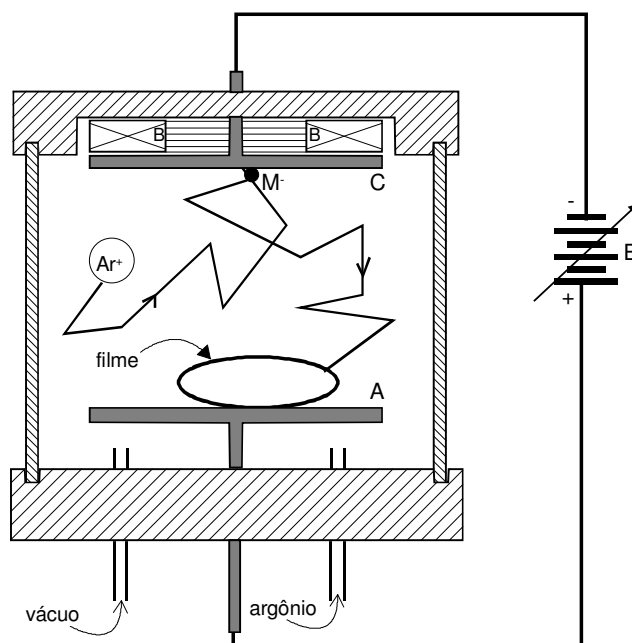


Figura B.1. Processo de cobertura seletiva por *sputtering*.

Dentro da câmara, há os eletrodos, A e C, entre os quais podemos criar uma diferença de potencial, com o auxílio da fonte de alta tensão, E. Uma bomba de vácuo retira a atmosfera inicial da câmara. A seguir é injetado um gás (em geral, argônio) até que a pressão no interior da câmara atinja um valor da ordem de 10^{-4} bar. Quando é aplicada uma alta tensão entre os eletrodos A e C, os elétrons livres que se encontrem no interior da câmara serão acelerados na direção do eletrodo A. No seu

caminho, os elétrons colidirão com átomos de argônio. Eventualmente, um átomo de argônio perde um de seus elétrons da camada externa e se torna um íon positivo, Ar^+ . A população de íons Ar^+ assim gerada pode ser aumentada colocando-se o ímã, B, junto ao eletrodo C. O ímã (junto com a diferença de potencial existente entre A e C) faz os elétrons seguirem trajetórias helicoidais, mais longas, o que aumenta a probabilidade de colisão com átomos de argônio.

Quando os íons Ar^+ atingem a superfície metálica do eletrodo C ionizam negativamente átomos desse eletrodo. Os íons metálicos, M^- , são então atraídos para o eletrodo A. Sobre o eletrodo A deve ser colocado o material cuja superfície desejamos revestir com um filme feito do metal M. Os íons metálicos, liberados do eletrodo C, continuam a colidir com as moléculas do gás, e entre si, repetidas vezes, no interior da câmara. Isso causa um amplo espalhamento de íons M^- e uma nuvem difusa deles atinge a superfície a ser revestida. Na prática podemos obter filmes contínuos, de espessura uniforme e controlada.

Descrevemos aqui, em linhas gerais, um dispositivo capaz de produzir filmes metálicos, usando o *sputtering*. Há várias outras montagens, adequadas para diferentes situações, mas todas seguem o mesmo princípio de emissão de átomos a partir de um eletrodo.

