

TESE

apresentada para doutoramento  
na  
UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS  
DO CRÓMIO NEGRO ELECTRODEPOSI-  
TADO E UTILIZAÇÃO EM COLECTORES  
SOLARES



54768

por

MARIA AMÉLIA CUTILEIRO ÍNDIAS

1981

*Dedicatória*

*Ao meu Marido e aos meus Filhos que tão bem souberam dispensar-me das tradicionais tarefas de esposa e mãe, permitindo assim uma dedicação exclusiva às tarefas menos tradicionais de candidata a doutoramento.*



A realização do presente trabalho distribuiu-se por três Centros de Investigação distintos: o Centro de Termodinâmica Aplicada e Mecânica dos Fluidos da Universidade Técnica de Lisboa (CTAMFUTL), o Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades de Lisboa (CECU) e o Laboratoire d'Etudes des Matériaux Minces (LEMM) pertencente ao Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (CENG).

A preparação teórica sobre radiação solar, que a natureza do trabalho exigia, processou-se no Instituto Geofísico Infante D. Luís da Universidade de Lisboa.

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DO CRÓMIO NEGRO ELECTRODEPOSITADO  
E UTILIZAÇÃO EM COLECTORES SOLARES**

por

**MARIA AMÉLIA CUTILEIRO ÍNDIAS**

Licenciada em Ciências Físico-Químicas  
pela Faculdade de Ciências de Lisboa



54768

Tese apresentada para doutoramento em  
Física na Universidade de Évora

- Março 1981 -

## AGRADECIMENTOS

Não fossem os incentivos recebidos dos directores dos Centros onde trabalhámos, professores que, a uma comprovada competência científica aliam um rico conteúdo humano, e esta tese não teria atingido o seu termo; por quanto as contingências que actualmente envolvem a preparação de uma tese sobre temas novos, em universidades portuguesas, tão diversificadas se apresentam que cada doutoramento conseguido surge como um acto de heroísmo, quando apenas deveria constituir o termo feliz de um trabalho válido.

Estes incentivos foram tanto mais importantes quão desanimadora é a situação do assistente que, ao preparar o seu doutoramento e mercê do tempo consumido em melhorar as condições de trabalho se vê privado, como se de uma punição se tratasse, do convívio normal com familiares e amigos.

Nestas circunstâncias, assumiu particular relevo todo o apoio encontrado, quer da parte dos directores dos Centros, quer entre o pessoal dos mesmos; em conjunto souberam criar um ambiente altamente favorável ao desenvolvimento da nossa actividade. Assim:

O professor catedrático do Instituto Superior Técnico, engenheiro José Joaquim Delgado Domingos, que ao aceitar a orientação de um trabalho desta natureza, revelou a coragem e a decisão que sempre caracterizam as suas atitudes, sabendo ainda encontrar, nos momentos mais difíceis, mercê do seu dinamismo e força de carácter, a solução mais adequada à prossecução do trabalho. Só com o seu generoso apoio foi possível vencer as inúmeras dificuldades surgidas.

O professor Catedrático da Faculdade de Ciências de Lisboa, doutor José Pinto Peixoto, antigo e estimado colega da Faculdade, que não só orientou a nossa actividade no Instituto Geofísico como conseguiu também encontrar a disponibilidade necessária para o conselho valioso ou a palavra amiga.

A professora engenheira Isabel Meleças Gago, responsável pela linha de investigação "Electrodeposição" do CECUL, que foi a orientadora competente e dinâmica dos ensaios de electrodeposição do níquel e crómio negros.

O doutor engenheiro Jean Spitz, actualmente chefiando o Département de Métallurgie de Grenoble (DMG) no Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, que contribuiu de maneira decisiva para a conclusão deste trabalho, quer através das facilidades concedidas na utilização de instalações e equipamentos (que não existiam em Portugal) para a preparação do crómio negro e estu-

do das suas propriedades ópticas, quer através do apoio científico e humano durante a nossa permanência em Grenoble, quer ainda pela assistência amigável que tem continuado a prestar.

Registam-se ainda os valiosos apoios de outras pessoas e entidades:

O Reitor da Universidade de Évora, professor catedrático Ário Lobo Azevedo que, juntamente com o professor catedrático de Física, doutor José Luís Rodrigues Martins e o professor catedrático engenheiro Santos Júnior, contribuíram para o desencadear do processo de doutoramento, concedendo todas as facilidades na obtenção das bolsas do INIC e da JNICT e ainda na resolução de problemas relacionados com a nossa actividade docente; o Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC) que nos concedeu, durante três anos, uma bolsa de estudo no País; a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT) que nos permitiu, por meio de uma bolsa, a realização dos trabalhos, em Grenoble, anteriormente referidos; todo o pessoal técnico do LEMM, nomeadamente o doutor engenheiro Jean Valignat e o engenheiro químico Tran Van Danh; os colegas do Departamento de Física da Universidade de Évora que souberam criar um ambiente de solidariedade e simpatia.

Merecem também ser referidas as contribuições de profissionais competentes como as dactilógrafas D. Isabel Maria Rosa (CTAMFUTL) e D. Maria Angélica Galvoeira (U.E.) e o desenhador Sr. José Barrisco (U.E.).

Finalmente uma referência muito especial à compreensão manifestada pela família e amigos que tão bem souberam aceitar o afastamento a que as circunstâncias, por vezes, nos forçaram.

A todos, com reconhecimento, um muito obrigado!

M.A.C.I.

## ÍNDICE

Índice . . . . .	I
Prefácio . . . . .	V
Introdução . . . . .	1
1. NOÇÕES PRELIMINARES	
1.1. O espectro da energia radiante. O espectro solar. . . . .	5
1.2. Emissão de radiação. Principais leis que a regulam. . . . .	6
1.3. Grandezas energéticas . . . . .	12
1.3.1. Terminologia das grandezas ópticas mais importantes na caracterização das superfícies selectivas solares. . . . .	14
1.4. Absorção da radiação. Lei de Kirchhoff. . . . .	16
1.5. A energia solar que atinge o solo . . . . .	17
1.6. Processos de conversão da energia solar. A conversão fototérmica e as suas aplicações. . . . .	20
1.7. Interesse da energia solar em Portugal. . . . .	22
2. SUPERFÍCIE SELECTIVA SOLAR	
2.1. Balanço térmico de um colector. . . . .	23
2.2. A superfície selectiva ideal. . . . .	28
2.3. As superfícies selectivas reais . . . . .	36
2.3.1. Propriedades ópticas . . . . .	36
2.3.2. Medição da absorvidade solar e da emissividade total. . . . .	38
2.4. Métodos de obtenção . . . . .	38
2.4.1. Material intrínseco. . . . .	38
2.4.2. Filtro interferencial. . . . .	39
2.4.3. Sobreposição de um absorvente e de um reflector. . . . .	41
2.4.4. Efeitos de difusão em volume . . . . .	41

2.4.5. Efeitos da estrutura superficial. . . . .	43
2.5. Critérios de escolha . . . . .	43
2.5.1. Critério da temperatura . . . . .	45
2.5.2. Critério geográfico . . . . .	50
2.5.3. Critério econômico. . . . .	50
3. INTERESSE DAS SUPERFÍCIES SELECTIVAS	
3.1. Superfícies selectivas em colectores planos. . . . .	53
3.2. Superfícies selectivas em colectores de concentração . .	58
3.2.1. Aplicações a média temperatura. . . . .	58
3.2.2. Aplicações a alta temperatura . . . . .	60
3.2.2.1. Rendimento termoenergético . . . . .	62
4. CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DO CRÔMIO NEGRO	
4.1. Razões de escolha do crômio negro. . . . .	65
4.2. A electrodeposição do crômio negro . . . . .	70
4.3. Método de preparação . . . . .	73
4.3.1. Escolha da placa metálica e sua preparação para níquelagem. . . . .	73
4.3.2. Níquelagem. . . . .	74
4.3.3. Cromagem. . . . .	74
4.4. Caracterização do crômio negro . . . . .	76
4.4.1. Propriedades ópticas. . . . .	76
4.4.2. Influência da espessura da subcamada de níquel sobre a emissividade do próprio níquel. . . . .	91
4.4.3. Análise química e estrutura . . . . .	96
4.4.3.1. Análise química. . . . .	96
4.4.3.2. Análise estrutural . . . . .	96
4.4.4. Estabilidade térmica. . . . .	101
4.5. Selectividade do crômio negro: tentativas de interpretação	103

4.5.1. Descrição do crômio negro. . . . .	103
4.5.1.1. Teoria de Maxwell Garnett . . . . .	107
4.5.1.2. Teorias recentes sobre o crômio negro . . . . .	109
4.6. Análise dos resultados. . . . .	112
5. ESTUDO COMPARATIVO DE COLECTORES SELECTIVOS E NÃO SELECTIVOS	
5.1. Resultados dos ensaios. . . . .	123
5.1.1. Características do colectores. . . . .	124
5.1.2. Comparação da eficácia dos colectores. . . . .	125
5.1.2.1. Conversão com temperatura variável. . . . .	125
5.1.2.2. Conversão com temperatura constante . . . . .	128
5.1.3. Discussão. . . . .	133
5.2. Conclusões. . . . .	135
6. CONCLUSÕES GERAIS. . . . .	137

## APÊNDICES

I- TÉCNICAS DE MEDIÇÃO. . . . .	141
1. Medição da emissividade . . . . .	141
1.1. Método directo . . . . .	141
1.2. Método indirecto . . . . .	142
2. Medição da absorvidade. . . . .	144
3. Medição dos factores $\alpha$ e $\epsilon$ a temperaturas elevadas. . . . .	144
4. Comparação e crítica das técnicas apresentadas. . . . .	145
II- BIBLIOGRAFIA SOBRE O CRÔMIO NEGRO. . . . .	147
III- a) DESENGORDURAMENTO DA PLACA. . . . .	155
b) INSTALAÇÃO DE CROMAGEM DO LEMM (Fotografia) . . . . .	156
IV- ESPECTROS DE REFLECTIVIDADE. . . . .	157

V- GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE NÍQUEL COM O TEMPO. . . . .	158
BIBLIOGRAFIA. . . . .	161

P R E F Á C I O

Este trabalho insere-se na linha de Investigação "Alternativas Energéticas" do Centro de Termodinâmica Aplicada e Mecânica dos Fluidos da Universidade Técnica de Lisboa (CTAMFUTL) no âmbito da energia solar. Os seus objectivos são:

"Identificar, avaliar e aprofundar as possibilidades de utilização da energia solar a médias e altas temperaturas ( $60^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$ ) susceptíveis de implementação a médio prazo e larga escala pela indústria nacional".

A fixação destes objectivos gerais e o próprio âmbito da linha de investigação excluía, à partida, a conversão directa da energia solar em energia eléctrica. Excluía também os colectores solares planos na sua concepção tradicional. Todavia - e passamos a citar o nosso orientador - "a perspectiva de utilização a médio prazo e em larga escala pela indústria nacional obriga a ter em conta o desenvolvimento e a experiência que a mesma irá necessariamente adquirir no domínio dos colectores solares planos durante os próximos anos. Efectivamente, ao ter em conta os tempos de penetração de novas tecnologias e as dificuldades de transposição de novas aquisições no âmbito da investigação fundamental para o seu uso em larga escala, não podemos alhear-nos da realidade concreta do nosso país. Esta realidade exige que, pelo menos neste sector, se opte entre um trabalho de investigação susceptível de relevância económica e social e um trabalho de investigação movido pela novidade e o prestígio internacionais".

Mas como a escolha deste tipo de opção não cabe ao doutorando mas sim ao orientador, limitámo-nos a tentar cumprir os objectivos estabelecidos, procurando primeiramente em instituições nacionais os meios de o conseguir. Ao termos optado por uma instituição nacional, fez-se uma opção de que, à partida, havia a plena consciência não só das limitações intrínsecas impostas pelos meios existentes como da crítica fácil de quantos entendem que a investigação que nos interessa é a que descobriram na leitura apressada da última revista ou de ocasional encontro na última viagem ao estrangeiro. Pode, é certo, acontecer que essas críticas sejam pertinentes e não pretendemos tampouco negar a utilidade que pode apresentar para o nosso avanço um íntimo e permanente contacto com a actividade internacional neste domínio. Não é isso que está em causa. O que é necessário é ter a clara consciência de que os resultados novos que todos os dias surgem assentam em estruturas científicas e de investigação há muito estabelecidas e das quais os insucessos raro aparecem

à luz do dia. O que é importante sobretudo - e voltamos a citar o nosso orientador - "é não esquecer que não há trabalho válido que sobreviva à mudança de orientação todos os meses ou todas as semanas. A moda, em matéria de investigação útil, paga-se geralmente caro, sobretudo em Países em situação idêntica à nossa".

No nosso caso particular sentimos, muito para além do que esperaríamos, esses efeitos, apesar do indiscutido apoio que sempre encontramos no CTAMFUTL e da firme determinação e empenho do nosso orientador.

No âmbito do objectivo determinado para o nosso trabalho e dentro do enquadramento estabelecido e de que acima se procuraram sintetizar as linhas de força, foi-nos fixado como tema específico de investigação o estudo das propriedades ópticas do crómio negro electrodepositado com vista à sua utilização em colectores solares.

O crómio negro, para cujas propriedades foi inicialmente chamada a atenção por um investigador da NASA, oferece à partida algumas características aliciantes: a manutenção das suas propriedades numa gama de temperaturas mais extensa que a dos mais conhecidos e vulgarizados revestimentos selectivos à base de níquel; a técnica de deposição exigindo em princípio infraestruturas industriais mais facilmente dominadas pela nossa tecnologia; a possibilidade de mais baixo custo conferida pela flexibilidade na escolha do material base e pela não exigência de equipamento industrial muito sofisticado. Finalmente, as perspectivas da sua utilização em colectores solares planos tal como em sistemas concentradores.

Este conjunto de características, a ser confirmado, permitiria avanços rápidos e significativos na utilização pela nossa indústria, na medida em que iria tirar partido da experiência que entretanto foi adquirida na produção de sistemas mais simples.

A par destas características aliciantes levantaram-se naturalmente algumas apreensões no âmbito de um trabalho de tese:

- a) - a inexistência de equipamento adequado e de infraestruturas técnicas de apoio com a dimensão requerida.
- b) - a incerteza inerente à capacidade de encontrar, com os meios e a experiência actual, a caracterização de condições operatórias que permitissem a viabilidade quando o processo fosse transposto para a escala industrial.

c) - a impossibilidade de aferir, por questões de tempo, o efeito das condições de utilização no envelhecimento das superfícies.

A nível pessoal tais apreensões decorrem estritamente da falta de tradição nesta matéria de doutoramentos efectuados em Portugal. Foi mais um risco conscientemente assumido: optar por um trabalho útil em prejuízo do brilho eventual num trabalho de natureza diferente. Admitir que seria útil um trabalho cuja utilidade, em termos de aplicação tecnológica final, pudes\_ se mesmo vir a ser o de que o seu prolongamento com essa finalidade não era recomendável.

De facto, "na escolha de vias, também cabe a demonstração objectiva de que certas vias se devem excluir. Para isso é necessário percorrê - las pelo menos até ao ponto em que as incertezas desaparecem. Sô assim se concebe a investigação universitária com um mínimo de autonomia. No processo há, obviamente, uma aquisição fundamental: a formação adquirida pelo in\_ vestigador e a demonstração da sua capacidade de conduzir investigações de modo autónomo.

É esta demonstração que se encontra subjacente à concessão do grau de doutor. É o juízo final sobre este ponto que cabe ao júri".

Explicitados os parâmetros em que nos situamos resta-nos concluir afirmando que a continuação dos trabalhos na via ora encetada se nos afi\_ gura bem mais promissora do que ao iniciá-los podíamos antever.



## I N T R O D U Ç Ã O

Dos parâmetros que influenciam as propriedades ópticas do crômio negro, muitos deles já estudados e referidos na literatura consultada, alguns houve que pareceram ter merecido menor atenção da parte dos investigadores desta matéria.

Assim, não encontramos, na bibliografia referente ao crômio negro, estudos visando a influência do abaixamento progressivo da temperatura do banho tetracromático sobre a absorvidade solar e a emissividade térmica dos depósitos obtidos. Este será pois, um dos aspectos estudados.

Outro factor determinante dos valores das mesmas grandezas ópticas, que constituiu também objecto da nossa pesquisa, foi a espessura da subcamada de níquel a nível da influência que exerce, quer sobre as propriedades ópticas do crômio negro, quer sobre a emissividade do próprio níquel.

Quanto à obtenção de um banho electrolítico que permita a preparação do crômio negro em Portugal e ainda a influência da temperatura desse banho sobre as propriedades ópticas do depósito, os resultados obtidos neste trabalho podem resumir-se como:

- a) O banho electrolítico cuja composição é recomendada por Sivaswamy, Gowri e Shenoï |1|, quando utilizado a temperaturas inferiores a 15°C, proporciona um crômio negro cujas propriedades ópticas são:  $\alpha_s = 0,98 \pm 0,05$  e  $0,07 \pm 0,02$   $\epsilon_{170^\circ C} = 0,29 \pm 0,02$ .
- b) A emissividade térmica do crômio negro decresce com a temperatura à qual se realiza a deposição, podendo mesmo reduzir-se a 0,07 se a temperatura do banho descer a 3°C.

Quanto à influência da espessura da subcamada de níquel sobre as propriedades ópticas do crômio negro e sobre a emissividade térmica do próprio níquel, os resultados obtidos foram:

- a) Não se notaram alterações apreciáveis nos valores da absorvidade e da emissividade do crômio negro quando a espessura da subcamada de níquel variou de  $3,0 \mu m \pm 0,2$  a  $21,0 \mu m \pm 0,2$ . No entanto, a constância dos valores das referidas propriedades ópticas é mais acentuada nas amostras de crômio negro obtidas com o banho electrolítico em cuja composição intervêm o aditivo 411HD (crômio negro LEMM).
- b) A emissividade do níquel mantém-se constante para valores da espessura compreendidos entre  $3,0 \mu m \pm 0,2$  e  $21,0 \mu m \pm 0,2$ .

c) Para valores da espessura inferiores a  $3,0\mu\text{m}\pm 0,2$  (correspondendo este valor a um tempo de electrólise de 5 min), pareceu-nos que essa constância se mantinha. No entanto, dada a reduzida precisão do método utilizado na medição de espessuras muito pequenas, apenas podemos afirmar que para tempos de deposição inferiores a 5 min, os depósitos de níquel obtidos apresentam emissividade constante. Estes resultados estão em desacordo com os obtidos por Keeling [2], mas concordam com os de Tran Van Danh, do LEMM (CENG), considerado mundialmente um dos melhores especialistas do crómio negro.

\*\*\*

A distribuição dos assuntos ao longo da tese obedece aos seguintes critérios:

No 1º capítulo são apresentadas algumas noções fundamentais sobre a radiação solar e o seu aproveitamento por conversão fototérmica. É abordado ainda o interesse que apresenta para Portugal a utilização desta forma de energia. Pode surpreender o carácter elementar com que são apresentadas as primeiras noções referentes ao espectro da energia radiante. Fizêmo-lo propositalmente, com fins didácticos, admitindo que esta tese possa vir a ser consultada por estudantes.

Nos dois capítulos seguintes resumiram-se os conhecimentos básicos sobre as superfícies selectivas solares e o interesse que apresentam no aumento do rendimento dos colectores para médias e altas temperaturas.

A inclusão destes três capítulos tornou-se necessária por ser, julgamos, a primeira vez que, em Portugal, é apresentada uma tese de doutoramento no domínio das superfícies selectivas solares.

O 4º capítulo reveste-se de um carácter simultaneamente experimental e teórico; após a apresentação da revisão bibliográfica efectuada no início dos trabalhos, relatam-se os ensaios realizados, quer sobre a obtenção do crómio negro por via eléctrica, quer sobre o estudo dos parâmetros influenciadores das suas propriedades selectivas solares; o capítulo termina com a interpretação teórica desses mesmos resultados.

O 5º capítulo apresenta um resumo dos resultados obtidos em Grenoble sobre o estudo comparativo de colectores solares planos selectivos e não selectivos.

Chama-se também a atenção para o facto de assumir uma importân-

cia fundamental o local onde são realizados estes ensaios. Por ser já do conhecimento geral este aspecto do problema, cada país, cada região, procura realizar esse estudo "in loco", sob as condições climáticas locais.

Por escassez de meios e de tempo para desenvolver este estudo na região de Évora, limitámo-nos a reproduzir os resultados conseguidos nas instalações do CENG em Grenoble.

Finalmente no último capítulo apresentam-se as conclusões gerais.



CAPÍTULO I

NOÇÕES PRELIMINARES



As possibilidades de aproveitamento da energia solar tão fracamente exploradas até aos nossos dias, sobretudo em Portugal, pressupõem um bom conhecimento da radiação solar e de todos os fenómenos com ela relacionados quer no seu trajecto através da atmosfera, quer na sua chegada ao globo. Por essa razão se impõem, ao iniciar um trabalho que visa um dos aspectos do aproveitamento da energia solar, a elaboração de um breve resumo das noções fundamentais sobre a radiação solar.

### 1.1. O espectro da energia radiante. O espectro solar

O Sol emite várias formas de energia, embora a energia radiante represente a sua parte principal; no entanto e atendendo à existência de outras formas de energia corpuscular (partículas  $\alpha$ , por exemplo), dever-se-ia falar em termos de radiação e não de radiação solar, reservando-se esta última designação apenas para a energia radiante emitida pelo Sol.

E como, em termos de aproveitamento da energia solar, é precisamente a energia radiante que interessa, abordar-se-ão seguidamente, alguns aspectos mais características desta forma de energia.

De natureza electromagnética e, por conseguinte, não necessitando de suporte material, é caracterizada, qualitativamente, por duas grandezas, o comprimento de onda e a frequência, sendo esta última independente do meio em que a radiação se propaga. As unidades em que normalmente se exprimem os pequenos comprimentos de onda são o micrón ( $\mu$ ) ou micrómetro ( $\mu\text{m}$ ) ( $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ ), o nanómetro ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) e o angström ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ), ao passo que, para os grandes comprimentos de onda se usam o centímetro, o metro e os seus múltiplos.

A frequência, por sua vez, apresentando as dimensões do inverso do tempo, exprime-se em inverso do segundo ( $\text{s}^{-1}$ ) ou ciclo por segundo ( $\text{c.s}^{-1}$ ) também denominado hertz (Hz).

O espectro de energia radiante situa-se num domínio de comprimentos de onda que vão de  $10^{-10}\mu\text{m}$  (para a radiação cósmica) até  $10^{10}\mu\text{m}$  (para as ondas longas de rádio). Pode, no entanto, subdividir-se este domínio em intervalos, aos quais se associam radiações de tipos diferentes: radiações  $\gamma$ , raios X, radiações ultravioletas, visível, radiações infravermelhas, ondas de radar, de televisão e de rádio.

Os comprimentos de onda da radiação solar estão compreendidos entre  $0,15\mu\text{m}$  e  $4,0\mu\text{m}$  mas a parte visível do espectro situa-se entre  $0,38\mu\text{m}$  e  $0,78\mu\text{m}$ . Diz-se, assim, que a radiação solar é uma radiação de pequenos comprimentos de onda. A Figura 1-1 representa o espectro solar fora da atmosfera [3]. Inversamente a radiação terrestre, que é a radiação emitida pelo globo e pela atmosfera, situa-se principalmente no domínio do infravermelho entre  $4\mu$  e  $120\mu$ , recebendo, por esse motivo, o nome de radiação de grandes comprimentos de onda. A radiação térmica que se estuda habitualmente corresponde a comprimentos de onda pertencentes também ao domínio do infravermelho. Se a temperatura do corpo que se aquece atingiu valores muito elevados então o comprimento de onda da radiação emitida é pequeno, não passando, no entanto, àquém do ultravioleta próximo.

Visto que o fenómeno da emissão é muito importante, existindo leis que o regulam, seguir-se-á um breve apontamento sobre as mesmas.

## 1.2. Emissão de radiação. Principais leis que a regulam

Todo o corpo que se encontra a uma temperatura diferente do zero absoluto (OK), emite energia radiante e esta depende da temperatura do corpo (princípio de Prévost). Wien, em 1893, dá-lhe uma expressão matemática :

$$\lambda_{\text{max}} T = A \quad (1.^{\text{a}} \text{ lei de Wien})$$

$$E_{\text{max}} = BT^5 \quad (2.^{\text{a}} \text{ lei de Wien})$$

em que  $\lambda_{\text{max}}$  é o comprimento de onda correspondente ao valor máximo da energia\*  $E_{\text{max}}$  emitida pelo corpo negro (definido mais adiante) e A e B são constantes.

Wien, assim como Stefan (1879) e Boltzmann (1884) procuravam uma fórmula matemática para a função  $f(\lambda T)$ , apoiando-se na lei de Kirchhoff.

Esta função representava a energia\* emitida pelo corpo negro à temperatura T.

---

\* Mais à frente, no §3, ver-se-á que a designação mais recente desta grandeza é "exitance".

