

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

KAIO HEMERSON DUTRA

OBTENÇÃO DE NOVA SUPERFÍCIE SELETIVA USANDO COMPÓSITOS A BASE DE ÓXIDOS DE CROMO, FERRO E ALUMÍNIO PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS

FORTALEZA - CE 2022

KAIO HEMERSON DUTRA

OBTENÇÃO DE NOVA SUPERFÍCIE SELETIVA USANDO COMPÓSITOS A BASE DE ÓXIDOS DE CROMO, FERRO E ALUMÍNIO PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS

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

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais. Linha de pesquisa: Materiais Magnéticos, Materiais Não Metálicos e Compósitos.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca Universitária Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D9750 Dutra, Kaio Hemerson.

Obtenção de nova superfície seletiva usando compósitos a base de óxidos de cromo, ferro e alumínio para coletores solares térmicos. / Kaio Hemerson Dutra. – 2022. 108 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022. Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Superfície seletiva. 2. materiais compósitos. 3. óxido de ferro-cromo. 4. óxido de alumínio. 5. coletor solar. I. Título.

CDD 620.11

KAIO HEMERSON DUTRA

SINTETIZAÇÃO DE NOVA SUPERFÍCIE SELETIVA USANDO COMPÓSITOS A BASE DE ÓXIDOS DE CROMO, FERRO E ALUMÍNIO PARA COLETORES SOLARES TÉRMICOS

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

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: __/__/___.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça Universidade de Aveiro (UA)

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

Primeiramente a Deus, pela saúde, oportunidade e coragem em trilhar meu caminho e alcançar meus objetivos. Á minha esposa, pais e amigos, pela força e incentivo, cruciais na minha vida.

RESUMO

O esgotamento dos combustíveis fosseis e a preocupação pelos seus impactos ambientais fomenta pesquisas por outras fontes de energias. Neste contexto, a energia solar se apresenta de forma promissora, pela disponibilidade e aplicabilidade, sobretudo em processos térmicos. Porém, seu uso ainda representa um desafio tecnológico e econômico. Com isso, a busca pelo aperfeiçoamento dos processos desperta as pesquisas em materiais e processos de fabricação mais eficientes e alternativos. Em coletores solares, para maximização da energia absorvida, usa-se superfícies seletivas depositadas sobre as aletas, seu uso melhora significativamente o desempenho destes equipamentos. Este trabalho possui o objetivo geral de desenvolver uma metodologia de fabricação de uma nova superfície seletiva compósita para uso em coletores solares térmicos a partir do uso de óxidos de cromo, ferro e alumínio, bem como realizar sua caracterização e avaliação de seu desempenho em testes de campo. Para obtenção das superfícies seletivas, foram realizadas avaliações da granulometria, fundente, ligante e tratamentos térmicos, de forma que pôde-se obter superfícies adequadas com boa adesão ao substrato metálico. Foram realizados testes de campo com exposição ao sol, avaliação de fotodegradação e caracterização. Na caracterização, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectrofotômetro de infravermelho e UV-VIS. Os testes guiaram o processo produtivo do novo compósito ao indicar os melhores parâmetros de fabricação, sendo possível obter cinco superfícies com composições variadas de óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxidos de ferro-cromo (CRFO). Os resultados apontaram a superfície seletiva com 25% Al₂O₃ + 75%CRFO como a de melhor desempenho, alcançando temperatura máxima de 75,7°C e absortividade medida de 0,957, seguido da superfície comercial de referência que alcançou temperatura máxima de 74,7°C e absortividade de 0,95, as demais superfícies apresentaram desempenho inferior. Pôde-se concluir, pelos testes e caracterizações realizadas, que a superfície obtida pelo processo de fabricação desenvolvido neste trabalho é uma alternativa para o uso em coletores solares térmicos e apresenta melhor desempenho, quando comparada a superficie comercial MRTiNOX.

Palavras-chave: Superfície seletiva, materiais compósitos, óxido de ferro-cromo, óxido de alumínio, coletor solar.

ABSTRACT

The depletion of fossil fuels and the concern for their environmental impacts encourages research for other energy sources. In this context, solar energy presents itself in a promising way, due to its availability and applicability, especially in thermal processes. However, its use still represents a technological and economic challenge. As a result, the search for process improvement arouses research into more efficient and alternative materials and manufacturing processes. In solar collectors, to maximize the absorbed energy, selective surfaces deposited on the fins are used, their use significantly improves the performance of these equipments. This work has the general objective of developing a methodology for the fabrication of a new composite selective surface for use in solar thermal collectors from the use of chromium, iron and aluminum oxides, as well as to carry out its characterization and evaluation of its performance in tests of field. To obtain the selective surfaces, evaluations of granulometry, fondant, binding and thermal treatments were carried out, so that adequate surfaces with good adhesion to the metallic substrate could be obtained. Field tests were carried out with sun exposure, assessment of the photodegradation and characterization. In the characterization, scanning electron microscopy (SEM) and infrared and UV-VIS spectrophotometer were used. The tests guided the production process of the new composite by indicating the best manufacturing parameters, making it possible to obtain five surfaces with varying compositions of aluminum oxide (Al₂O₃) and iron-chromium oxides (CRFO). The results showed the selective surface with 25% Al₂O₃ + 75%CRFO as the one with the best performance, reaching a maximum temperature of 75.7°C and measured absorptivity of 0.957, followed by the commercial reference surface that reached a maximum temperature of 74.7°C and absorptivity of 0.95, the other surfaces presented inferior performance. It was possible to conclude, by the tests and characterizations carried out, that the surface obtained by the manufacturing process developed in this work is an alternative for use in solar thermal collectors and presents better performance when compared to the commercial surface MRTiNOX.

Keywords: Selective surface, composite materials, iron-chromium oxide, aluminum oxide, solar collector.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grupo de classificação de compósito	18
Figura 2: Avaliação dos recursos de energia solar de julho/1983 a junho/2005	21
Figura 3: Sistema de dessalinização solar.	22
Figura 4: Residências populares financiadas pelo programa Minha Casa Minha Energia Solar.	Vida Com 23
Figura 5: Estrutura cristalina do Fe ₂ O ₃	
Figura 6: Estrutura cristalina do Cr ₂ O ₃	
Figura 7: Diferença entre intensidade de radiação no Sol e na Terra	
Figura 8: Coletor solar térmico plano	
Figura 9: Coletor solar plano em corte transversal	40
Figura 10: Espetro eletromagnético	41
Figura 11: Emissão e absorção de onda eletromagnética	43
Figura 12: Ilustração de equipamento de fotodegradação	46
Figura 13: Fabricação das panelas do moinho planetário	48
Figura 14: CRFO após calcinação	49
Figura 15: Peneiras granulométricas.	50
Figura 16: Forno EDG 3000-3P.	52
Figura 17: Bancada de testes ao sol	58
Figura 18: Balanço de energia na superfície seletiva.	59
Figura 19: Superfícies seletivas em bancada de teste	64
Figura 20: Bancada de testes montada e em operação	66
Figura 21: Equipamento de teste de fotodegradação	67
Figura 22: Superfícies seletivas instaladas para teste de fotodegradação	68
Figura 23: Amostras das superfícies seletivas metalizadas	69

Figura 24: Espectrofotômetro de infravermelho.	70
Figura 25: Amostras para teste de caracterização por infravermelho	71
Figura 26: Espectrofotômetro UV-Visível UV-600	72
Figura 27: Superfícies seletivas pós teste de eficácia do ligante	74
Figura 28: Resultado do tratamento térmico 1	75
Figura 29: Resultado do tratamento térmico 2.	76
Figura 30: Resultado do tratamento térmico 3.	76
Figura 31: Resultado do tratamento térmico 4.	76
Figura 32: Resultado do tratamento térmico 5.	77
Figura 33: Resultado do tratamento térmico 6.	77
Figura 34: Resultado do tratamento térmico 7	77
Figura 35: Resultados do teste de granulometria	79
Figura 36: Teste de fotodegradação para superfície TiNOX	
Figura 37: Teste de fotodegradação para Superfície Seletiva 1	
Figura 38: Teste de fotodegradação para Superfície Seletiva 2	
Figura 39: MEV Superfície Seletiva 1.	
Figura 40: EDX Superfície Seletiva 1	
Figura 41: MEV Superficie Seletiva 2.	90
Figura 42: EDX Superficie Seletiva 2.	91
Figura 43: MEV Superficie Seletiva 3.	92
Figura 44: EDX Superfície Seletiva 3.	93
Figura 45: MEV Superfície Seletiva 4.	94
Figura 46: EDX Superficie Seletiva 4.	94
Figura 47: MEV Superfície Seletiva 5.	96
Figura 48: EDX Superfície Seletiva 5.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporções de CRFO e Al2O3 das superfícies seletivas	50
Tabela 2: Amostras para avaliação do ligante	52
Tabela 3: Composição das Superfícies Seletivas produzidas	63
Tabela 4: Características da superfície MRTiNOX	64
Tabela 5: Medições dos Termopares	65
Tabela 6: Valores médios de temperatura e radiação do teste ao sol	82
Tabela 7: Valores médios de temperatura e radiação do teste ao sol	83
Tabela 8: Absortividades medidas por radiação de UV-VIS e calculada	99

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Tratamento térmico do teste de eficácia do ligante	.53
Gráfico 2: Gráficos dos sete tratamentos térmicos realizados nos testes de aquecimento	.56
Gráfico 3: Resultados do teste ao sol	.81
Gráfico 4: Gráfico de caixa para Absortividade calculada no teste ao sol	.84
Gráfico 5: Espectroscopia de transmitância pela frequência na radiação no infravermelho	.97
Gráfico 6: Espectroscopia de transmitância pela frequência na radiação no infravermelho	.98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AU	Unidade Astronômica
CBC	Cinza do Bagaço da Cana-de-açucar
CRFO	Óxido de ferro/cromo
EDX	Energy Dispersive X-ray
IV	Infravermelho
LESGN	Laboratório de Energia Solar e Gás Natural
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NBR	Norma Brasileira
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
RF	Rádio Frequência
TF	Transformada de Fourier
UFC	Universidade Federal do Ceará
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

GREGOS

α	Absortividade	[adimensional];	Região	denominada	em	microscopia
[adimensional];					
β	Região denomin	ada em microscop	ia [adimen	isional]		
δ	Região denomin	ada em microscop	ia [adimen	isional]		
γ	Região denomin	ada em microscop	ia [adimen	isional]		
3	Emissividade [a	dimensional]				
θ	Ângulo [°]					
λ	Comprimento de	e onda [m]				
σ	Constante de Ste	efan Boltzmann [5	,67x10 ⁸ W.	$/m^{2}K^{4}$]		

Transmissividade [adimensional]

SUBSCRITOS

ab	absorvido
cond	condução
conv	convecção
ent	entrada
i	isolamento
n	natural
rad	radiação
ref	reflexão
S	superfície
sai	saída
sol	solar
v	vidro

τ

LISTA DE SÍMBOLOS

А	Área [m ²]
f	Eficiência [adimensional]
h	Coeficiente de transmissão de calor por convecção [W/m ² .K]
k	Condutividade térmica [W/m.K]
L	Espessura [m]
Q	Calor [J]
R	Radiação [W/m ²]
S	Seletividade [adimensional]
Т	temperatura [°C]
Ul	Coeficiente global de perda de calor [W/m ² .K]

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE GRÁFICOS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	13
SUMÁRIO	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Compósitos	16
1.2 Energia Solar	19
1.3 Contextualização do Problema	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo Geral	27
2.2 Objetivos Específicos	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 Contribuições Científicas	29
3.2 Fundamentos Teóricos	32
3.2.1 Superficies Seletivas	32
3.2.2 Compósitos no Sistema Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ (CRFO)	35
3.2.3 Radiação Solar	37
3.2.4 Coletores Solares	38
3.2.5 Caracterização de Superfícies Seletivas	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47

4.1 Produção de CRFO	.47
4.2 Produção das novas superfícies seletivas	.50
4.2.1 Teste de Eficácia do Ligante	.51
4.2.2 Teste de Aquecimento	.53
4.2.3 Teste de Granulometria	.57
4.3 Bancada Para Testes ao Sol	.57
4.3.1 Balanço de Energia na Bancada de Testes	.58
4.3.2 Procedimento de Testes na Bancada	.62
4.4 Testes de Fotodegradação	.66
4.5 Caracterizações das Superfícies Seletivas	.68
4.5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.69
4.5.2 Caracterização por Radiação no Infravermelho	.69
4.5.3 Caracterização por Radiação no UV-VIS	.71
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 5.1 Resultados das Metodologias de Produção das Superfícies Seletivas 	.73 .73
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 5.1 Resultados das Metodologias de Produção das Superfícies Seletivas 5.1.1 Resultados dos Testes de Eficácia do Ligante 	.73 .73 .73
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79 .80
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79 .80 .84
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79 .80 .84 .87
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 5.1 Resultados das Metodologias de Produção das Superfícies Seletivas 5.1.1 Resultados dos Testes de Eficácia do Ligante	.73 .73 .73 .75 .79 .80 .84 .87 .88
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79 .80 .84 .87 .88
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79 .80 .84 .87 .88 .96 .97
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.73 .73 .73 .75 .79 .80 .84 .87 .88 .96 .97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Compósitos

O processo de desenvolvimento e beneficiamento de materiais já marcaram eras na história da humanidade, como a Era do Aço, do Bronze e do Ouro. Algumas invenções do homem propiciaram o desenvolvimento das sociedades em seus vários seguimentos como na tecnologia, cultura e economia, um destes exemplos foi a criação dos fios, originando a fabricação de tecidos com as fibras de algodão, que propiciou a sobrevivência do homem em ambientes extremos e consequentemente a possibilidade de exploração de novos territórios.

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

Um compósito pode ser considerado como sendo qualquer material com mais de uma fase (multifásico) que apresente uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades de cada fase. De acordo com esse princípio da ação combinada, melhores combinações de propriedades são criadas através de uma combinação de dois ou mais materiais distintos. Seguindo a premissa desta classificação, enquadram-se muitos materiais amplamente utilizados na engenharia, segue alguns deles: várias ligas metálicas ferrosas e não-ferrosas tais como os aços perlíticos e ligas de cobre e zinco, materiais cerâmicos e até polímeros multifásicos (CALLISTER, 2016).

Em projetos de compósitos, o objetivo é obter as características mais desejadas de dois ou mais materiais, como por exemplo, a resistência dos materiais metálicos e a leveza dos polímeros para produzir uma nova geração de materiais com características formidáveis. Historicamente, a maioria dos compósitos foi criada para melhorar combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientes e a altas temperaturas, porém com a evolução dos estudos, muitos outros experimentos foram

feitos para produzir compósitos com foco em melhoria de outras propriedades, conforme a necessidade de aplicação do material desejado.

Muitos materiais compósitos são compostos a partir de apenas duas fases; a primeira é denominada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, que por sua vez é denominada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases que os constituem, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (CALLISTER, 20016).

Na segunda metade do Século XX, alguns eventos foram marcantes para o desenvolvimento tecnológico em engenharia dos materiais compósitos. Durante a corrida espacial e a Guerra Fria travada entre a antiga União Soviética e os Estados Unidos, o uso de compósito tornou-se muito comum para melhorar o desempenho de veículos espaciais e aviões militares. A crescente preocupação com o ambiente e com a redução de custos de fabricação em conjunto com a reintrodução das fibras naturais nas tecnologias de compósitos reforçados deu origem a vários novos materiais que passaram a ser utilizados desde a fabricação de capacetes de proteção de baixo peso e elevada resistência para militares a coberturas fibrosas extremamente maleáveis, de fácil fabricação e considerável resistência para veículos de transporte civil (PARDINI, 2016).

Conforme a evolução nas pesquisas em novos materiais compósitos, foram sendo desenvolvidos novas soluções em materiais para diversas aplicações científicas e industriais em uma grande variedade de áreas. Com isto, atualmente os materiais compósitos podem estar associados a matrizes metálicas, cerâmicas ou polímeros e com isso ser amplamente utilizados em áreas como: transportes rodoviários, como, por exemplo, nas aplicações em coberturas de veículos, construção civil, como, por exemplo, no uso de concreto para construção de edificações, marinha, como por exemplo na fabricação de cascos de pequenas embarcações e na aviação, como por exemplo na fabricação da cobertura de aeronaves civis e militares (MAZUMDAR, 2002).

Os compósitos podem ser divididos em três grupos gerais, conforme ilustrado na Figura 1. O primeiro grupo é denominado compósitos carregados com partículas, o segundo é denominado compósitos carregados com fibras descontínuas, este está subdividido em compósitos de fibras descontínua unidirecionais e compósitos de fibras descontínua orientado aleatoriamente e, por fim, o terceiro grupo, compósitos carregados com fibras contínuas, que é subdividido em três tipos: compósitos de fibra contínua unidirecional, compósitos de fibra contínua bidirecional e compósito de fibra contínua multidirecional (PAULA, 2011).