APÊNDICE C

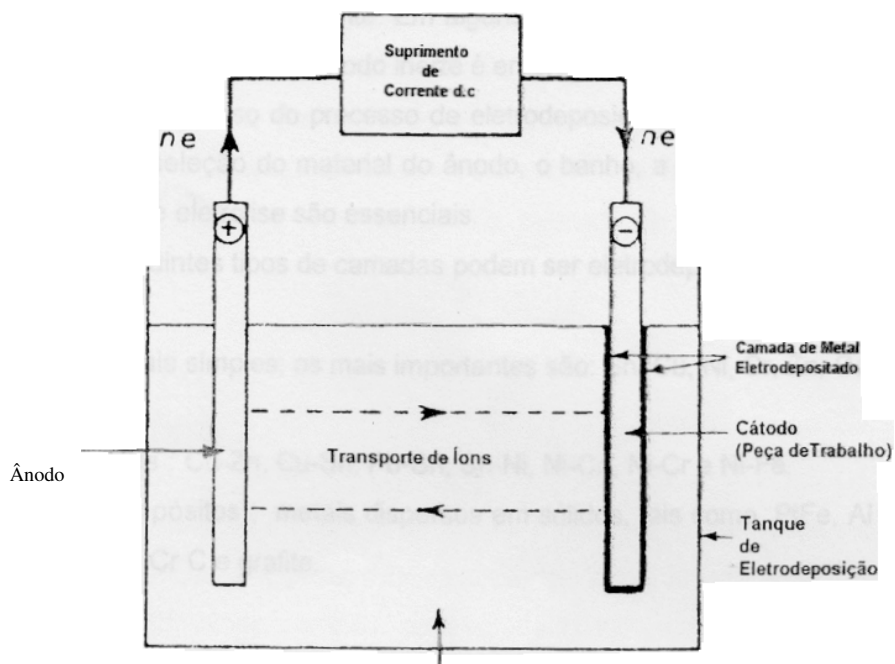
ELETRODEPOSIÇÃO

O objetivo do processo de eletrodeposição é preparar um depósito que seja bem aderente ao substrato e que possua qualidades mecânicas, químicas e propriedades físicas. A mais importante propriedade do depósito é manter suas especificações em todas as ocasiões. O processo deve ser fácil e reproduzível. Por outro lado, muitos metais podem (por modificações no banho e nas condições de deposição) ser depositados com propriedades diferentes. Por isso é que não se pode definir uma condição somente para eletrodeposição para cada metal, como: o banho, a densidade de corrente, temperatura, etc.

É importante que o banho seja estável ao longo do período de tempo por causa da importância na reprodutibilidade do depósito. É necessário que a quantidade de depósito seja mantida apesar de variações nas condições de operação, como variações na concentração e densidade de corrente nas quais podem acontecer variação, particularmente quando diferentes objetos sofrerão deposição.

Os principais componentes dos processos de eletrodeposição são mostrados esquematicamente na figura 1. Os componentes essenciais são:

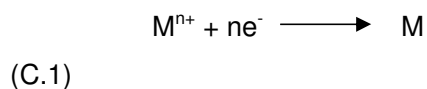
1. Um banho de eletrodeposição contém sais condutores e o metal a ser depositado na forma solúvel, como também alguns aditivos.
2. Um cátodo eletronicamente condutor, i.e. a peça de trabalho a ser depositada.
3. Um ânodo (também eletronicamente condutor) que pode ser solúvel ou insolúvel.
4. Um vaso inerte para conter 1 a 3, tipicamente, aço, polipropileno, etc.
5. Uma fonte de corrente contínua, usualmente regulada transformador/retificador.



Banho de Eletrodeposição

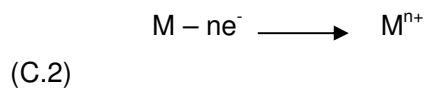
Figura C.1. Princípio da Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo tipicamente eletrolítico de deposição de uma camada de metal numa superfície. A peça a ser depositada é o cátodo e no banho eletrolítico está contido o íon metal M^{n+} então por uma simples reação no cátodo, temos:



No caso geral, M^{n+} pode ser um simples íon aquoso como o Cu ou representar um complexo como o $[Au(CN)]^-$.

No ânodo acontece uma reação de dissolução do metal precursor na solução.



E, idealmente, as condições de eletrólise são controladas em cada caminho que definem a corrente de eficiência da reação, e então, a concentração de

M^{n+} no banho permanece constante. Em alguns casos, o íon do metal foi adicionado como um sal sólido e então um ânodo é inerte é empregado.

Para o sucesso do processo de eletrodeposição, o correto pré-tratamento do cátodo, e uma seleção do material do ânodo, o banho, a densidade de corrente e outras condições de eletrólise são essenciais.

Os seguintes tipos de camadas podem ser eletrodepositadas:

1. Metais simples: os mais importantes são: Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb, Ag, Au e Pt.
2. Ligas : Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Sn-Ni, Ni-Co, Ni-Cr e Ni-Fe.
3. Compósitos : metais dispersos em sólidos, tais como, PtFe, Al O, WC, diamante, SiC, Cr C e grafite.