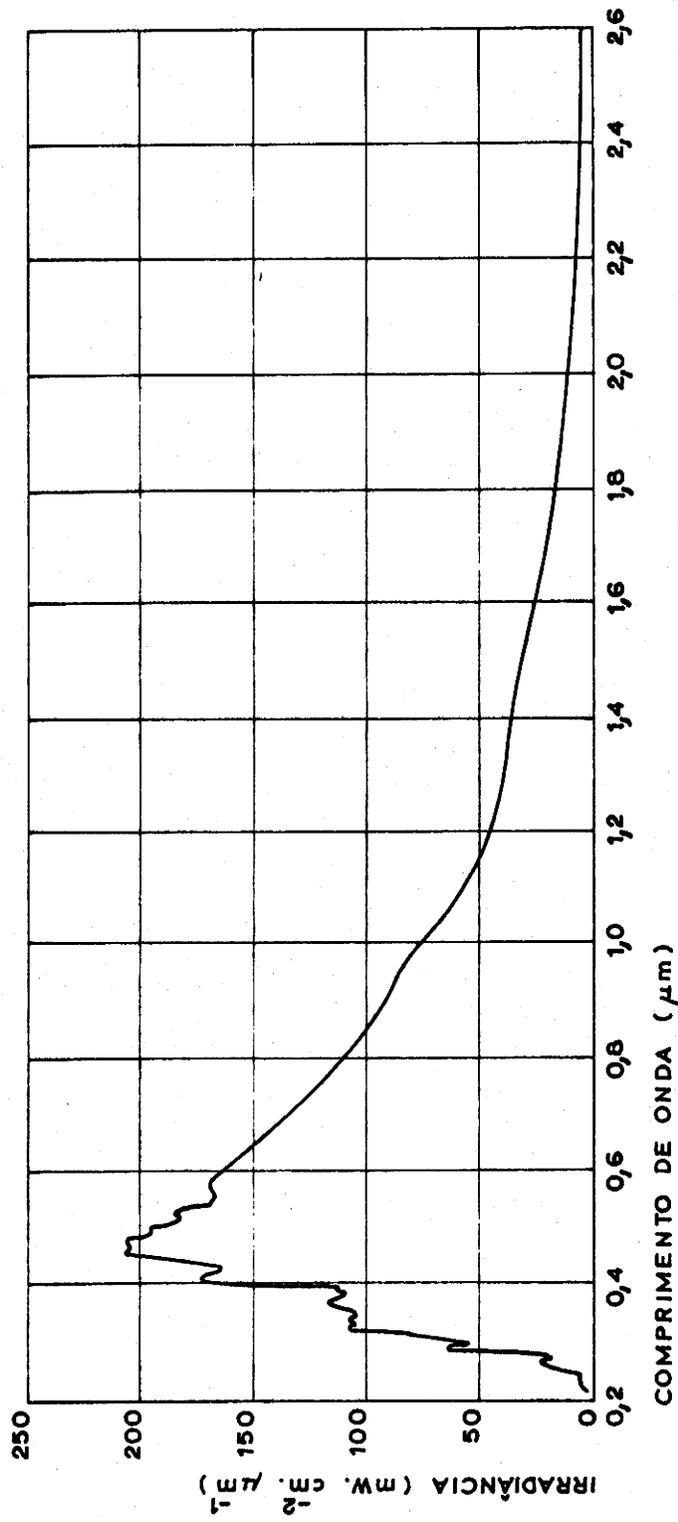


FIGURA 1-1

CURVA DA IRRADIÂNCIA ESPECTRAL SOLAR PROPOSTA POR  
THEKAEKARA ( N A S A ) [3]

Wien sugeriu em 1896 uma outra lei que tinha a seguinte forma matemática:

$$E_{\lambda} d\lambda \sim \frac{\lambda^{-5}}{e^{b/\lambda T}} d\lambda \quad (\text{lei do radiamento de Wien})$$

onde  $b$  é uma constante.

Contudo, esta lei apenas era válida para pequenos comprimentos de onda.

Rayleigh e Jeans chegaram, em 1900, a um resultado diferente do de Wien:

$$E_{\lambda} d\lambda \sim \lambda^{-4} T d\lambda \quad (\text{lei do radiamento de Rayleigh-Jeans})$$

No entanto a sua validade só se verifica para grandes comprimentos de onda.

Caiu-se, assim, numa aparente contradição: cada uma dessas expressões explicava convenientemente certos fenômenos físicos observados, mas no entanto falhava em determinados domínios de comprimento de onda.

A lei de Planck veio esclarecer esta situação. A expressão matemática que a traduz é a seguinte:

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{2\pi c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

em que  $c_1 = c^2 h$

$c_2 = ch/k$

$c =$  velocidade de propagação da luz no vácuo

$h =$  constante de Planck

$k =$  constante de Boltzmann

A fig. 1-2 traduz graficamente esta lei\* [4].

Pode chegar-se às leis de Wien e de Rayleigh-Jeans a partir da lei de Planck visto que aquelas são os limites assintóticos desta. Com efeito, a expressão de Wien mostrava-se válida para os pequenos comprimentos de onda, logo para pequenos valores de  $\lambda T$

Se for  $x = \frac{c_2}{\lambda T} > 50$

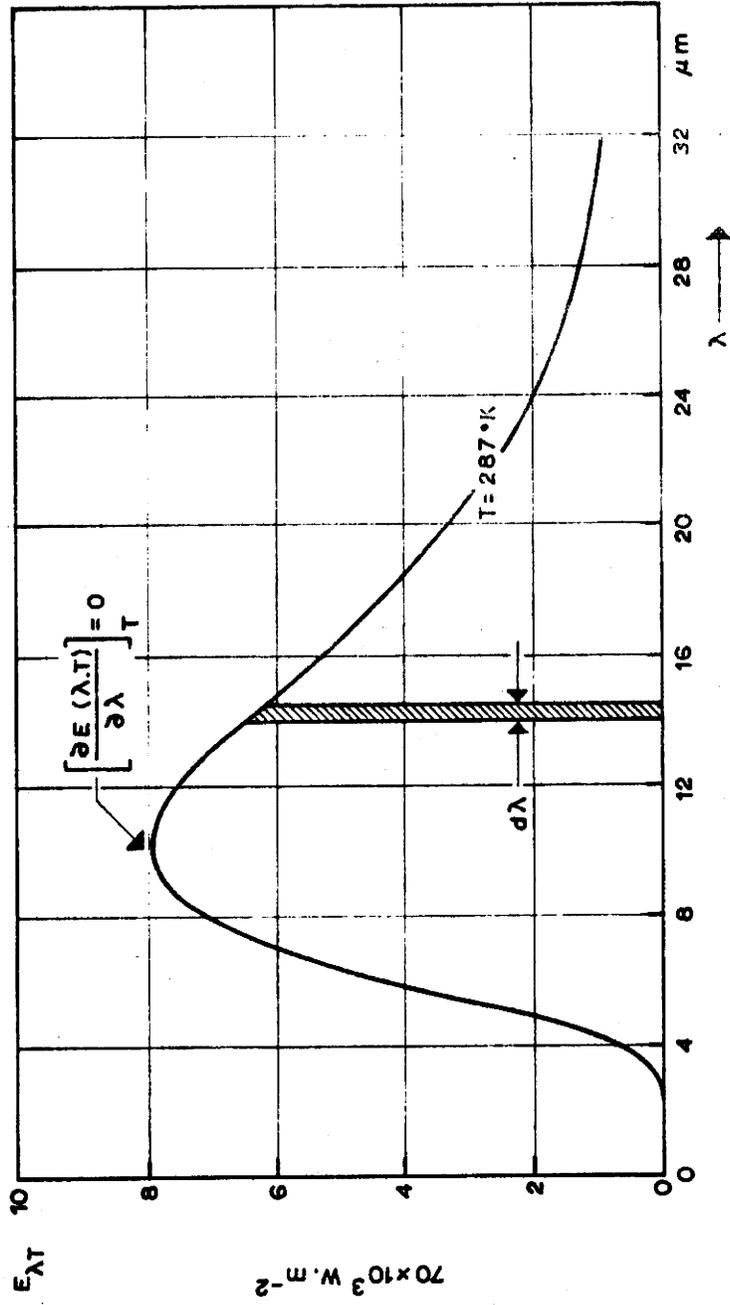


FIGURA 1-2

LEI DE PLANCK [4]

visto que 
$$e^x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

ter-se-á: 
$$e^{c_2/\lambda T} - 1 = e^{c_2/\lambda T}$$

Desprezando 1 na expressão da lei de Planck em face de  $e^{c_2/\lambda T}$ , obtêm-se a lei da radiação de Wien.

A expressão de Rayleigh-Jeans era válida para os grandes comprimentos de onda, portanto para grandes  $\lambda T$ . Como  $x = \frac{c_2}{\lambda T}$  é então pequeno, podemos desprezar no desenvolvimento em série de  $e^x$ , os termos de ordem superior a 1

$$(e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots), \quad \text{obtendo}$$

$$e^x - 1 = 1 + x - 1 = x$$

Isto permite chegar à lei de Rayleigh-Jeans.

A natureza da radiação emitida por um corpo depende, não só da sua temperatura mas do estado físico no qual se encontra. A radiação emitida por uma substância no estado sólido é diferente da radiação emitida por essa mesma substância no estado gasoso, por exemplo.

Pode interpretar-se esta diferença com o auxílio da teoria quântica da radiação. Duas hipóteses fundamentais servem de base a esta teoria:

- 1.<sup>a</sup> - Um átomo só pode existir em certos estados energéticos, bem definidos,  $E_1, E_2, \dots$  cujos níveis são determinados por regras de quantificação.
- 2.<sup>a</sup> - A frequência  $\nu$  da radiação emitida por um átomo obtém-se pela relação:

$$\nu = (E_1 - E_2)/h$$

em que  $E_1$  e  $E_2$  representam as energias, respectivamente, dos estados inicial e final.  $h$  é a constante de Planck ( $h=6,6262 \times 10^{-34}$  J.s).

Se houver uma elevação de temperatura, alguns átomos excitados possuirão uma energia superior à do estado fundamental. Como têm tendência a voltar a estados de menor energia, emitirão o excesso de energia sob a forma de um "quantum" de energia:

$$h\nu = E_i - E_f$$

em que  $E_i$  é a energia do estado inicial excitado e  $E_f$  é a energia do estado final que pode ser ou não o estado fundamental.

Inversamente, se for comunicada ao átomo, por meio de um "quantum", a energia necessária para promover a passagem de um electrão do seu nível de energia para outro superior, esse quantum é absorvido e o átomo fica num estado excitado.

A nível das moléculas ocorrem fenómenos semelhantes embora mais complexos, visto a maioria das moléculas gasosas ser poliatômica.

Neste caso são de considerar também as variações de energia de vibração e de energia de rotação (aquelas muito superiores a estas) ambas quantificadas.

Portanto, conforme o valor da energia da radiação incidente (se for radiação de pequeno comprimento de onda terá, como se sabe, maior energia que a de grande c.d.o.) assim poderão ocorrer fenómenos de alteração da rotação da molécula ou de vibração ou ainda, se a energia for muito maior, de transferência de electrões para níveis superiores de energia.

A estas diferentes modalidades da absorção corresponderão diferentes modalidades de emissão e os espectros obtidos, descontínuos, serão de bandas ou riscas segundo os casos.

Nos sólidos e líquidos, existindo uma maior proximidade das moléculas, surgem fenómenos de interacção que tornam ainda mais complexa a interpretação da absorção e da emissão: tanto os espectros de absorção como os espectros de emissão são contínuos.

A quantidade de radiação solar exprime-se em unidades de energia. Relacionados com a radiação solar e a sua medição, conceitos há que necessitam uma breve apresentação. Devido a discordâncias entre os autores consultados optou-se principalmente pelo "Vocabulaire International de l'Eclairage" de 1970 (da CIE) no que se refere à definição de grandezas e respectivas unidades e ainda ao enunciado de algumas leis. Embora com conhecimento do "Guide des Pratiques Meteorologiques" da O.M.M., de 1971, mais indicado para este tipo de consulta visto se tratar exclusivamente de fenómenos e grandezas relacionados com a radiação solar, optámos pelo V.I.E., 3.<sup>a</sup> edição, de 1970, por ser mais recente.

Note-se que as determinações do "Guide des Pratiques Meteorologiques" de 1971 se apoiam nas decisões da CIE, tomadas na 2.<sup>a</sup> edição do referi

do "Vocabulaire", em 1959.

Na dúvida e atendendo ao carácter internacional de ambas as organizações pareceu-nos de maior conveniência optar pela mais recente.

O sistema de unidades utilizado foi o sistema internacional SI .

### 1.3. Grandezas energéticas

Fluxo - define-se como a potência emitida, transportada ou recebida sob a forma de radiação e representa-se pelo símbolo  $\phi_e$  :

$$\phi_e = \frac{d Q_e}{dt}$$

em que  $d Q_e$  simboliza a quantidade de radiação emitida, transportada ou recebida no tempo  $dt$ . A unidade em que se exprime é o watt (w). Se se considerar a potência transportada sob a forma de radiação ao longo do conjunto dos comprimentos de onda  $\lambda$  ou das frequências  $\nu$ , ter-se-á:

$$\phi = \int_0^{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda \quad \text{ou} \quad \phi = \int_0^{\nu} \phi_{\nu} d\nu$$

Intensidade - (de uma fonte num ponto e numa direcção) é o cociente do fluxo que abandona a fonte e se propaga no interior de um ângulo sólido elementar (contendo a direcção) por este elemento de ângulo sólido:

$$I_e = \frac{d \phi_e}{d\Omega}$$

em que  $I_e$  representa a intensidade e  $d\Omega$  o ângulo sólido elementar. A unidade em que se exprime é o watt por esterradiano ( $w.sr^{-1}$ ). Se for definida uma intensidade de radiação de comprimento de onda  $\lambda$ ,  $I_{\lambda}$ , ter-se-á, como intensidade da radiação total:

$$I = \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda$$

\* Excitância - (num ponto de uma superfície) é o cociente do fluxo que abandona um elemento da superfície contendo o ponto, pela área deste elemento:

$$M_e = \frac{d \phi_e}{dA}$$

em que M representa a excitância e as outras letras simbolizam grandezas já conhecidas. Mede-se em watt por metro quadrado ( $w.m^{-2}$ ).

---

\* Ver nota no fim deste parágrafo

Iluminação ou irradiância - (num ponto de uma superfície) é o cociente do fluxo recebido por um elemento da superfície contendo o ponto, pela área desse elemento:

$$E_e = \frac{d\phi_e}{dA}$$

em que E representa a grandeza iluminação ou irradiância. A unidade utilizada para medir esta grandeza é o watt por metro quadrado ( $\text{w.m}^{-2}$ ). Comparando estas duas últimas definições nota-se uma grande semelhança. A diferença reside na qualidade dos fenômenos a que respeitam: enquanto a primeira se aplica a uma superfície emissora de energia radiante, a segunda refere-se a uma superfície receptora dessa mesma forma de energia.

Densidade espectral de uma grandeza X - (fluxo, intensidade, etc.) define-se como o cociente da grandeza X, considerada num intervalo infinitamente pequeno compreendendo um comprimento de onda dado, por esse intervalo.

$$X_\lambda = \frac{dX_e}{d\lambda}$$

Definidas que foram estas grandezas e porque a lei de Kirchhoff representa uma etapa fundamental no desenvolvimento dos conhecimentos sobre os fenômenos de emissão e de absorção da radiação luminosa, far-se-á ainda uma breve referência à referida lei, no último parágrafo 1.4.

---

\* Surgiram-nos dúvidas, em relação a esta grandeza, sobre a tradução mais adequada do termo "exitance".

Esta designação foi introduzida na 3.<sup>a</sup> edição do Vocabulaire International d'Eclairage (V.I.E.), de 1970 em substituição de "emittance" usada na 2.<sup>a</sup> edição do mesmo vocabulário.

### 1.3.1. Terminologia das grandezas ópticas mais importantes na caracterização das superfícies selectivas solares

As últimas recomendações da Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.) relativas às grandezas  $\alpha$ ,  $\epsilon$  e  $\rho$  datam de 1970, ano em que saiu a 3.<sup>a</sup> edição do Vocabulaire International de l'Eclairage (V.I.E.). É provável que, na altura em que esta tese for entregue, tenha saído mais uma edição; de momento, porém, são as indicações mais recentes da organização referida que figuram no quadro 1-1.

Na definição da grandeza  $\epsilon$  intervem uma outra grandeza energética, a grandeza M. E sobre a sua designação surgem discrepâncias entre o V.I.E. de 1970 e o Guide des Pratiques Meteorologiques (publicação periódica da Organisation Meteorologique Mondiale, O.M.M.) de 1971. Este desacordo resulta, porém, do seguinte facto: a edição de 1971, do "Guide" recolheu dados para a sua elaboração, da 2.<sup>a</sup> edição do "Vocabulaire" que data de 1959. Como as alterações surgidas constam da 3.<sup>a</sup> edição, de 1970, não se traduziram em qualquer modificação na nomenclatura do "Guide". Este ponto será, provavelmente, aclarado nas próximas edições das publicações citadas. Do quadro 1-1 constam também as designações para "M" quer do V.I.E. quer do G.P.M.

Visto que a língua portuguesa não figura na publicação da C.I.E., haverá que escolher, dentre as traduções possíveis e para as grandezas  $\alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $\rho$  e M uma única designação a ser utilizada nos países onde se fala português. Julgamos que, até à data, isso ainda não foi feito. Também no quadro 1-1 se reproduzem os termos encontrados na literatura portuguesa. Para a grandeza "M" referem-se ainda duas opiniões, qualquer delas proveniente de autores de reconhecido mérito. De referir ainda a distinção efectuada entre corpos opacos e meios semi-transparentes, no que respeita à utilização dos termos "emissividade" e "emitância", "absorvidade" e "absorvância", "reflectividade" e "reflectância". Seguimos a orientação indicada por Madame Huetz nas conclusões resultantes de um encontro entre professores e técnicos ligados ao estudo da radiação térmica; o trabalho referido intitula-se: "Table ronde sur la terminologie en rayonnement thermique" - Comptes-rendus scientifiques 1977-78.

Quadro 1-1

Símbolos	Equação de definição	Terminologia		
		V.I.E. (1970) C.I.E.	G.P.M. (1971) O.M.M.	Em Portugal
$M_e$	$M_e = \frac{d\phi_e}{dA}$	Exitance énergétique	Emittance énergétique	Excitância; exitância; emitância Corpos opacos Meios semi-transparentes
$\alpha$	$\alpha = \frac{\phi_a}{\phi_i}$	Absorptivité	-	Absorvidade Absorcividade Absortância
$\epsilon$	$\epsilon = \frac{M_{e,th}}{M_e(\epsilon=1)}$	Emissivité	-	Emissividade Emitância
$\rho$	$\rho = \frac{\phi_r}{\phi_i}$	Reflectivité	-	Reflectividade Reflectância

#### 1.4. Absorção da radiação. Lei de Kirchhoff

A emissão consiste, como já foi referido, na libertação de energia radiante, ao passo que a absorção, pelo contrário, é a transformação de energia radiante noutra forma de energia por interacção com a matéria.

A fim de tornar viável uma apreciação tanto quanto possível quantitativa destes fenómenos e das propriedades dos corpos relativamente a eles, introduziram-se os conceitos de emissividade e de absorvidade.

Assim quando um feixe de radiação monocromática de energia  $Q_\lambda$  incide sobre a superfície de um corpo, vários fenómenos podem ocorrer: a reflexão (quer regular, quer difusa) de parte dessa radiação pela superfície do corpo, assim como a difusão pelas partículas que o constituem ( $Q_{r\lambda}$ ), a absorção de uma outra parte ( $Q_{a\lambda}$ ) transformando-se, geralmente, em calor e a transmissão da parte restante ( $Q_{t\lambda}$ ). Aplicando o princípio da conservação de energia às transformações que se verificam, ter-se-á:

$$Q_\lambda = Q_{r\lambda} + Q_{a\lambda} + Q_{t\lambda}$$

Dividindo, seguidamente, ambos os membros desta igualdade, por  $Q$ , obtém-se:

$$1 = \rho_\lambda + \alpha_\lambda + \tau_\lambda$$

em que  $\rho_\lambda$ ,  $\alpha_\lambda$ ,  $\tau_\lambda$  representam, respectivamente, os factores de reflexão, de absorção e de transmissão para a radiação de comprimento de onda  $\lambda$ .

Sobre as designações correntemente usadas de reflectividade (e reflectância), de absorvidade (e absorvância) e de transmissividade (e transmitância) far-se-ão os comentários adequados, quando se abordar o estudo das propriedades ópticas das superfícies selectivas.

Define-se corpo negro [5] como o radiador térmico que absorve completamente todas as radiações incidentes ( $\alpha = 1$ ) sejam quais forem os seus comprimentos de onda, a sua direcção ou a sua polarização. O corpo negro apresenta, para uma temperatura dada e para todos os comprimentos de onda, o valor máximo da densidade espectral de excitância.

Analogamente se caracteriza o corpo branco através dos valores de  $\alpha$ ,  $\rho$  e  $\tau$ ;  $\alpha=0$ ;  $\rho=1$ ;  $\tau=0$ . Finalmente definir-se-á corpo cinzento como o corpo para o qual  $\alpha_\lambda = \text{const.}$  Destas definições se deduz que um corpo pode ser

negro para um determinado comprimento de onda e não o ser para outro comprimento de onda diferente; analogamente a propriedade de ser corpo branco para um dado comprimento de onda pode também variar conforme a zona do espectro que se considere.

Define-se ainda emissividade de um radiador térmico como o cociente da excitância térmica do corpo pela do corpo negro, à mesma temperatura:

$$\epsilon = \frac{M_t}{M_{(\epsilon=1)}}$$

em que  $\epsilon$  representa a emissividade. Facilmente se conclui que a emissividade do corpo negro tem o valor 1.

Seguidamente apresenta-se um dos aspectos mais gerais da lei de Kirchhoff: num ponto da superfície de um radiador térmico, para todas as temperaturas e para todos os comprimentos de onda, a emissividade direccional espectral  $\epsilon_\lambda(\theta, \phi)$  é igual à absorvidade direccional espectral  $\alpha_\lambda(\theta, \phi)$  para uma radiação incidente na mesma direcção.

$$\epsilon_\lambda(\theta, \phi) = \alpha_\lambda(\theta, \phi) \quad \text{ou também} \quad \epsilon'_\lambda = \alpha'_\lambda$$

Um corpo negro ( $\alpha = 1$ ) emitirá toda a radiação que absorve à mesma temperatura e se um corpo qualquer for absorvente para uma dada radiação de comprimento de onda  $\lambda$  (absorvente selectivo) também será emissor para essa mesma radiação (emissor selectivo).

Sobre a lei de Kirchhoff muito se tem discutido. Ainda recentemente Mme Huetz-Aubert e J. Taine publicaram na Revue Generale de Thermique, Outubro 1978, um estudo sobre este assunto, intitulado: "Rôle de la reflexion ou de la diffusion dans la deuxième loi de Kirchhoff, dite aussi de Draper".

### 1.5. A energia solar que atinge o solo

Se se considerar um elemento de área da normal à direcção de propagação do feixe solar e situado num ponto do espaço à distância média da Terra ao Sol, a quantidade de energia radiante solar  $dQ_e$  recebida por esse elemento no intervalo de tempo  $dt$ , é dada por:

$$dQ_e = s \cdot dA \cdot dt$$

em que  $s$  representa a constante solar, definida por aquela expressão.

O valor mais recente de  $s$  é:

$$\begin{aligned} s &= 0,1353 \pm 1,8 \text{ J.s}^{-1}.\text{cm}^{-2} \\ &= 1353 \pm 1,8 \text{ W.m}^{-2} \end{aligned}$$

A quantidade de energia solar que, em média, chega ao topo da atmosfera, durante um ano, é  $1,55 \times 10^{15} \text{ Mw.h}^{(*)}$

$$1 \text{ serpy} = 1,55 \times 10^{15} \text{ Mw.h}$$

No entanto devido a todos os acidentes que a radiação sofre ao atravessar a atmosfera (refracção, reflexão regular e difusa, absorção, difusão), não é, de modo algum, igual à energia no topo da atmosfera, a energia que atinge o solo.

Na figura 1-3, pode ver-se, com Peixoto e Houghton, [6] representadas as percentagens da radiação absorvida pelo solo.

A radiação total que atinge um ponto da superfície do globo é assim o conjunto da radiação solar, tanto directa como difusa, e da radiação emitida, reflectida e difundida pela atmosfera terrestre.

Consultando uma carta de radiação global média anual para o globo, verifica-se que os valores dessa radiação se estendem desde  $2 \text{ Kw.h.m}^{-2}$  por dia, nas latitudes mais altas até  $7 \text{ Kw.h.m}^{-2}$  por dia nas regiões perto do equador. Tendo presente que o valor do consumo médio anual de energia primária em Portugal, durante o ano de 1979 foi de  $334 \times 10^6 \text{ Kw.h}$ , verifica-se que a energia solar incidente numa área de  $167 \text{ km}^2$  de uma região como o Canadá ou numa área de  $48 \text{ km}^2$  de uma região equatorial é igual a esse consumo de energia.

O problema que se põe é como captar e transformar essa energia de maneira a aproveitá-la para os diversos consumos das sociedades modernas. No parágrafo seguinte aborda-se esse problema.

---

(\*) Este valor foi recentemente tomado para unidade e designado por serpy (solar energy received per year).