Fonte: PAULA (2011)

Uma área promissora para desenvolvimento e aplicação de materiais compósitos é a grande área de desenvolvimento de sistemas para uso de energias renováveis, com destaque para o desenvolvimento de filmes finos para aplicação em coletores solares fotovoltaicos e térmicos, atuando como superfícies seletivas. Com as crescentes pesquisas em aperfeiçoamento dos sistemas térmicos, as superfícies seletivas, para aplicação em coletores solares térmicos, constituídas por composições de materiais metálicos, ajudaram a obter propriedades ópticas adequadas, melhorando o desempenho destes sistemas.

As propriedades ópticas de superfícies seletivas para coletores solares térmicos devem propiciar uma elevada absorção da radiação solar e baixa emitância e reflectância, desta forma, maximizando a conversão de radiação solar em calor transportado por condução pelos componentes dos coletores solares térmicos, o que aumenta o aproveitamento da energia disponível.

Desta forma, seguindo esta linha de pensamento, atualmente, muitas pesquisas são realizadas com o objetivo de prover processos de fabricação para produção de novos materiais compósitos para aplicação nas superfícies de absorção de calor de coletores solares térmico, com o objetivo de maximizar o ganho de calor e minimizar as perdas.

1.2 Energia Solar

A energia solar é responsável pela origem de praticamente todas as fontes de energias, porém a sua utilização em processos de geração de energia elétrica ou mesmo em energia térmica de forma mais direta, embora já seja uma realidade, ainda é um desafio a ser vencido pelas pesquisas nos aperfeiçoamentos dos processos e na busca de novos materiais, mais disponíveis e eficientes, bem como o desenvolvimento de metodologia de obtenção dos mesmos.

Atualmente, o homem tem procurado fontes energéticas renováveis, pois com o esgotamento das reservas de combustíveis fosseis e devido às mudanças climáticas ocasionadas pela poluição atmosférica, crescem, a cada dia, a preocupação e a conscientização da população para o estudo de novos processos térmicos alternativos e limpos. A utilização da energia solar, já é uma realidade, porém embora seja uma fonte de energia abundante e gratuita, os sistemas de captação e transformação desta energia ainda estão em desvantagem econômica em relação a processos utilizando energias convencionais, o que abre grandes possibilidades em pesquisas (NELSON, 2003).

No Brasil, em 2020, 65,2% da oferta de energia elétrica foi oriunda do potencial hidráulico do país, porém as hidroelétricas disponibilizaram uma produção 31% menor em relação a 2014. As energias eólicas e solar somam 10,46% a disponibilidade de energia elétrica produzida no país, o que representa um aumento de 423% em relação a 2014. A geração de energia elétrica a partir de fontes não renováveis representou 15,8% do total, contra 17,7% em 2019, redução esta, ocasionada pela maior disponibilidade de energia alternativas, como solar e eólicas (EPE, 2021).

Observa-se, nos últimos anos, um aumento nos investimentos, principalmente privados, em desenvolvimento de e implantação de tecnologias para aproveitamento de fontes naturais e renováveis de energia, embora ainda haja uma dependência significativa dos combustíveis fosseis e a geração de energia elétrica por usinas hidrelétricas. Estas formas de obtenção de energia causam impactos ambientais em reservas habitadas por comunidades, fauna e flora, devido ao alagamento de vastas áreas para a construção de represas, e dependem fortemente das condições climáticas anuais e de grande aporte financeiro. No mundo, grande parte da energia elétrica é gerada pela queima de combustíveis fósseis, o que causa chuva ácida, efeito estufa e outras formas de poluição, que, desta forma, torna-se uma grande preocupação mundial, o que abre portas para a captação de recursos aplicados em pesquisas no desenvolvimento de solução viáveis para diversificação da matriz energética.

A Terra recebe anualmente 1,08x10¹⁸ KWh de energia solar, o que corresponde a milhares de vezes o consumo mundial neste período. Desta forma, menos de 1% da energia incidente nos continentes habitados seria suficiente para atender à necessidade global de utilização energética. Essa energia pode ser aproveitada na forma de energia fotovoltaica e energia solar térmica que são meios de aproveitamento de energia não poluentes, diferentemente da grande maioria das fontes de energia que poluem e prejudicam o planeta (QUASCHNING, 2016).

A Figura 2 apresenta uma avaliação dos recursos de energia solar no planeta, apresentando as áreas que recebem maior intensidade de radiação. Este levantamento representa um estudo feito no período de junho/1983 a julho/2005.



Figura 2: Avaliação dos recursos de energia solar de julho/1983 a junho/2005.

Fonte: Adaptado de TRIEB, F.(2009)

Conforme mostrado na Figura 2, as zonas mais claras representam as regiões que receberam maior intensidade solar ao longo dos anos, onde é possível observar que a região Nordeste do Brasil recebe em torno de 2300KWh/m²/ano de energia, o que representa um grande potencial de captação de radiação solar para conversão tanto em energia elétrica como em energia térmica. A título de comparação, em 2020 foram gerados 24,7 TWh no Brasil, o que representa menos que 0,7% da energia solar disponível apenas na região nordeste (EPE, 2021)

No caso específico da energia solar térmica a radiação solar é absorvida por coletores compostos por aletas que recebem uma superfície seletiva para facilitar a absorção da radiação. A radiação absorvida é conduzida pelas partes metálicas do coletor solar até aquecer fluidos de trabalho, líquidos ou gasoso. Sistemas utilizando energia solar térmica podem ser aplicados para aquecimento de água de residência, hotéis e hospitais, outros sistemas podem ser utilizados para secagem e desidratação de frutas na indústria alimentícia e dessalinização de água do mar, como é o caso do sistema apresenta pela Figura 3.

Figura 3: Sistema de dessalinização solar.



Fonte: Autor.

Atualmente o Governo Federal do Brasil dispõe de programas de financiamento para consumidores que queiram instalar sistemas utilizando energia solar térmica ou fotovoltaica em suas residências ou estabelecimentos comerciais. O uso de energia elétrica para processos térmicos domésticos, como o aquecimento de água, já citado anteriormente, é especialmente oneroso, visto que os processos de conversão de energia elétrica em energia térmica são, e sua maioria, de baixa eficiência. Estes programas vêm propiciando o surgimento e desenvolvimento de empresas nacionais provedoras de produtos e soluções em sistemas utilizando energia solar.

Em 2010 o Governo Federal do Brasil lançou o Programa Minha Casa Minha Vida Com Aquecimento Solar, onde várias residências populares foram financiadas pelo Governo Federal e entregues com um sistema de aquecimento de água utilizando energia solar, o que evita o uso de chuveiros elétricos (muito comum nas regiões Sul e Sudeste do Brasil) e possibilita o uso de água quente para melhor higienização da louça (o que reduz o risco de doenças), a Figura 4 apresenta algumas casas entregues por este programa.

Figura 4: Residências populares financiadas pelo programa Minha Casa Minha Vida com energia solar.



Fonte: ESTUDO EQUINÓCIO SOLARENERGY, 2011

Estes programas evidenciam o esforço público e privado em diversificar a matriz energética nacional, o que motiva a comunidade científica pela continuidade no desenvolvimento de processos e materiais que contribuam para a redução do uso das fontes convencionais de energia, diversificando a matriz energética e a dependência de energias convencionais tais como os combustíveis fósseis e a sazonalidade dos recursos hídricos. Porém, há o entendimento de que o custo destes sistemas pode tornar-se mais atraente para uma grande parcela da população brasileira e muito se deve as tecnologias, processos de fabricação e materiais utilizados nestes sistemas.

1.3 Contextualização do Problema

Conforme conceitos introdutórios apresentados neste trabalho, a necessidade de diversificação da matriz energética é uma realidade eminente. Desta forma, realizar estudos e pesquisas em utilização de fontes energéticas menos agressivas e que contribua com o equilíbrio ambiental tornou-se um desafio para pesquisadores, que concentram esforços na busca por

meios alternativos e sustentáveis de aproveitamento energéticos de fontes energéticas limpas. A busca de energias renováveis ou fontes alternativas de energias constitui-se numa solução para muitos problemas sociais relacionados ao consumo de energia proveniente de combustíveis fósseis. O uso de energias renováveis permite uma melhoria da qualidade de vida social, diminuindo a dependência econômica e reduzindo os impactos negativos resultantes da queima dos combustíveis na sua utilização e transformação. Assim, a diversificação da matriz energética, contemplando o uso das energias renováveis é uma estratégia de alto valor no cenário de desenvolvimento de um futuro próximo.

No contexto de transformações energéticas, o uso da energia solar se apresenta como uma das mais promissoras fontes de energia do planeta, tendo em vista a sua grande disponibilidade e simplicidade de captação, e, também, devido ao fato de ser uma energia limpa no processo de transformação em energia elétrica ou térmica.

Muitos sistemas, empregando a energia solar, já são amplamente utilizando pela sociedade e tornaram-se produtos finalizados e bem definidos que podem ser adquiridos no mercado, tais como os sistemas de aquecimento de água que são amplamente utilizados em hotéis e residências, estes representam uma alternativa ao uso dos chuveiros elétricos ou até de pequenos fornos utilizados para gerar vapor que pode ser utilizado na higienização de louças em hotéis e grandes restaurantes. Outra aplicação relevante da energia solar é na micro geração de energia elétrica, que representa uma boa alternativa pela versatilidade de locais de instalação e baixo custo perante outras energias alternativas como a eólica, para baixas potências de geração como é o caso de gerações para aplicação em residências, hotéis, hospitais, restaurantes, parques, entre outros.

Somado as pesquisas em novas fontes de energia, são também realizados estudos na melhoria dos processos já existentes, através do aperfeiçoamento de máquinas e seus componentes objetivando o aumento da eficiência, redução dos custos operacionais e baixa emissão de poluentes. As pesquisas em aperfeiçoamento destes processos são realizadas em várias vertentes, porém uma das mais importantes é o estudo em novos materiais.

Em aplicações práticas de sistemas de energia solar para conversão de radiação proveniente do sol em energia térmica para aquecimento de fluidos de trabalho, torna-se necessário a utilização de revestimentos das placas que conduzem esta energia. Este revestimento recebe o nome de superfícies absorvedoras e possui a função de elevar a eficiência no processo de transformação energética. A superfície absorvedora, que é depositada em um material de base, absorve a radiação solar e tem um papel importante no que concerne à absorção e à emissão de radiação, influenciando diretamente na relação custo-benefício do equipamento. Para tanto, é necessário que esta superfície absorva bem a radiação no espectro solar (ultravioleta e visível) e, ao mesmo tempo, tenha uma baixa emissividade, evitando as perdas de calor para o ambiente. Quando uma superfície absorvedora apresenta parâmetros de absorção e emissão adequados, são nominadas de superfícies seletivas. A superfície seletiva é geralmente composta por um filme fino aplicado sobre um substrato condutor térmico, podendo ser procedido por uma camada antioxidante e sucedido por uma camada anti-refletiva, em contato direto com o ambiente.

Desta forma, as propriedades ópticas das superfícies seletivas devem ser tais que, possuam alta absorção solar para maximizar a fração da energia solar transformada em calor, e emitância baixa para eliminar as perdas de radiação infravermelha para o ambiente. Existem várias técnicas para se obter um revestimento seletivo, algumas delas foram relatadas por Niklasson (1983). Revestimentos de cobre preto por meio de técnica de conversão química foram investigados por Hornstrom (1984) e Lampert (1979).

De forma geral, as superfícies seletivas consistem em uma camada de um óxido metálico, os mais comuns são os óxidos de cromo e o de titânio. Essas misturas químicas, geralmente são feitas a partir de materiais tóxicos e de alto custo. No Brasil esse revestimento eleva o custo do equipamento solar térmico, pois ainda não existe a fabricação nacional destes materiais, necessitando realizar importações das superfícies seletivas já depositadas em aletas, aumentando assim os custos com a fabricação nacional de coletores, devido os valores adicionais oriundos do processo de importação e impostos.

Por este motivo, alguns fabricantes de coletores optam por não revestir as chapas que conduzem a radiação solar ou mesmo por pintá-las com tinta preta fosca. Quando placas absorvedoras de radiação solar são pintadas com tinta preta fosca, de alta absortividade no comprimento de onda da radiação incidente, o objetivo é aumentar a coleta de radiação solar incidente. Para as superfícies cinzentas e difusas, a absortividade, a emissividade direcional espectral e a emissividade total hemisférica possuem os mesmos valores (Lei de Kirchhoff). Assim, as tintas pretas foscas com alta absortividade, apresentam também alta emissividade, provocando alta perda por radiação térmica para o ambiente o que reduz consideravelmente a eficiência dos sistemas (INCROPERA, 2008). O objetivo da utilização das superfícies seletivas no material de base (material condutor de energia térmica) é aumentar ao máximo a absorção de energia, porém sem proporcionar grandes emissões de radiação térmica para o ambiente, de forma que o ganho líquido de energia seja aumentado, melhorando assim a eficiência do sistema.

Desta forma, existe um esforço científico nacional em pesquisas de processos de obtenção de novos materiais para utilização como superfície seletiva em coletores solares térmicos. Uma alternativa viável é o uso de compósitos, aliando propriedades de materiais que possam ser sintetizados e utilizados para este fim.

2 **OBJETIVOS**

Com o presente trabalho pretende-se contribuir no setor de energia solar térmica, através do desenvolvimento de uma metodologia de processo de fabricação para obtenção um novo compósito a ser usado como superfície seletiva para deposição em aletas de coletores solares térmicos. Propõe-se a utilização de materiais alternativos, de fácil obtenção no mercado no nacional, desta forma, apresentando-se um produto nacional com eficiência similar ou superior as superfícies convencionais importadas.

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho possui como objetivo geral a obtenção de um novo material compósito para superfícies seletivas com aplicação em coletores solares térmicos a partir de óxidos de cromo, ferro e alumínio, utilizando o compósito CRFO ($Cr_{0,75}Fe_{1,25}O_3$) e óxidos de alumínio (Al_2O_3) com o objetivo de obter um substrato (compósito) que apresente uma seletividade semelhante ou até superior as superfícies seletivas já presentes no mercado.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos, listados abaixo, apresentam-se as etapas necessárias para obtenção do objetivo geral:

- Sintetização do CRFO (Cr_{0,75}Fe_{1,25}O₃) a partir de procedimentos préestabelecidos por Freire (2008).
- Desenvolvimento de metodologia para fabricação de superfície seletiva (substrato compósito), para deposição em substrato de cobre, a base de CRFO e óxido de alumínio nas seguintes proporções: 100%CRFO-0% Al₂O₃, 75%CRFO-25%Al₂O₃, 50%CRFO-50%Al₂O₃, 25%CRFO-75%Al₂O₃e 0%CRFO-100%Al₂O₃.

- Realização de teste com exposição ao sol, com objetivo de avaliar o desempenho térmico das superfícies e realizar comparativos entre as superfícies de composições diferentes e superfície comercial.
- Realização de testes para determinação de absorbância pela UV-VIS, priorizando dados obtidos para o espectro entre 400nm e 750nm (faixa de luz visível).
- 5. Realização de teste de infravermelho com o objetivo de avaliar a formação de novos compostos após sintetização das superfícies seletivas.
- Verificação da estrutura morfológica e composição química dos substratos compósitos obtidos, através da utilização de microscópio de varredura eletrônica (MEV).
- 7. Simulação dos efeitos de degradação gerados pela radiação solar e umidade do ar através da realização de testes padronizados de fotodegradação das superfícies seletivas sintetizadas e depositadas em substrato de cobre.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contribuições Científicas

Nas últimas décadas, com a crescente preocupação com o esgotamento das fontes energéticas convencionais e com a degradação do meio ambiente, muitas pesquisas vêm sendo realizadas em energia solar como fonte alternativa para geração de energia elétrica e térmica. Desta forma, vários sistemas já se encontram em plena operação e alguns deles podem ser adquiridos no mercado. Porém, embora a energia solar possua um apelo ecológico considerável, seja gratuita e abundante, a aquisição dos equipamentos para utilizá-la ainda possui um alto custo econômico e baixa eficiência, comparando-se com outros sistemas utilizando energias convencionais. Com isso, muitas pesquisas estão sendo realizadas no sentido de obter melhor disponibilidade e economicidade nos sistemas, várias destas pesquisas possui o foco em superfícies seletivas utilizadas nos coletores solares térmicos, devido ao seu elevado custo de fabricação e importação. A seguir, estão relacionados alguns trabalhos que contribuíram para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias de fabricação para superfícies seletivas.

Granqviste Hunderi (1979) realizaram estudos em partículas de cromo dispersas em um meio isolante, depositados sobre superfícies metálicas, com o objetivo de analisar a refletância e obter parâmetros que definissem seu nível de seletividade em determinadas condições de operação. Os estudos mostraram que alguns fatores influenciam fortemente, são eles: espessura do revestimento, substrato metálico, permeabilidade dielétrica, forma e orientação das partículas dispersas no isolante.