A massa eletrodepositada de metal w pode ser expresso pela lei de Faraday da eletrólise:

$$w = \frac{\phi M q}{n F}$$

(C.3)

Onde M é a massa molar do metal, q é a carga elétrica e $\phi (\leq 1)$ é a corrente de eficiência do cátodo para a deposição do metal e F é a constante de Faraday. A maioria dos processos de eletrodeposição são realizados com uma densidade de corrente constante I para um tempo medido t , a taxa de deposição média por unidade de área é então dado por:

$$\frac{w}{A t} = \frac{\phi I M}{n F}$$

(C.4)

Onde o fator M / nF é tradicionalmente chamado de “ equivalente eletroquímico” Esta expressão também pode ser expressa em termos da densidade de corrente usada.

$$\frac{w}{A t} = \frac{I_M M}{n F}$$

(C.5)

A taxa de deposição depende da massa molar do metal M , do número de elétrons n por mol de M^{n+} e da eficiência de corrente ϕ .

O rendimento da corrente é um fator de grande importância nos processos reais. Os maiores banhos de eletrodeposição operam na região de $0,9 < \phi < 1,0$. Mais comum reação secundária é a evolução de Hidrogênio no cátodo. A taxa média de deposição pode ser estimada com base na espessura x pela consideração da Eq. 8.4 e assumida ou medida de uma densidade mássica de valor ρ para o metal depositado:

$$\frac{x}{t} = \frac{\phi i M}{\rho A n F} = \frac{\phi I M}{\rho n F}$$

(C.6)

A qualidade da eletrodeposição final é dependente de vários parâmetros, incluindo a composição e a pureza do eletrólito, do nível de agente aditivo, do pH, temperatura, densidade de corrente, do eletrodo-ânodo-geometria da célula e das condições de fluxo. A camada eletrodepositada deve mostrar propriedades satisfatória como brilho, ausência de depósitos rugosos, textura uniforme.

APÊNDICE D

Inicialmente vamos considerar um átomo de Bohr isolado. Os elétrons da coroa circundam o núcleo segundo leis perfeitamente determinadas. De modo simplificado pode-se dizer que os elétrons de uma mesma camada possuem todos a mesma energia. A Figura D.1 apresenta esquematicamente valores de níveis de energia para as camadas de um átomo isolado, entre as quais não existem outros níveis. Em outras palavras, não existem elétrons com valores de energia intermediários.

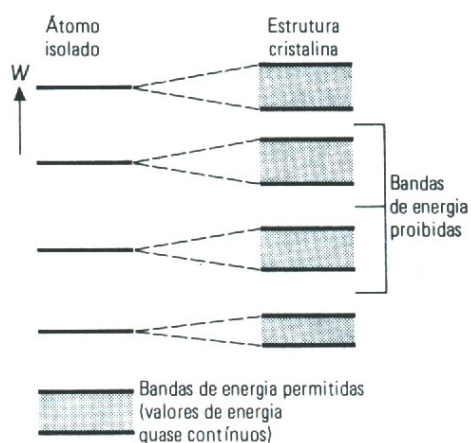


Figura D.1 Valores de energia dos elétrons no átomo de Bohr isolado e subdivisão dos níveis eletrônicos de energia numa rede cristalina, transformando-se em bandas de energia permitidas e proibidas.

Na composição de uma estrutura cristalina, os átomos permanecem muito próximos entre si, resultando numa influência mútua, e dessa interação advém uma subdivisão dos níveis de energia.

Para cada camada eletrônica aparecem, então, uma ou mais bandas de energia (em lugar de um valor discreto único), na qual ocorrem os valores de energia permitidos para essa camada. Como num cristal existe um número muito grande de átomos e consequentemente também há muitos elétrons para cada camada, aparecem muitíssimos valores de energia. Esses são muito próximos uns dos outros, de maneira que se pode considerar a faixa como quase contínua, na forma de banda de energia, isto é, os elétrons de determinada camada podem assumir qualquer valor de energia dentro dessa banda. Fala-se, nesse caso, de bandas (de energia) permitidas. Mas, como no

átomo isolado, existem também no cristal ideal, valores de energia que não são assumidos por elétron algum. Tais valores, que só podem estar entre duas bandas permitidas, constituem as bandas (de energia) proibidas.

A banda de energia mais alta de um cristal ideal, na qual todos os níveis de energia são ocupados por elétrons de valência, a $T = 0\text{ K}$, é chamada de banda de valência, pertencentes às ligações covalentes. Os níveis dos elétrons que pertencem à carcaça atômica se situam em bandas de energia abaixo da de valência.

Quando em um semiconductor um elétron se afasta de uma ligação covalente (tornando-se, portanto, livre) o seu nível mínimo de energia se situa na banda permitida imediatamente acima da banda de valência. Essa banda é chamada banda de condução, pois os elétrons que a ocupam são livres, conseqüentemente, elétrons móveis que podem ser utilizados para o transporte de uma carga elétrica, ou seja, para fins de condução.