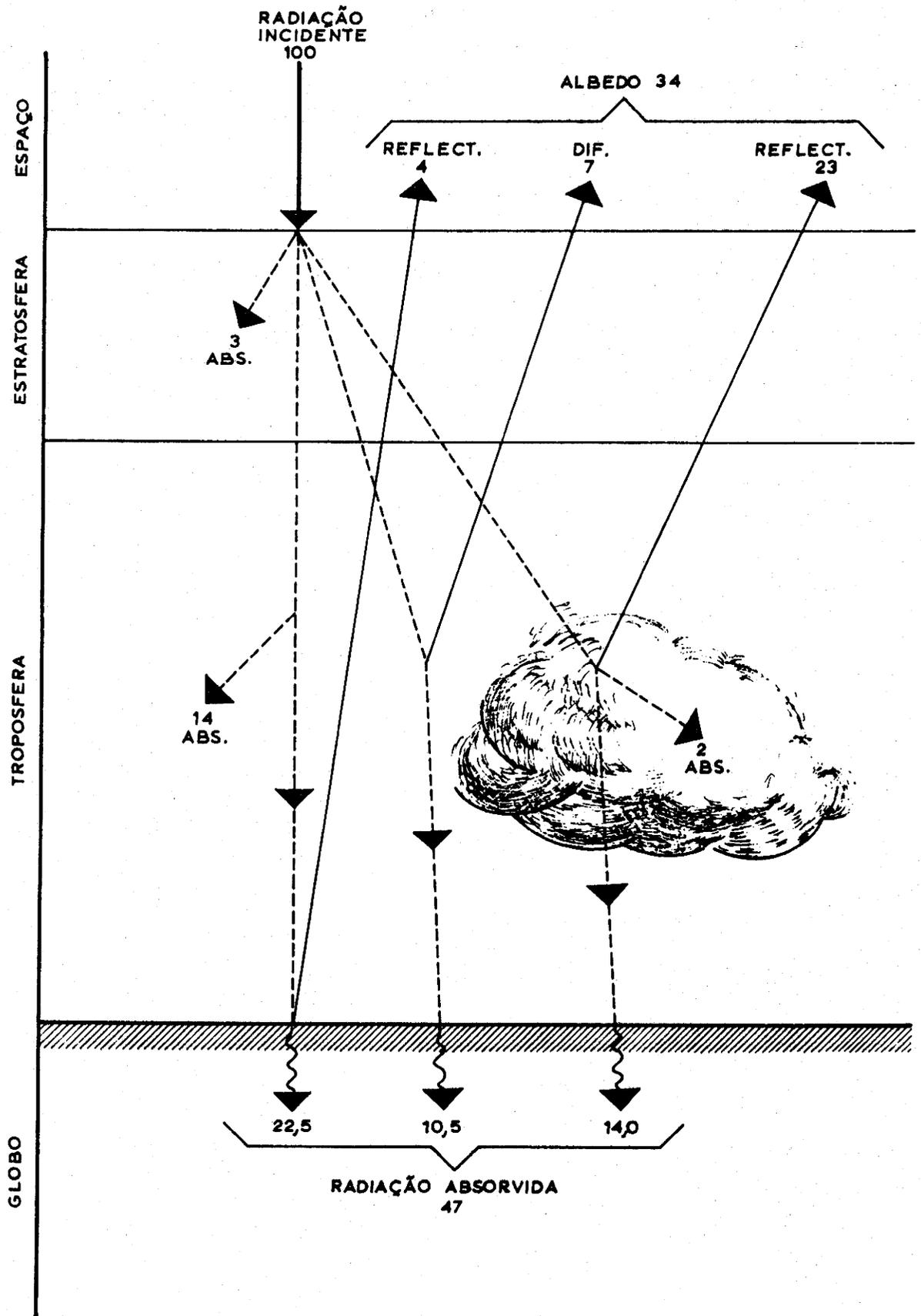


FIGURA 1-3

PERCENTAGENS DA RADIAÇÃO SOLAR INCIDENTE, ABSORVIDAS PELA ATMOSFERA E PELO GLOBO [6]

### 1.6. Processos de conversão da energia solar. A conversão fototérmica e as suas aplicações.

Podem agrupar-se em dois tipos os processos conhecidos de conversão da energia solar:

- 1) Conversão térmica
- 2) Conversão quântica

Se bem que em ambos os casos se trate de uma conversão da energia dos fotões, que constituem a radiação solar, noutras formas de energia, são no entanto diferentes os mecanismos dessas conversões. Assim, na conversão térmica, verifica-se uma absorção dos fotões seguida de libertação de calor, enquanto na conversão quântica a energia dos fotões incidentes é transferida directamente para os electrões da substância receptora quer se considere o caso das pilhas fotovoltaicas, quer se procure interpretar os fenómenos que decorrem na fotossíntese.

A conversão fototérmica da energia solar permite um grande número de aplicações, dependentes, todas elas, das temperaturas obtidas nos colectores solares. Assim, podem considerar-se quatro categorias de aplicações:

- 1) Aplicações a baixas temperaturas solares ( $T < 60^{\circ}\text{C}$ )
- 2) " " médias " " ( $60^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ )
- 3) " " altas " " ( $150^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$ )
- 4) " " altíssimas " " ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ )

À primeira categoria pertencem os colectores solares planos destinados a aquecer as águas para usos domésticos e as piscinas, entre outras aplicações. Da segunda fazem parte os colectores solares planos que permitem, por exemplo, o aquecimento das habitações ou a sua climatização, a refrigeração, a dessalinização da água do mar, a produção de energia mecânica.

Para as aplicações englobadas na terceira alínea, não bastam já os colectores solares planos, de concepção habitual ainda que revestidos de materiais selectivos, pois aqueles colectores só permitem, com eficiência, temperaturas que não ultrapassem muito os  $150^{\circ}\text{C}$ .

Quando se pretende obter altas temperaturas recorre-se às superfícies selectivas. Deste modo pode conseguir-se a produção de vapor, a dissociação catalítica da água ou ainda a produção de energia mecânica.

Das aplicações a temperaturas muito altas ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ) fazem parte, por exemplo, a dissociação térmica da água, a magnetohidrodinâmica e a termoelectricidade.

Mais à frente serão citadas outras aplicações da conversão fototérmica da energia solar.

Os sistemas concentradores utilizados na obtenção de temperaturas elevadas recorrem, normalmente, às seguintes técnicas: concentração por meio de espelhos parabólicos, concentração linear ou concentração pontual (por meio de espelhos planos). Se estes sistemas além de concentradores forem focalizantes, só devem ser usados em climas onde predominem os dias de céu limpo, visto que só a radiação directa pode ser orientada para um ponto.

Como exemplo do captor parabólico pode citar-se o Forno Solar de Odeillo-Pirinéus Orientais, onde os raios solares reflectidos por um sistema de 63 espelhos planos, orientados mecanicamente de um posto de controle, são concentrados num ponto, por intermédio do gigantesco espelho parabólico que reveste uma das paredes de um edifício de 9 pisos, onde está instalado o Laboratoire d'Energétique Solaire do C.N.R.S.. Nesse ponto, que é o foco do parabolóide, são atingidas temperaturas da ordem dos  $3500^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura permite estudos sobre choques térmicos, sobre materiais refractários e ainda sobre a central eléctrica que, desde Novembro de 1976, funciona incorporada na rede francesa (E.D.F.).

Pode considerar-se incluído ainda no sistema de concentração, mas não focalizante (não faz convergir a radiação num ponto), o colector Winston, cujo reflector possui componentes parabólicas.

No sistema de concentração linear, ou melhor, de focalização linear, porque se trata de um sistema focalizante, a radiação directa é focalizada sobre uma caldeira, a vapor, por meio de espelhos planos ou cilíndrico-parabólicos. Obtém-se, deste modo, temperaturas compreendidas entre  $350^{\circ}\text{C}$  e  $550^{\circ}\text{C}$ , que permitem o funcionamento de um turboalternador.

Os sistemas de concentração pontual permitem que um grande número de espelhos iguais ou parabólicos de grande distância focal façam incidir os raios solares sobre o cimo de uma torre de 20 a 40m de altura. No alto desta torre uma caldeira solar recebe o conjunto de raios enviados pelos espelhos. Tem-se assim outra possibilidade de gerar energia eléctrica por conversão fototérmica.

Procurando completar o número de aplicações da conversão foto -

térmica da energia solar, referem-se ainda as seguintes realizações: bombagem de água, cozinhas solares, irrigações de terrenos, secagem de frutos e de legumes, secagem de madeira e secagem de peixe.

A conversão fototérmica da energia solar envolve, pois, uma vasta gama de aplicações, tanto mais importante quanto maior for a insolação da região onde se pretende utilizar essa energia.

### 1.7. Interesse da energia solar em Portugal

Portugal, com uma radiação global média anual de  $4,5 \text{ Kw.h.m}^{-2}$  por dia, oferece boas condições de aproveitamento da energia solar. Sobre tudo nas províncias do Alentejo e do Algarve onde a uma forte insolação se alia uma grande dispersão de aglomerados humanos, tornando muito dispendioso o transporte da energia eléctrica.

O uso de colectores solares planos funcionando a temperaturas próximas de  $150^{\circ}\text{C}$  permitiria a climatização das habitações, a refrigeração dos alimentos e a produção de energia mecânica. A obtenção de energia eléctrica por conversão fototérmica seria uma outra possibilidade, utilizando colectores cuja temperatura subiria até  $250^{\circ}\text{C}$ . O material selectivo necessário para este tipo de colectores poderia ser o crómio negro de obtenção viável no nosso país. Mas ainda um outro método — o método passivo — poderia ser utilizado no aquecimento e arrefecimento das habitações, desde que adequadamente projectadas e executadas.

De todas estas possibilidades se aperceberam os técnicos e cientistas que em 1960 organizaram um colóquio sobre energia solar, o qual contou com a participação dos mais cotados especialistas portugueses sobre o assunto; e durante a década, de 60 vários trabalhos foram publicados, nomeadamente no Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Incompreensivelmente porém, diminuiu o interesse pelo desenvolvimento dessas aplicações e somente há 5 ou 6 anos começou a ser reavivado com a criação, em centros do INIC, de linhas de investigação dedicadas, quer ao estudo da radiação solar, quer ao aproveitamento de energias renováveis, como sejam a energia solar, a eólica, a geotérmica e a das ondas. Muito há a esperar, pois, de uma associação conveniente e equilibrada destas formas de energia como alternativa para as formas clássicas, em crise já declarada e irreversível.

CAPÍTULO 2

SUPERFICIE SELECTIVA SOLAR



## 2.1 Balanço térmico de um colector

A energia da radiação solar que incide sobre um colector sofre reduções e transformações cuja importância relativa está representada no esquema da fig.2-1: uma pequena parte é refletida, quer pelo vidro da cobertura do colector, quer pela própria superfície do absorvente; a parte restante é absorvida por este, transformando-se a energia dos fotões incidentes em energia térmica. Não é, no entanto, integralmente aproveitada esta energia pelo fluido que circula no colector, havendo a considerar as seguintes perdas para o exterior: por convecção através da camada de ar existente entre o absorvente e a cobertura de vidro; por condução ao longo do material sólido do colector; por radiação devido à elevação da temperatura do absorvente e do vidro da cobertura.

Podem agrupar-se estas diversas perdas de energia, considerando, por um lado as perdas ópticas (por reflexão) que representam uma pequena fracção da energia perdida e que não dependem da temperatura do colector e, por outro lado, as perdas térmicas que englobam as perdas por condução, convecção e radiação, variando todas com a temperatura (fig.2-2) [7].

Normalmente consegue-se que a energia perdida por condução apresente um valor muito inferior ao que se refere à convecção, dados os aperfeiçoamentos introduzidos na construção das caixas dos colectores e o uso de materiais que se comportem como bons isoladores.

Quanto às perdas térmicas por convecção e por radiação merecem uma referência mais pormenorizada, atendendo à sua importância relativa, conforme se considere o caso de colectores a baixas ou altas temperaturas.

A potência térmica perdida por convecção\*, quando a superfície de um corpo aquecido se encontra em contacto com um fluido a temperatura inferior, é, segundo a lei de Newton, dada pela expressão:

$$q = h S (T - T') \quad (2-1)$$

em que:

\* Adoptou-se aqui uma das soluções mais simples, mas menos rigorosa, da transmissão do calor por convecção.

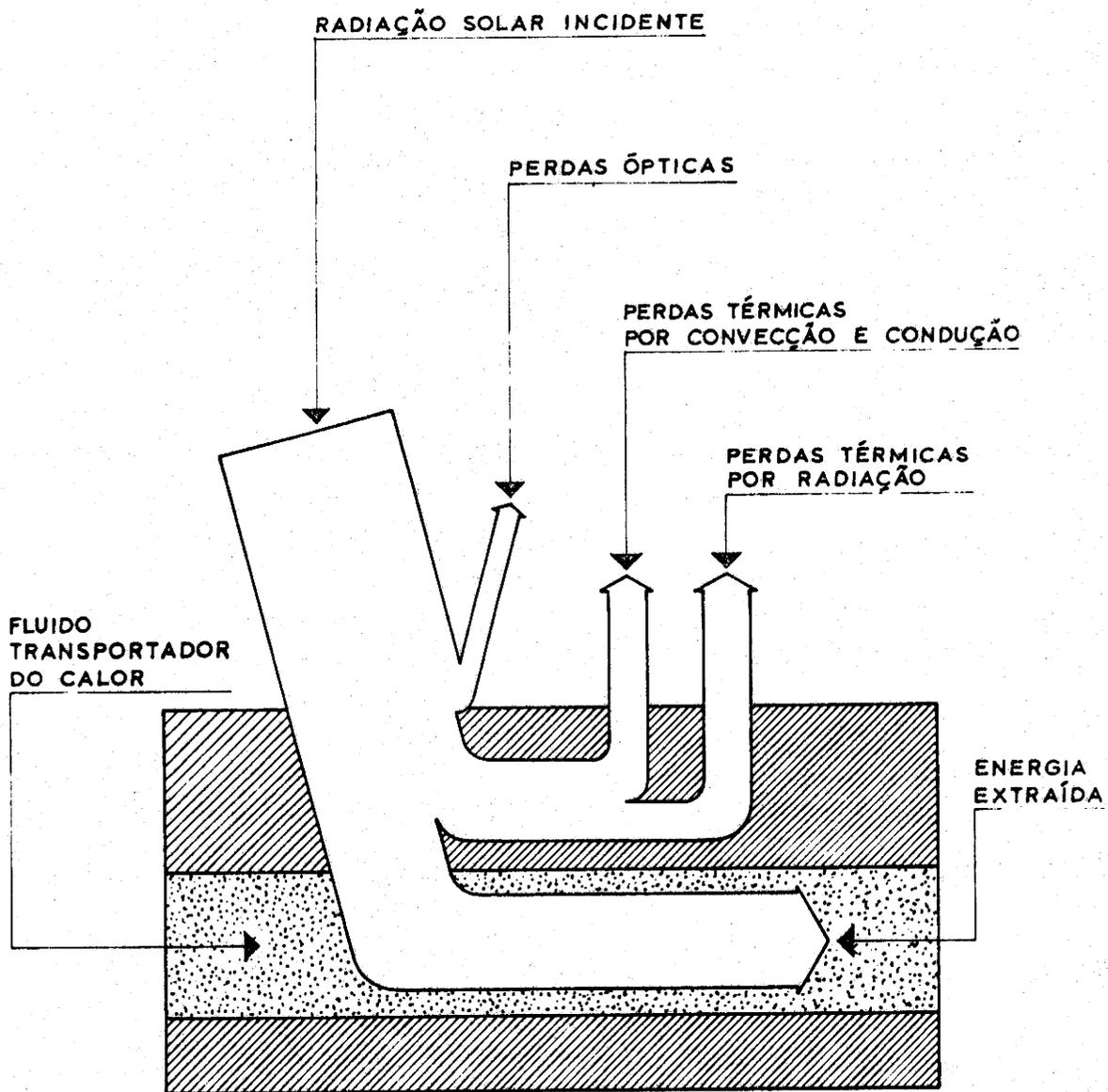


FIGURA 2-1

ESQUEMA BÁSICO DO FUNCIONAMENTO DE UM COLECTOR PLANO TÍPICO

- $q$  - potência térmica perdida pela superfície  $S$ .  
 $h$  - coeficiente de transmissão de calor por convecção  
 $S$  - superfície do corpo que arrefece em contacto com o fluido  
 $T$  - temperatura dessa superfície  
 $T'$  - temperatura do fluido

Se associarmos, na mesma expressão, as perdas por condução, podemos escrever, em primeira aproximação:

$$q = H S (T - T') \quad (2-2)$$

representando agora,  $H$ , o coeficiente global de transmissão de calor (condução e convecção).

A expressão que representa a potência térmica perdida por radiação, por um corpo negro (radiador ideal) e que traduz a lei de Stefan-Boltzmann escreve-se:

$$q = \sigma T^4 \quad (2-3)$$

em que  $T$  é a temperatura do corpo negro e  $\sigma$  a constante de Boltzmann. Se em vez de um corpo negro, se considerar uma superfície negra, real, à temperatura  $T$ , que troca calor com um meio à temperatura  $T'$ , torna-se necessário fazer intervir a emissividade  $\epsilon$  dessa superfície e a expressão anterior assumir a seguinte forma:

$$q = \epsilon \sigma S (T^4 - T'^4) \quad (2-4)$$

em que  $S$  é a superfície considerada.

Comparando as expressões (2-2) e (2-4) verifica-se que, ao passo que nos fenómenos de convecção e condução a potência térmica perdida é proporcional à diferença de temperatura entre a superfície e o meio ambiente, nos fenómenos de radiação essa mesma potência é proporcional à diferença das 4ªs potências das mesmas temperaturas.

Daqui se infere que, enquanto nos colectores a baixa temperatura ( $T < 60^\circ\text{C}$ ) os fenómenos de convecção e condução são mais relevantes que os de radiação, nos colectores a alta temperatura assumem estes últimos uma importância muito maior.



Deste facto dá também conta a fig.2-2 já apresentada, onde o valor das diferentes perdas térmicas é função da temperatura do colector. Torna-se pois evidente a importância deste conhecimento na escolha das superfícies absorventes dos vários tipos de colectores, de acordo com a temperatura a que serão utilizados.

Associando seguidamente todos os ganhos e perdas, em termos de potência, verificados num colector solar, pode representar-se o balanço térmico simplificado, para uma dada temperatura e determinadas condições meteorológicas, pela equação:

$$P_u = S_c \cdot a \cdot E_s - S_a \cdot e \cdot \sigma (T_a^4 - T_o^4) - S_a \cdot H \cdot (T_a - T_o) \quad (2-5)$$

em que:

- $P_u$  - potência utilizada pelo fluido que circula no colector
- $S_c$  - superfície de captação do fluxo solar incidente
- $a$  - absorvidade do colector
- $E_s$  - iluminação solar no solo
- $S_a$  - superfície do absorvente
- $e$  - emissividade da totalidade do colector
- $T_a$  - temperatura do absorvente
- $T_o$  - temperatura equivalente do meio ambiente
- $H$  - Coeficiente global de transmissão de calor (condução e convecção)
- $\sigma$  - constante de Stefan-Boltzmann.

(O sistema de unidades utilizado é o sistema internacional SI)

Em presença desta equação, de grande importância no estudo dos colectores, torna-se possível a discussão do processo mais eficaz de aumentar a potência aproveitada pelo fluido que circula no colector.

Abstraindo de factores económicos, o último termo pode reduzir-se tanto quanto desejarmos. No limite podemos definir um colector ideal, em que o rendimento de conversão é dado por:

$$\eta_c = \frac{P_u}{S_c E_s} = a - \frac{e}{X E_s} \cdot \sigma \cdot (T_a^4 - T_o^4) \quad (2-6)$$

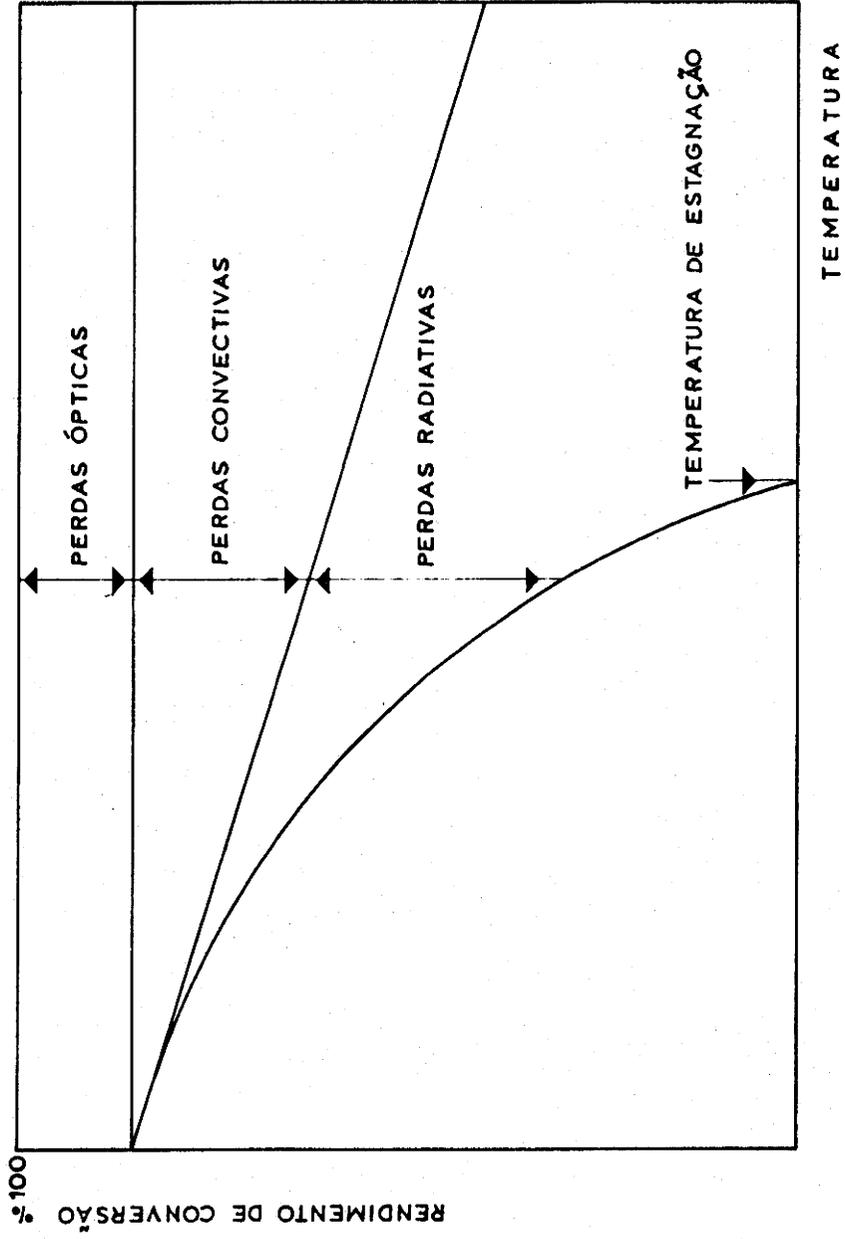


FIGURA 2-2

AVALIAÇÃO DAS PERDAS DE UM COLECTOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA [7]

em que  $X = \frac{S_c}{S_a}$  representa o factor de concentração do fluxo solar. Efectivamente  $X > 1$  ou  $X=1$ , conforme se trate ou não de sistemas concentradores. No cálculo de  $a$  intervêm as perdas por reflexão e transmissão antes de ser atingida a superfície do absorvente. O colector ideal anteriormente definido pode designar-se por "colector radiante puro", pois nele apenas intervêm trocas de energia por radiação.

Dois processos se apresentam para melhorar o rendimento dum colector a uma dada temperatura: ou diminuindo apenas o termo subtractivo ou diminuindo este e aumentando o termo aditivo.

O primeiro não envolve qualquer consideração sobre as características ópticas da superfície absorvente e visa, essencialmente, aumentar o valor de  $X$ . São utilizados com este objectivo sistemas de concentração do fluxo solar, que, por outro lado não aproveitam a totalidade da radiação difusa.

O segundo processo, optando pelo aumento do termo em  $a$  e diminuição concomitante do termo em  $e$ , fundamenta-se na melhoria das características ópticas quer do absorvente, quer da cobertura.

O papel das superfícies selectivas solares na prossecução deste objectivo assume uma importância especial.

Os parágrafos seguintes serão, pois, dedicados ao estudo e apresentação deste tipo de superfícies.

## 2.2. A superfície selectiva ideal

Admitindo que o Sol se comporta como um corpo negro, podemos considerar a sua temperatura de aproximadamente 5900K. Na fig.2-3 [8] apresentam-se, lado a lado, o espectro solar fora da atmosfera e três espectros de emissão: do corpo cinzento a 823K e do corpo negro a duas temperaturas diferentes (573K e 373K).

O espectro solar apresenta um máximo para o comprimento de onda  $0,55\mu\text{m}$  e a maior parte da sua energia que atinge a terra corresponde a radiações de comprimento de onda compreendidos entre  $0,25\mu\text{m}$  e  $2,5\mu\text{m}$ . Observando os dois espectros situados à direita da figura verifica-se que:

1) O espectro do corpo negro de 573K apresenta um máximo para o comprimento de onda  $5,0\mu\text{m}$  e a maior parte da sua energia corresponde a radiações de comprimento de onda compreendidos entre  $12,0\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$ .