Krenzinger (1979) realizou experimentos para avaliar as características ópticas de várias superfícies seletivas, obtidas pela oxidação de placas e tubos de cobre comercial. Com os resultados obtidos, foi possível calcular os valores médios de absorbância de emitância do material, parâmetros que ele determinou como relevantes para a análise de nível de eficiência das superfícies seletivas.

Choughury (2000) realizou testes com superfícies seletivas a base de óxido de cobre, níquel preto, óxido de cobalto e cromo preto com o objetivo de realizar comparações de eficiência em determinadas condições de operação, as superfícies seletivas foram depositadas

sobre diferentes substratos por diferentes técnicas de deposição, sendo possível avaliar a interação entre o substrato e a superfície seletiva.

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

Teixeira *et al.* (2001) apresentou um modelo numérico para correlacionar a seletividade de superfícies com a eficiência dos coletores solares e realizou testes utilizando óxidos de cromo e alumínio. Os materiais foram depositados em superfícies e apresentaram absorbância variando entre 0,88 e 0,94 e emissividade variando entre 0,15 e 0,04 dependo dos materiais de base de formas de deposição.

Katzen*etal*.(2005) realizou estudos experimentais em silício-carbono dissolvido em meio aquoso e depositado por *spin-coating*em um substrato de vidro com diferentes espessuras, onde, posteriormente passou por um tratamento térmico. Com teste objetivavam a avaliação da emissividade e absorbância das superfícies e os melhores resultados foram encontrados para filmes com espessura de 1000nm apresentando uma absorbância de 0,94 e emissividade de 0,15.

Rocha (2006) realizou um estudo um estudo em engenharia dos materiais na estrutura e transporte dos compósitos magneto-dielétricos processados em escala laboratorial de soluções sólidas, procedentes dos sistemas Fe₂O₃/Cr₂O₃ e Fe₂O₃/CuO/TiO₂. Materiais já utilizados em fabricação de antenas e possíveis aplicações em superfícies seletivas para coletores solares.

Freire (2008) realizou experimentos para obtenção, através de reação de estado sólido, matrizes cerâmicas compósitas à base de cromo e Ferro, denominadas CRFO100 (Cr_{0,75}Fe_{1,25}O₃) e à base de ferro, cobre e titânio, denominadas FCTO100 (Fe_{0,5}Cu_{0,75}Ti_{0,75}O₃) para estudo de suas propriedades estruturais e elétricas, visando aplicações em circuitos eletrônicos de radiofrequência e micro-ondas. Algumas matrizes cerâmicas foram utilizadas na

obtenção das superfícies. Experimentos foram realizados com variação de temperatura de 25°C a 100°C, observando que as duas estruturas apresentaram relaxação ativada pela temperatura. O trabalho conclui que CRFO100 apresentou resultados mais adequados para uso em antenas ressoadoras dielétricas e possivelmente o uso em superfícies seletivas.

Rocha (2009) assim como o trabalho anterior, realizou testes em estruturas dos compósitos CRFO e FCTO, através da utilização de microscópio de varredura eletrônica (MEV) assistido por microssonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*) que possibilita a análise química elementar pontual, possibilitando a investigação micro estrutural, para aplicação em eletrônica e utilização na fabricação de antenas dielétricas.

Sousa (2010) realizou experimentos utilizando MEV e EDX para caracterização de filmes finos de Sulfeto de Cádmio e Dióxido de Titânio para a aplicação em células solares fotovoltaicas. Apresentou um protótipo de célula solar fotovoltaica, que foi colocada em contato com a luz solar para assim medir a corrente elétrica e a diferença de potencial. Também foram medidos os mesmos parâmetros no escuro, para comparação de resultados e comprovação da geração de energia elétrica através do contato com a luz.

Vieira (2011) realizou experimentos utilizando óxidos de cromo, óxidos de ferro e óxidos de titânio em um processo cerâmico, utilizando a técnica de deposição por *screen-printing*, com o objetivo de utilizar como superfícies seletivas para coletores solares. Os resultados mostraram um desempenho satisfatório quantos às propriedades adquiridas com a sinterização dos materiais, porém não foi possível obter uma superfície homogênea com a técnica de deposição utilizada.

Rodrigues (2014) apresentou um trabalho de obtenção de superfícies seletivas para aplicações em coletores solares de placa plana originado do resíduo da indústria de granito. Foram estudadas três diferentes superfícies, duas delas obtidas em laboratório, a superfície a base de pó de granito e a superfície composta pela mistura de pó de granito e CRFO; e a terceira superfície foi uma superfície comercial, conhecida como TiNOX. Os testes de campo mostraram que a superfície composta por pó de granito foi a que atingiu as maiores temperaturas, com uma média de até 119 °C, enquanto a superfície obtida com uma mistura de pó de granito e CRFO chegou a temperatura média de 96 °C, já a superfície comercial atingiu uma média de 101 °C. As superfícies foram comparadas através de uma equação que fornece o coeficiente global de perda de energia térmica. Os menores coeficientes foram obtidos pela superfície de pó de granito. Medeiros (2016) avaliou através de testes o potencial de uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) como matéria prima para produção de filmes absorvedores. Foram utilizadas duas técnicas de deposição em três tipos de substratos, concluiu-se que a CBC apresentou seletividade intrínseca, tendo potencial de uso para produção de filmes absorvedores solares. Os melhores resultados do conjunto (filme e substrato) exibiram pico e média de absorção de, respectivamente, 0,88 e 0,65.

Banthuek (2018) realizou teste em absorvedores solar de tubos evacuados, utilizando aletas de alumínio de diversas espessuras com superfície pigmentada com camada de alumina e Ni (Ni-AL2O3). Foram avaliados os valores de absorbância e a eficiência térmica do coletor. O autor apresentou valor de absorbância máxima de 0,94 e eficiência de 0,81.

Pinho (2019) obteve e realizou testes em superfícies seletivas a base do líquido da casca da castanha de caju e fez comparações com superfícies comerciais. O autor obteve superfícies a base do líquido natural e técnico, medindo relação absortividade por emissividade de 42,86 para as superfícies a base de líquido técnico e 31,28 com líquido natural.

Araújo (2021) obteve superfícies seletivas a base de pó de granito e óxido de titânio para aplicações em coletores térmicos. Foram realizados teste de sol em 5 superfícies, com variações proporcionais de granito e óxido de titânio. O autor apresentou como resultado uma eficiência de 23,3 para a superfície seletiva formada por 50% de granito e 50% de óxido de titânio. Foram realizadas comparações com superfícies comerciais.

3.2 Fundamentos Teóricos

Neste tópico estão apresentados alguns dos fundamentos teóricos necessários para compor a base dos estudos em materiais para superfícies seletivas de coletores solares térmicos. Estes fundamentos foram divididos quatro grupos: superfícies seletivas, compósitos no Sistema Fe2O3/Cr2O3 (CRFO), radiação solar e coletores solares térmicos.

3.2.1 Superfícies Seletivas

Coletores solares térmicos utilizam a absorção de radiação solar para aquecimento de fluidos, que por sua vez serão utilizados para o processo desejado, seja o aquecimento de água para uso de higiene pessoal ou mesmo para geração de vapor e produção de energia elétrica. Para que esses processos sejam eficientes, eles precisam absorver o máximo possível de radiação solar e reduzir as perdas de calor por emissão da superfície absorvedora. Para isso, a absorbância solar e a emitância da superfície absorvedora precisam ser otimizadas (McEnaney, 2010).

As superficies seletivas possuem um papel muito relevante na avaliação de eficiência dos coletores de energia solar. Obter materiais com elevada seletividade é um desafio científico. Há muitos materiais naturais que possuem absorbância e emitância adequadas, porém, encontra-se propriedades seletivas ainda melhores em materiais produzidos em laboratórios, através de composições de materiais.

A principal exigência de um revestimento para coletores solares é a sua seletividade espectral, característica de uma superfície cujas propriedades de absorbância, emitância e refletância variam nas regiões da radiação solar e da radiação infravermelha térmica. Desta forma, a seletividade (s) é um parâmetro utilizado para caracterizar uma superfície seletiva e é definido como a razão entre a sua absortividade na faixa do visível (α) e a emissividade (ϵ), conforme a Equação 1 (GOMES, 2001).

$$s=\alpha/\epsilon$$
 (1)

De forma que a seletividade (s) representa um fator comparativo entre superfícies e a tendência é de que superfícies com maior seletividade sejam mais adequadas para absorvedores solares.

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 (0,4 μ m< λ <0,7 μ m) e no infravermelho próximo (0,7 μ m< λ <3,0 μ m). A absortividade deve ser fraca na região do infravermelho em que λ >3,0 μ m. Geralmente, superfícies seletivas mais eficientes são aquelas que possuem um máximo de absortividade no centro do espectro solar e um mínimo de emissividade no infravermelho.

De acordo com Granqvist (1991), as superfícies seletivas podem ser classificadas divididas em seis grandes grupos:

- Intrínsecos: São materiais que possuem seletividade naturalmente, sem a necessidade de processamentos em laboratório. Como exemplos, temos alguns carbetos, boretos e silicetos. Porém, mesmo o melhor desses materiais não possui uma excelente seletividade. O ZrB₂, por exemplo, destaca-se pela sua alta absorbância solar de 0,77 e baixa emitância de 0,08. Em contrapartida, materiais obtidos em laboratório chegam atingir absorbância de 0,96 (MADHUKESHWARA, 2012).
- 2. Pares semicondutores-metais: tratam-se de superfícies seletivas onde um semicondutor absorve radiação solar em pequenos comprimentos de onda, cujos fótons possuem energia superior ao gap do semicondutor, elevando os elétrons para a banda de condução. Os materiais semicondutores possuem um alto índice de refração, por esse motivo, deve ser depositada uma camada anti-refletiva sobre o semicondutor.
- 3. Absorvedores multicamadas: estas superfícies funcionam através das interferências entre diferentes camadas formadas por materiais distintos. Dois exemplos são o composto de Al₂O₃-Mo- Al₂O₃-Mo- Al₂O₃-Mo-Al₂O₃ que pode alcançar uma absorbância de 0,91 e uma emitância de 0,85 a uma temperatura de 260 °C, e o composto MgF₂-Mo-MgF₂-Mo-MgF₂ que pode alcançar uma absorbância de 0,89 e uma emitância de 0,75 a uma temperatura de 260 °C (SHIMIDT E PARK, 1965).
- 4. Revestimentos com materiais compósitos: estas superfícies podem ser depositadas em substratos metálicos para obter-se uma superfície seletiva aprimorada. Os revestimentos com materiais compósitos, geralmente, são feitos de cermet (partículas de metal em uma matriz cerâmica ouvice-versa). As propriedades dos cermets podem ser determinadas através da escolha da matriz cerâmica, do tamanho, forma, densidade e orientação das partículas metálicas e da espessura do revestimento (GRANQVIST, 1991)
- 5. Superfícies rugosas: estas superfícies também podem ter características seletivas. Neste caso a seletividade esta baseada na geometria, porosidade, ou estruturas dendríticas, as quais são pequenas o suficiente para que pareçam

ásperas aos pequenos comprimentos de ondas, e lisas para os grandes comprimentos de ondas da radiação solar (RODRIGUES, 2014).

6. Revestimentos transparentes em substratos absorvedores: estas superfícies permitem que a radiação solar seja transmitida através do revestimento e absorvida pelo substrato, que possui característica absorvedora de corpo negro. O revestimento transparente reflete a radiação infravermelha emitida pelo absorvedor. Esse tipo de superfície é utilizado em aplicações de baixa temperatura (RODRIGUES, 2014).

Dentre as superfícies seletivas comerciais mais utilizadas, destacam-se as que são compostas por uma solução de óxido de titânio, conhecidas comercialmente como TiNOX. Essa substância é depositada, geralmente, através de eletrodeposição.

3.2.2 Compósitos no Sistema Fe₂O₃/Cr₂O₃ (CRFO)

Hematita (α -Fe₂O₃) e óxidos de cromo (Cr₂O₃) já foram categorizados como isolantes antiferromagnéticos e como semicondutores magnéticos de alta resistividade com condutividade elétrica similar aos óxidos de cobre (CuO e Cu₂O). Estes óxidos são completamente miscíveis, resultando em soluções sólidas termodinamicamente estáveis em toda a faixa composicional, retendo o sistema cristalino trigonal quando da formação de óxidos derivados. Tal fato é excepcional no grupo dos óxidos da classe do coríndon, e pode ser interpretado como uma evidência da não ocorrência do ordenamento dos cátions Fe⁺³ e Cr⁺³, sendo que estes se encontram aleatoriamente distribuídos nos sítios ao longo da estrutura. As estruturas cristalinas dos óxidos de ferro e de cromo estão representadas das Figuras 5 e 6 (FREIRE, 2008).





Fonte:(FREIRE, 2008)





Fonte:(FREIRE, 2008)

Freire (2008) propôs métodos para síntese de soluções sólidas relacionadas com este sistema. As soluções sólidas do sistema $Fe_{2-2x}Cr_{2x}O_3$, para composições x=0,25;0,5;0,75 e 0,875, na forma policristalina, foram preparadas a partir de uma mistura de óxidos de elevada pureza pelo seu aquecimento a 1300°C no ar por 72 horas, ou em atmosfera de oxigênio por 24 horas.
Soluções sólidas de óxidos destes metais de transição (Fe e Cr) despertam interesse nos mais variados campos de estudos, tais como nas tecnologias de pigmentação, sensores e absorvedores. O estudo do óxido de ferro/cromo (CRFO) também é relevante no campo da corrosão, uma vez que estes óxidos podem ser formados como produtos de corrosão de aços inoxidáveis.

3.2.3 Radiação Solar

Qualquer corpo que possua temperatura finita emite energia na forma de radiação térmica. Denomina-se radiação solar a energia emitida pelo Sol, estrela central do nosso Sistema Solar que se encontra a temperatura de 5777K em sua superfície. Esta energia, constantemente emitida, é transportada em ondas eletromagnéticas e sua taxa por metro quadrado (W/m²) é denominada intensidade de radiação (DUFFIE & BECKMAN, 2013).

A intensidade da radiação solar na superfície do Sol é de aproximadamente 6,33 x 10^7 W/m², esta radiação percorre uma distância média de 1,496 x 10^{11} m (distância equivalente da astronomia a uma Unidade Astronômica AU) até chegar à Terra com intensidade praticamente constante de 1367 W/m², como está ilustrado na Figura 7 (STINE & HARRIGAN, 1985).



Figura 7: Diferença entre intensidade de radiação no Sol e na Terra.

Fonte:(STINE & HARRIGAN, 1985)

Esta intensidade de radiação extraterrestre que chega à Terra é denominada constante solar. Entretanto, por causa da órbita elíptica da Terra, este valor varia em até $\pm 3,33\%$

durante o ano. A constante solar tem grande importância no estudo da energia solar, pois esta representa um teto para a avaliação da energia que chega à superfície da Terra.

A intensidade da radiação que chega a superfície da terra difere da constante solar, isto deve-se aos gases presentes na atmosfera que absorvem parte desta radiação, as condições climáticas também realizam interferência de forma que a radiação direta incidente em uma superfície pode ser inteiramente interrompida em um dia de céu fechado com nuvens. Desta forma, a radiação que chega em uma superfície na Terra pode ser dividida em duas componentes: radiação direta que representa a radiação recebida diretamente do Sol, ou seja, a parcela que não foi absorvida pela atmosfera e radiação difusa que representa a componente da radiação solar que teve sua direção afetada por interferências da atmosfera. A soma da radiação direta e radiação difusa é denominada radiação global, que representa a intensidade total de energia que chega a uma superfície (DUFFIE & BECKMAN, 2013).

3.2.4 Coletores Solares

Coletores solares são equipamentos projetados e construídos para absorver a radiação solar e transferi-la para um fluido, aquecendo-o. Os coletores solares podem ser divididos basicamente em coletores planos e concentradores. Os concentradores utilizam diversos aspectos construtivos para concentrar a energia solar em um foco. Estes coletores podem aquecer fluidos a temperaturas muito elevadas, porém necessitam de rastreamento da radiação solar. Coletores planos são mais simples, baratos e não necessitam de rastreamento, e, embora a água seja amplamente utilizada, estes podem operar com vários fluidos de trabalho, com faixas de temperatura que podem chegar de 80 a 160°C, a depender dos aspectos construtivos e dos fluidos de trabalho.

Como é possível observar na Figura 8, os coletores solares planos possuem várias características construtivas, o que torna possível encontrar no mercado diversos tipos de coletores planos. Porém seu funcionamento é simples, o fluido de trabalho escoa no interior de tubos, entrando no coletor por um tubo principal em uma de suas extremidades. Neste, o fluido é distribuído para ramificações que percorrem o comprimento do coletor até chegar ao tubo principal de saída e sair por sua extremidade. Durante todo o escoamento do fluido o mesmo recebe energia térmica proveniente da radiação solar. Os tubos que compõem o coletor estão

ligados a aletas com superfícies absorvedoras para intensificar a absorção da radiação solar. Estas aletas conduzem calor até os tubos, que por sua vez transmitem para o fluido. Abaixo das aletas e dos tubos são instalados isolamentos térmicos com o objetivo de diminuir as perdas de calor para o ambiente. As laterais do coletor também funcionam como isolantes térmicos, embora possuam também o objetivo de suportar a estrutura do coletor.