A distância (em termos de energia) entre a banda de valência e a de condução é determinada pela mínima energia que um elétron de valência deve receber para se libertar de uma ligação covalente da estrutura, a essa energia dá-se o nome de energia Gap.

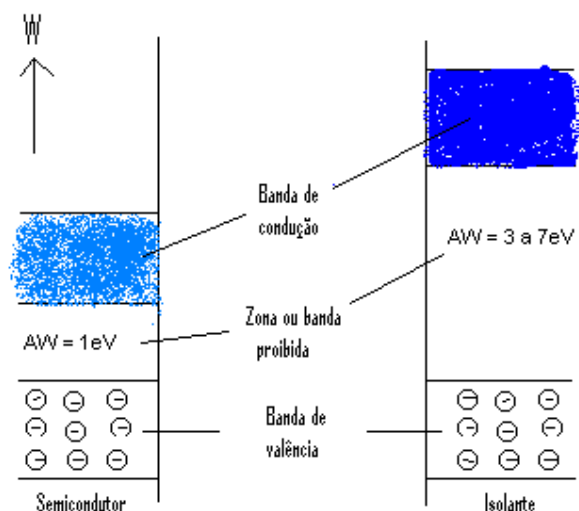


Figura D.2. Estrutura de bandas de um semiconductor e de um isolante a $T = 0\text{ K}$.

APÊNDICE E

MEDIDAS DE TEMPERATURA

Medida de temperatura de um corpo ou fluido é comumente realizada nas indústrias de processo. Dispositivos medidores de temperatura utilizam sistemas com propriedades que variam com a temperatura, de maneira que a reprodutibilidade pode ser calibrado com referências conhecidas (às vezes chamados termômetros secundários). Os três dispositivos de medida dominantes usados em controle automático são termopares, termômetros de resistência, e piranômetros e são aplicados em regimes de temperatura diferentes.

TERMOPARES

Nas medições de temperatura foram utilizados termopares do tipo K. Um termopar é constituído de dois fios de metais diferentes unidos em uma das extremidades, que fica em contato com a fonte de calor. O seu funcionamento baseia-se no princípio descoberto por Thomas Seebeck (1821), que pequenas diferenças de temperatura entre os dois metais gera uma micro-voltagem, linearmente proporcional a essa diferença. Essa micro-voltagem é determinada pela expressão,

$$\Delta e_{AB} = \beta \Delta T \quad (E.1)$$

onde a constante de proporcionalidade β representa o coeficiente de *Seebeck*.

Os canais programados que fazem as leituras dos termopares são calibrados antes de iniciar as medições. A calibração é feita utilizando-se um meio termicamente estável (banho de gelo). Após a calibração dos canais dos termopares é feita a programação do canal do sensor de radiação.

PIRANÔMETROS

O piranômetro é um instrumento usado para medir o fluxo de radiação solar incidente em uma superfície. Os valores medidos são integrados para todos os comprimentos de onda. O piranômetro instalado próximo ao sistema é do tipo termoelétrico. Seu princípio de funcionamento é semelhante ao de uma termo-pilha, constituída por pares termoelétricos (termopares) em série, que medem a diferença de

temperatura entre duas superfícies, normalmente pintadas de preto e branco, e igualmente iluminadas. A vantagem principal da termo-pilha é a sua resposta uniforme em relação ao comprimento de onda. O piranômetro utilizado neste trabalho é classificado como de precisão.

Piranômetro de Radiação Total

Em piranômetros de radiação total, a radiação térmica é medida em cima de uma grande variação de comprimentos de onda do objeto a alta temperatura. O detetor normalmente é um termopilha que é construído conectando vários termopares em série para aumentar a variação de medida de temperatura. O piranômetro é calibrada para corpos negros, assim a temperatura indicada T_p poderá ser convertida para temperatura de corpos que não são negros.

Precisão de Piranômetros

A Maioria dos métodos de estimação de temperatura para piranômetros assume que o objeto é um corpo cinzento ou possui valores de emissividade conhecidos. O emissividade do corpo não negro depende do estado interno ou a geometria de superfície dos objetos. Também, a média de passagens de radiação térmicas sempre não são transparentes. Estas incertezas inerentes dos valores de emissividade fazem uma difícil estimação precisa da temperatura do objeto alvo. A seleção apropriada do piranômetros e valores de emissividade precisos podem prover um nível alto de precisão.