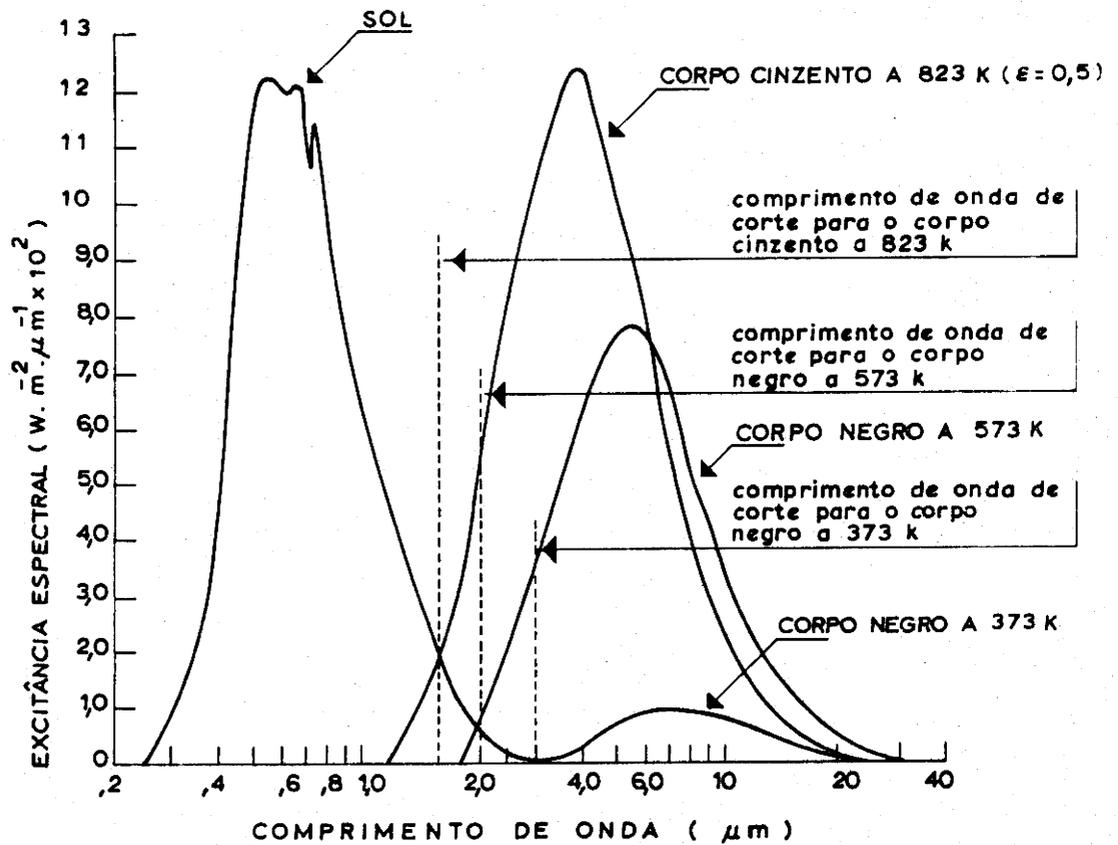


FIGURA 2-3

ESPECTROS DE EMISSÃO DO SOL, DE UM CORPO CINZENTO E DE UM CORPO NEGRO [8]

A sua curva intercepta a curva solar num ponto de abcissa  $2,5\mu\text{m}$ , aproximadamente. A área comum às duas curvas é uma pequena fracção de qualquer das áreas limitadas por cada uma das curvas.

2) O espectro do corpo negro de  $373\text{K}$  apresenta um máximo entre  $7$  e  $8\mu\text{m}$  e a maior parte da energia emitida por ele situa-se entre valores do comprimento de onda  $4,0\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$ .

Ao comprimento de onda correspondente ao ponto de intersecção da curva espectral solar com qualquer das curvas espectrais do corpo negro, chamaram os ingleses "cut-off" e os franceses "de coupure". Desconhecendo, até à data, qualquer designação utilizada na literatura portuguesa, usaremos o nome de "comprimento de onda de corte".

Este comprimento de onda que, como se vê na figura 2-3, diminui quando a temperatura aumenta, é condicionante das possibilidades que se oferecem de um aproveitamento da disposição especial das várias curvas espectrais.

Com efeito a constatação do afastamento da curva espectral solar de qualquer das outras curvas veio permitir conceber, pelo menos teoricamente, a existência de uma superfície ideal que fosse totalmente absorvente da radiação solar de comprimento de onda inferior ao c.d.o. de corte ( $\alpha_S=1$ ) e totalmente reflectora para a radiação de comprimento de onda superior ao c.d.o. de corte (sendo, portanto, de emissividade nula nessa região) ( $\epsilon_T=0$ ).

Uma tal superfície - superfície selectiva ideal - apresentará uma distribuição de valores de  $\alpha$ ,  $\rho$  e  $\epsilon$ , representada na fig. 2-4.

Repare-se, desde já, que um absorvente selectivo ideal ou uma superfície selectiva ideal (no que se segue usaremos indistintamente uma ou outra destas designações) apresentam um comportamento distinto do do corpo negro: ao passo que este último possui uma absorvidade igual à unidade ( $\alpha_S=1$ ) para todos os comprimentos de onda, e uma emissividade igual à unidade ( $\epsilon=1$ ) para os comprimentos de onda correspondentes ao espectro de emissão do corpo negro para uma dada temperatura, o absorvente selectivo ideal apresenta absorvidade igual à unidade na região do espectro solar ( $\alpha_S=1$ ) e emissividade nula na região do infravermelho ( $\epsilon_T=0$ ). (ver fig. 2-5) [9] Esta diferença é fundamental: o corpo negro absorve totalmente as radiações de qualquer comprimento de onda mas não retém o calor por elas desenvolvido, visto que

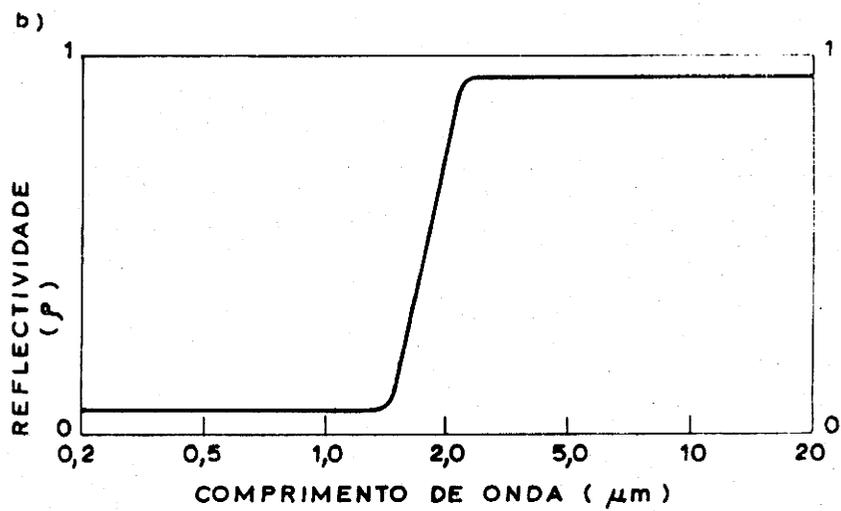
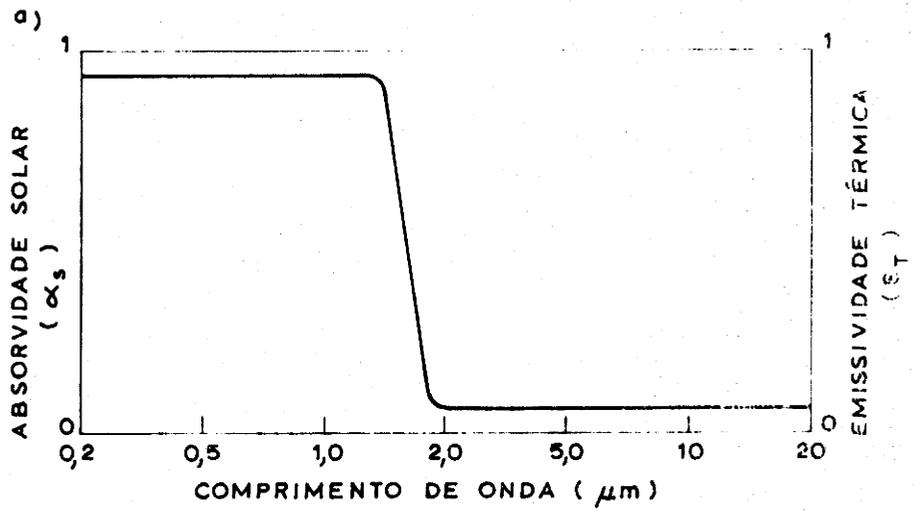


FIGURA 2-4

PERFIS ESPECTRAIS DE UMA SUPERFÍCIE SELECTIVA  
IDEAL : a) DA ABSORVIDADE ; b) DA REFLECTIVIDADE

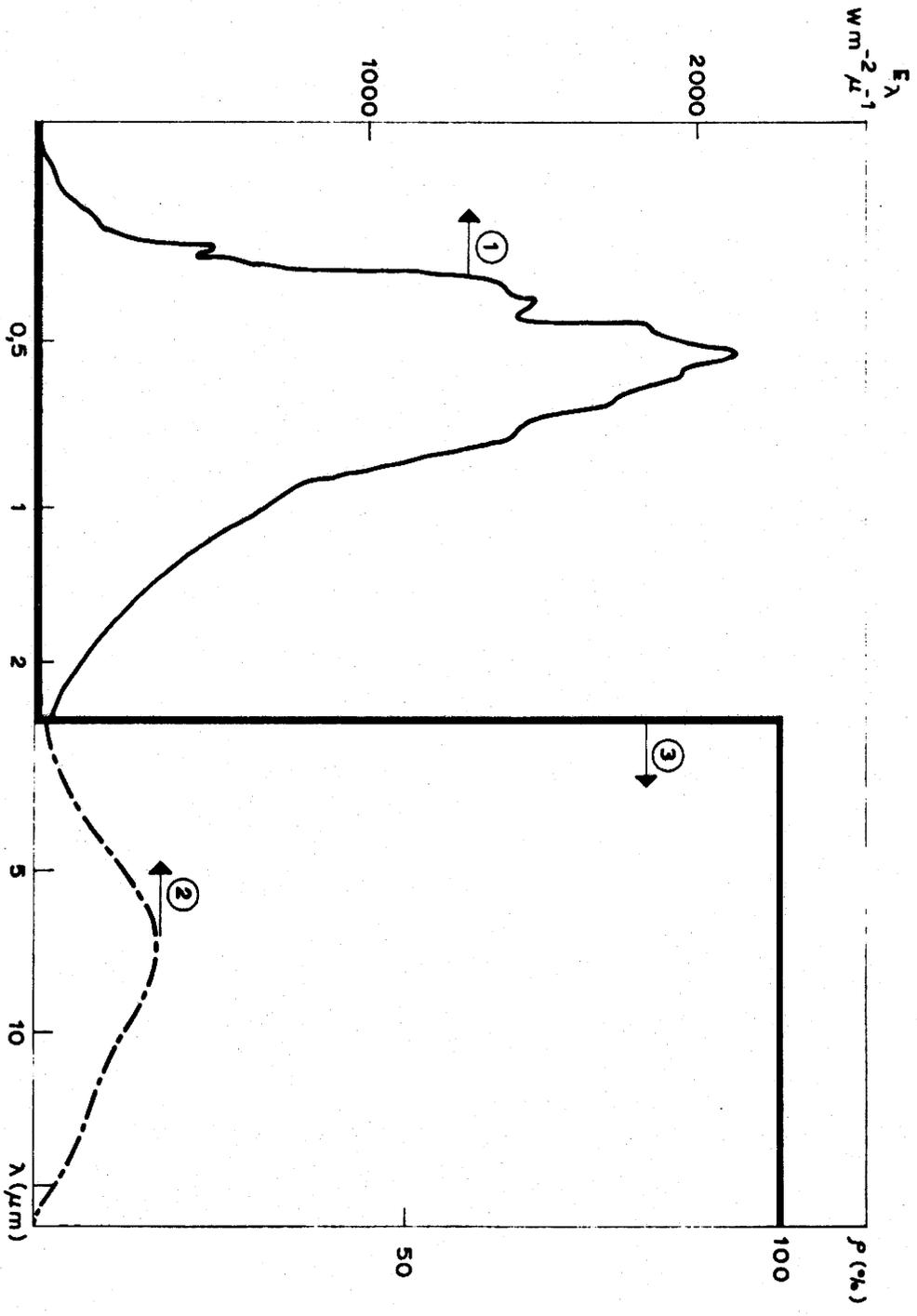


FIGURA 2-5

1) ESPECTRO SOLAR; 2) ESPECTRO EMITIDO PELO CORPO NEGRO A 170°C; 3) DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DA REFLECTIVIDADE DE UMA SUPERFÍCIE SELECTIVA IDEAL [9]

emite também, totalmente, na região da radiação térmica correspondente ao seu espectro de emissão (dependente da temperatura atingida pelo corpo negro, mas no infravermelho para temperaturas inferiores a 1000K); o absorvente selectivo ideal absorve, também totalmente, as radiações de pequeno c.d.o. ( $\lambda < \lambda_c$ ) mas não emite na maior parte do domínio da radiação térmica correspondente ao espectro de emissão do corpo negro considerado à temperatura do absorvente; conserva assim quase toda a energia térmica produzida pela interacção com a matéria dos fotões solares incidentes que foram totalmente absorvidos. As consequências que desta diferença advêm são fundamentais no estudo do rendimento dos colectores solares, visto que uma superfície captadora selectiva atinge temperaturas muito superiores às conseguidas por uma outra superfície que não seja selectiva.

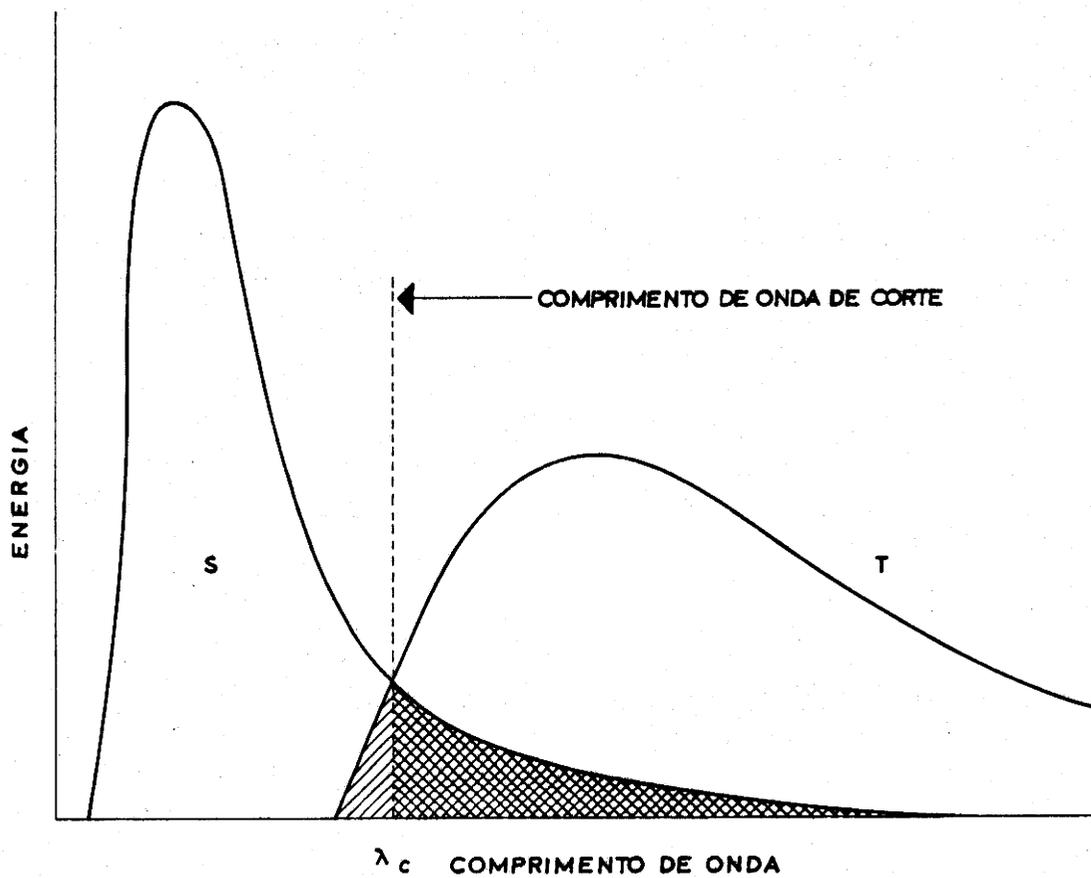
A presença das distribuições espectrais referentes ao corpo negro a várias temperaturas lado a lado com a curva espectral solar é muito importante no estudo do absorvente selectivo ideal pois permite extrair conclusões quanto à quantidade de energia por este retida, dada a localização do c.d.o. de corte. Observe-se com atenção a fig. 2-6. Suponhamos o absorvente selectivo ideal e recordemos o seu perfil espectral (fig. 2-4, a) e b); para uma temperatura T, ele absorverá toda a radiação do espectro solar de comprimento de onda inferior a  $\lambda_c$  e reflectirá toda a radiação de comprimento de onda superior a  $\lambda_c$  ( $\epsilon=0$ , por definição); por consequência a zona a quadriculado corresponde a energia que ele não chega a absorver.

Quanto à zona a tracejado corresponde a energia que ele absorve mas que emite totalmente, visto que  $\epsilon=1$  para os comprimentos de onda inferiores a  $\lambda_c$  que correspondem à porção do espectro de emissão do corpo negro àquela temperatura.

Em conclusão: a energia térmica completamente retida corresponde à área designada pela letra S; verifica-se assim que, mesmo para a superfície selectiva ideal, existe uma pequena fracção da energia total que não é aproveitada.

A localização do comprimento de onda de corte é, como se viu, de grande importância na análise teórica do comportamento do absorvente selectivo solar ideal.

Observando a fig. 2-7 [7], verifica-se que o c.d.o. de corte, para uma superfície selectiva ideal, diminui quando a temperatura desta aumenta, deslocando-se assim para o lado dos ultra-violetas; por sua vez um au-



**FIGURA 2-6**

**APRECIÇÃO ESQUEMÁTICA DA QUANTIDADE DE ENERGIA RETIDA  
POR UMA SUPERFÍCIE SELECTIVA IDEAL**

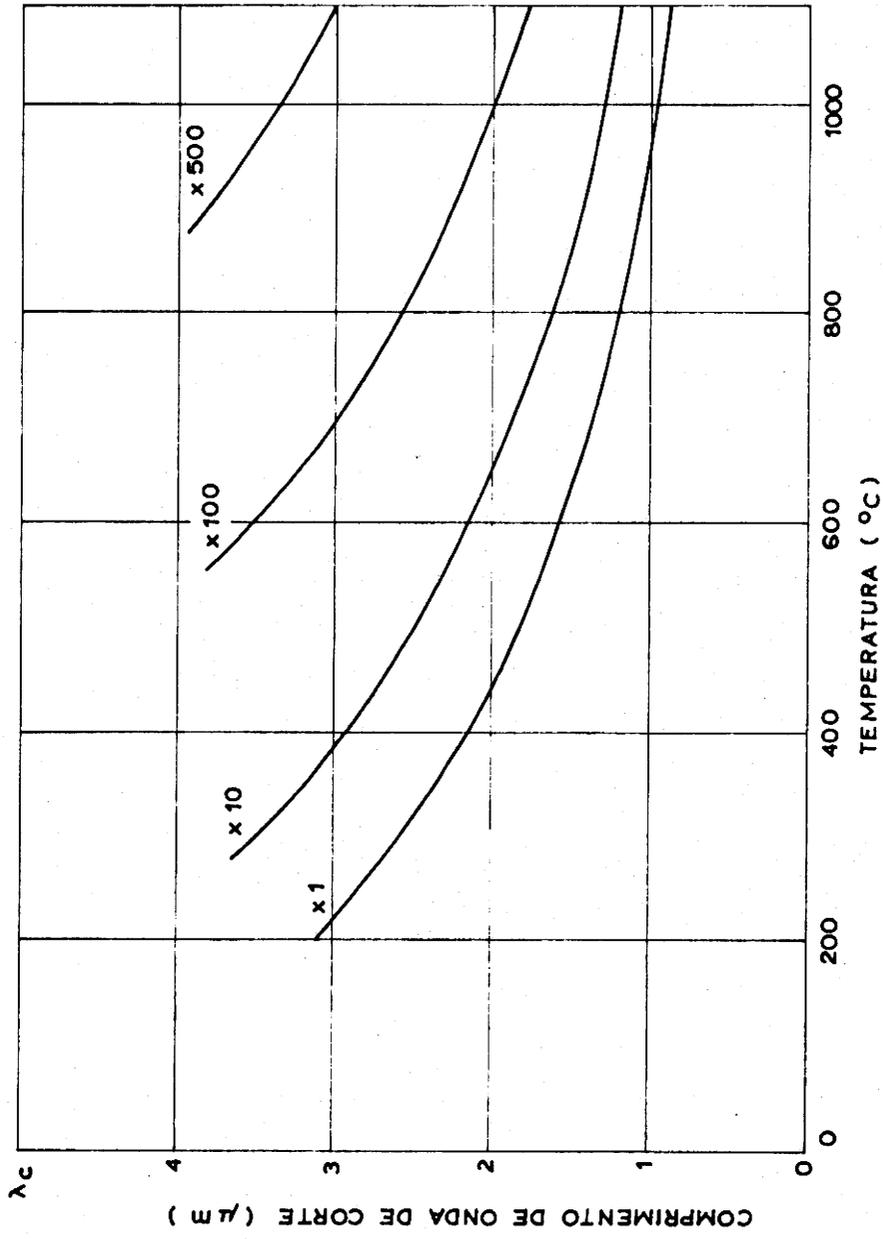


FIGURA 2-7

VARIAÇÃO, COM A TEMPERATURA, DO COMPRIMENTO DE ONDA DE CORTE DE UM ABSORVENTE SELECTIVO IDEAL, PARA DIFERENTES VALORES DO FACTOR DE CONCENTRAÇÃO [7]

mento no factor de concentração do fluxo solar produz uma deslocação do c.d.o. de corte no sentido dos infravermelhos. A caracterização de uma superfície selectiva é feita através dos coeficientes  $\alpha(\lambda, T)$  e  $\varepsilon(\lambda, T)$  que representam, respectivamente, a absorvidade espectral e a emissividade espectral para uma temperatura  $T$  da superfície.

Conforme já foi dito estes valores dependem da zona de comprimento de onda que se considera em relação ao c.d.o. de corte. As expressões:

$$\alpha(\lambda, T) = 1 \quad \text{para} \quad \lambda < \lambda_c$$

e

$$\varepsilon(\lambda, T) = 0 \quad \text{para} \quad \lambda > \lambda_c$$

estabelecem as condições a que obedecem os coeficientes  $\alpha$  e  $\varepsilon$ , no caso de uma superfície selectiva ideal.

### 2.3. As superfícies selectivas reais

Teria um enorme interesse prático para uma maior difusão do fabrico de colectores solares a descoberta de um material dotado das propriedades ópticas que caracterizam a superfície selectiva ideal. Infelizmente, ainda não se conseguiu encontrar ou obter, sinteticamente, tal material; existem, no entanto, alguns compostos, como carbonetos e nitretos de metais de transição cujo comportamento se aproxima do ideal. É provável, porém, que em resultado das pesquisas intensivas levadas a cabo por equipas de especialistas de vários países, se consiga, em breve, a obtenção de um material que para além de apresentar as propriedades ópticas e físico-químicas desejadas seja produto de uma tecnologia de preço acessível.

#### 2.3.1. Propriedades ópticas

Uma boa superfície selectiva deve apresentar um vasto conjunto de propriedades. Começando pelas suas propriedades ópticas mais características deverá acentuar-se que não poderão afastar-se muito das que caracterizam a superfície selectiva ideal.

No parágrafo anterior designámos por  $\alpha(\lambda, T)$  e  $\varepsilon(\lambda, T)$  a absorvidade e a emissividade espectrais, de uma superfície e apresentamos as

condições que devem cumprir-se no caso ideal. Introduziremos, seguidamente, um par de grandezas, idêntico, para caracterizar uma superfície selectiva real. Trata-se da absorvidade solar ( $a$ ) e da emissividade total ( $e$ ), definidas pelas equações:

$$a = \frac{\int_0^{\infty} \alpha(\lambda, T) \cdot E_s(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} E_s(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (2-7)$$

$$e = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon(\lambda, T) \cdot M^0(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} M^0(\lambda, T) \cdot d\lambda}$$

em que  $E_s(\lambda)$  representa a iluminação solar monocromática e  $M^0(\lambda, T)$  a excitação espectral do corpo negro à temperatura  $T$ .

Note-se que as grandezas  $a$  e  $e$  assim definidas dizem respeito a todo o espectro (grandezas totais) e a todo o semi-espaço (grandezas hemisféricas). Por sua vez as grandezas monocromáticas (ou espectrais) direccionais  $\alpha'(\lambda, T)$  e  $\epsilon'(\lambda, T)$  estão relacionadas pelas expressões, já conhecidas do 19º Capítulo:

$$\rho'(\lambda, T) + \alpha'(\lambda, T) + \tau'(\lambda, T) = 1$$

$$\alpha'(\lambda, T) = \epsilon'(\lambda, T) \quad (2-8)$$

Na caracterização óptica de uma boa superfície selectiva interessa que o valor  $a$  seja tão próximo quanto possível da unidade na região do espectro compreendido entre  $0,35 \mu\text{m}$  e o c.d.o. de corte para a temperatura utilizada; ao mesmo tempo o valor de  $e$  deve ser bastante baixo para a radiação térmica emitida pelo corpo negro à temperatura de trabalho.