A Figura 9 mostra um coletor solar em corte, onde uma ou mais coberturas podem ser instaladas acima da superfície absorvedora. Estas coberturas produzem um efeito estufa no coletor, além de diminuir a perda de calor por convecção. Normalmente são utilizadas coberturas de vidro devido à sua transparência e baixa absorção de radiação. 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 9: Coletor solar plano em corte transversal.

Fonte:(DUFFIE & BECKMAN, 2013)

3.2.5 Caracterização de Superfícies Seletivas

A caracterização de materiais está relacionada à realização de uma série de técnicas que possuem o objetivo de investigar aspectos como composição, estrutura e propriedades, que podem ser químicas ou físicas. A determinação de propriedades de materiais é de grande importância, pois estas determinam o comportamento dos materiais em diversas situações, com isso é possível selecioná-lo para projetos específicos, prevendo seu comportamento e desempenho. Com a caracterização também é viável realizar comparativos entre materiais, avaliando custos e desempenho em situações específicas (ZARBIN, 2007).

Neste tópico estão descritas algumas técnicas relevantes para caracterização de superfícies seletivas para aplicação em coletores solares térmicos de alta eficiência.

3.2.5.1 Espectroscopia UV-VIS

Espectrometria é uma técnica que estuda fenômenos espectroscópicos. As técnicas espectroscópicas podem ser classificadas quanto a região do espectro eletromagnético estudado, estas regiões estão divididas em: raios gama, raios X, ultravioleta (UV), visível (VIS), infravermelho (IV), micro ondas e radio frequência (RF). O espectro eletromagnético com todas as suas divisões de regiões está representado na Figura 10, nesta figura o comprimento de onda, que representa a distância entre dois pontos na mesma fase de uma onda, cresce da esquerda para direita e a frequência, que representa a quantidade de ciclos gerados por unidade de tempo, cresce da direita para esquerda, mostrando o range de frequência e comprimento de onda de

cada grupo de ondas eletromagnéticas. O produto do comprimento de onda pela frequência, fornece a velocidade de propagação da onda eletromagnética, que para propagação no vácuo possui valor constante de 2,99x10⁸ m/s (IUPAC, 2012).



Figura 10: Espetro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de ZUMDAHL, 2003.

Especificamente a espectroscopia estuda os fenômenos relacionados da interação da matéria com a radiação eletromagnética, já o termo "espectroscopia UV-VIS", está relacionado as medições de radiação eletromagnéticas que envolvem as regiões visível e ultravioleta (IUPAC, 2012).

O espectrofotômetro, desenvolvido pelo pesquisador americano Arnold O. Beckman em 1940, trata-se de um instrumento capaz de medir e comparar a quantidade de radiação absorvida, transmitida ou refletida por uma superfície e com isso pode ser utilizado para analisar a absorbância de uma superfície no espectro UV-VIS em virtude da variação do comprimento de onda. Pelo baixo custo e facilidade de operar, este método é amplamente utilizado para caracterização de superfícies seletivas, pois é possível gerar gráficos denominados espectrofotometria que relaciona o comprimento de onda com a absorbância, de acordo com os picos deste gráfico é possível caracterizar as bandas de absorção de superfícies seletivas, propriedade de grande importância quando se trata da necessidade de aplicação em coletores solares térmicos (VINADÉ, 2005).

3.2.5.3Espectroscopia de Infravermelho

Átomos são elementos que estão em movimentação constante em diversos modos diferentes, apresentando parâmetros característicos para cada modo de vibração. Os graus de liberdade dos átomos em moléculas correspondem a diferentes modos normais de vibração. A interação da energia gerada por ondas eletromagnéticas com moléculas afetam seus modos de vibração de forma característica para cada estrutura atômica (BALL, 2006).

A espectroscopia de infravermelho consiste na verificação das frequências características, na região do infravermelho, relacionadas a átomos e moléculas. Para realizar as medições, radiação na região do infravermelho interage com o material estudado e modos de vibrações previamente estudados são coletados e representados em um gráfico de intensidade de radiação por frequência. Através do estudo comparativo de dados, utilizando os gráficos gerados, é possível caracterizar o material através da leitura dos diversos picos de absorção, de forma que é pouco provável que seja registrado espectros idênticos para dois materiais diferentes. Desta forma, o espectro comporta-se como uma assinatura única para cada agrupamento de moléculas (SKOOG, 2009).

Para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho são obtidos por equipamentos denominados espectrômetro de infravermelho, estes instrumentos sãos compostos de uma fonte de radiação no infravermelho, em reservatório para depósito do material, um detector de radiação defletida e um seletor de comprimento de onda. Em virtude da simplicidade do equipamento e do método, há simplicidade do manuseio do equipamento, fácil preparação da amostra, que pode estar no estado líquido ou sólido, baixo custo e versatilidade das análises (QUIMICA, 2003).

O espectro de absorção é atingido, por radiação gerada na região do infravermelho, no momento em que o espectro contínuo de luz transpassa a amostra. Uma vez que os átomos e as moléculas, geralmente, absorvem radiação eletromagnética nas mesmas frequências em que as emitem, pode-se afirmar que ambos os espectros, de emissão e de absorção, são equivalentes. Tal fato deve-se porque, na absorção, tem-se a transição inversa da observada no espectro de emissão, conforme ilustrado pela Figura 11 (LEITE E PRADO, 2012).



Figura 11: Emissão e absorção de onda eletromagnética.

Dentre os aparelhos utilizados para obtenção dos espectros no infravermelho, os primeiros a surgirem foram os espectrômetros dispersivos, que apresentem baixa sensibilidade e tempo de varredura que varia em torno de quinze minutos por amostra. Em meados dos anos 80, a técnica sofreu mudanças com o desenvolvimento dos microcomputadores e os aparelhos de transformada de Fourier (IV-TF) foram lançados. Embora ambos produzam praticamente os mesmos espectros para uma determinada amostra, a um intervalo de 4x10³ cm a 4x10² cm, os instrumentos de transformada de Fourier fornecem espectros com uma maior rapidez quando comparados com os aparelhos de espectrômetros dispersivos. Outra vantagem do uso dos aparelhos por transformada de Fourier (IV-TF) foi a possibilidade de obtenção de escalas de números de ondas mais precisas e reprodutíveis (GRIFFTHS, 1975; BRAIMAN e ROTHSCHILD, 1988).

Os instrumentos que operam por transformada de Fourier utilizam um interferômetro para manipular a energia enviada para amostra. O interferômetro faz com que a energia emitida pela fonte atravesse um divisor de feixes que separa a luz em dois feixes perpendiculares, um seguindo na direção de um espelho fixo que é refletido para o divisor de feixes, o outro é direcionado para outro espelho, desta vez um móvel, que também reenvia o feixe para o divisor de feixes. Com a movimentação do espelho móvel é possível realizar uma variação na trajetória do feixe reemitido e quando ambos os feixes se encontram, ocorrem interferências construtivas e destrutivas. O feixe é gerado pela combinação dos dois feixes

produzidos contém toda energia emitida pela fonte, além de uma faixa de comprimento de onda extensa. Como consequência, a amostra absorve de forma simultânea todos os comprimentos de onda normalmente encontrados em um espectro infravermelho. Além disso, o interferômetro emite um feixe de radiação que serve de referência para obter um padrão de comparação (PAIVA *et al*, 2015).

3.2.5.4 Microscopia Eletrônica

Dificilmente é possível estudar estruturas que estão em dimensões abaixo dos micrômetros, de forma que o uso de microscópios óticos não atende a esta demanda. Como alternativa, os microscópios eletrônicos são amplamente utilizados. Estes microscópios funcionam através de um feixe de elétrons guiado por um sistema de bobinas de deflexão, atingindo toda a amostra, transmitido um sinal para o detector em uma tela catódica. Os microscópios eletrônicos possuem uma capacidade de ampliação superior aos microscópios de luz, que utilizam feixes de luz para realizar a análise da amostra.

Os microscópios eletrônicos são divididos em dois grupos: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os microscópios eletrônicos de transmissão são mais utilizados na análise de detalhamentos mais finos de estruturas celulares, de organização molecular de vírus ou de constituintes subcelulares. Como grande desvantagem, a preparação das amostras para uso no MET precisa ser bastante fina e, trabalhando-se com estruturas em três dimensões, as informações necessárias são mais difíceis de serem obtidas. Os microscópios eletrônicos de varredura são mais utilizados para analisar amostras de estruturas sólidas, embora não forneça (ou forneça pouca) informações sobre as estruturas internas. Dentre as áreas de aplicação dos microscópios eletrônicos de varredura, destacam-se: engenharia nas suas diversas áreas de conhecimento, biologia, geologia, medicina, odontologia, química, física e geografia (GALLETI, 2003).

Os microscópios eletrônicos de varredura podem apresentam informações morfológicas sendo possível a identificação de elementos químicos para amostras sólidas. Vem virtude da forma como o processo é realizado e apresentado, com a utilização do MEV é possível obter imagens tridimensionais das amostras (DEDAVID *et al.*, 2007).

Os componentes principais dos microscópios eletrônicos de varredura são: canhão eletrônico, juntamente com suas lentes eletrônicas, compondo o que se chama de coluna, e o sistema de alto vácuo. Estes componentes são similares nos dois tipos de equipamentos. As imagens são montadas ponto a ponto, linha a linha, semelhante às imagens produzidas pelos televisores. É possível observaras imagens diretamente na tela do equipamento, ou fotografadas para determinadas regiões a escolha do operador (GALLETI, 2003).

Os microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão são equipamentos de elevada capacidade de resolução, através do qual é possível obter imagens com ótima nitidez com, por exemplo, 10.000 vezes de ampliação. A utilização do microscópio eletrônico de varredura com microssonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*) é bastante útil na investigação de microestruturas, permitindo uma análise química elementar pontual (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

3.2.5.5Fotodegradação

Os testes de fotodegradação têm como objetivo simular a interação entre o ambiente e as superfícies seletivas. Conhecer o efeito desta interação é importante, pois as propriedades físicas, químicas e mecânicas sofrem alterações. Estas alterações são inevitáveis, mas é importante conhecer a velocidade com que elas acontecem e com isto, estudar alternativas para mitigar estes efeitos.

A principal fonte do efeito degradante dos materiais expostos ao ar livre é a radiação ultravioleta, que provoca quebra de ligações químicas nas moléculas e com isto alterações nas características das superfícies. Os testes de fotodegradação, também conhecidos como testes de envelhecimento, reproduzem os efeitos provocados pela luz solar com a utilização de lâmpadas fluorescentes UV, entre estes efeitos podem-se destacar as mudanças de propriedades mecânicas, trincas, mudança de cor, fragilização, oxidação dentre outras (TORK, 2021)

A concentração de vapor de água acelera o processo de oxidação devido o surgimento de agentes oxidantes, tais como o oxigênio atômico e o ozônio, desta forma, a umidade do ar age diretamente no envelhecimento das superfícies seletivas. Desta forma, os testes de fotodegradação também buscam reproduzir os efeitos de umidade ao qual a superfícies

seletivas estaria exposta, simulando a vida útil destes materiais em condições ambientais adversas.

Os testes de fotodegradação são realizados em um equipamento composto por uma câmara hermética onde ficam instaladas luzes que simulam as condições ambientais, conforme ilustrado pela Figura 12. Na parte inferior desta câmara há um leito para depósito de água que, em operação de teste, evapora controlando a umidade do ar em patamares adequados aos testes. Os tempos de testes irão variar com os materiais a serem testados e as condições pré-fixadas nos testes. Ao longo dos testes, são avaliadas as mudanças, principalmente visuais, das superfícies, é comum observar-se marcas de oxidação e envelhecimento.



Figura 12: Ilustração de equipamento de fotodegradação.

Fonte: Adaptado de TORK, 2021.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Estão apresentados, neste capítulo, os procedimentos que foram realizados para produção dos compósitos e obtenção das superfícies seletivas, bem como os materiais utilizados. Estão descritas as metodologias propostas para realização dos testes que objetivam certificação da qualidade das superfícies obtidas, bem como os testes de desempenho das mesmas. Por fim, está apresentado a metodologia de caracterização das superfícies, bem como os equipamentos utilizados.

4.1 Produção de CRFO

A preparação do material que foi utilizado teve como base a metodologia proposta por Freire (2008) para a obtenção do CRFO100 ($Cr_{0,75}Fe_{1,25}O_3$). O procedimento consistiu na realização da mistura de 127,3g óxido de ferro Fe₂O₃ com 72,7g óxido de cromo Cr₂O₃. O óxido de ferro e óxido de cromo foram devidamente moídos em um moinho planetário utilizando esferas de zircônio, para isso foram utilizadas reatores de poliamida (tecnil) de 12 cm de diâmetro externo, 9 cm de diâmetro interno, altura de 5 cm e profundidade de 3,2cm com tampas de 12,6cm de diâmetro e 2cm de espessura que foram fabricadas exclusivamente para estes fim, evitando-se contaminação. A Figura 13 apresenta uma fotografia do processo de fabricação das panelas.



Figura 13: Fabricação dos reatores do moinho planetário.

Fonte: Autor.

Depois de moído, os óxidos foram misturados e obteve-se assim uma mistura de 200g de óxidos. Após a mistura, o material foi submetido a um tratamento térmico a uma temperatura de 1300°C com uma taxa de aquecimento 1°C por minuto, mantendo-se a temperatura máxima por 5 horas. O procedimento foi realizado em um forno do tipo mufla.

Após o processo de calcinação, que ocorre durante as 5 horas que aquecimento, o forno é desligado e posto para resfriar de forma natural, evitando-se elevadas taxas de resfriamento. Como resultados obtêm-se o composto CRFO100 (Cr_{0,75}Fe_{1,25}O₃), que foi devidamente certificado utilizando-se de difração de raio-x. Porém, conforme mostrado pela Figura 14, este apresenta-se em aglomerados de granulação elevada, o que dificultaria o processo de fabricação das superfícies seletivas.

Figura 14: CRFO após calcinação.



Fonte: Autor.

Uma granulação elevada poderia atrapalhar o processo de produção das superfícies seletivas, deixando-as com rugosidade excessiva, o que pode reduzir a eficiência de absorção, dificultado o processo de depósito nos substratos. Desta forma, o CRFO foi moído por um almofariz e pistilo, obtendo-se assim um material de granulação bem inferior. O material moído foi submetido a uma peneira granulométrica (Figura 15), a fim de separação do CRFO em porções com granulação homogênea. Foram separadas, para testes de fabricação das superfícies seletivas as seguintes granulações: mesh 42 (abertura da peneira de 0,355mm), mesh 100 (abertura 0,15mm) e mesh 170 (abertura da peneira de 0,09mm).

Figura 15: Peneiras granulométricas.



Fonte: Autor.

4.2 Produção das novas superfícies seletivas

As superfícies foram preparadas em cinco amostras diferentes com proporções em peso de CRFO e óxido de alumínio (Al₂O₃) distintas, conforme apresentado pela Tabela 1. As amostram foram feitas através da mistura do pó de cada componente, as variações de composição tiveram o objetivo avaliar a influência do óxido de alumínio nas superfícies.

1	,	1
Amostras	Proporção de Al ₂ O ₃	Proporção de CRFO
Tipo 1	100%	0%
Tipo 2	75%	25%
Tipo 3	50%	50%
Tipo 4	25%	75%
Tipo 5	0%	100%

Tabela 1: Proporções de CRFO e Al2O3 das superfícies seletivas.

Fonte: Autor.

Como os componentes básicos foram concebidos em pó e a mistura dos mesmos foi depositada e aderida em um substrato sólido, fez-se necessário a utilização de um fundente e um ligante.

Primeiramente, como fundente, foi utilizado o B_2O_3/Bi_2O_3 em uma proporção de 3% em peso relativo à amostra total conforme indicado por Vieira (2011). O fundente foi obtido com mistura molar 1:1 de óxidos de boro e bismuto, realizado em moinho de bolas planetário a uma rotação de 400 rpm durante 10 minutos, conforme indicado por Almeida (2004).

Para o ligante, foi realizado o teste utilizando o ligante comercial a base de resina epóxi proposto por Vieira (2011) e Rodrigues (2014) com 35% em peso de ligante relativo à amostra completa. Após mistura de todos os componentes, obtêm-se uma amostra viscosa que é depositada em um substrato metálico e posteriormente levada ao forno para realizar a secagem.

Seguindo este procedimento, para produzir as superfícies seletivas, foram necessários três tipos de testes de fabricação: teste do ligante, teste de aquecimento e teste de granulometria do CRFO.