Nas aplicações de revestimentos selectivos em colectores planos de temperatura média, duas condições devem ser cumpridas: absorvidade solar superior a 0,9 e emissividade total tão baixa quanto possível. Na contingência de infringir alguma destas condições, é preferível sacrificar o baixo valor da emissividade a consentir que a absorvidade desça aquém de 0,9.

Por vezes também é referido, na literatura, o quociente  $a/e$  como índice da boa qualidade de uma superfície selectiva, apontando para valores superiores a 10 e aconselhando a sua maximização. No entanto tem-se verificado nos últimos tempos que são mais importantes os valores isolados de  $a$  e  $e$  do que a sua razão pelo que é sempre de tentar maximizar o valor da

absorvidade. Não se deve pois considerar apenas o aumento da razão  $a/e$ , mas sim procurar aumentar simultaneamente o valor de  $a$ .

Outro aspecto importante é o do perfil da distribuição espectral dos valores de  $a$  e de  $e$ . Deverá aproximar-se o mais possível do perfil do absorvente selectivo ideal. Para isso impõe-se uma transição brusca entre as zonas de alta absorvidade e as de baixa emissividade.

### 2.3.2. Medição da absorvidade solar e da emissividade total

Podem utilizar-se várias técnicas para medir os valores de  $a$  e de  $e$ , umas directas, outras por integração a partir dos valores espectrais e direccionais  $\alpha'(\lambda, T)$  e  $\epsilon'(\lambda, T)$ . A medição destas últimas grandezas impõe-se nos estudos laboratoriais do comportamento das superfícies perante a natureza e a direcção da radiação incidente; recorde-se, por exemplo, que a radiação solar directa varia de direcção ao longo do dia.

Tanto os princípios fundamentais em que se baseiam as técnicas utilizadas para medir as grandezas referidas como as próprias técnicas de que tivemos conhecimento, encontram-se citados em apêndice (apêndice II), por nos parecer que este capítulo ficaria demasiadamente sobrecarregado com a inclusão dessa síntese.

## 2.4. Métodos de obtenção [10], [11]

Podem agrupar-se em cinco, os métodos, actualmente mais conhecidos, de obtenção de superfícies selectivas solares: material intrínseco, filtro de interferências, sobreposição de absorvente e reflector, difusão e textura da superfície.

### 2.4.1. Material intrínseco

Seria este o mais desejável se fosse possível encontrar, reunidos no mesmo material, as propriedades ópticas que caracterizam uma boa superfície selectiva: uma absorvidade muito elevada na região do espectro solar visível e uma emissividade muito baixa (e consequentemente uma alta reflectividade) na região do infravermelho térmico. Infelizmente e embora se conheçam substâncias que apresentam propriedades selectivas (o silício é bom absorvente no visível e transparente no infravermelho térmico; o óxido

de estanho activado é transparente no visível e reflector no infravermelho; os óxidos dielétricos são transparentes no visível e absorventes no infravermelho), nenhuma delas associa as características ópticas desejadas.

Espera-se, contudo, que as investigações já iniciadas nalguns países sobre a utilização de compostos no género dos carbonetos e nitretos de metais de transição conduzam a resultados favoráveis.

#### 2.4.2. Filtro interferencial

O fundamento deste método reside na possibilidade de associar dois materiais de índice ópticos diferentes, em camadas alternadas de maneira que se provoquem fenómenos de interferência, resultando daí uma alta absorvidade.

Na fig. 2-8 representa-se esquematicamente um conjunto deste tipo. Sobre um substrato determinado e pela ordem indicada dispõem-se sucessivamente e em camadas, um metal (1), um dielétrico (2), de novo um metal, em película muito fina (3) e finalmente outro dielétrico (4).

Como a película metálica utilizada é semi-transparente, a radiação solar incidente percorrerá o trajecto indicado no esquema, contribuindo deste modo para uma maior absorção. Por sua vez a radiação infravermelha será reflectida pela superfície metálica inferior, de baixa emissividade térmica como a maior parte dos metais.

As espessuras das camadas são ajustadas aos efeitos de interferência que se pretendem obter. Este método, delicado e dispendioso nas aplicações, oferece por tal motivo dificuldades na sua industrialização.

Além disso, alguns dos revestimentos selectivos obtidos por esta via não apresentam boa estabilidade físico-química a altas temperaturas.

Pode encontrar-se uma aplicação deste método numa das superfícies obtidas por Schmidt and Park em 1965: o metal é o molibdénio e o dielétrico  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A fig. 2-9 [11] representa a curva da reflectividade espectral de um tal revestimento antes e depois de aquecido a  $538^\circ\text{C}$ . Da sua observação se conclui que apresenta uma boa estabilidade em relação à elevação de temperatura.

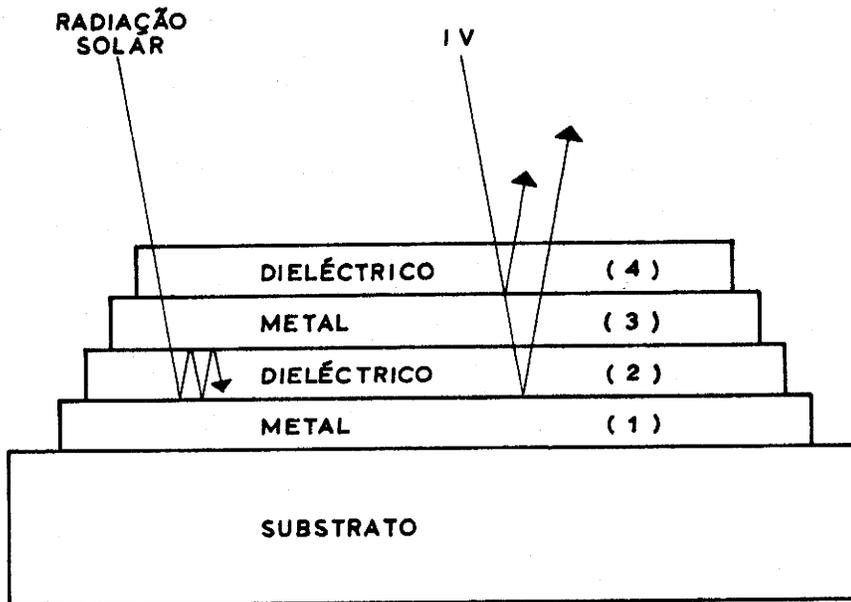


FIGURA 2-8

ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM ABSORVENTE SELECTIVO DO TIPO INTERFERENCIAL

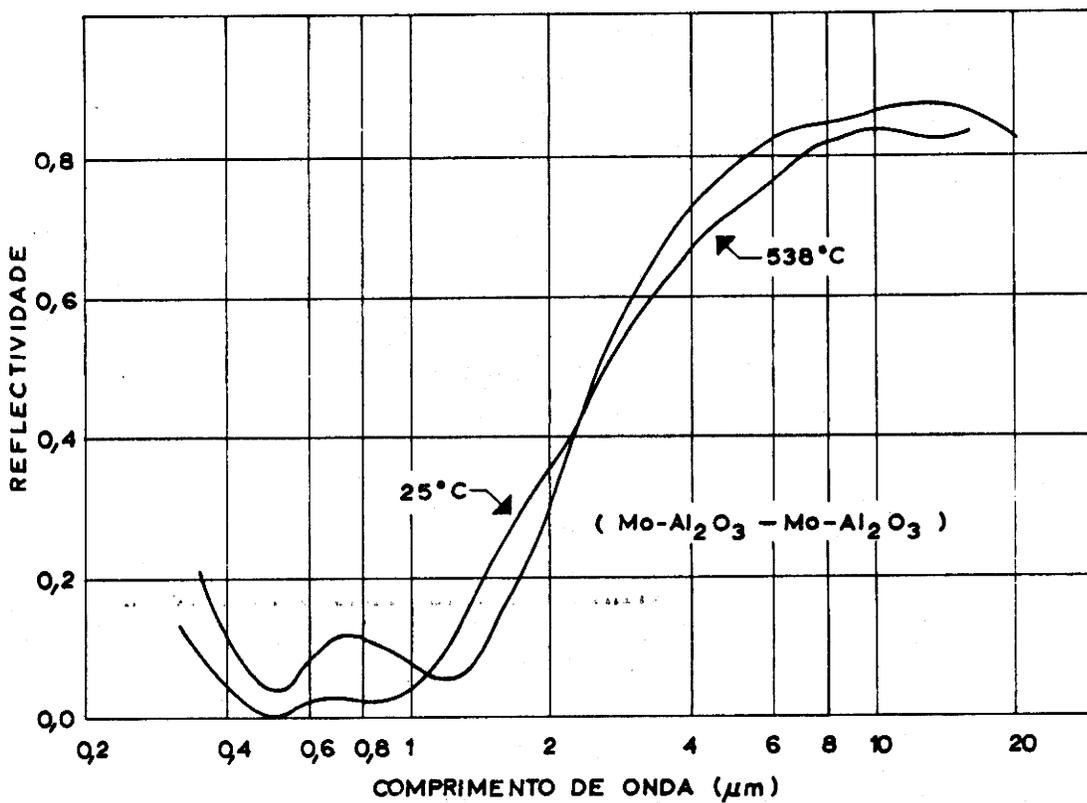


FIGURA 2-9

REFLECTIVIDADE ESPECTRAL DE UM REVESTIMENTO SELECTIVO DO TIPO INTERFERENCIAL [11]

### 2.4.3. Sobreposição de um absorvente e de um reflector

Visto que as duas propriedades ópticas utilizadas na caracterização de um bom absorvente selectivo solar não se encontram presentes num mesmo material, surgiu a ideia de associar dois materiais, cada um deles portador de uma dessas propriedades.

Duas modalidades são consideradas nesta combinação: ou o material absorvente da radiação solar cobre o material reflector da infravermelha ou este se situa sobre o primeiro.

Na primeira modalidade, cujo funcionamento está esquematizado na fig. 2-10, o material que constitui a camada superior, além de bom absorvente deverá ser também transparente para a radiação infravermelha (I.V.).

Um exemplo concreto desta realização pode ser uma lâmina de cobre (reflector) coberta por silício (absorvente). Na segunda modalidade dispõe-se o material reflector sobre o material absorvente. Também aqui se deve assinalar que o material escolhido como reflector da radiação térmica é simultaneamente transparente para a radiação solar.

A fig. 2-11 representa, esquematicamente, o mecanismo dos fenómenos ocorridos.

Os materiais escolhidos, para este caso, podem ser, por exemplo, o óxido de estanho activado, como reflector e um semi-condutor como absorvente. Em relação à utilização destes elementos impõe-se, contudo, uma observação: devido aos altos índices ópticos que os semi-condutores apresentam, a sua reflectividade é, também, grande, constituindo, assim, um inconveniente, a ser tomado em conta. Pode compensar-se usando superfícies anti-reflectoras.

### 2.4.4. Efeitos de difusão em volume

A selectividade espectral é obtida através da existência, no interior do material de revestimento, de heterogeneidades de dimensões pequenas comparadas com o comprimento de onda da luz incidente e que originam a difusão desta.

Um exemplo da aplicação deste efeito encontra-se na obtenção de películas granulares ("gold smoke") ou ainda na deposição de partículas metálicas muito pequenas disseminadas numa matriz dielétrica (cromo negro) constituindo os "cermets". Um outro exemplo de um "cermet" sem ser o cromo

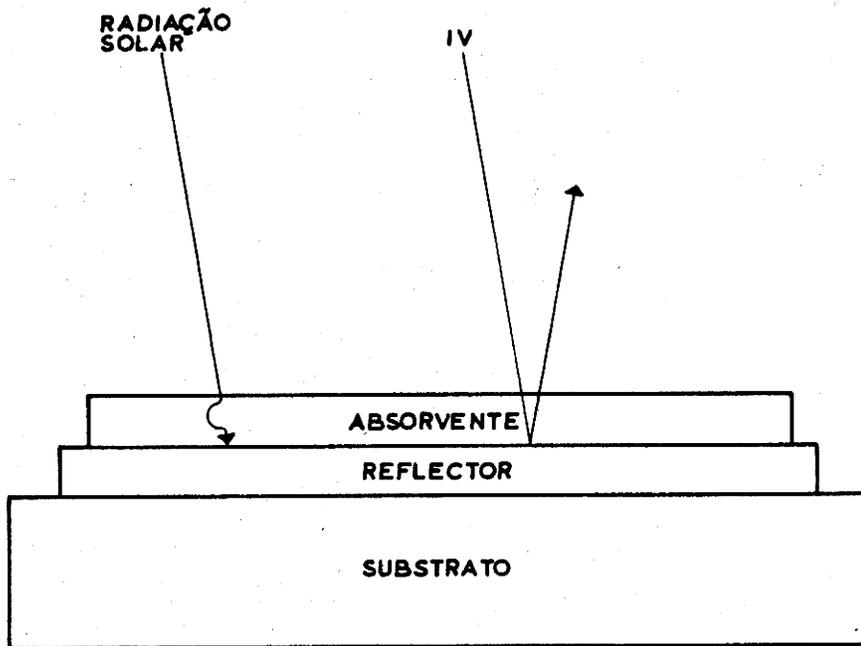


FIGURA 2-10

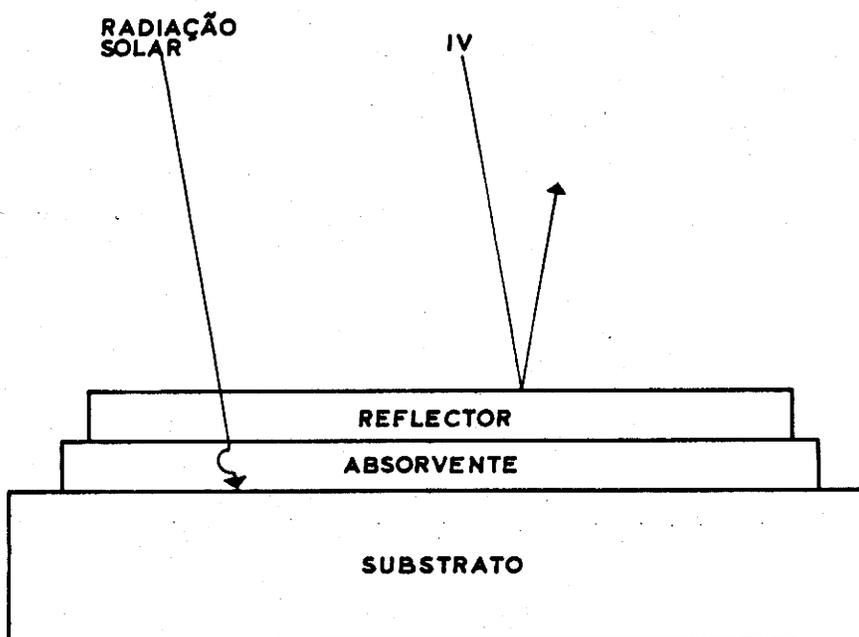


FIGURA 2-11

AMBAS AS FIGURAS REPRODUZEM ESQUEMATICAMENTE O FUNCIONAMENTO DE UM ABSORVENTE SELECTIVO DO TIPO REFLECTOR + ABSORVENTE

negro, mais estável do que este a temperaturas da ordem de 773K, foi obtido por Okuyama, Furusawa e Hamakava [12], em 1978; trata-se de um "cermet" de níquel (Si O<sub>2</sub>/Ni ou Mg O/Ni).

#### 2.4.5. Efeitos da estrutura superficial

Aproveitando ou produzindo deliberadamente rugosidades numa superfície pouco emissiva no infravermelho, pode aumentar-se o coeficiente de absorção solar sem introduzir grandes alterações na baixa emissividade. Para isso deverá atender-se às dimensões dessas descontinuidades, que respeitarão a ordem de grandeza do comprimento de onda máximo a ser absorvido. As múltiplas reflexões verificadas nas irregularidades geométricas da superfície contribuirão para uma maior absorção. A fig. 2-12 dá conta, esquematicamente, do processo seguido.

Entre os numerosos exemplos que utilizam esta via destacamos dois: os "whiskers" de rênio, obtidos por Seraphin em 1974, com a técnica da sua autoria e que consiste na transferência para um campo de largas aplicações ópticas [11] da tecnologia CVD (Chemical Vapor Deposition) e as dendrites de Cuomo, Ziegler e Woodall [13] formadas por cristais de tungstênio desenvolvidos sobre substratos diversos (safira, tungstênio polido ou aço inoxidável).

Também os depósitos de crômio negro obtidos electroliticamente sobre cobre níquelado, apresentam uma maior absorvidade se a superfície de níquel for rugosa (banho de Watts ou também, embora menos, o de sulfamato de níquel) do que se a superfície for lisa (banho de níquelagem brilhante).

Os métodos de obtenção que acabámos de referir apareceram separados uns dos outros por uma questão de clareza na exposição; na prática, porém, o que acontece e com mais frequência é o aproveitamento simultâneo de vários métodos para a obtenção de uma boa superfície selectiva solar.

#### 2.5. Critérios de escolha

Os diferentes tipos de colectores referidos no capítulo anterior terão concepções diversas segundo as temperaturas de trabalho que lhes forem exigidas.

Assim e tendo em conta o que ficou expresso no primeiro parágrafo

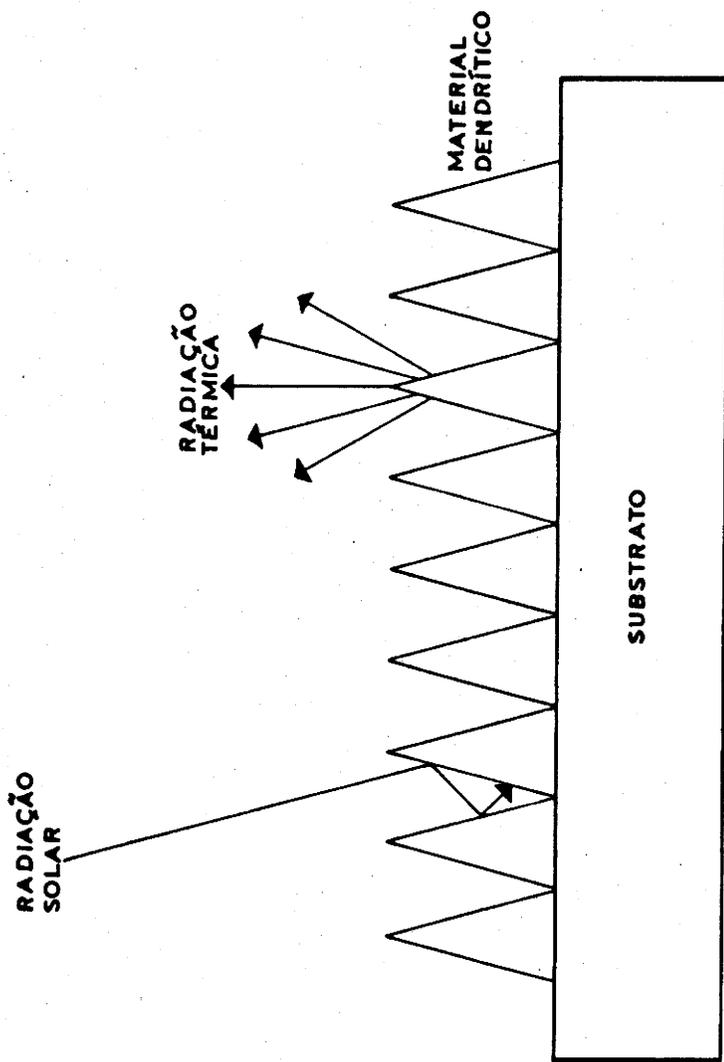


FIGURA 2 -12

ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO ABSORVENTE SELECTIVO QUE UTILIZA OS EFEITOS DA ESTRUTURA SUPERFICIAL

fo deste capítulo, um colector, cuja temperatura de funcionamento seja inferior a  $60^{\circ}\text{C}$ , não necessitará grandemente de uma superfície selectiva, visto que, a esta temperatura, predominam as perdas por condução e convecção, sendo desprezáveis as que são devidas aos fenómenos de radiação. No entanto o rendimento melhora a todas as temperaturas com a utilização das referidas su per f íc i e s como se pode ver na fig. 3-1 do capítulo seguinte [7].

Para os colectores de média e de alta temperatura, torna-se muito mais importante o uso de revestimentos selectivos na sua superfície absorvente; a outra alternativa com vista a melhorar o rendimento será aumentar consideravelmente o factor de concentração. A fig. 2-13 [10] põe em relevo a influência da selectividade do absorvente, visto que representa as curvas de variação do rendimento de conversão com a temperatura, para diversos factores de concentração para um colector selectivo ( $a = 0,9$ ,  $e = 0,1$ ) e outro não selectivo ( $a = 1$ ,  $e = 1$ ).

Um dos critérios a ser considerado na escolha do material selectivo para um caso particular será certamente o da temperatura máxima que irá suportar o colector e as amplitudes térmicas a que ficará sujeito durante o seu funcionamento. Além deste critério de temperatura, outros se impõem, pela sua importância: o local de utilização com as suas características meteorológicas e o custo do material.

Examinaremos, seguidamente, cada um destes critérios.

### 2.5.1. Critério da temperatura

A temperatura máxima atingida pelo colector no caso de ser interrompida a circulação do fluido, temperatura essa designada por temperatura de estagnação, poderá afectar as propriedades ópticas e físico-químicas do absorvente selectivo, se este não for escolhido tomando esse factor em consideração. Convém, pois, procurar relacionar essa temperatura com as grandezas a e e que caracterizam opticamente uma superfície selectiva.

Recorrendo à equação simplificada\* do balanço térmico (2-5) e desprezando as perdas por condução e por convecção, ter-se-á:

\*De notar que se trata de uma aproximação grosseira, mas que conduz a uma expressão que permite estabelecer rapidamente embora sem grande rigor uma comparação entre superfícies selectivas.

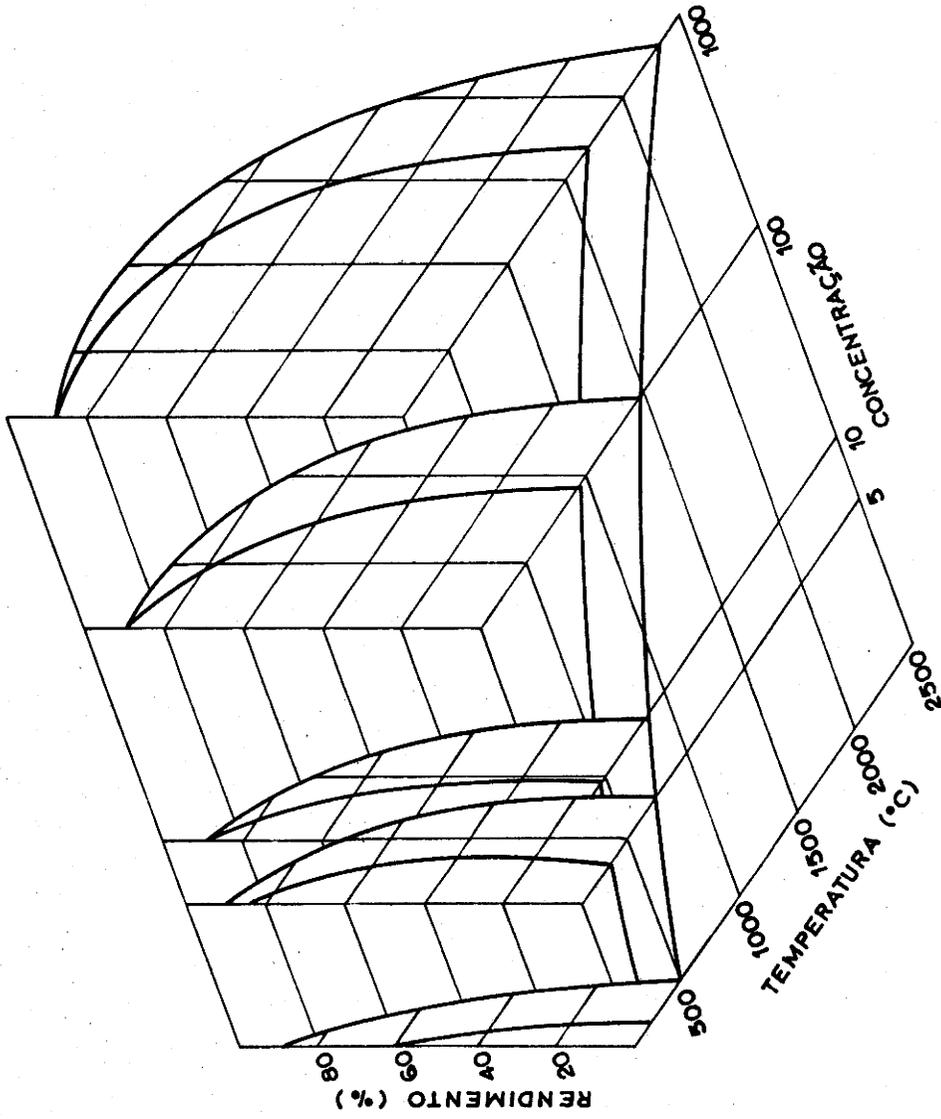


FIGURA 2 - 13

RENDIMENTO TÍPICO DE CONVERSÃO DE UM COLECTOR SELECTIVO ( $\alpha=0,9$ ,  $\epsilon=0,1$ ) E DE UM COLECTOR NÃO SELECTIVO ( $\alpha=1$ ,  $\epsilon=1$ ) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PARA DIFERENTES VALORES DO FACTOR DE CONCENTRAÇÃO [10]

$$P_u = S_c \cdot a \cdot E_s - S_a \cdot e \cdot \sigma (T_a^4 - T_o^4) \quad (2-9)$$

Introduzindo, seguidamente, a condição expressa implicitamente na definição de temperatura de estagnação ( $P_u = 0$ ), virá:

$$S_c \cdot a \cdot E_s = S_a \cdot e \cdot \sigma (T_e^4 - T_o^4) \quad (2-10)$$

donde:

$$T_e^4 = \frac{aX}{e} \cdot \frac{E_s}{\sigma} + T_o^4 \quad (2-11)$$

ou:

$$T_e = \left( \frac{aX}{e} \cdot \frac{E_s}{\sigma} + T_o^4 \right)^{1/4} \quad (2-12)$$

onde  $T_e$  representa a temperatura de estagnação, que é a temperatura máxima possível.

Verifica-se assim a influência da razão  $a/e$  na temperatura de estagnação. Para efeitos de comparação de materiais diferentes, a presença da razão  $a/e$  vem tornar mais cômoda e rápida a escolha a efectuar; deve, no entanto, ter-se sempre presente a observação feita no parágrafo 2.3.1 sobre as reservas postas à consideração deste valor na apreciação das qualidades espectrais de uma superfície selectiva.

É mais conveniente considerar separadamente os valores de  $a$  e de  $e$ . Podemos assim comparar dois absorventes selectivos, em termos de rendimento de conversão, nas mesmas condições de funcionamento.

Sejam  $a$  e  $e$  as características ópticas totais de um dos absorventes selectivos e  $a+\delta a$  e  $e+\delta e$  as do outro. Consideremos seguidamente a expressão (2-6) do rendimento de conversão do parágrafo 1 deste capítulo:

$$\eta_c = a - \frac{e}{XE_s} \sigma (T_a^4 - T_o^4)$$

Mantendo as condições exteriores de iluminação solar e as que se referem ao funcionamento do próprio colector, tem-se que:

$$\delta \eta_c = \delta a - \frac{\delta e}{XE_s} \sigma (T_a^4 - T_o^4)$$

Se pretendermos um aumento no rendimento de conversão deverá ve

rificar-se:

$$\delta\eta_c > 0$$

ou

$$\frac{\delta a}{\delta e} > \frac{\sigma(T_a^4 - T_o^4)}{XE_s}$$

Embora este processo de comparação de superfícies selectivas em firme de falta de rigor visto que se desprezaram as perdas por condução e convecção, torna-se no entanto de grande utilidade, na prática. Um exemplo concreto poderá clarificar a nossa afirmação.

Experiências efectuadas com dois revestimentos selectivos, um possuindo  $a=0,85$  e  $e=0,1$  e outro  $a+\delta a = 0,9$  e  $e+\delta e = 0,2$  revelaram que o segundo era mais eficaz que o primeiro para as seguintes condições de utilização:

$$E_s = 1000 \text{ w.m}^{-2}; \quad T_a = 60^\circ\text{C}; \quad T_o = 25^\circ\text{C}.$$

No entanto para uma temperatura de funcionamento de  $120^\circ\text{C}$ , o primeiro revelou-se mais eficiente.

Às mesmas conclusões se poderia chegar utilizando o critério de comparação referido.

Com efeito

$$\frac{\delta a}{\delta e} = \frac{0,05}{0,1} = 0,5$$

e

$$\frac{\sigma(T_a^4 - T_o^4)}{XE_s} \approx 0,25^*$$

para a temperatura  $T_a$  de  $60^\circ\text{C}$ .

No entanto se entrarmos com o valor  $T_a = 120^\circ\text{C}$ , teremos

$$\frac{\sigma(T_a^4 - T_o^4)}{XE_s} = 0,9$$

não se cumprindo a condição  $\delta\eta_c > 0$ . Por consequência o 1º revestimento é

\* Tomou-se para  $\sigma$  o valor  $5,67 \times 10^{-8} \text{ w.m}^{-2} \text{ k}^{-4}$ .

mais eficaz que o 2º.

No entanto se nos limitássemos a comparar os quocientes  $a/e$  teríamos optado pelo 1º revestimento em qualquer dos casos.

Embora os estudos sobre a variação das propriedades ópticas dos sólidos com a temperatura não tenham conduzido ainda a resultados largamente divulgados, algumas dependências são já conhecidas. Assim, por exemplo, dependendo a reflectividade de um sólido da textura da superfície, se esta sofrer alteração devido à temperatura, resultará uma modificação no valor das propriedades ópticas. Deve pois ser garantida a estabilidade físico-química das superfícies selectivas com a temperatura para que as suas características ópticas não se degradem.

No § 2.4.5. foram referidas duas superfícies selectivas, os "whiskers" de rênio (Seraphin) e as dendrites (de Cuomo e al.) que apresentam boa estabilidade térmica mesmo a temperaturas da ordem dos 500°C.

Uma das causas de deterioração da superfície selectiva quando ea consiste de uma ou várias camadas depositadas sobre um substrato é a grande diferença existente entre os coeficientes de dilatação do substrato, geralmente um metal, como o cobre, alumínio ou aço macio e os dos metais que a constituem.

Outra causa reside na difusão que se verifica entre os materiais das várias camadas, particularmente grave no caso dos filtros de interferência. A descoberta das barreiras de difusão veio permitir melhorar a estabilidade das superfícies selectivas.

No caso particular do crômio negro, obtido por electrodeposição sobre um substrato de cobre ou aço macio, a barreira de difusão é constituída por uma camada de níquel interposta entre o substrato e o crômio. Este aperfeiçoamento introduzido na técnica de obtenção do crômio negro foi o resultado de estudos efectuados sobre a degradação da superfície; concluiu-se ser a migração do cobre através da matriz de óxido de crômio, a responsável por essa degradação.

Mas apesar da existência de barreira de difusão, uma elevação de temperatura acima dos 300°C produz degradação das características ópticas do crômio negro por contribuir para a decomposição do óxido de crômio.

Em contrapartida, certos materiais componentes de outras superfícies selectivas podem ser oxidados termicamente.

Em conclusão: os revestimentos selectivos solares devem ser es-

colhidos tendo em consideração, entre outros factores, a temperatura a que irá funcionar o colector, a temperatura máxima que poderá ser atingida no caso de avaria do sistema de circulação do fluido e os choques térmicos a que estará sujeito durante a sua utilização.

Existem, na literatura, classificações dos materiais conhecidos, escalonados quanto ao seu comportamento perante as elevações de temperatura a que foram submetidos em numerosos testes.

### 2.5.2. Critério geográfico

Designaremos deste modo o critério que permitirá seleccionar, de entre as superfícies selectivas existentes, aquela que ofereça melhores condições de estabilidade para a região onde vai ser utilizado o colector. A resistência à acção dos agentes atmosféricos contribuirá para uma maior duração do material; uma das qualidades que este deve possuir é a resistência à oxidação; são de aconselhar os materiais inertes quimicamente. Realizam-se testes diversos para seleccionar os numerosos produtos obtidos com boa selectividade solar; uma das qualidades testadas é a sua estabilidade em presença do ar e da radiação ultravioleta, à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas.

Também as tensões mecânicas podem alterar a estrutura das superfícies selectivas, sendo estas testadas nesse sentido. Um outro aspecto que se pode incluir nesta rúbrica por assumir um carácter geográfico é o que diz respeito às condições em que se processará o armazenamento das placas absorventes selectivas, antes de serem utilizadas e os possíveis ataques químicos a que poderão ficar sujeitas.

O aço macio é muito utilizado como substrato: além do seu baixo custo, apresenta um conjunto de qualidades mecânicas, químicas e térmicas que o tornam indicado para bom absorvente.

### 2.5.3. Critério económico

O preço da superfície selectiva constituirá um outro factor determinante na sua escolha. Se o objectivo é o revestimento de uma pequena extensão de superfície, como em certo tipo de colectores concentradores, que possuem um tubo absorvente na zona de concentração dos raios solares, poder

-se-ã optar por um bom material selectivo ainda que dispendioso; mas se a superfície selectiva se destina a colectores planos então já o custo por unidade de superfície determinará a sua escolha. Três razões contribuem para o preço de uma superfície selectiva: o custo dos materiais que a constituem, o do seu fabrico e a área.

Embora algumas das tecnologias empregadas sejam ainda bastante dispendiosas, outras há cujo preço tem baixado consideravelmente, mercê dos progressos conseguidos no campo da investigação. De entre as tecnologias mais simples e, por consequência, mais económicas, podem citar-se a electrodeposição, a conversão química e a deposição química em fase de vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition).

O crómio negro, por exemplo, pode ser obtido quer por electrodeposição, quer por depósito no vácuo.

O custo de fabrico pode baixar se forem aproveitadas indústrias já montadas, como por exemplo, a electrodeposição de metais, a indústria de revestimentos no vácuo ou ainda a do vidro.



CAPÍTULO 3

INTERESSE DAS SUPERFÍCIES

SELECTIVAS



### 3.1. Superfícies selectivas em colectores planos

Para estabelecer uma comparação válida entre as superfícies selectivas e as superfícies não selectivas, necessário se torna recorrer ao estudo dos rendimentos de conversão (§1, Capítulo 2) dos colectores.

Recordando a definição que então foi apresentada para o rendimento de conversão de um colector, tem-se:

$$\eta_c = a - \frac{e}{XE_s} \cdot \sigma \cdot (T_a^4 - T_o^4)$$

sendo  $X = \frac{S_c}{S_a}$  o factor de concentração do fluxo solar e tendo os restantes símbolos o significado já referido. Como se vê da expressão de  $\eta_c$ , não figuram nela os termos correspondentes às perdas por condução e convecção; admite-se, pois, que estas perdas são desprezáveis, por uma das duas razões seguintes: ou por se tratar de aplicações a baixa temperatura ( $T < 60^\circ\text{C}$ ), em que o isolamento térmico do colector obedeceu a uma boa concepção ou por se tratar de colectores trabalhando no domínio das médias e altas temperaturas. Por outro lado, na expressão do rendimento intervem a grandeza X, denominada factor de concentração. Nos colectores planos, trabalhando no domínio das baixas temperaturas, não há concentração do fluxo solar incidente, visto que  $S_c = S_a$ . Admitindo que a boa concepção e construção do colector permite desprezar as perdas por condução e convecção, ter-se-á, para rendimento de conversão:

$$\eta_c = a - \frac{e}{E_s} \cdot \sigma \cdot (T_a^4 - T_o^4)$$

Por conseguinte, apenas se poderá obter uma melhoria no rendimento se a absorvidade da superfície absorvente a for aumentada e, simultaneamente, a emissividade e sofrer uma redução.

O gráfico da Fig. 3-1 foi obtido, teoricamente, com o auxílio de programas de cálculo [14] e tendo em conta todos os parâmetros que intervêm no rendimento do colector. Tornou-se assim possível avaliar a influência das propriedades ópticas do absorvente e da cobertura de vidro nesse rendimento.

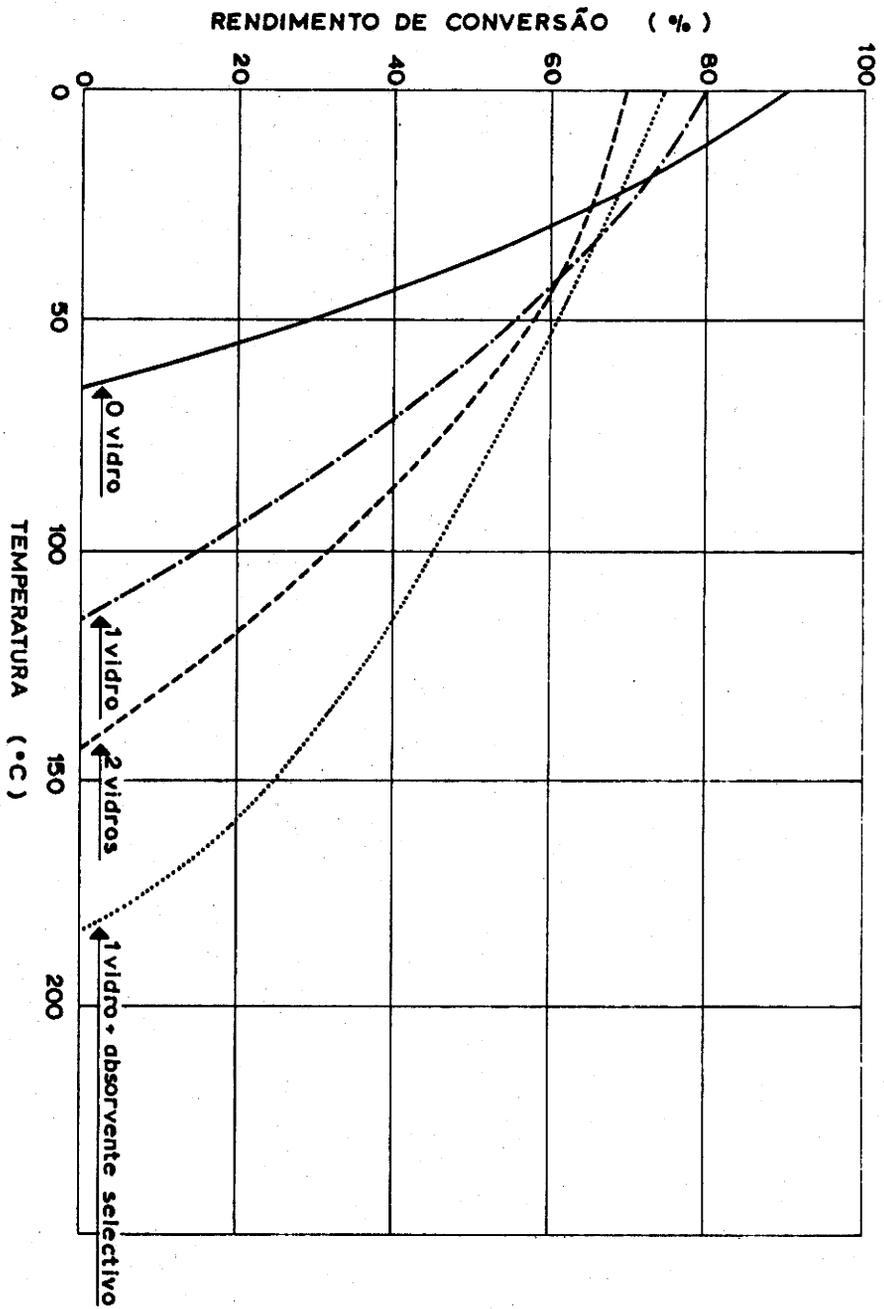


FIGURA 3-1

RENDIMENTO DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA DIFERENTES TIPOS DE COLECTORES ( $E_s = 1000 \text{ W.m}^{-2}$ )

Verifica-se, deste modo que, mesmo para colectores funcionando no domínio das baixas temperaturas, é possível obter melhoria no rendimento utilizando superfícies selectivas, mas apenas se as perdas por condução e convecção tiverem sido minimizadas.

Já no domínio das temperaturas médias ( $60^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ ), em que as perdas por condução e convecção se desprezam perante as de radiação, a melhoria do rendimento é mais sensível com a utilização de um absorvente selectivo, conforme se observa no gráfico citado.

Além disso, comparando os rendimentos de conversão de um colector equipado com duas coberturas de vidro e de um outro apenas com uma, mas possuindo superfície selectiva, conclui-se pela superioridade deste último. Um gráfico semelhante (Fig. 3-2), mas este obtido por via experimental, traduz os resultados de experiências efectuadas na Austrália [15] com o objectivo de comparar os rendimentos de quatro colectores planos, funcionando entre  $50^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ , três dos quais revestidos de materiais selectivos e o quarto pintado de negro. Um dos revestimentos é constituído por cromo negro, cuja emissividade tem o valor de  $\epsilon_{\text{t}} = 0,16$ . Em abcissas estão representadas as razões entre o aumento de temperatura e o fluxo incidente.

Notar que o valor 0,05 para esta razão caracteriza o colector para aquecimento de águas domésticas. Este constitui um dos casos em que a introdução da superfície selectiva melhora o rendimento.

Mas é no domínio das médias e altas temperaturas, como já foi dito, que estas superfícies vão originar melhorias sensíveis dos rendimentos de conversão.

Abordando, primeiramente, o campo das médias temperaturas recorde-se, do Capítulo 2, que estes colectores podem ser utilizados quer na refrigeração e condicionamento de ar, quer na dessalinização de águas salgadas. Um outro caso, bastante frequente, é o funcionamento de uma instalação acoplada a uma carga de temperatura de utilização constante, como é, por exemplo, armazenamento de grande capacidade.

Em vez de se tratar de uma conversão fototérmica a temperatura variável, como nos colectores para aquecimento de águas, tem-se uma conversão a temperatura constante. Define-se, neste caso, temperatura de conversão,  $\theta_{\text{c}}$ , pela expressão:

$$\theta_{\text{c}} = \frac{\theta_{\text{e}} + \theta_{\text{s}}}{2}$$

em que  $\theta_{\text{e}}$  representa a temperatura de entrada da água no colector e  $\theta_{\text{s}}$  a tem

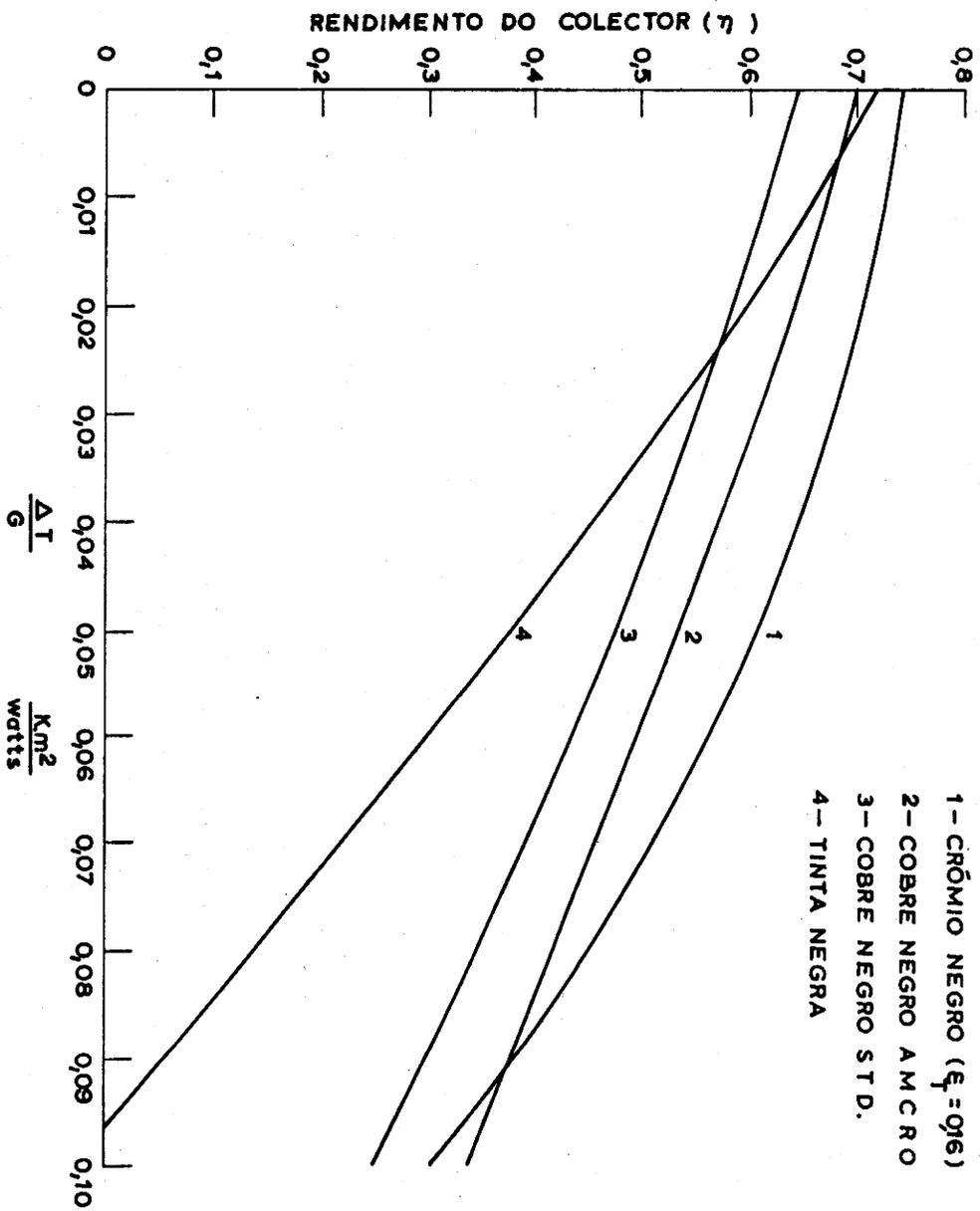


FIGURA 3-2

RENDIMENTO EM FUNÇÃO DE  $\frac{\Delta T}{G}$ , PARA DIFERENTES TIPOS DE COLECTORES ( $\Delta T$ -SUBIDA DE TEMPERATURA; G- RADIACÃO INCIDENTE ) [15]

peratura de saída.

O emprego das superfícies selectivas no caso dos colectores planos em que o objectivo é obter uma temperatura previamente regulada permite melhorar o rendimento. Se, além disso, o fluxo solar incidente está sujeito a flutuações, o uso da superfície selectiva torna-se ainda mais necessário. A Fig. 3-3 [16] apresenta, em gráfico, os resultados das medições das potências extraídas por dois colectores planos, um selectivo, outro não, de temperatura de conversão regulada, para diversos valores do fluxo incidente; verifica-se um aumento de 100% para valores de fluxo compreendidos entre 500 e  $600\text{W.m}^{-2}$ .

É pois no domínio dos fracos valores de fluxo incidente que a presença da superfície selectiva mais valoriza este tipo de colector solar.

Define-se limiar de insolação como o fluxo solar mínimo necessário para obter uma determinada temperatura no colector.

De comparações estabelecidas entre colectores selectivos e não selectivos, permitindo uma temperatura constante, encontram-se significativas diferenças quanto aos valores dos limiares de insolação. Durante os ensaios que permitiram obter esses valores, foram também medidas as temperaturas de estagnação para cada um dos colectores estudados, no caso de surgir uma avaria no sistema de circulação do fluido que transporta o calor e este não for extraído do colector. Este inconveniente é maior no caso das superfícies selectivas. Por isso a concepção do colector e do circuito de circulação do fluido devem merecer uma atenção muito especial no caso de se utilizarem revestimentos selectivos.

No quadro 3-1 estão reunidos os valores dos limiares de insolação e das temperaturas de estagnação para três colectores, dois dos quais selectivos, mas de características ópticas diferentes. Assim, enquanto o colector 2 possui  $\alpha=0,94$  e  $\epsilon=0,32$ , a superfície selectiva do colector 3 apresenta  $\alpha=0,97$  e  $\epsilon=0,25$ . Reparar na diferença de resultados obtidos, face a esta diferença de selectividade.

Verifica-se, pois, que os colectores de superfícies selectivas apresentam maior eficácia no intervalo de temperaturas indicado no gráfico da Fig. 3-3 e para valores baixos de fluxo incidente.