4.2.1 Teste de Eficácia do Ligante

Este teste consiste em realizar uma avaliação da eficácia do ligante proposto (MRAraudite). Outro ponto analisado, neste testem, foi a necessidade da utilização do composto orgânico edurecedor (dimetildipropiltriamina, trietilenoglicol-dimercaptano; 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol), denominado composto B misturado a resina epóxi, denominada composto A. Desta forma, foram produzidas duas amostras de peso total de 3,2g do Tipo 3 (conforme apresentado na Tabela 1), seguindo as proporções em massa apresentadas na Tabela 2.

	Proporção de CRFO	Proporção de Al ₂ O ₃	Fundente B ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₃	Ligante
Amostra 1	31% (0,992g)	31%(0,992g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Apenas o composto A
Amostra 2	31%(0,992g)	31%(0,992g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Mistura dos compostos A e B

Tabela 2: Amostras para avaliação do ligante.

Fonte: Autor.

Para este teste foi utilizado o CRFO com mesh 100 (abertura 0,15mm). Com a inserção do ligante viscoso na mistura dos componentes de base (31%CRFO com 31%AL₂O₃) e o fundente, obteve-se assim uma mistura viscosa que pode ser depositada em um substrato metálico de cobre. As duas amostras, devidamente depositadas, foram então levadas a um forno do tipo mufla da marca EDG, modelo 3000-3P, apresentado na Figura 16, para realizado de tratamento térmico. Com este tratamento térmico, objetivou-se realizar a secagem e adesão das amostras ao substrato de cobre.



Figura 16: Forno EDG 3000-3P.

Fonte: Autor.

O tratamento térmico consistiu no aquecimento até a temperatura máxima de 200°C a uma taxa de aumento de 1°C por minuto, o que levou cerca de 3 horas para, a partir da temperatura ambiente, alcançar a temperatura máxima proposta, mantendo-se neste patamar por 5 horas. Após a finalização deste processo, a amostra realizou o resfriamento natural dentro do próprio forno. O Gráfico 1 ilustra, de forma gráfica, o parâmetro de aquecimento utilizado neste tratamento térmico.



Gráfico 1: Tratamento térmico do teste de eficácia do ligante.

Fonte: Autor.

4.2.2 Teste de Aquecimento

Os testes de aquecimento possuem o objetivo de encontrar os parâmetros do tratamento térmico ideais no formo para que a amostra consiga aderir de forma completa, homogênea e pouco rugosa. Este teste deve-se ao fato de que aquecimentos elevados produzem um ressecamento e corruga a superfície seletiva e um aquecimento insuficiente não produz uma aderência adequada da superfície seletiva ao substrato de cobre.

Desta forma, foram produzidas sete amostras iguais, seguindo a composição apresenta na Tabela 2 para a Amostra 1 (0,992g de CRFO, 0,992g de Al₂O₃, 0,096g de B_2O_3/Bi_2O_3 e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). Para este teste a Amostra 1 foi escolhida em virtude dos resultados obtidos no teste de eficácia do ligante, estes resultados estão apresentados e discutidos no Capitulo 5: Resultados. Cada uma das sete amostras

produzidas foi submetida a um tratamento térmico com parâmetros de aquecimento e resfriamento distintos, descrito a seguir:

Tratamento térmico 1: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de 1°C/min, permanência a 200°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Tratamento térmico 2: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de 0,5°C/min, permanência a 200°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Tratamento térmico 3: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 100°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 100°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 100°C até 150°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 150°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 150°C até 200°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência em 200°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Tratamento térmico 4: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 80°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 80°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 80°C até 120°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 120°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 120°C até 180°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência em 180°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Tratamento térmico 5: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 70°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 70°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 70°C até 120°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 120°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 120°C até 170°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência em 170°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Tratamento térmico 6: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 60°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 60°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 60°C até 110°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 110°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 110°C até 160°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência em 160°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Tratamento térmico 7: Processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 50°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 50°C por 20 minutos; aquecimento a partir de 50°C até 100°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência a 100°C por 20 minutos;

aquecimento a partir de 100°C até 150°C a uma taxa de 0,5°C/min; permanência em 150°C por 5 horas e posterior resfriamento de forma natural no interior do forno.

Para facilitar a compreensão e auxiliar na distinção entre os tratamentos térmicos descritos, o Gráfico 2 apresenta os parâmetros de aquecimento e comportamento térmico dos sete tratamentos térmicos realizados utilizando amostras do tipo Amostra 1, conforme Tabela 2.



Gráfico 2: Gráficos dos sete tratamentos térmicos realizados nos testes de aquecimento.

Fonte: Autor.

4.2.3 Teste de Granulometria

Este teste consiste em realizar uma avaliação da melhor granulometria do CRFO para produção das superfícies seletivas propostas. Na produção do CRFO foi realizado um procedimento de moagem para reduzir o tamanho dos grãos e então recolhidas amostras nas peneiras de mesh 42 (abertura da peneira de 0,355mm), mesh 100 (abertura 0,15mm) e mesh 170 (abertura da peneira de 0,09mm).

Desta forma, para este teste, foram produzidas três superfícies seletivas seguindo a composição apresenta na Tabela 2 para a Amostra 1 (0,992g de CRFO, 0,992g de Al₂O₃, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A) usando, para cada uma delas, CRFO obtido em granulometria diferente. No formo, foi aplicado o tratamento térmico 7, descrito na Seção 4.2.2, esta escolha deve-se aos resultados obtidos nos testes de aquecimento, os resultados destes testes estão apresentados e comentados no Capítulo 5: Resultados.

4.3 Bancada Para Testes ao Sol

Para realizar os testes em campos das superfícies seletivas, uma bancada de testes foi construída. A bancada de teste teve como objetivo de simular o comportamento das superfícies em operação no interior de um coletor solar. Desta forma, a bancada consistiu em uma caixa de madeira muiracatiara de 2,5cm de espessura e dimensões 103cm de comprimento, 16cm de largura e 12cm de altura. O interior da bancada foi dividido em nove partes igualmente espaçadas de 9,5cm, a parte superior é fechada com uma chapa de vidro de dimensão de 1m por 12,6cm e espessura de 4mm da marca MRVivix, do tipo float, temperado e incolor de transmissividade de 0,87. Cada compartimento está naturalmente isolado pela madeira nas laterais e no leito onde ficam as superfícies foram instalados isoladores paralelepípedos retangulares de lã de vidro, de 11,5cm por 8,5cm e espessura de 5cm, com superfície refletora de alumínio voltada para a proteção de vidro da bancada. A caixa possui duas dobradiças em uma de suas faces laterais, possibilitando o acesso ao seu interior para instalar as superfícies e realizar as manutenções e ajustes necessários. A Figura 17 apresenta a bancada devidamente construída e testada quantos as suas dimensões e juste de fechamento.

Figura 17: Bancada de testes ao sol.



Fonte: Autor.

Associado a bancada, foi conectado um sistema de coleta de dados, composto por doze termopares do tipo K, que possui o objetivo de coletar os dados de temperaturas necessários para avaliação das superfícies seletivas, um piranômetro horizontal *Eppley*, que possui o objetivo de coleta dos dados de radiação solar global e um *datalogger*, que possui a finalidade de recebimento, processamento e armazenamentos dos sinais recebidos pelos sensores de temperatura e radiação.

4.3.1 Balanço de Energia na Bancada de Testes

Com o objetivo de realizar uma avaliação térmica nas superfícies seletivas, foi feito um balanço energético seguindo fundamentos teóricos de transferência de calor e massa e termodinâmica de Yunus, 2012, Incropera, 2008, Kalogirou, 2006 e Duffie, 2013. Foi considerada a superfície em um leito na bancada de testes ao sol, que simula seu comportamento em um coletor solar térmico. O esquema com o volume de controle analisado está representado pela Figura 18, nela estão indicados os fluxos de calor que participam desta análise.



Figura 18: Balanço de energia na superfície seletiva.

Fonte: Autor.

O balanço de energia no volume de controle pode ser simplesmente descrito pela Equação 2, onde o calor acumulado no volume de controle $(Q_{acumulado})$ é calculado em função do calor que entra (Q_{ent}) , o calor que saí (Q_{sai}) e o calor gerado (Q_{gerado}) no volume de controle.

$$Q_{acumulado} = Q_{ent} - Q_{sai} + Q_{gerado}$$
(2)

A energia que chega à superfície seletiva e é de fato absorvida por ela, esta representa por Q_{ent} (W), na Equação 3. Esta energia pode ser contabilizada pela energia proveniente da radiação solar (Q_{sol} (W)) menos as energias perdidas pela absorção realizada através da cobertura de vidro (Q_{ab_vidro} (W)) e a reflexão energética na superfície seletiva (Q_{ref} (W)). Desta forma, Q_{ent} é de fato a energia absorvida pela superfície seletiva e pode ser obtida pelo produto da radiação solar R_{sol} (W/m²), da transmissividade do vidro τ_V , da absortividade da superfície α_S e da área da superfície $A_S(m^2)$ (Yunus, 2012).

$$Q_{ent} = Q_{sol} - Q_{ab_vidro} - Q_{ref} = R_{sol} \cdot \tau_V \cdot \alpha_S \cdot A_S$$
(3)

O calor que entra na superfície de controle é transmitido para fora dela por três mecânicos de transferência de calor: convecção, condução e radiação, conforme é possível observar na Figura 18. Ressalta-se que o calor refletido não deve entrar nesta contabilidade, visto que o mesmo já fora deduzido na Equação 3 e de fato não representa uma energia que transpassa pelo interior da superfície seletiva. O calor que sai da superfície seletiva está contabilizado pela Equação 4.

$$Q_{sai} = Q_{rad} + Q_{conv} + Q_{cond} \tag{4}$$

O calor perdido pela superfície seletiva, que deixa o volume de controle, por radiação representado por Q_{rad} (W) pode ser calculado pela Equação5, onde ε representa a emissividade da superfície seletiva, σ representa a constante de Stefan-Boltzmann (σ =5,67x10⁻⁸W/m²K⁴), T_S (K) é a temperatura da superfície seletiva e T_V(K) é a temperatura da cobertura de vidro, tomada como referência para o meio externo, visto que a superfície recebe a radiação absolutamente proveniente dela. Como a cobertura de vidro possui grande extensão, quando comparado a superfície seletiva, o fator de forma, normalmente aplicado a equação foi considerado como 1.

$$Q_{rad} = \varepsilon \cdot A_S \cdot \sigma \cdot (T_S^4 - T_V^4) \tag{5}$$

O calor perdido por convecção está relacionado à transferência de calor da superfície seletiva para o ar, que devido à cobertura de vidro, a convecção se dá de forma natural. O calor que deixa o volume de controle por convecção representado por Q_{conv} (W) está equacionado pela Equação 6, onde h_n (W/m²K) é denominado coeficiente de transferência de calor por convecção natural, A_S (m²) é a área da superfície seletiva, T_S (°C) é a temperatura da superfície seletiva e T_V(°C) é a temperatura da cobertura de vidro.

$$Q_{conv} = h_n \cdot A_S \cdot (T_S - T_V) \tag{6}$$

60

O calor perdido, que deixa o volume de controle, por condução devido à superfície está em contato direto com o isolamento de lã de vidro é denominado calor de condução representado por $Q_{cond}(W)$ e pode ser calculado pela Equação 7, onde K (W/mK) é denominado condutividade térmica, que para o isolante utilizado possui valor de 0,04W/mK, L (m) representa a espessura do isolante que é de 5cm e T_i (°C) representa a temperatura da parede externa do isolamento. Nesta avaliação foi desconsiderado a resistência de contato, visto sua baixa representatividade e complexidade de avaliação.

$$Q_{cond} = \frac{\kappa}{L} \cdot A_S \cdot (T_S - T_i) \tag{7}$$

Sabendo-se que os elementos que constituem o volume de controle representado na Figura 18 não são grandes acumuladores de calor, visto suas características, podemos realizar uma análise energética em regime permanente, desprezando o calor acumulado ($Q_{acumulado}$). Para esta análise, o calor gerado no interior do volume de controle (Q_{gerado}) pode ser desprezado, visto que não há nenhuma fonte ou sumidouro de calor no interior do volume de controle, em considerando uma operação em regime permanente. Desta forma a Equação 2 pode ser reescrita da seguinte forma (Equação 8):

$$Q_{ent} = Q_{sai} \tag{8}$$

Aplicando as Equações 5, 6 e 7 na Equação 4 e as Equações 3 e 4 na Equação 8, termos um compilado representado pela Equação 9, que será considera como o balanço de energia, em regime permanente, sem geração ou consumo interno de energia, para o volume de controle proposto na Figura 18.

$$R_{sol} \cdot \tau_V \cdot \alpha_S \cdot A_S = \varepsilon \cdot A_S \cdot \sigma \cdot \left(T_S^4 - T_V^4\right) + h_n \cdot A_S \cdot (T_S - T_V) + \frac{\kappa}{L} \cdot A_S \cdot (T_S - T_i)$$
(9)

De acordo com Kalogirou, 2006, o ganho útil de energia do fluido térmico em um coletor solar (Q_{útil}) pode ser calculado pela Equação 10, que se trata da diferença entre a energia

recebida pela superfície seletiva do coletor solar $(R_{Sol} \cdot \tau_V \cdot \alpha_S)$ e a energia perdida para o ambiente $(Ul(T_S - T_A))$, onde Ul representa o coeficiente global de perda de calor (W/m²K), T_S (°C) a temperatura da superfície seletiva e T_A (°C) a temperatura ambiente.

$$Q_{\text{útil}} = A_S \cdot [R_{Sol} \cdot \tau_V \cdot \alpha_S - Ul(T_S - T_A)]$$
(10)

Considerando um teste, conforme ilustrado na Figura 18, a ser realizado na bancada apresentada pela Figura 17, onde não há fluido térmico para absolver calor, toda a energia absorvida é dissipada. Desta forma, para efeitos práticos deste teste, a energia útil apresentará valor nulo na Equação 10 ($Q_{\text{útil}}=0$). Assim, tem-se que toda energia absorvida pela superfície seletiva será dissipada no ambiente, de forma que, conhecendo-se os parâmetros de operação e as características da superfície seletiva, é possível calcular o coeficiente global de perda de calor através da Equação 11.

$$Ul = R_{Sol} \cdot \tau_V \cdot \alpha_S / (T_S - T_A) \tag{11}$$

Desta forma, é possível encontrar a absortividade de uma superfície seletiva, através de um teste de sol, onde sejam medidas as temperaturas da superfície seletiva, temperatura do ambiente e radiação solar, deve-se conhecer também a transmissividade da cobertura de vidro e o coeficiente global de perda de calor. A perda de calor pode ser inferida de forma comparativa, utilizando-se uma superfície seletiva de parâmetros semelhantes, porém de absortividade conhecida, submetida as mesmas condições e parametrizações do teste das superfícies a serem analisadas. Conhecendo-se a absortividade de uma superfície seletiva pode-se também obter sua emissividade.

4.3.2 Procedimento de Testes na Bancada

Para realização dos testes na bancada, foram ensaiadas seis superfícies seletivas, cinco utilizando-se as composições apresentada na Tabela 3 e uma sexta superfície comercial.

Foi utilizando o ligante MRAraudite apenas com o composto A, visto os resultados no teste de eficácia do ligante, descrito na Seção 4.2.1. Todas as cinco superfícies sofram submetidas ao tratamento térmico 7, visto os resultados obtidos nos testes de aquecimento, descrito na Seção 4.2.2 e o CRFO utilizado foi o de granulometria abaixo de 0,15mm obtido pela peneira de mesh 100, visto os resultados obtidos no teste de granulometria, descrito na Seção 4.2.3. Os resultados dos testes de eficácia do ligante, aquecimento e granulometria estão apresentados no Capítulo 5, deste trabalho.

	Proporção de Al ₂ O ₃	Proporção de CRFO	Fundente B ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₃	Ligante
Sup. Seletiva1	62% (1,984g)	0%(0 g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Apenas o composto A
Sup. Seletiva2	46,5%(1,488g)	15,5%(0,496g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Apenas o composto A
Sup. Seletiva3	31% (0,992g)	31%(0,992g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Apenas o composto A
Sup. Seletiva4	15,5%(0,496g)	46,5%(1,488g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Apenas o composto A
Sup. Seletiva5	0%(0 g)	62% (1,984g)	3%(0,096g)	35% (1,12g) MRAraudite Apenas o composto A

Tabela 3: Composição das Superfícies Seletivas produzidas.

A sexta superficie utilizada, trata-se da MRTiNOX depositada em substrato metálico de cobre, superficie seletiva comercial de características conhecidas, amplamente utilizada em coletores solares térmicos. Sua aplicação neste teste teve o objetivo de obter-se parâmetros operacionais e comparativos de eficiência entre as superfícies produzidas e uma

Fonte: Autor.

superfície já comercializada e consolidada no mercado de produção de coletores solares térmicos. A Tabela 4 apresenta os dados característicos da superfície MRTiNOX, fornecidos pelo fabricante Almeco Group.