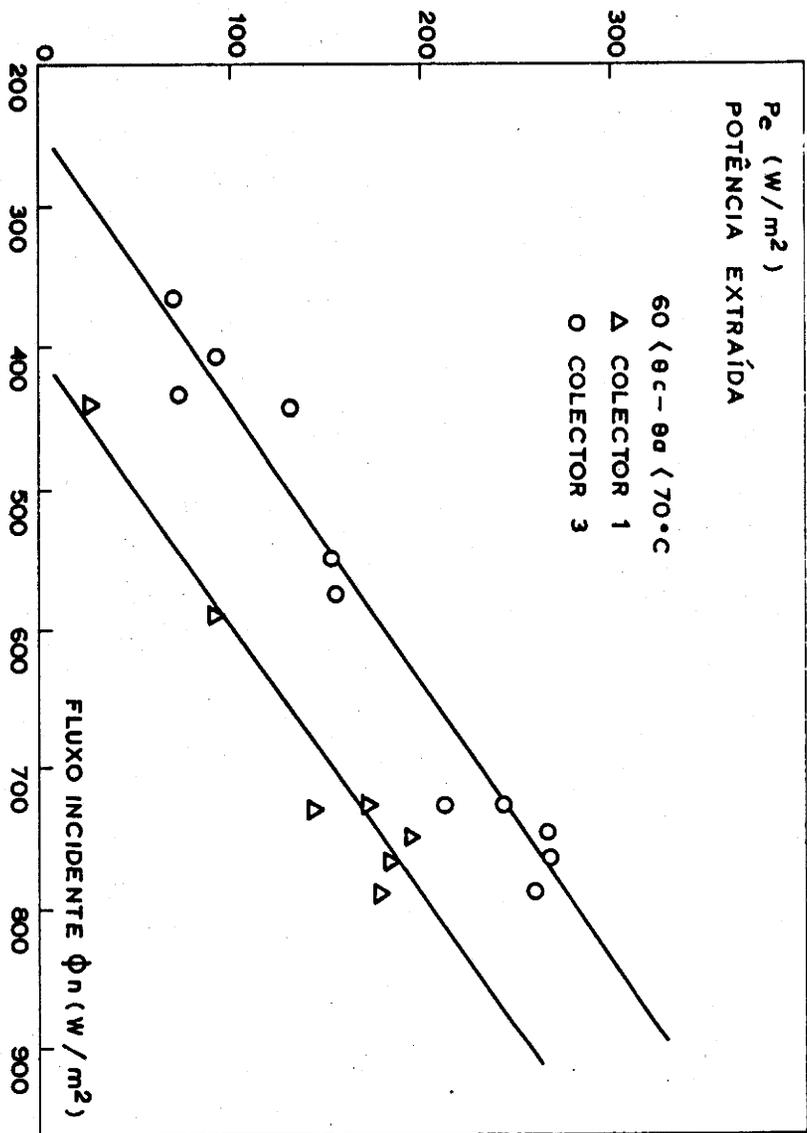


FIGURA 3-3

VARIAÇÃO DA POTÊNCIA EXTRAÍDA COM O FLUXO INCIDENTE.  
COMPARAÇÃO DOS COLECTORES 1 E 3 [16]

Quadro 3-1

Colectores	Limiar insolação $\phi_n$ (W.m <sup>-2</sup> )	Temperat. de conversão $\theta_c$ (°C)	$\theta_c - \theta_a$ (°C)	Fluxo incidente $\phi_n$ (W.m <sup>-2</sup> )	Temperat. de estagnação $\theta_e$ (°C)	$\theta_e - \theta_a$ (°C)
Col. 1	390	70	45	800	109	87
Col. 2	290	70	46	800	133	109
Col. 3	280	70	54	810	138	122

De registrar que todas as comparações de rendimento devem ser feitas utilizando colectores perfeitamente idênticos, quer em dimensões, quer em material, à excepção, como é evidente, da superfície captadora.

Os colectores 1, 2 e 3, acabados de referir, além de obedecerem a estas condições, situavam-se lado a lado e submetidos, por consequência, às mesmas condições climáticas.

### 3.2. Superfícies selectivas em colectores de concentração

#### 3.2.1. Aplicações a média temperatura

Embora no parágrafo anterior se tenha abordado o estudo dos colectores planos trabalhando no domínio de temperaturas médias, para se concluir do interesse da utilização de superfícies selectivas na melhoria do seu rendimento, volta-se a considerar este domínio de temperaturas para apresentar o caso dos colectores de concentração.

Recordando que o factor de concentração, X, intervém na expressão do rendimento de conversão, de tal modo que, quanto maior for o seu valor, maior será aquele rendimento (admitindo que as outras grandezas intervenientes se mantêm), interessa aumentar o seu valor, pelo menos, a priori. Mais à frente se verá que não é sempre assim.

Mas considerando, por agora, apenas o valor de  $X = \frac{S_c}{S_a}$ , convém que a superfície captadora do fluxo incidente seja muito superior à superfície absorvente.

Há vários modelos de colectores visando esta finalidade. Um dos

mais recentes e de especial interesse para os portugueses, visto que existe já, no país, um projecto da sua construção e aplicação [17] é o colector parabólico de Winston, cuja superfície absorvente é de reduzidas dimensões, consistindo num tubo por onde circula a fluido captador do calor, e que exteriormente é revestido de crómio negro.

Este colector permite obter temperaturas da ordem dos 250°C.

O estudo da comparação dos rendimentos de conversão para vários factores de concentração é feito a seguir, e em conjunto, para as médias e altas temperaturas.

### 3.2.2. Aplicação a altas temperaturas

No domínio das altas temperaturas torna-se necessário o uso de sistemas de concentração. Como se viu anteriormente as perdas por condução e convecção podem ser desprezadas face às perdas por radiação.

Da comparação entre colectores selectivos e não selectivos para vários factores de concentração os dados resultantes foram coligidos por J. Spitz [7] em diversos gráficos. Um desses gráficos está reproduzido na Fig. 3-4.

As características ópticas da superfície captadora do colector selectivo estão representadas pelo par ( $\alpha=0,9$ ;  $\epsilon=0,1$ ); em contrapartida a superfície não selectiva, do outro colector comporta-se como um corpo negro.

De notar que a melhoria do rendimento de conversão é mais significativa para valores do factor de concentração inferiores a 100 e temperaturas inferiores a 1000K.

Todos os rendimentos que intervêm na apreciação das superfícies selectivas, quer se trate dos rendimentos de conversão quer dos rendimentos termoenergéticos, definidos a seguir, devem ser não apenas instantâneos mas integrados ao longo de um dia, de uma semana e até de meses. Só assim poderão ser consideradas as variações no fluxo incidente e devidamente encaras as influências produzidas pelas condições atmosféricas locais.

Daí a atenção que é dedicada ao estudo do comportamento das superfícies selectivas de colectores com as dimensões usuais, instaladas em locais diferentes, sujeitos às condições climatéricas características desses locais.

Também as temperaturas de funcionamento e, mais importante ainda,

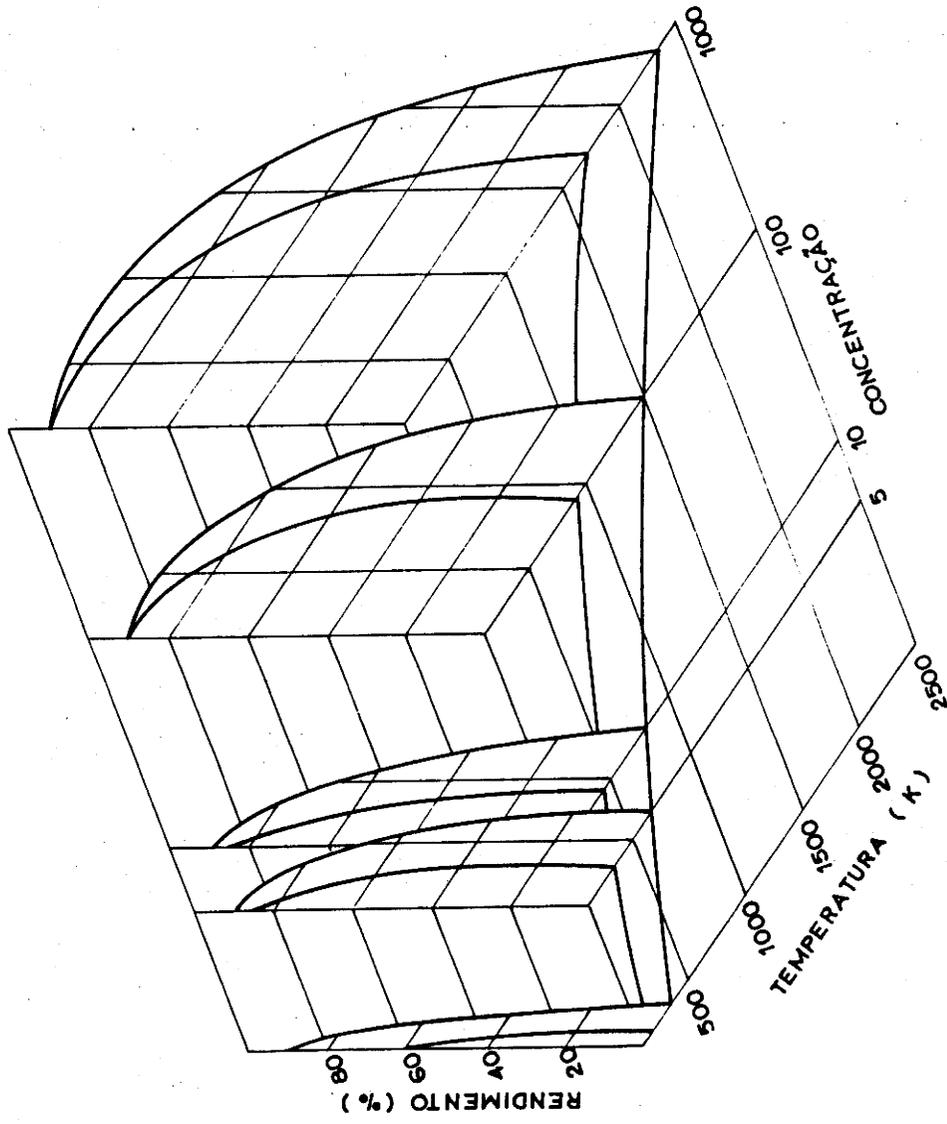


FIGURA 3-4

RENDIMENTO DE CONVERSÃO DE UM COLECTOR SELECTIVO ( $\alpha=0,9$ ,  $\epsilon=0,1$ ) E DE UM COLECTOR NÃO SELECTIVO ( $\alpha=1$ ,  $\epsilon=1$ ), EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PARA DIFERENTES VALORES DO FACTOR DE CONCENTRAÇÃO [7]

as temperaturas de estagnação são consideradas, como já foi dito anteriormente, na escolha da superfície selectiva. Um determinado material pode apresentar óptimas características ópticas para um certo intervalo de temperatura e no entanto perdê-las para temperaturas mais elevadas.

Desde que todos estes dados sejam tomados em consideração, a utilização das superfícies selectivas nos colectores a médias e altas temperaturas melhora por um lado, o rendimento de conversão da energia solar e diminui por outro o custo do material, por ser menor a superfície absorvente e xigida.

### 3.2.2.1. Rendimento termoenergético

Se como acontece nos colectores de baixas temperaturas apenas interessa a obtenção de calor, considera-se só o rendimento de conversão. Mas se a finalidade do colector é fornecer as calorias necessárias para o funcionamento de uma máquina térmica, então terá de se fazer intervir o rendimento termoenergético definido por:

$$\eta_{\text{termoenergético}} = \eta_{\text{conversão}} \times \eta_{\text{de Carnot}}$$

Na Fig. 3-5 [7] estão representados os rendimentos termoenergéticos de duas instalações uma contendo um colector selectivo, outra não, em função, quer da temperatura de trabalho, quer do factor de concentração. As características ópticas das superfícies captadoras são idênticas às anteriormente citadas. Conforme se verifica pela observação dessas curvas, o ganho no rendimento é mais importante para valores da temperatura inferiores a 1000K e de factor de concentração inferiores a 100, tal como se observa já para o rendimento de conversão.

Designando por temperatura óptima de conversão a temperatura à qual cada curva da Fig. 3-5, apresenta um máximo (de rendimento), pode representar-se num outro gráfico a variação desse rendimento máximo com o factor de concentração. Obtêm-se duas curvas Fig. 3-6 [7] uma para o colector selectivo, outra para o colector não selectivo. De notar, mais uma vez, que a diferença maior nos rendimentos se verifica para valores dos factores de concentração inferiores a 100.

Pode ainda observar-se nesse gráfico que o rendimento da instalação, cujo colector é selectivo e cujo factor de concentração é 10, orça os

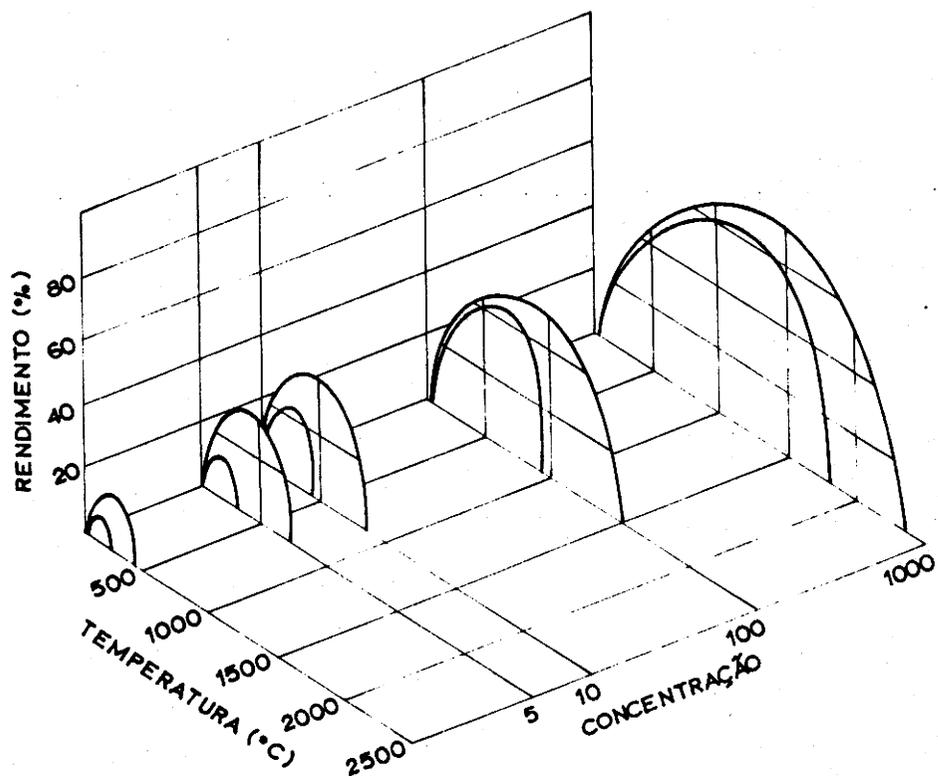


FIGURA 3-5

RENDIMENTO TERMOENERGÉTICO DE UM COLECTOR SELECTIVO ( $\alpha=0,9$ ,  $\epsilon=0,1$ ) E DE UM COLECTOR NÃO SELECTIVO ( $\alpha=1$ ,  $\epsilon=1$ ) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PARA DIFERENTES VALORES DO FACTOR DE CONCENTRAÇÃO [7]

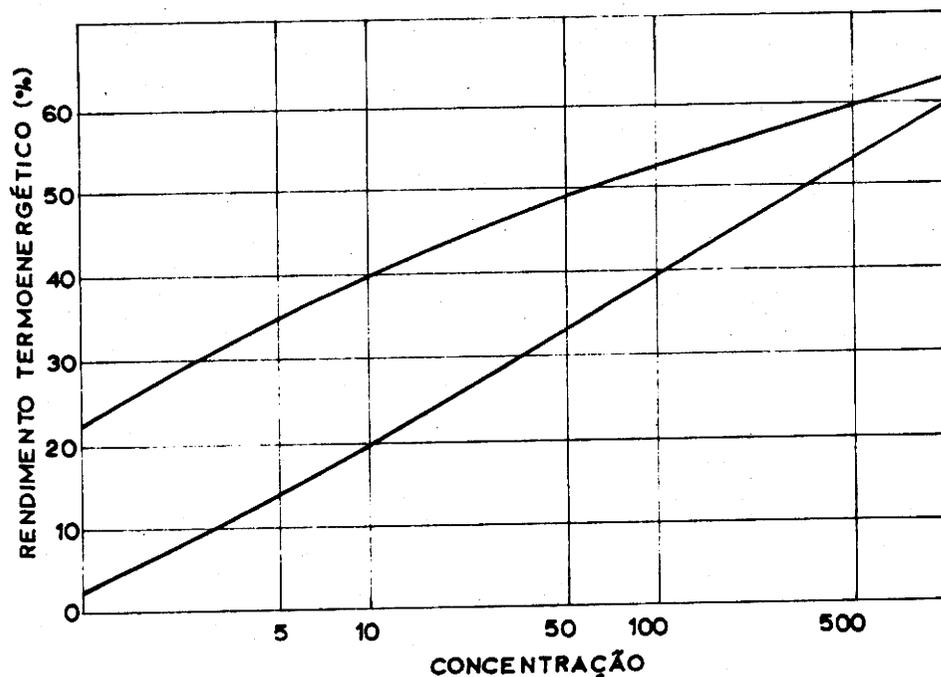


FIGURA 3-6

RENDIMENTO TERMOENERGÉTICO DE UM COLECTOR SELECTIVO ( $\alpha=0,9$ ,  $\epsilon=0,1$ ) E DE UM COLECTOR NÃO SELECTIVO ( $\alpha=1$ ,  $\epsilon=1$ ) À TEMPERATURA DE CONVERSÃO ÓPTIMA EM FUNÇÃO DO FACTOR DE CONCENTRAÇÃO [7]

40%; procurando um valor igual, no caso do colector não selectivo, só se encontra para um factor de concentração igual a 100. Significa este facto que a utilização de uma superfície selectiva no colector corresponde a multiplicar por 10 o seu factor de concentração.

Visto que os sistemas concentradores elevam, geralmente, o custo das instalações, a vantagem agora apontada, vem evidenciar o interesse das superfícies selectivas no domínio das altas temperaturas solares.

CAPÍTULO 4

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO  
DO CRÓMIO NEGRO



#### 4.1. Razões de escolha do crômio negro

Em 1956 Tabor [18] preconizou a utilização de superfícies se lectivas nos colectores solares, empreendendo, simultâneamente um estudo que duraria anos sobre a obtenção e propriedades de materiais selectivos. O níquel e o crômio negro depositados electroliticamente foram obtidos e estudados por Tabor que aconselhou a sua utilização em 1959 [19].

Embora muitos outros materiais selectivos solares tenham en tretanto sido fabricados e aperfeiçoados, continua o crômio negro a gozar de larga preferência, justificada por várias características que levaram a es colhê-lo

##### a) Boas propriedades ópticas.

Conseguem-se pares de valores da absorvidade solar  $\alpha_s$  e da emissividade térmica  $\epsilon_T$ , situados entre ( $\alpha_s=0,98$ ;  $\epsilon_{170^\circ\text{C}}=0,25$ ) e ( $\alpha_s=0,95$ ;  $\epsilon_{20^\circ\text{C}}=0,10$ ).

##### b) Estabilidade química

Os revestimentos de crômio negro submetidos a testes adequados mostraram melhor resistência à corrosão e ao uso que outros revestimentos negros ensaiados. Testes de humidade acelerada e exposição no exterior provaram que o crômio negro é o revestimento mais durável. A sua vida foi calculada em mais de 30 anos. No caso particular do crômio negro preparado no LEMM, foram feitos ensaios para testar a resistência às condições climáticas. Os resultados estão reunidos no quadro seguinte:

	Em presença de vapor de água		Em presença de vapor de água salino*	
	140h	2250h	44h	900h
Crômio negro	Aspecto inicial	Primeiras pintas de ferrugem	Aspecto inicial	Aspecto idêntico ao inicial
Pintura negra	Primeiras pintas de ferrugem	Deter. completa da camada	Primeiras pintas de ferrugem	Deterioração completa da camada

\* A concentração do cloreto de sódio foi 5%

### c) Estabilidade térmica

A temperaturas elevadas mas inferiores a  $250^{\circ}\text{C}$ , os revestimentos de crômio negro, electroliticamente depositados, mostraram excelente estabilidade tanto no ar como no vácuo.

No caso particular do crômio negro, preparado no LEMM, fizeram-se ensaios térmicos submetendo as amostras a uma operação de têmpera; para isso estabeleceram-se ciclos térmicos, com o período de uma hora, entre a temperatura ambiente e a temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ .

Verificou-se que as propriedades ópticas iniciais se mantinham após 2000 ciclos. Em compensação quando se tentou reproduzir um funcionamento contínuo a temperatura mais elevada ( $300^{\circ}\text{C}$  e  $350^{\circ}\text{C}$ ) verificou-se uma alteração profunda nessas propriedades.

Os resultados destes testes estão representados graficamente nas figuras 4-1 e 4-2 [20]; cada uma delas representa a variação da absorvidade solar e da emissividade térmica com o tempo que durou a operação de têmpera a três temperaturas diferentes.

Podemos assim verificar a existência de estabilidade das propriedades ópticas do crômio negro para temperaturas inferiores a  $250^{\circ}\text{C}$ . A temperaturas mais altas observa-se uma queda inicial nos valores de  $\alpha$  e de  $\epsilon$ . No entanto se o aquecimento a  $350^{\circ}\text{C}$  se limitar apenas a períodos de 5 minutos, não se verifica qualquer degradação térmica.

Foi também estabelecida uma comparação entre placas pintadas de negro e placas revestidas de crômio negro, umas e outras submetidas a 1450 ciclos térmicos entre  $60^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ , no ar e no vácuo. Verificou-se que a pintura negra sofria completa destruição ao fim de 100 ciclos.

Quanto ao revestimento de crômio negro não manifestou significativa degradação das suas propriedades ópticas.

### d) Estabilidade mecânica

A figura 4-3 reproduz uma microfotografia obtida com microscópio electrónico de varrimento (amplificação 10.000) de uma amostra de crômio negro. O seu aspecto aveludado poderá sofrer modificação quando se fricciona a superfície com um pano seco ou húmido; no entanto as propriedades ópticas não sofrem alteração sensível como provam os resultados obtidos em testes de

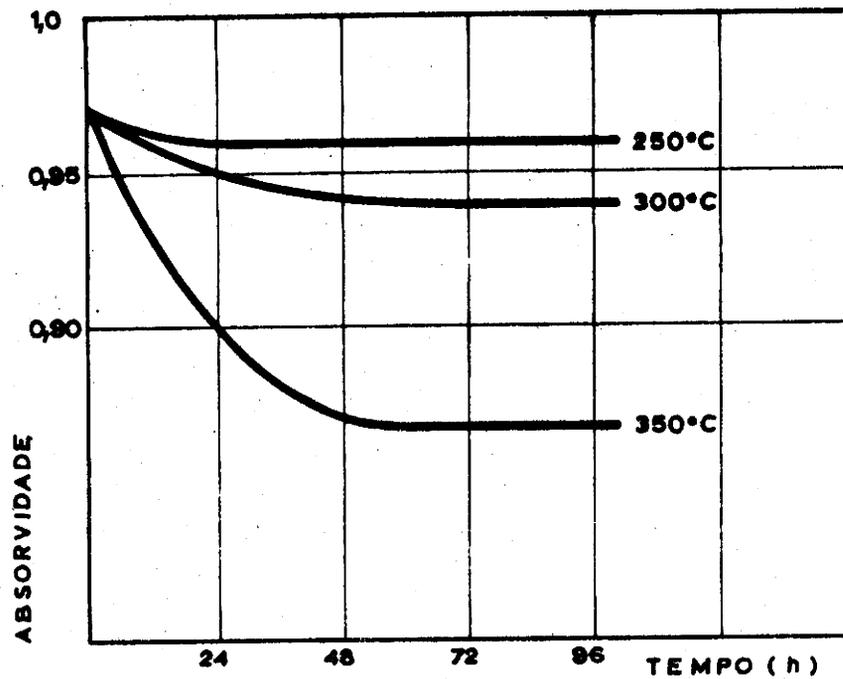


FIGURA 4-1

VARIACÃO DA ABSORVIDADE COM A DURAÇÃO DO AQUECIMENTO [20]

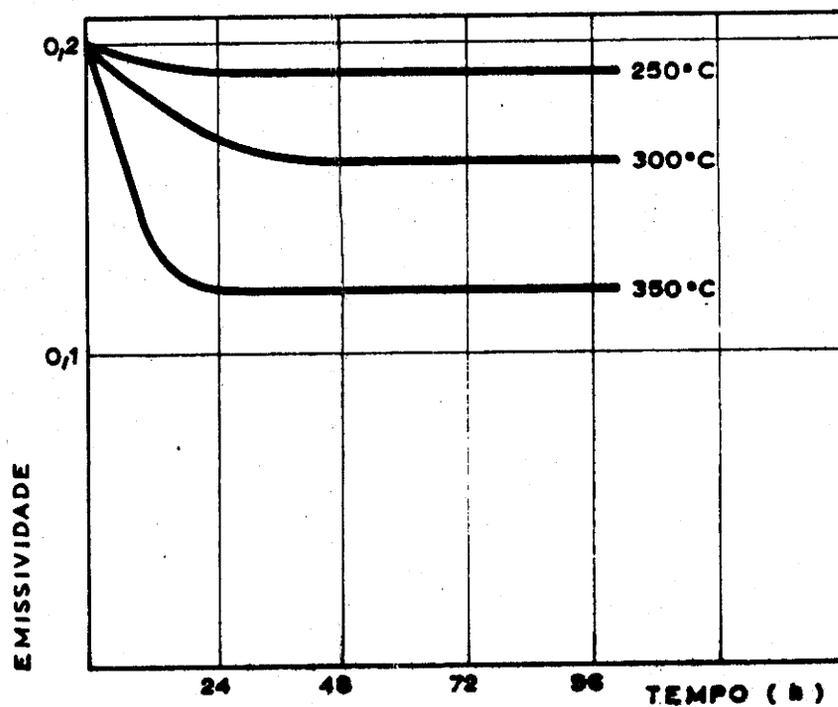


FIGURA 4-2

VARIACÃO DA EMISSIVIDADE COM A DURAÇÃO DO AQUECIMENTO [20]

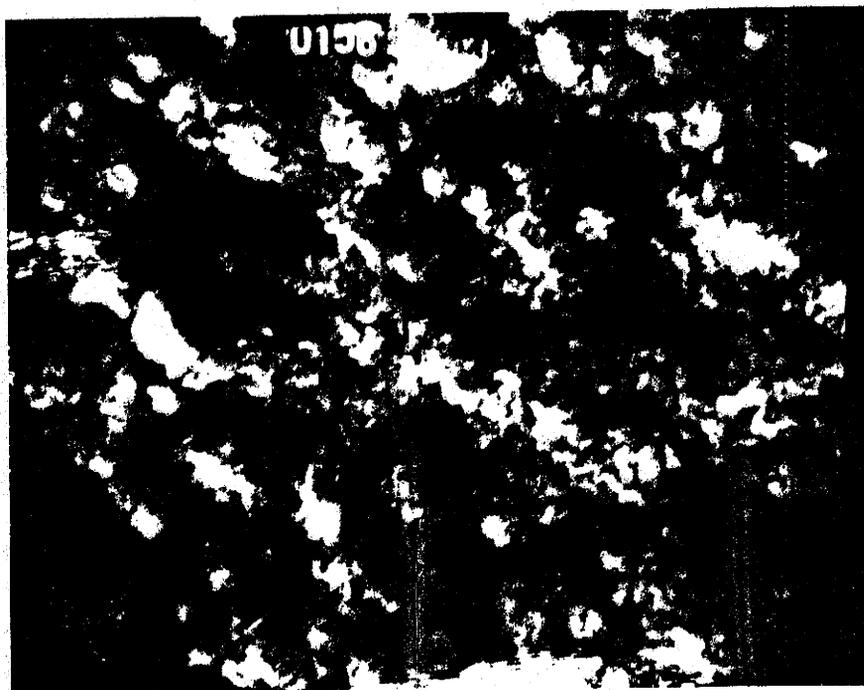


Fig. 4 - 3 - Fotografia de uma película de crômio negro, observada ao microscópio electrónico de varrimento, com uma amplificação de 10 000.