Duonnia da das anonacionacio	Absortividade (α_s)	Emissividade (ε)
Propriedades operacionais	$0.95 \pm 2\%$	0.04±2%
Concetenísticos dimensioneis	Largura (mm)	Espessura (mm)
Caracteristicas dimensionais	1250	0,12-0,5

Tabela 4: Características da superfície MRTiNOX.

Fonte:	Almeco	Group
--------	--------	-------

Todas as seis superfícies seletivas foram alojadas em espaços exclusivos na bancada de teste, conforme apresentado pela Figura 19.



Figura 19: Superfícies seletivas em bancada de teste.

Fonte: Autor

Conforme é possível observar na Figura 19, um sistema de medição de temperatura foi devidamente instalado, foram utilizados nove termopares do tipo K, com as medições

descritas na Tabela 5. Também foi utilizado um piranômetro horizontal para medição da radiação global.

Termopar	Medição	
1	Temperatura da sup. seletiva 1	
2	Temperatura da sup. seletiva 2	
3	Temperatura da sup. seletiva 3	
4	Temperatura da sup. seletiva 4	
5	Temperatura da sup. seletiva 5	
6	Temperatura da sup. MRTiNOX	
7	Temperatura do vidro	
8	Temperatura do isolamento	
	Fonte: Autor.	

Tabela 5: Medições dos Termopares.

Os testes ocorreram no Laboratório de Energia Solar e Gás Natural (LESGN) da Universidade Federal do Ceará (UFC) entre 11 e 14 horas do dia, a bancada ficou instalada em um local livre de sobras e grande rajadas de vento, dados de um anemômetro foram utilizados para monitoramento. A Figura 20 mostra a bancada montada no dia da realização do teste de sol.



Figura 20: Bancada de testes montada e em operação.

Fonte: Autor

4.4 Testes de Fotodegradação

Os testes de fotodegradação foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) do Departamento de Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC) seguindo a norma ABNT NBR 9512:2016.

Para este teste, foram produzidas e utilizadas as cinco superfícies seletivas com composição apresentadas pela Tabela 3 e, para efeito de comparação, mais uma superfície comercial MRTiNOX, também usada nos testes de bancada ao sol. Com este teste, objetiva-se simular os efeitos da interação das superfícies seletivas produzidas com a radiação, umidade e temperatura. Como se trata de um ambiente controlado é possível acelerar os efeitos da interação dos fatores ambientais já expostos com as superfícies e, desta forma, obter os resultados de fotodegradação em menor espaço de tempo que na interação natural com o ambiente. A Figura 21 apresenta o equipamento que foi utilizado para os ensaios. Foram utilizadas oito lâmpadas TL 40W/01 - RS UV-B *Medical Narrowband – PHILIPS*, em acordo com as diretrizes da norma ABNT NBR 9512:2016.



Figura 21: Equipamento de teste de fotodegradação.

Fonte: Autor.

As superfícies seletivas foram fixadas ao equipamento, também seguindo as orientações na norma, para este procedimento, suportes apropriados foram utilizados. A Figura 22 mostra as superfícies fixadas momentos antes do início do teste.



Figura 22: Superfícies seletivas instaladas para teste de fotodegradação.

Fonte: Autor.

A metodologia do teste se deu da seguinte forma: exposição à radiação ultravioleta B (comprimento de onda entre 280 e 315 nm) por oito horas ininterruptas com temperatura ambiente estabilizada em 50°C, seguindo de quatro horas de exposição à ambiente com umidade relativa de 100%, exposto a condensação de água a uma temperatura ambiente também de 50°C. O procedimento foi repetido ao longo de 30 dias corridos.

Foram realizadas três análises visuais, a primeira no décimo dia de teste, a segunda no vigésimo dia de teste e a terceira no trigésimo dia de teste. As análises possuíam o objetivo de avaliar o comportamento das superfícies ao longo do tempo de teste. Em cada análise, forma observadas três fatores: a adesão ao substrato, visando observar possíveis descolamentos, principalmente nas bordas; mudanças de coloração, podem ser ocasionadas pela exposição prolongada a radiação UV-B; ressecamento das superfícies, podendo ocasionar em corrugamentos ao longo das superfícies.

4.5 Caracterizações das Superfícies Seletivas

Para realizar as caracterizações das superfícies seletivas produzidas seguindo a metodologia apresentada neste capítulo foram realizados alguns procedimentos. Para tanto, equipamentos de caracterização de materiais foram utilizados. Esta seção descreve a metodologia e os equipamentos usados.

4.5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para esta caracterização, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de radio-x (EDX) instalado na Universidade Federal do Ceará (UFC) no Departamento de Geologia, o mesmo foi operado por servidor do departamento. As caracterizações foram realizadas em cinco superfícies seletivas produzidas com composição segundo a Tabela 3.

Para a caracterização, uma amostra de cada superfície foi retirada e alojada em suportes específicos para este teste. Para melhorar a condutividade das amostras e garantir o que o teste seja bem-sucedido, as amostras passaram por um processo de metalização, a Figura 23 apresenta as cinco superfícies seletivas já metalizadas.



Figura 23: Amostras das superfícies seletivas metalizadas.

Fonte: Autor.

Com os resultados apresentados pelo microscópio de varredura eletrônica com espectroscopia de energia dispersiva de raio-x é possível identificar a composição química das superfícies seletivas, bem como realizar a verificação da estrutura morfológica das mesmas.

4.5.2 Caracterização por Radiação no Infravermelho

Para esta caracterização, foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da MRShimadzu IRTrancer-100, disponível na Central Analítica do Departamento de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando-se de pastilhas de KBr. O equipamento está apresentado pela Figura 24.



Figura 24: Espectrofotômetro de infravermelho.

Fonte: Autor.

Esta caracterização tem como objetivo avaliar o surgimento de componentes após o tratamento térmico aplicado a superfície seletiva, desta forma é necessário realizar o teste com o pó antes de sofrer o processo de aquecimento e após o processo de aquecimento. Para este procedimento foram utilizadas cincos superfícies seletivas, produzidas com composição apresentado na Tabela 3 e utilizando-se o Tratamento Térmico 7, assim como foi usado nos testes de aquecimento ao sol e na caracterização com o MEV.

Primeiramente foram coletados os dados do pó, sem a utilizado do ligante e comparado com seus equivalentes em composição que passaram pelo tratamento térmico para aderir ao substrato de cobre, desta forma, para este segundo procedimento, foi necessário raspar a superfície seletiva do substrato de cobre.

A Figura 25 apresenta as amostras utilizadas para o referido teste, na região superior, o pó antes de ser submetido ao tratamento térmico e na região inferior, as superfícies que sofreram o processo de raspagem para obtenção de pó para segunda análise.



Figura 25: Amostras para teste de caracterização por infravermelho.

Fonte: Autor.

4.5.3 Caracterização por Radiação no UV-VIS

Para esta caracterização, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível da MRShimadzu UV-600, disponível na Central Analítica do Departamento de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando-se de pastilhas de KBr. O equipamento está apresentado pela Figura 26.



Figura 26: Espectrofotômetro UV-Visível UV-600.

Fonte: Autor.

Esta caracterização tem como objetivo avaliar a absortividade das superfícies no intervalor de comprimento de onda visível. Para este procedimento foram utilizadas cinco superfícies seletivas, produzidas com composição apresentado na Tabela 3 e utilizando-se o Tratamento Térmico 7, assim como foi usado nos testes de aquecimento ao sol, na caracterização com o MEV e no espectrofotômetro de infravermelho.
5 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo estão apresentados os resultados dos procedimentos descritos no Capítulo 4: Materiais e Métodos, bem como estão registradas as discussões e análises críticas dos mesmos. Primeiramente estão apresentados os resultados dos três testes de procedimentos utilizados para produção das superfícies seletivas, seguindo estão descritos os resultados dos testes realizados em bancada ao sol, os resultados do teste de fotodegradação e, por fim, os resultados dos procedimentos de caracterização das superfícies seletivas.

5.1 Resultados das Metodologias de Produção das Superfícies Seletivas

Para proceder com a produção das superfícies seletivas foram realizados três testes com metodologias diferentes, a fim de se obter superfícies seletivas em padrões ideais para aplicação em coletores solares térmicos. São estes:

- 1. Teste de eficácia do ligante;
- 2. Teste de Aquecimento;
- 3. Teste de granulometria.

5.1.1 Resultados dos Testes de Eficácia do Ligante

A metodologia utilizada para este teste está descrita na seção 4.2.1. Através da metodologia utilizada, obtiveram-se duas superfícies seletivas: Amostra 1 e Amostra 2. As duas amostras estão apresentadas na Figura 27.



Figura 27: Superfícies seletivas pós teste de eficácia do ligante.

Fonte: Autor.

Analisando os resultados obtidos no teste de eficácia do ligante foi possível observar que na Amostra 1 houve um corrugamento em várias regiões da superfície, o que se acredita ter sido ocasionado por um excesso de calor, o que se deve a metodologia do tratamento térmico utilizado, porém a cor obtida possui boa aparência, tonalidade e morfologia típica de superfícies seletivas. De forma geral, nas pequenas regiões onde não há corrugamento a superfície teve considerável aderência mesmo quando a mesma foi submetida a esforços fletores, o que indica uma boa maleabilidade e adesão ao substrato de cobre.

Com relação a Amostra 2, foi possível perceber que a superficie pela obtida não apresentou um aspecto satisfatório, visto que se obteve uma superficie consideravelmente opaca, rugosa e de coloração esverdeada, incompatível com superficie seletiva. A aderência do material produzido ao substrato também não foi satisfatório visto que é possível observar regiões onde há um descolamento entre eles. Por fim, observou-se também que a superficies estava bastante quebradiça, apresentado trincas ao longo da superfície, impossibilitando uma maleabilidade mínima do conjunto (substrato de cobre e superfície aderida), esta maleabilidade é muito importante no processo de fabricação de coletores solares térmicos. Desta forma, analisando os resultados obtidos, foi possível identificar que a Amostra 1, que utilizou o ligante MRAraldite apenas com o composto A apresentou resultados potencialmente melhores com relação a sua coloração e aderência ao substrato metálico, porém o tratamento térmico aplicado provocou um corrugamento da superfície.

5.1.2 Resultados dos Testes de Aquecimento.

A metodologia, materiais e equipamentos utilizados para este teste foram descritos na seção 4.2.2. Assim produzindo-se 7 superfícies seletivas seguindo a composição apresenta na Tabela 2 para a Amostra 1 (0,992g de CRFO, 0,992g de Al₂O₃, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). Cada superfície foi submetida a uma metodologia de tratamento térmico distinto.

As Figuras 28, 29, 30, 31, 32, 33 e 34 apresentam as superfícies seletivas obtidas para cada tratamento térmico aplicado.



Figura 28: Resultado do tratamento térmico 1.

Fonte: Autor.





Fonte: Autor.



Figura 31: Resultado do tratamento térmico 4.

Fonte: Autor.





Figura 32: Resultado do tratamento térmico 5.

Fonte: Autor.





Fonte: Autor.

Aplicando o tratamento térmico 1, foi obtido a superfície apresentada pela Figura 28, nela foi possível constatar o mesmo resultado obtido com a Amostra 2 do teste de eficácia do ligante, um corrugamento da superfície, típico de excesso de calor, porém foi possível verificar em algumas regiões, que havia uma boa adesão do material ao substrato de cobre. O mesmo comportamento do tratamento térmico 1 é observado nos tratamentos térmicos 2, 3 e 4 (Figuras 29, 30 e 31), porém com uma evidente redução das áreas corrugadas, mas com a manutenção da coloração escura, típica de superfícies seletivas e boa aderência ao substrato metálico.

A superfície seletiva obtida com o tratamento térmico 5 (Figura 32), apresentou aspecto diferente, com grande redução da área corrugada (afetada pelo elevado calor do tratamento térmico), porém a superfície possui aspecto rugoso em diversos pontos. Assim como nos tratamentos térmicos anteriores, a superfície apresentou boa adesão ao substrato. No tratamento térmico 6 (Figura 33), é possível perceber regiões corrugadas, porém com intensidade visivelmente inferior aos testes anteriores.

Finalmente, na superfície seletiva obtida pelo tratamento térmico 7, apresentada pela Figura 34, não foi identificado regiões corrugadas, esta superfície manteve a coloração característica dos testes anteriores e a adesão ao substrato metálico foi satisfatória. Esforços fletores manuais foram aplicados ao conjunto, o mesmo apresentou boa maleabilidade e mante a adesão do material ao substrato metálico. Com o desaparecimento das regiões corrugadas pelo calor foi possível perceber que a superfície seletiva obtida possui grande rugosidade, o que se acredita ser ocasionada pela elevada granulometria do CRFO, ocasionada pelo processo e calcinação para obtenção do mesmo. A rugosidade não é um parâmetro desejado em superfícies absorvedores de radiação, visto que a rugosidade cria planos de absorção com diversas orientações distintas, isto pode causar um aumento da reflexão da superfície e pode reduzir a condutividade térmica para o substrato metálico. Desta forma, ficou evidente a necessidade de realizar testes com menor granulometria de CRFO, visto que a rugosidade, que para os tratamentos térmicos anteriores não ficou tão aparente devido as áreas corrugadas, neste caso ficou nitidamente perceptível.

Em síntese, visto os resultados apresentados para cada tratamento térmico, concluiu-se que a metodologia do tratamento térmico 7, que está apresentada pela Figura 34, foi adequada e será adotada na produção das superfícies seletivas. Porém, para obter superfícies menos rugosas e mais homogêneas, há a necessidade de redução da granulometria do CRFO.

5.1.3 Resultados dos Testes de Granulometria.

A metodologia utilizada para este teste está descrita na Seção 4.2.3. Este teste teve como proposta a produção de três amostras de superfícies seletivas com granulometria de CRFO diferentes, porém só foi possível produzir duas superfícies. Não foi possível produzir a superfície utilizando o CRFO obtido com a peneira de mesh 170, pois não foi possível manuseá-lo para realizar o procedimento de pesagem ou mesmo o procedimento de mistura com os outros componentes, pois, pelo tamanho dos grãos, ao manusear grande parte se perdia no ar. Desta forma, foram produzidas apenas a Amostra 1, produzida com CRFO obtido com peneira de mesh 42 (abertura de 0,355mm) e a Amostra 2, produzida com CRFO obtido com peneira de mesh 100 (abertura 0,15mm). As duas superfícies obtidas estão apresentadas na Figura 35, juntamente com imagens ampliadas em 500x, que foram obtidas com o objetivo de avaliar melhor o comportamento dos grãos de CRFO nas superfícies seletivas produzidas.

Figura 35: Resultados do teste de granulometria.





Fonte: Autor.

Analisando os resultados apresentados pela Figura 35 é possível perceber a redução significativa da rugosidade entre as Amostras 1 e 2. É possível identificar os grãos de CRFO na Amostra 1 pela sua coloração escura, esta granulometria resultou em uma superfície seletiva rugosa e não homogênea. Em contrapartida, a Amostra 2 apresenta aspecto homogêneo com aparente dissolução completa do CRFO no óxido de alumínio.

Em síntese, pode-se concluir que a granulometria adotada para a produção da Amostra 2 (mesh 100, abertura 0,15mm) apresentou resultado satisfatório, gerando uma superfície seletiva com coloração adequada, baixa rugosidade e boa adesão ao substrato metálico.

5.2 Resultados do Teste em Bancada ao Sol.

Após acertado os procedimentos para produção das superfícies seletivas, foram obtidas cinco novas amostras, conforme Tabela 3, para realização do teste ao sol. Este possui o objetivo de simular a operação das superfícies seletivas quando expostas ao sol e com isso realizar a avalição de seu desempenho. A metodologia deste teste está detalhadamente descrita na Seção 4.3.2.

O Gráfico 3 apresenta os dados de temperatura, propostos na Tabela 5, e radiação coletados ao longo do período de teste. A escala de radiação está referenciada no eixo ordenado direito do gráfico.



Gráfico 3: Resultados do teste ao sol.

Fonte: Autor.

Em análise ao Gráfico 3, observa-se que foi possível obter um teste em um dia de céu aberto, visto a regularidade do gráfico de radiação, com valor médio do teste de 1120,3 W/m². A regularidade da radiação favorece a análise do comportamento das temperaturas das superfícies seletivas.

Com a análise dos dados de temperatura é notório o desempenho superior da superfície SS4 (Superfície seletiva 4, 1,488g de CRFO, 0,49g de Al₂O₃, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A), que alcançou temperaturas superiores a todas as outras superfícies, inclusive a superfície de referência comercial (TiNOX), chegando a registrar temperaturas acima de 75 (°C), próximo do horário de 12:30. Seguindo, a superfície que apresentou TiNOX registrou as segundas maiores temperaturas. As demais superfícies apresentaram temperaturas similares, com algumas oscilações ao longo do teste, com exceção a Superfície Seletiva 1, que apresentou temperaturas visivelmente inferiores.

A Tabela 6 apresenta os valores médios de temperatura para cada uma das superfícies avaliadas, para a cobertura de vidro e para o isolamento, está exibido também o valor médio da radiação solar. Desta forma, é de fácil percepção o desempenho, no que se refere a absorção de calor, de cada superfície. Como já foi possível constatar no Gráfico 3, a superfície que apresentou maior valor de temperatura foi a Superfície Seletiva 4, seguida da Superfície TiNOX. As Superfícies Seletivas 1 e 5, que possuem apenas Al₂O₃ ou CRFO, respectivamente, apresentaram temperaturas inferiores. Desta forma, pode-se concluir que a mistura de CRFO com o óxido de alumínio (Al₂O₃) elevou a absorção de calor da superfície, sendo a proporção de 75%CRFO + 25% Al₂O₃ a que apresentou melhor desempenho térmico.

Elemento de medição	Média de medição
Superfície Seletiva 1 (0%CRFO + 100% Al ₂ O ₃)	68,1 °C
Superficie Seletiva 2 (25%CRFO + 75% Al ₂ O ₃)	69,9 °C
Superfície Seletiva 3 (50%CRFO + 50% Al ₂ O ₃)	69,3 °C
Superfície Seletiva 4 (75%CRFO + 25% Al ₂ O ₃)	72,3 °C
Superficie Seletiva 5 (100%CRFO + 0% Al ₂ O ₃)	69,2 °C
Superfície TiNOX	70,8 °C
Vidro	56,8 °C
Isolamento	39,8 °C
Radiação	1120,3 W/m ²

Tabela 6: Valores médios de temperatura e radiação do teste ao sol.

Fonte: Autor.

Utilizando-se das medições de temperatura e radiação e dos parâmetros de operacionais conhecidos da Superfície TiNOX, é possível, através da metodologia e equacionamento apresentado na Seção 4.3.1, obter os valores de absortividade e emissividade das superfícies analisadas. A Tabela 7 apresenta a média dos valores de absortividade (α) e emissividade (ϵ) obtidos para cada superfície seletiva calculado a partir do registro de cada temperatura ao longo do período de teste, está registrado, também, o valor calculado de seletividade (Equação 1), resultante da divisão da absortividade (α) pela emissividade (ϵ). É importante destacar que o valor para a Superfície TiNOX foi extraído de seu fabricante e já foi registrado na Tabela 4.

Elemento de medição	Absortividade (α)	Emissividade (ɛ)	Seletividade (s)
Superficie Seletiva 1 (0%CRFO + 100% Al ₂ O ₃)	0,863	0,055	15,69
Superficie Seletiva 2 (25%CRFO + 75% Al ₂ O ₃)	0,920	0,043	21,40
Superficie Seletiva 3 (50%CRFO + 50% Al ₂ O ₃)	0,902	0,044	20,45
Superficie Seletiva 4 (75%CRFO + 25% Al ₂ O ₃)	0,973	0,035	27,57
Superficie Seletiva 5 (100%CRFO + 0% Al ₂ O ₃)	0,898	0,046	19,52
Superficie TiNOX	0,95	0,04	23,75

Tabela 7: Valores médios de temperatura e radiação do teste ao sol.

Fonte: Autor.

Para melhor visualização e registro das variações e amplitude dos dados obtidos pelos cálculos, o Gráfico 4 apresenta um gráfico de caixa (*boxplot*) destacando os valores de cada quartil e a média obtida.



Gráfico 4: Gráfico de caixa para Absortividade calculada no teste ao sol.

Fonte: Autor.

É possível constatar que os valores de absortividade acompanharam o desempenho dos dados de temperatura, visto que a Superfície Seletiva 4 que apresentou maior valor de absortividade (0,965) e seletividade (27,57) também foi a que apresentou maior temperatura média nas medições (72,3 °C), com menores variações nos dados obtidos (0,04), conforme Gráfico 4. A superfície que apresentou pior desempenho foi a Superfície Seletiva 1, com absortividade de 0,863 e seletividade de 15,69, em consonância com as medições de temperatura (valor médio de 68,1 °C), também foi observado um variação maior nos dados calculados, apresentando uma diferença de 0,09 entre seu máximo e mínimo. É importante reiterar que a metodologia adotada para o cálculo da absortividade adota métodos comparativos com uma superfície de referência, de forma que já esperava-se que a absortividade seguisse o aumento da temperatura. Desta forma, para melhor avaliação, os dados de absortividade obtidos neste teste estão comparados com os dados medidos na caracterização por radiação UV-VIS na Seção 5.4.3.

5.3 Resultados do Teste de Fotodegradação

O teste de fotodegradação durou um mês e foi executado conforme descrito na Seção 4.4. As análises foram feitas de forma visual, realizando um comparativo com imagens antes e após o teste. Ao longo do teste, foram realizadas avaliações a cada 10 dias, porém nas duas primeiras análises realizadas (décimo e vigésimo dia) não foi possível verificar mudanças significativas nas superfícies seletivas, apenas ao final do teste, duas das superfícies produzidas apresentaram mudanças, também foi observado mudanças na superfície comercial, utilizada como parâmetro para o teste.

A Figura 36 mostra imagens da superfície comercial TiNOX antes e depois do teste. É possível observar o aparecimento de regiões escuras, com colorações amareladas, as mudanças ocorreram em grandes regiões da superfície. Na imagem com ampliada em 500 vezes, é possível atestar com clareza a mudança ocasionada pelos intemperes que o equipamento propiciou.



Figura 36: Teste de fotodegradação para superfície TiNOX.



Fonte: Autor.

A Figura 37 mostra os resultados obtidos para a Superfície Seletiva 1, composta apenas por óxido de alumínio (conforme Tabela 3). Nesta superfície foi possível observar uma mudança clara em sua coloração, que anteriormente era mais escura e após o teste ficou

visivelmente mais clara com um tom avermelhado, também é possível verificar regiões escuras, possivelmente ocasionada pelo processo de envelhecimento do teste. Em imagem ampliada em 500 vezes é possível notas pontos amarelados.



Figura 37: Teste de fotodegradação para Superfície Seletiva 1.

Fonte: Autor.

A Figura 38 mostra os resultados obtidos para a Superfície Seletiva 2 composta, além do fundante e do ligante, por 25%CRFO e 75% de óxido de alumínio (Al₂O₃), conforme Tabela 3. É possível perceber que houve uma mudança em sua coloração, de forma que após do teste a superfície apresentou coloração mais clara. Diferente da Superfície Seletiva 1, não foi possível observar regiões envelhecidas (escuras), porém houve um descolamento do substrato metálico, em uma das bordas.



Figura 38: Teste de fotodegradação para Superfície Seletiva 2.

Fonte: Autor.

As demais superfícies produzidas (Superfícies Seletivas 3, 4 e 5, conforme Tabela 3) não apresentaram mudanças significativas ao final do teste de fotodegradação, mantendo sua coloração e boa adesão ao substrato metálico o que mostra que a maior presença do CRFO retardou o efeito de envelhecimento nas superfícies.

A metodologia de teste adotada simula os intemperes que as superfícies serão submetidas por cinco anos, de forma que os resultados obtidos apresentam os efeitos de cinco anos da exposição dos compósitos em suas operações em coletores solares térmicos.

5.4 Resultados dos Procedimentos de Caracterização das Superfícies Seletivas

Para os procedimentos de caracterização das superfícies, foram realizadas micrografias de varredura eletrônica (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raiox (EDX), radiação por infravermelho e radiação por UV-VIS. De forma geral as caracterizações foram bem-sucedidas, os procedimentos e equipamentos estão descritos na Seção 4.4 e os resultados estão apresentados e comentados nos tópicos a seguir.

5.4.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raio-x nas cinco superfícies seletivas produzidas, conforme descrito na Seção 4.5.1. Foram utilizadas duas ampliações: 2mil vezes e 10mil vezes, para todas as micrografias.

Inicialmente, está mostrado na Figura 39 as microscopias eletrônicas de varredura para a Superfície Seletiva 1 (1,984g de Al₂O₃, 0,096g de B2O3/Bi2O3 e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). É possível perceber claramente três colorações diferentes: um branca de menor dimensão distribuída em toda a amostra, uma segunda cinza, que possui maior dimensão distribuído em aglomerados e por último uma colocação escura que contorna as regiões brancas e cinzas.





Fonte: Autor.

Com a espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX) é possível conhecer melhor a composição de cada uma das regiões apresentadas nas microscopias. Desta forma, foram analisadas as três regiões de colocação distinta, o resultado está aprestado na Figura 40. É possível perceber, inicialmente, que a região de coloração cinza possui composição com elevada presença de alumínio, devendo esta ser a fase obtida predominantemente pelo óxido do alumínio presente na formação da superfície, para melhor compreensão, esta região esta denominada como fase α . A segunda região de colocarão escura que contorna as regiões cinzas e brancas possui grande concentração de carbono, com presença de oxigênio, devendo esta fase ser formada pela carbonização do oxigênio, proveniente do óxido de alumínio, este processo ocorre durante o tratamento térmico, para melhor compreensão, esta região esta denominada como fase β . Por fim, a região branca, distribuída por toda a superfície em pequenos pontos, possui grande presença de bismuto, que é proveniente do fundente utilizado na composição de todas as superfícies, para melhor compreensão, esta região esta denominada como fase δ .



Figura 40: EDX Superficie Seletiva 1.

Fonte: Autor.

A Figura 41 mostra as microscopias eletrônicas de varredura para a Superfície Seletiva 2 (1,488g de Al₂O₃, 0,496g CRFO, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). É possível perceber as três regiões já destacadas na microscopia da Superfície Seletiva 1, que são: região cinza (fase α), região branca (fase δ), região escura de contorno (fase β), porém uma nova região também pode ser destacada, a mesma possui coloração cinza, porém mais clara que a fase α e mais escura que a fase δ .



Figura 41: MEV Superficie Seletiva 2.

Fonte: Autor.

Utilizando-se da espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX), Figura 42, foram verificadas as regiões de colorações distintas. As fases α (gerada predominantemente pelo alumínio), β (composta predominantemente por carbono o oxigênio) e δ (gerada pelo fundente) também são evidentes nesta análise, atestando nelas os mesmos parâmetros de composição da Superfície Seletiva 1. Porém, a nova região de coloração cinza clara, por sua vez, possui parâmetros diferentes, apresentando em sua composição predominantemente em maior concentração: ferro e cromo. Pode-se inferir que esta nova região originou-se na inclusão do CRFO nesta amostra, para melhor compreensão, esta região esta denominada como fase γ

Figura 42: EDX Superficie Seletiva 2.



Fonte: Autor.

A Figura 43 mostra as microscopias eletrônicas de varredura para a Superfície Seletiva 3 (0,992g de Al₂O₃, 0,992g CRFO, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). Nota-se que há a presenta das quatros fases já destacadas (α , β , $\delta e \gamma$), com um evidente aumento da fase γ que ocupa pequenos espaços distribuídos por toda a micrografia, o que reforça a tese de que esta fase é formada pelo CRFO, visto que a Superfície Seletiva 3 possui 50% de CRFO em relação ao óxido de alumínio, que por sua vez continua presente na amostra (fase α), em elevada dimensão, relativo as outras fases, mas em menores quantidades.

Figura 43: MEV Superficie Seletiva 3.



Fonte: Autor.

Utilizando-se da espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX), Figura 44, para a Superfície Seletiva 3 (0,992g de Al₂O₃, 0,992g CRFO, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A) é possível contatar as características já observadas nas superfícies anteriores, para as fases α , $\delta \in \beta$.

Figura 44: EDX Superficie Seletiva 3.



Fonte: Autor.

A Figura 45 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e a Figura 46 a espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX), ambas para a Superfície Seletiva 4 (0,496g de Al₂O₃, 1,488g CRFO, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). É possível contatar a notória redução da fase α e o aumento da fase γ , resultado que é coerente com a amostra, visto que a mesma possui 75% de CRFO e 25% de óxido de alumínio. A fase γ manteve sua característica de tamanho de grão e dispersão ao longo da amostra. Assim como as outras superfícies, há a apresenta da fase δ , oriunda do fundente, porém, nesta microscopia, observou-se uma região pontual de maior dimensão, destacada na primeira espectroscopia da Figura 46, parâmetro não observado em outras amostras, o que acredita-se ser um defeito a dissolução do fundentes neste pontos em específico. De forma geral a superfície apresentou parâmetro visual homogêneo, como observa-se na microscopia ampliada em 2000 vezes, este resultado atesta a eficiência no processo de produção e depósito da superfície seletiva em seu substrato metálico. Figura 45: MEV Superficie Seletiva 4.



Fonte: Autor.





Fonte: Autor.

Por fim, a Figura 47 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e a Figura 48 a espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX), ambas para a Superfície Seletiva 5 (1,984g CRFO, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A). É possível destacar, primeiramente, que não há, nesta amostra, a presenta da fase α , resultado já esperando, visto que a Superfície Seletiva 5 é composta de 100% de CRFO, em relação ao óxido de alumínio. Contata-se, também, um aumento visual da fase γ , dispersa por toda a amostra, mantendo o tamanho de grão já característico nas amostras anteriores, com dimensão média de 2µm. A fase δ manteve sua presença na micrografia, com dispersão já característica, seu tamanho de grão continua com dimensão média de 0,5µm, com elevada variação entre 0,25 e 0,75µm, apresentado tamanhos fora da curva que chegam a possuir dimensão de 3µm. É possível perceber a presenta da fase β , nos contornos dos grãos das fases γ e δ , é importante destacar que a fase β manteve sua presença ao longos de cada micrografia das cinco superfícies analisadas.

Deve-se registrar que em uma amostra de 1,984g de Al₂O₃ há 0,56g de oxigênio e em uma amostra de 1,984g de CRFO há 0,63g de oxigênio e que a fase β é predominantemente formada por dióxido de carbono (CO₂), o que reforça a tese de que a fase β é formada pela carbonização do oxigênio presente nos óxidos durante o tratamento térmico, visto que há proximidade na quantidade de oxigênio no CRFO e no óxido de alumínio, desta forma, justificando a manutenção da fase β em todas as superfícies analisadas. Obviamente, as características das ligações químicas do oxigênio nas moléculas de CRFO e as ligações químicas do oxigênio nas moléculas de Al₂O₃ devem ser consideradas no processo de carbonização e que o produto destas reações deve produzir quantidades diferentes da fase β , não sendo a quantidade de oxigênio em cada molécula, o único fator determinante para a quantidade de fase β produzida. Figura 47: MEV Superficie Seletiva 5.



Fonte: Autor.





Fonte: Autor.

5.4.2 Caracterização por Radiação no Infravermelho

Foram realizadas as espectroscopias no infravermelho nas cinco superfícies seletivas produzidas, conforme descrito na Seção 4.5.2. Foram utilizadas nas amostras em pó antes da deposição e após a deposição no substrato metálico. O Gráfico 5 apresenta os espectros de transmissividade obtidos.



Gráfico 5: Espectroscopia de transmitância pela frequência na radiação no infravermelho.

Fonte: Autor.

Com os gráficos é possível observar um pico de maior intensidade na amostra de 100%CRFO que ocorreu aproximadamente na frequência de 600 cm⁻¹, constata-se que este pico é coincidente das amostras antes de após a deposição. Nas demais superfícies foi observado quatro picos de maior intensidade, que ocorreram aproximadamente as frequências: 500cm⁻¹, 1000cm⁻¹, 1750cm⁻¹ e 3500cm⁻¹.

De forma geral, os picos que foram observados em todas as cinco amostras apresentaram coincidência entre as análises antes e após a deposição no substrato metálico, apresentando diferença apenas na intensidade do mesmo, desta forma, não foi identificado nenhum novo componente que tenha surgido após o processo de aquecimento ou resfriamento do tratamento térmico.

5.4.3 Caracterização por Radiação no UV-VIS

Foram realizadas as espectroscopias por incidência de radiação nos comprimentos de onde ultravioleta e visível nas cinco superfícies seletivas produzidas, conforme descrito na Seção 4.5.3. O Gráfico 6 apresenta os espectros de absortividade obtidos pelo comprimento de onda.



Gráfico 6: Espectroscopia de transmitância pela frequência na radiação no infravermelho.

Fonte: Autor.

É possível observar, pelos gráficos, que as superfícies de 0 e 100% CRFO apresentam notadamente, menores valores de absortividade no comprimento de luz visível (400-750 nm), já as superfícies de 25%, 50% e 75% apresentam melhores respostas quanto a absortividade. Para melhor avaliação, a Tabela 8 apresentam os valores de absortividade média encontrados para as cinco superfícies (absortividade medida), nesta tabela, também está apresentado um comparativo com os valores de absortividade obtidos com o teste ao sol (absortividade calculada).

Elemento de medição	Absortividade calculada (α _c)	Absortividade medida (α _m)
Superficie Seletiva 1 (0%CRFO + 100% Al ₂ O ₃)	0,863	0,829
Superficie Seletiva 2 (25%CRFO + 75% Al ₂ O ₃)	0,920	0,940
Superficie Seletiva 3 (50%CRFO + 50% Al ₂ O ₃)	0,902	0,928
Superfície Seletiva 4 (75%CRFO + 25% Al ₂ O ₃)	0,965	0,957
Superficie Seletiva 5 (100%CRFO + 0% Al ₂ O ₃)	0,898	0,905

Tabela 8: Absortividades medidas por radiação de UV-VIS e calculada.

Fonte: Autor.

É possível observar que os valores medidos pela caracterização de radiação UV-VIS seguiram a mesma ordem de menor-maior dos valores calculados no teste ao sol e que os valores medidos não distam a grande magnitude, dos valores calculados, apresentado variação máxima de 0,031 para a superfície de 0% de CRFO e variação mínima de 0,007 para a superfície de 100% CRFO. É importante pontuar que, assim como já contatado no teste ao sol, pela temperatura obtida, absortividade e seletividade calculada, a superfície que obteve o melhor valor de absortividade foi a Superfície Seletiva 4 (75%CRFO + 25% Al₂O₃) com 0,957.

6 CONCLUSÃO

No contexto geral, os objetos propostos para este trabalho foram alcançados, foram obtidas das cinco novas superfícies seletivas utilizando CRFO e óxido de alumínio (Al₂O₃), suas composições variaram de 0 a 100% de CRFO, relativo à quantidade Al₂O₃. Para obter superfícies adequadas, testes de ligantes, granulometria e tratamentos térmicos foram realizados, o que possibilitou a adequada formulação metodologia da produção das novas superfícies seletivas.

As superfícies seletivas obtidas pela metodologia desenvolvida neste trabalho, apresentaram considerável aderência ao substrato metálico e comportamento adequado ao calor. Após testes com diferentes metodologias de aquecimento, nos tratamentos térmicos, as superfícies seletivas obtidas mostraram adequada adesão ao substrato e ausência de danos gerados pelo calor. Esforços manuais de flexão atestaram que o conjunto, substrato e superfície, apresentaram a resistência e maleabilidade esperada para aletas de coletores solares térmicos.

Com os testes realizados em campo com exposição das superfícies ao sol, pode-se concluir que a Superfície Seletiva 4 (75%CRFO + 25% Al_2O_3) apresentou temperatura máxima de 75,7°C e seletividade calculada de 27,57, sendo esta a superfície de melhor comportamento. A título de comparação a superfície seletiva comercial de referência alcançou temperatura máxima de 74,7°C, as demais quatro superfícies seletivas produzidas apresentaram desempenho inferior com temperaturas máximas que variaram de 68,1 a 69,2°C.

Na avaliação de fotodegradação das superfícies, o resultado foi satisfatório, pois apenas as Superfície Seletiva 1 (100% Al₂O₃), Superfície Seletiva 2 (25%CRFO + 75% Al₂O₃) e a comercial de referência apresentaram sinais de degradação geradas pelos intemperes simulados no teste. Desta forma, a Superfície Seletiva 4, que obteve o melhor desempenho no teste ao sol, mostrou-se resistente e adequada para aplicação ao ambiente em coletores solares térmicos.

Utilizando-se do microscópio de varredura eletrônico (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX) foi possível avaliar as estruturas geradas após o tratamento térmico. Pode-se concluir que foram formadas quatro regiões com características e composições bem definidas, que acompanharam de forma ordenada e homogênea as proporções de CRFO e óxidos de alumínio de cada amostra. Notou-se também que a superfície foi bem depositada e que aderiu inteiramente ao substrato, visto que não foi identificado regiões com cobre.

Por fim, com o espectrofotômetro de radiação UV-VIS, foi possível a realização de medições de absortividades das superfícies produzidas, o que propiciou a comparação destes resultados com os valores calculados no teste ao sol. Foi possível observar que a absortividade da superfície composta apenas de óxido de alumínio (Superfície Seletiva 1) apresentou maiores valores na região de maior comprimento de onda e absortividade da superfície apenas com CRFO (Superfície Seletiva 5) apresentou maiores valores em menores comprimentos de onda. Desta forma, a mistura de 25%CRFO + 75% Al₂O₃ (Superfície Seletiva 4) observou-se um aumento da absortividade no intervalo de comprimento de onda da luz visível. Ainda analisando os resultados obtidos com o espectrofotômetro de radiação UV-VIS, pode-se concluir que as medições apresentaram valor próximos dos calculados, a Superfície Seletiva 4 obteve valor de absortividade médio medido de 0,957 e valor calculado médio de 0,965, apresentado dados com variação máxima de $\pm 0,02$.

Finalmente, pôde-se concluir que a Superfície Seletiva 4 (0,496g de Al₂O₃, 1,488g CRFO, 0,096g de B₂O₃/Bi₂O₃ e 1,12g de MRAraudite apenas composto A) mostrou-se adequada e com melhor desempenho, quando comparada com a superfície comercial de referência, tanto em sua resistência aos intemperes quanto na desenvoltura térmica mostrada nos testes ao sol. Desta forma, a superfície proposta neste trabalho apresenta-se como uma alternativa na fabricação de coletores solares térmicos, com a possibilidade de produção integral no mercado nacional, visto que, de forma geral, a superfície seletiva é um único material com necessidade de importação. A nacionalização de produtos fortalece o mercado local e estimula pesquisas no âmbito de melhoria nos processos de fabricação com objetivo de gerar economicidade nos métodos e materiais e elevação do desempenho do produto.

BIBLIOGRAFIA

ALMECO GROUP. **TiNOX Energy: Solar absorber coatings**. Bernburg, Germany, 2020. Disponível em: https://www.almecogroup.com/uploads/generic_file/ALMECO_TinoxEnergy_EN-S402-022020 mail 2.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

ALMEIDA, A. F. **Propriedades estruturais, elétricas e ópticas de CaCu3Ti4O12 (CCTO) e seu compósito BaTiO3(BTO)- CaCu3Ti4O12(CCTO) para uso em dispositivos de microondas e média-frequência.** 2004. 159p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/47882. Acesso em: 20 jan. 2022.

ARAUJO, F. A.; FREIRE, F. N.; PINHO, D. C.; DUTRA, K. H.; ROCHA, P. A.; SILVA, M. E. Study of surfaces, produced with the use of granite and titanium, for aplications with solar thermal collectors. **Rev Adv Mater Sci**, v. 60, p. 47-56, jan. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1515/rams-2021-0005. Acesso em: 20 jan. 2022.

ARAUJO, F. A.; FREIRE, F. N.; PINHO, D. C.; DUTRA, K. H.; ROCHA, P. A.; SILVA, M. E. Characterizatin of new selective coatings made of granite and chrome, for solar collectors. **Matéria**, v. 24, n. 2, p. 47-56, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1517-707620190002.0694. Acesso em: 20 jan. 2022.

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

AZEVEDO, W. F. **Difração de Raios X.** Laboratório de Sistemas Biomoleculares. Departamento de Física-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-UNESP, São José do Rio Preto. SP: 2004.

BALL, D. W. Físico-Química, Vol. 2. São Paulo: Pioneira Thomson, 2005, 877 p.

BANTHUEK, S.; SURIWONG, T.; NUNOCHA, P.; ANDEMESKEL A. Application of Ni-Al2O3 cermet coating on aluminium fin a the solar absorber in evacuated tube collector (ETC). **Materialstoday Proceesings**, v. 5, n. 7, p. 14793–14798, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.007. Acesso em: 20 jan. 2022. BRAIMAN, M. S.; ROTHSCHILD, K. J. Fourier Transform Techniques for Probing Membrane Protein Structure. **Ann. Rev. Biophys. Chem.**, Massachusetts, v. 17, p. 541-566, 1988.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. *Cerâmica*. São Paulo, v. 50, p. 291-299, dez 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000400003. Acesso em: 20 jan. 2021.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.** 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016, 912 p.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. 4 ed, New York: John Wiley & Sons: 2013, 910 p.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2015 – Ano base 2014: Relatório Síntese. Ministério de Minas e Energia: Rio de Janeiro, 2015.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2021** – **Ano base 2020: Relatório Síntese.** Ministério de Minas e Energia: Rio de Janeiro, 2021.

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

FREIRE, F. N. Síntese e Estudo das Propriedades Estruturais e Dielétricas de Matrizes Cerâmicas Compósitas (CMC) Baseadas Em: (Fe1/4 Cu3/8 Ti3/8)2O3 / (Fe5/8Cr3/8)2O3 / Pb(Fe1/2 Nb1/2)O3 / CaTiO3 Para Uso Em Dispositivos Eletrônicos. 2008. 168p. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/61312. Acesso em: 20 jan. 2022.

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

GOMES, C. A. **Estudo Comparativo de Superfície Seletiva Para Coletores Solares**. 2001. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/2429. Acesso em: 20 jan. 2022.

GRANQVIST, C.G.; HUNDERI, O. Selective Absorption of Solar Energy in Ultrafine Metal Particle: Model Calculation. **J Apll. Phys.**, v. 50, n°2, fev.1979. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.326081. Acesso em: 20 jan. 2022.

GRANQVIST, C.G. Solar-energy materials - overview and some examples. **Applied Physics**, Frankfurt, v. 52, p. 83-93, abr. 1991.

GRIFFTHS, P. R.; HASETH, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2006. 535 p.

HORNSTRM, S.E.; KARLSSON S.E.; ROSS, A.; WESTESTRANDH, B; KAMF A. Optical properties and surface composition of oxidized copper for solar absorbers. **A Solar Energy Mater.** v. 9, p. 367-389, jan. 1989. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90013-3. Acesso em: 20 jan. 2022.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN T. L.; LAVINE, A. Fundamentos de transferência de calor e de massa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 664 p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED – IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2 ed. Gold Book, 2012. 453 p.

KALOGIROU, S.A. Prediction of flat-plate collector performance parameters using artificial neutral networks. **Solar Energy**, v. 80, n. 3, p. 248-259, mar. 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.03.003. Acesso em: 20 jan. 2022.

KATZEN, D.; LEVY, E.; MASTAI, Y. Thin Films of Silica-Carbon Nanocomposites For Selective Solar Absorbers. **Applied Surface Science.** v. 248, n.1-4, p. 514-517, jul. 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.037. Acesso em: 20 jan. 2022.

KRENZINGER, A. **Superfícies Seletivas Para Conversão Termica Solar – Oxido de Cobre Sobre Cobre**. 1979. 193 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

LAMPERT, C.M.; WASHBURN, J. Microstructure of a black chrome solar selective absorber. **Solar Energy Mater**. v. 1, n. 1-2, p. 81-92, fev. 1979. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90059-5. Acesso em: 20 jan. 2022.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Rev. Bras. Ensino Fís.** v. 34, n. 2, vol.34, n.2, p. 1-9, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90059-5. Acesso em: 20 jan. 2022.

MADHUKESHWARA, N.; PRAKASH, E. S. An investigation on the performance characteristics of solar flat plate collector with different selective surface coatings.

International Journal of Energy and Environment. v. 3, n. 1, p. 99-108, 2012. Disponível em: http://www.ijee.ieefoundation.org/vol3/issue1/IJEE_10_v3n1.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

MARTINS, M. Produção de Superfícies Seletivas por MagnetronSputtering para Aplicação em Coletores Solares. 2010. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAZUMDAR, S. Composites Manufacturing: materials, product, and process engineering. 1 ed. New York: CRC Press, 2001. 416 p.

MCENANEY, K. **Modeling of Solar Thermal Selective Surfaces and Thermoelectric Generators.** 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2010. Disponível em: https://core.ac.uk/download/pdf/4430008.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

MEDEIROS, I.D.M. **Superfícies Seletivas a Base de Polímeros Inorgânicos Para Coletores Solares de Média e Alta Temperatura.** 2016. 148 p. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/8495. Acesso em: 20 jan. 2022.

NELSON, J. The Physics of Solar Cells. 1 ed. London: Imperial College Press, 2003. 384 p.

NIKLASSON, G.A.; GRANSQVIST, C.G.; Surfaces for selective absorption of solar energy: an annotated bibliography. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 3475-3534, dez. 1983.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. N.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, K. J.; Introdução à Espectroscopia, 2 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 733 p.

PARDINI, L.C.; NETO, F.L. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 2 ed. São Paulo: Editora Blucher, 2016. 416 p.

PAULA, P. G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. 2011. 102 p. Dissertação (Mestrado em de Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Gaytacazes, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/DISSERTA%C3%87%C3%83O-IMPRIMIR.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

PINHO, D. C.; FREIRE, F. N.; ARAÚJO, F. A.; DUTRA, K. H. Caracterization and application of a selective coating for solar collector from of the cashew nut shell liquid. **Proc. Inst. Mec. Eng. Part L**, v. 234, n. 1, p. 167-174, out. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1177/1464420719880935. Acesso em: 20 jan. 2022.

QUASCHNING, V. Understanding Renewable Energy Systems. 2 ed. London: Routledge, 2016. 296 p.

QUÍMICA E DERIVADOS. Análise instrumental: Conceitos e avanços da análise no infravermelho. **Revista Química e Derivados,** p. 1-4, mar 2003. Disponível em: https://www.quimica.com.br/analise-instrumental-conceitos-e-avancos-da-analise-infravermelho/4/. Acesso em: 20 jan. 2022.

ROCHA, H.H. Estudo das Propriedades Estruturais e de Transporte dos Compósitos Magneto-Dielétrico: [(Fe5/8Cr3/8)2O3]X-[(Fe1/4Cu3/8Ti3/8)2O3]100-X. 2006. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/2114. Acesso em: 20 jan. 2022.

RODRIGUES, F.P. **Obtenção e estudo de uma superfície seletiva para coletores solares térmicos a partir de resíduos de granito**. 2014. 42 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/11064. Acesso em: 20 jan. 2022.

ROCHA, H.H.; et al. Structural Properties Study Os The Magnet-Dielectric Composite: Cr0.75Fe1.25O3 (CRFO) and Fe0.5Cu0.75Ti0.75O3(FCTO). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 438-445, jul. 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.002. Acesso em: 20 jan. 2022.

SAPIÊNCIA, G. S. Análise por Difração dos raios X da Gedunina C28H26O7, utilizando os Métodos Diretos. 2010. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2010. Disponível em: http://www.bdtd.ueg.br/handle/tede/611. Acesso em: 20 jan. 2022.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed. São Paulo: Bookman, 2009. 1056 p.

SHIMIDT, R. N.; PARK, K. C. High-temperature space-stable selective solar absorber coatings. **Applied Optics**, v. 4, n. 8, p. 917-927, 1965. Disponível em: https://doi.org/10.1364/AO.4.000917. Acesso em: 20 jan. 2022.

SOUSA, C.B.A. **Obtenção e Análise de Filmes Finos de CdS e Tio2 Para Uso Em Células Solares Fotovoltaicas**. 2010. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/15921. Acesso em: 20 jan. 2022.

STINE, W. B.; HARRIGAN, R. W. Solar Fundamentals and Design: With Computer Applications. 1. ed. John Wiley & Sons, 1985. 552 p.

TEIXEIRA, V.; et al. Spectrally Seletive Composite CoatingOf Cr-Cr2O3 and Mo-Al2O For Solar Energy Applications. **Thin Solid Films,** v. 392, n. 2, p. 320-326, jul. 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01051-3. Acesso em: 20 jan. 2022.

TEIXEIRA, V.; et al. Chromium-based thin sputtered composite coatings for solar thermal collectors. **Vacuum**, v. 64, n. 3-4, p. 299-305, jan. 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00372-4. Acesso em: 20 jan. 2022.

TIAN, Y.; ZHAO, C. Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. **Applied Energy**, v. 104, p. 538-553, abr. 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.051. Acesso em: 20 jan. 2022.

TORK-Controle Tecnológico de Materiais Ltda (São Paulo). **Intemperismo Ultravioleta.** São Paulo, SP: TORK. Disponível em: https://laboratoriostork.com.br/servicos/intemperismo-e-corrosao/intemperismo-ultravioleta/. Acesso em: 20 jan. 2022.

TRIEB, F; SCHILLINGS, C; O'SYLLIVAN, M.; PREGGER, T.; HOYER-KLICK, C.; Global Potential of Concentrating Solar Power. **SolarPaces Conference**. Berlin, set. 2009.

VIEIRA, S. G. **Obtenção, Caracterização e Aplicação de uma nova Superfície Seletiva para Coletores Solares Térmicos.** 2011. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/15918. Acesso em: 20 jan. 2022.

VINADÉ, M. E.; VINADÉ, E. R. **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa**. 1. ed. Paraná: Editora UFSM, 2005. 272 p. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/15918. Acesso em: 20 jan. 2022.

YUNUS, A. Ç., Y. A.; GHAJAR, A. J.; LINO, F. A. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática.** 4 ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 928 p.

ZARBIN, A. J. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, dez. 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016. Acesso em: 20 jan. 2022.

ZUMDAHL, S.S. Atomic Structure and Periodicity In Chemistry. 6 ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 2002, 290 p.