(Gentilmente obtida por Monsieur L. Basq. do C.E.N.G. de Grenoble)

resistência à abrasão [20].

O quadro seguinte reúne esses resultados.

	$\alpha$	$\epsilon$ (150°C)
Antes do teste	0,98	0,19
Depois de fricção a seco	0,96	0,18
Depois de fricção com pano húmido	0,97	0,18

e) Boa adesão ao substrato

O crómio negro mostra uma boa adesão ao metal que constitui o substrato no caso de se tratar de cobre ou de aço macio ou ainda se estes metais forem niquelados antes de receberem o depósito de crómio.

\*\*\*\*\*

Todas estas vantagens reforçam a escolha do crómio negro como tema a aprofundar. Como é do conhecimento geral o método electrolítico usado na sua obtenção, além de ser económico, pressupõe equipamentos já existentes em oficinas de cromagem. Iniciámos, pois, o estudo de superfícies selectivas com a preparação do crómio negro electroliticamente depositado.

Tão variadas, porém, se apresentam as opiniões sobre a preparação do banho electrolítico e as condições operatórias, que necessário se tornou proceder a uma exaustiva consulta bibliográfica. O parágrafo seguinte resume as indicações de artigos e de autores de que tivemos conhecimento.

Na impossibilidade de acesso a uma informação bibliográfica completa, através dos centros internacionais, cuja consulta se tornava dispendiosa quer para o INIC, quer para a UE, vimo-nos forçados a adoptar um processo, assaz moroso e incompleto, de consulta a todas as bibliotecas cita-

das no Catálogo do Centro de Documentação Científica e Técnica do INIC e de correspondência com autores estrangeiros. No final do apêndice II apresenta-se uma lista das bibliotecas consultadas.

#### 4.2. A electrodeposição do cromo negro\*

Na pesquisa bibliográfica a que procedemos deparamos com muitas opiniões diferentes quer sobre a composição do banho electrolítico quer sobre os factores que influem na boa qualidade dos depósitos. Destacámos as que apresentamos seguidamente.

Lester F. Spencer [47] apresentou, em 1962, um trabalho muito completo sobre a evolução dos trabalhos feitos no sentido de melhorar a composição dos banhos electrolíticos.

Reportando-se ao ano de 1854, com a citação dos estudos feitos por Bunsen, apontou, seguidamente, os marcos fundamentais no desenvolvimento das técnicas utilizadas, resumindo, em quatro quadros, os resultados das suas investigações, quanto à composição dos banhos e aos agentes catalíticos, assim como a outros factores (densidade de corrente, temperatura, constituição do cátodo e do ânodo, tempo e pH). Atribui particular realce à utilidade da intervenção do fluoretião na composição dos banhos electrolíticos.

B. A. Shenoi e (Miss) S. Gowri [53], em Metal Finishing de Dezembro de 1964, apresentaram, após uma cuidadosa revisão sobre os trabalhos publicados desde 1938, os resultados dos seus próprios estudos sobre a composição do banho electrolítico, mais adequada aos fins em vista.

Tomando como base o banho indicado por Graham [34], aumentaram a concentração de ácido fluossilícico, conseguindo, deste modo, bons depósitos negros e aderentes trabalhando com densidades de corrente mais baixas.

Ainda B. A. Shenoi acompanhado, desta vez por S. Gowri e K. S. Indira, referiram em Metal Finishing, Abril de 1966 [63], mais outro tipo de banho, depois de terem estudado a influência de um certo número de agentes catalíticos, tais como, ácido acético, cloreto de níquel, metavanadato de amónio, ácido fluossilícico, nitrato de metal alcalino e ureia.

A composição deste banho, bem como os outros factores intervenientes que proporcionam depósitos negros, constam do Quadro 4-1.

Data de Janeiro de 1969 a publicação na revista Plating de um trabalho de J. P. Branciaroli e P. G. Stutzman [77] no qual os autores apre

QUADRO 4-1

Autores	Anos*	Composição do banho	Densidade corrente	Temperatura	Tempo	pH (electromet.)
B. A. Shenoi e (Miss) S. Gowri	1964	Ácido crômico 250g.l <sup>-1</sup> Ácido fluosílic. 0,5g.l <sup>-1</sup>	21,5A. dm <sup>-2</sup>	20-25 C	5-45 min	1,0
B. A. Shenoi e K. S. Indira	1966	Ácido crômico 250g.l <sup>-1</sup> Sulfato de amônio 10-20g.l <sup>-1</sup> Ácido bórico** 5-25g.l <sup>-1</sup>	10-100A. dm <sup>-2</sup>	15-35 C	5-50 min	1-2
N. V. Andreeva	1969	CrO <sub>3</sub> 250g.l <sup>-1</sup> Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> 0,2g.l <sup>-1</sup> Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 50g.l <sup>-1</sup> "Chrome Protect" 3g.l <sup>-1</sup>	25-50A. dm <sup>-2</sup> (2 primeiros minutos) 5-15A. dm <sup>-2</sup>	15-18 C	5-20 min	—
Sivaswamy S. Gowri e B. A. Shenoi	1974	Ácido crômico 400g.l <sup>-1</sup> Hidróxido sódio 60g.l <sup>-1</sup> Ácido fluosílic. 0,5g.l <sup>-1</sup> Sacarose 2-3g.l <sup>-1</sup>	23,5A dm <sup>-2</sup>	20 C	5 min	—

\* Referem-se à data da saída da revista onde foram publicados.

\*\* A adição de ácido bórico melhora a aparência do depósito e aumenta a vida do banho.

sentaram um novo processo de obter o crômio negro.

Sem pormenorizarem a composição de "sais de crômio negro" o que leva a crer que se refiram a algum produto comercial, dedicaram a maior parte do seu trabalho ao estudo dos depósitos obtidos, quer quanto a espessura e propriedades de resistência ao uso e à corrosão, quer quanto à avaliação da cor e da reflectividade ou até à própria composição química dos mesmos depósitos.

Já o artigo de Andreeva [80] de Abril do mesmo ano, é quase todo dedicado ao estudo da composição do banho e condições de trabalho, com vista a melhorar a qualidade dos depósitos. No Quadro 4-1 apresentam-se as conclusões de Andreeva. Sivaswamy, S. Gowri e B. A. Shenoi [92] sugeriram e estudaram no seu trabalho, a aplicação dos banhos tetracromáticos à electrodeposição do crômio negro. Já antes vários autores, entre eles Larissa Domnikov [88] haviam descoberto as vantagens destas soluções na electrodeposição do crômio. Mas são, talvez, os cientistas indianos os primeiros a utilizá-lo na deposição do crômio negro.

Mantendo o ácido fluossilícico como agente catalítico, prepararam o banho tetracromático adicionando hidróxido de sódio ao ácido crômico. Sobre as conclusões finais quanto à composição do banho e quanto às condições de trabalho, pode consultar-se o Quadro 4-1.

São de Glen McDonald [94] e de Glen McDonald em colaboração com B. Buzek e H. Curtis [100], cientistas da NASA, os dois trabalhos publicados respectivamente em 1975 e 1976, sobre as propriedades espectrais das superfícies constituídas por crômio negro com vista à aplicação em colectores solares.

Na electrodeposição do referido metal foram utilizados banhos de produtos comercializados (Harshaw Chromonyx) e condições já padronizadas. O estudo consiste principalmente na medição de coeficientes de absorção e de emissão para vários tempos de deposição.

De 1977 data a publicação em Protection of Metals (tradução inglesa da revista soviética Zashchita Metallov) do trabalho da autoria de Ivanova, Taranenko e outros indicados na bibliografia [101]. Utilizando como banho electrolítico uma solução de ácido crômico contendo o ião flúor, já anteriormente estudada pelos mesmos autores, realizaram uma cuidadosa investigação sobre a possibilidade de obtenção de depósitos de crômio negro sobre vários metais sem necessidade de uma subcamada. Testaram seguidamente os de

pósitos obtidos em termos de porosidade, de resistência à corrosão e de propriedades ópticas.

\* A bibliografia citada neste parágrafo encontra-se no apêndice II.

#### 4.3. Método de preparação

O método escolhido, utilizando um banho electrolítico tetracromático, foi por nós aplicado primeiramente no Laboratório de Electrodeposição do CECUL, em Lisboa e, posteriormente no LEMM, em Grenoble. Neste último laboratório foram ensaiados dois tipos de banho, embora ambos tetracromáticos: um de composição idêntica ao de Sivaswamy, Gowri and Shenoï, mas com condições de trabalho diferentes das citadas no seu artigo e outro cuja composição provinha de técnicos do LEMM.

O crómio negro foi depositado sobre placas de aço macio e placas de cobre, umas e outras previamente níqueladas. A sequência das operações que conduziram à preparação das amostras de crómio negro é referida nos números seguintes. Em apêndice, para não sobrecarregar o texto, referem-se alguns pormenores das operações preliminares.

##### 4.3.1. Escolha da placa metálica e sua preparação para níquelagem

Procurou-se tanto quanto possível escolher uma placa sem defeitos de laminagem, nem riscos profundos. A perfeição da superfície do substrato só se torna, no entanto, preponderante para camadas de níquel muito pouco espessas ( $e < 10 \mu\text{m}$ ); no caso de se utilizarem camadas mais espessas, a níquelagem anula o efeito das irregularidades da superfície do substrato.

As dimensões das placas ensaiadas foram 160x60x1 mm, as da superfície níquelada 120x60 mm, e as da superfície cromada 100x60 mm.

O perfeito desgorduramento da placa desempenha um papel importante na adesão do níquel ao substrato. Procedeu-se pois às operações de limpeza a seguir indicadas\*:

- a) Desgorduramento químico, com tricloroetileno ou tetracloroetileno.

---

\* Pormenores sobre a composição das soluções e condições operatórias figuram no apêndice III.

- b) Desengorduramento electrolítico.
- c) Lavagem com água destilada corrente.
- d) Tratamento com ácido sulfúrico.
- e) Lavagem com água destilada corrente, seguida de água desionizada.

#### 4.3.2. Niquelagem\*\*

Nos ensaios realizados foram utilizados dois banhos de niquelagem diferentes (Harshaw e sulfamato) embora ambos conduzissem a um tipo de niquelagem baça. Não foi utilizada niquelagem brilhante, porque conduziria à obtenção de uma superfície mais lisa, isto é com menos rugosidade que a obtida a partir dos banhos referidos ou ainda do banho de Watts. É importante que a subcamada de níquel apresente rugosidades para diminuir a reflectividade (e consequentemente aumentar a absorvidade).

\*\* Também no que refere a pormenores desta operação consultar o apêndice III.

#### 4.3.3. Cromagem

Imediatamente após a niquelagem e depois de cuidadosa lavagem, com água destilada, procede-se à cromagem.

Designar-se-á por banho S, o banho tetracromático de Sivaswamy, Gowri e Shenoi e por banho L o do LEMM.

##### Banho S

#### a) Composição do banho

Ácido crômico puro	400gl <sup>-1</sup>
Carbonato de bário	7,5gl <sup>-1</sup>
Hidróxido de sódio	60gl <sup>-1</sup>
Ácido fluossilícico	0,5gl <sup>-1</sup>
Sacarose	2,5gl <sup>-1</sup>

#### b) Condições experimentais

Densidade de corrente	33A.dm <sup>-2</sup>
Temperatura do banho (Θ)	Θ < 15°C
Tempo de deposição	1min 30s
Superfície cromada	0,6 dm <sup>2</sup>

Ânodo de ferro	
Distância entre os eléctrodos	7cm
Volume da solução	3ℓ

Decorrido o tempo da deposição e interrompida a corrente, retira-se a placa do banho, lava-se cuidadosamente e seca-se com etanol.

#### Banho L

##### a) Composição do banho

Solução crômica com aditivo	411HD
-----------------------------	-------

##### b) Condições experimentais

Densidade de corrente	13-16A.dm <sup>-2</sup>
Temperatura do banho	18°C
Tempo de deposição	lmin 15s
Superfície cromada	
Natureza e dimensões do ânodo	Idênticas às anteriores
Distância entre os eléctrodos	
Volume da solução	3ℓ

As operações de lavagem e secagem são idênticas às anteriores. Da comparação das condições operatórias que acompanham cada um dos banhos, podem extrair-se já algumas conclusões: o banho S exige uma densidade de corrente muito superior à do banho L e, por sua vez, a temperatura deve ser inferior à deste último. Estes dois factores determinam uma redução nos custos das electrodeposições obtidas com o banho L, principalmente nos locais onde se torne necessário usar um sistema de arrefecimento para obter temperaturas inferiores a 15°C; como se sabe os processos de arrefecimento que garantam homogeneidade de temperatura são dispendiosos. Por aqui se vê como a escolha do banho a utilizar está dependente das condições locais de trabalho justificando-se assim o interesse que, em cada país, a procura de novos banhos está a despertar.

Prepararam-se várias colecções de amostras visto que diversos eram os factores a estudar, determinantes das propriedades ópticas do crómio negro: espessura da sub-camada de níquel, composição do banho de níquelagem, temperatura à qual se verifica a electrodeposição do crómio, composição do banho de cromagem.

À medida que se for abordando o estudo de cada um destes factores, assim se apresentará a classificação das amostras obtidas.

#### 4.4. Caracterização do crômio negro

##### 4.4.1. Propriedades ópticas.

A consulta que fizemos da bibliografia sobre as propriedades ópticas do crômio negro depositado electroliticamente e sua relação com determinados parâmetros, levou-nos a concluir que havia dois pontos que teriam ficado por explorar; para eles convergiu, pois, a nossa atenção. São eles: 1) temperatura do banho electrolítico; 2) espessura da subcamada de níquel.

Quanto ao primeiro desejamos explicar a nossa afirmação: certamente que, nos numerosos estudos feitos sobre as condições operatórias da deposição do crômio negro, está incluído o factor temperatura do banho; mas trata-se apenas de um limite superior que irá determinar a boa aderência do crômio negro e não o estudo do efeito que terá sobre os valores da absorvidade ou da emissividade.

Assim, por exemplo, Sivaswamy, Gowri e Shenoï aconselham a utilizar o banho tetracromático a temperaturas não superiores a 20°C, mas nada dizem sobre o comportamento das propriedades ópticas quando, a temperatura desce, por exemplo, abaixo de 10°C.

Nos parágrafos que se seguem faremos a análise da influenciados parâmetros sobre as propriedades ópticas das superfícies do crômio negro por nós obtido.

#### Variação das propriedades ópticas do crômio negro com a temperatura do banho electrolítico

a) Mantendo constante a espessura da subcamada de níquel.

Foi utilizado apenas um banho (S) nestes ensaios.

Conseguimos o seu arrefecimento por meio de gelo rodeando a tina onde se processava a electrólise. Para uniformizar a temperatura do interior da solução crômica recorreremos a um agitador magnético; somente na ocasião em que se iniciava uma electrodeposição, interrompimos a rotação do pe

queno íman para a recomeçar logo que a amostra era retirada da tina.

Também uns momentos antes do início da electrólise e logo a seguir ao seu termo, se media a temperatura. Obtivemos assim várias amostras, a temperaturas diferentes. Os resultados das medições de  $\alpha$  e de  $\epsilon$  constam do quadro 4-2. A espessura da camada de níquel (obtido em banho sulfamato) sobre um substrato de aço macio, é aproximadamente  $8 \mu\text{m}$ , correspondendo a um tempo de deposição de 15 min. Na medição da absorvidade,  $\alpha$ , à temperatura ambiente foi utilizado um espectrofotómetro Beckman, Acta MIV, que está equipado com uma esfera integrante permitindo leituras na região do espectro solar e do infravermelho próximo ( $0,294 \mu\text{m} < \lambda < 2,500 \mu\text{m}$ ) com uma precisão de  $\pm 0,05$ . Em apêndice, para não sobrecarregar o texto, apresentam-se as curvas obtidas para a gama de comprimento de onda referida. Na medição da emissividade, também à temperatura ambiente, trabalhou-se com o emissómetro portátil d'Aubert, construído no próprio LEMM e cuja precisão é  $\pm 0,02$ . As dimensões mínimas das amostras exigidas para a utilização deste emissómetro são  $5 \times 5 \text{cm}$ . A calibração foi efectuada a partir de medições calorimétricas, estas de maior precisão. Por sua vez as amostras de referência utilizadas na calibração do aparelho calorimétrico foram um revestimento de ouro sobre substrato de vidro polido ( $\epsilon_{150^\circ\text{C}} = 0,02$ ) e um revestimento de pintura sobre substrato em aço "sablê" ( $\epsilon_{150^\circ\text{C}} = 0,98$ ).

Quadro 4-2

Para  $t = 15 \text{ min}$  (espessura aproximada  $8 \mu\text{m}$ )

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
3		$0,08 \pm 0,02$
7		$0,11 \pm 0,02$
10	$0,98 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,02$
12	$0,99 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,02$
14	$0,98 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,02$
17	$0,98 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,02$
20	$0,98 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,02$

Embora apresentasse um certo interesse a obtenção de amostras às temperaturas indicadas sobre camadas de níquel de espessuras diferentes não nos foi possível consegui-las para todas as temperaturas, por limitação de tempo. Embora incompletas apresentaremos essas colecções para que se possa estabelecer uma certa comparação.

Quadro 4-3

Para  $t = 5$  min (espessura aprox.  $3 \mu\text{m}$ )

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
3	$0,98 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,02$
10	$0,98 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,02$
12	$0,98 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,02$
14	$0,98 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,02$

Quadro 4-4

Para  $t = 10$  min (espessura aprox.  $5 \mu\text{m}$ )

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
3	$0,94 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,02$
10	$0,98 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,02$
12	$0,98 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,02$
14	$0,94 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,02$
17	$0,98 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,02$
20	$0,98 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,02$

Quadro 4-5

Para  $t = 20$  min (espessura aprox.  $10 \mu\text{m}$ )

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
3	-	$0,08 \pm 0,02$
10	$0,98 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,02$
12	$0,99 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,02$
14	$0,98 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,02$

Quadro 4-6

Para  $t = 30$  min (espessura aprox.  $14 \mu\text{m}$ )

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
3	-	0,08 0,02
7	-	0,12 0,02
10	0,98 0,05	0,14 0,02
12	0,99 0,05	0,24 0,02
14	0,98 0,05	0,22 0,02

Quadro 4-7

Para  $t = 45$  min (espessura aprox.  $21 \mu\text{m}$ )

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
7	-	0,15 0,02
10	0,98 0,05	0,14 0,02
12	0,98 0,05	0,25 0,02
14	0,98 0,05	0,26 0,02

Na figura 4-4 reproduzem-se os valores da emissividade constantes dos quadros anteriores. Quanto às absorvidades dado o seu carácter quase constante, entendeu-se não apresentar interesse especial a sua representação gráfica.

Verifica-se um aumento significativo no valor da emissividade para temperaturas do banho compreendidas entre  $10^{\circ}\text{C}$  e  $12^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado entre  $7$  e  $10^{\circ}\text{C}$  não se verificaram variações apreciáveis da mesma grandeza. No parágrafo 6 tentar-se-á interpretar teoricamente estes resultados. Por agora, e apenas resumidamente, sugere-se que o aumento da emissividade poderá corresponder a uma destruição da camada de dielétrico inicialmente depositada sobre o níquel (dielétrico que será, muito provavelmente,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). No sentido de confirmar ou negar esta hipótese procedeu-se à obtenção de espectros de reflectividade hemisférica no infravermelho, para duas amostras obtidas, respectivamente, às temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$  e de  $12^{\circ}\text{C}$ . A interpretação dos espectros obtidos, bem como a análise de microfotografias das amostras, que permitem algumas conclusões, serão apresentadas também no parágrafo 6 deste capítulo.

#### b) Variando a espessura da subcamada de níquel

A niquelagem utilizada nestes ensaios foi a partir de um banho de sulfamato. Na cromagem empregou-se o banho S. O arrefecimento do banho de cromagem foi conseguido através de água corrente que circulava em volta da tina. No entanto, como a temperatura da água corrente era superior a  $10^{\circ}\text{C}$  (recordar que estes ensaios foram realizados em Novembro, em laboratórios franceses onde existe aquecimento central), tornou-se necessário arrefecê-la; utilizou-se, para isso, uma mistura de gelo e azoto líquido.

No quadro 4-8 estão representados os valores da emissividade para as diferentes espessuras da subcamada de níquel.

A série de amostras obtidas à temperatura de  $12^{\circ}\text{C}$  é referida no quadro 4-9. Nestes ensaios o arrefecimento do banho foi conseguido por circulação de água corrente cuja temperatura se mantinha, na altura, a  $12^{\circ}\text{C}$ .

Seguem-se os gráficos correspondentes. (Fig. 4-5)

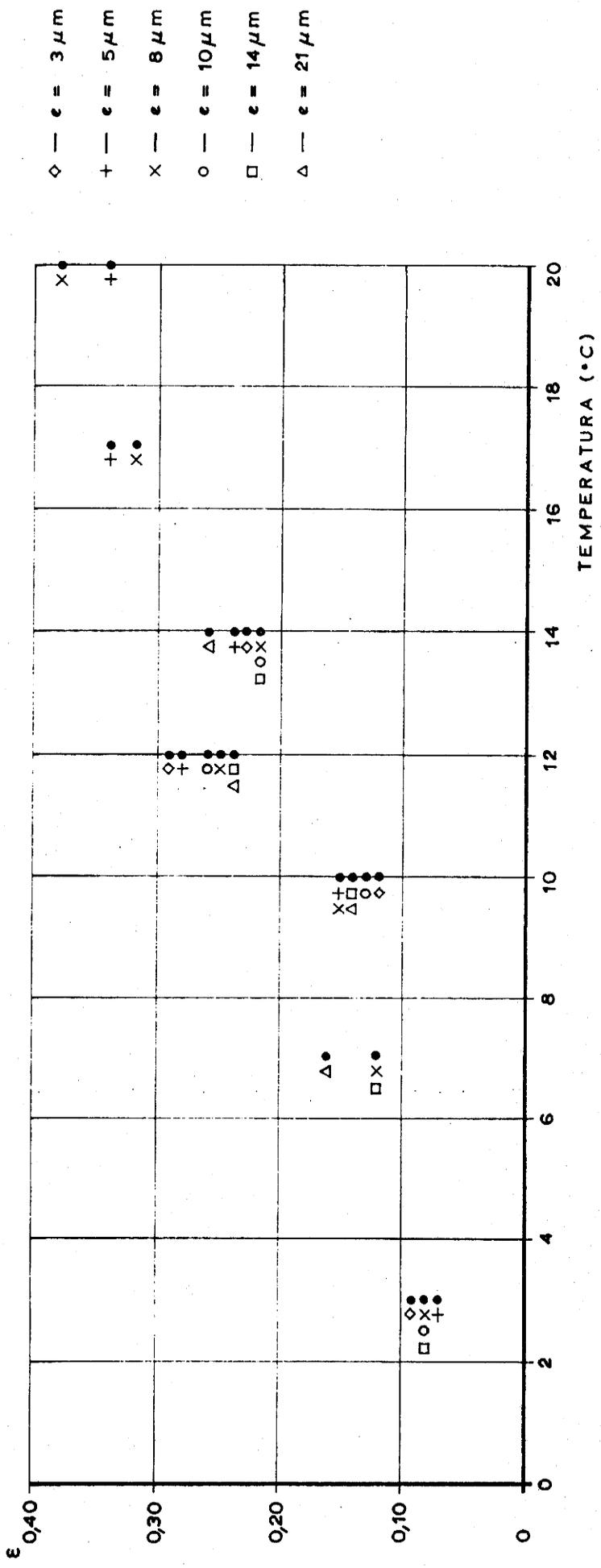


FIGURA 4-4

VARIAÇÃO DA EMISSIVIDADE DO CRÔMIO NEGRO COM A TEMPERATURA DO BANHO ELECTROLÍTICO, PARA DIFERENTES ESPESURAS DA SUBCAMADA DE NÍQUEL.

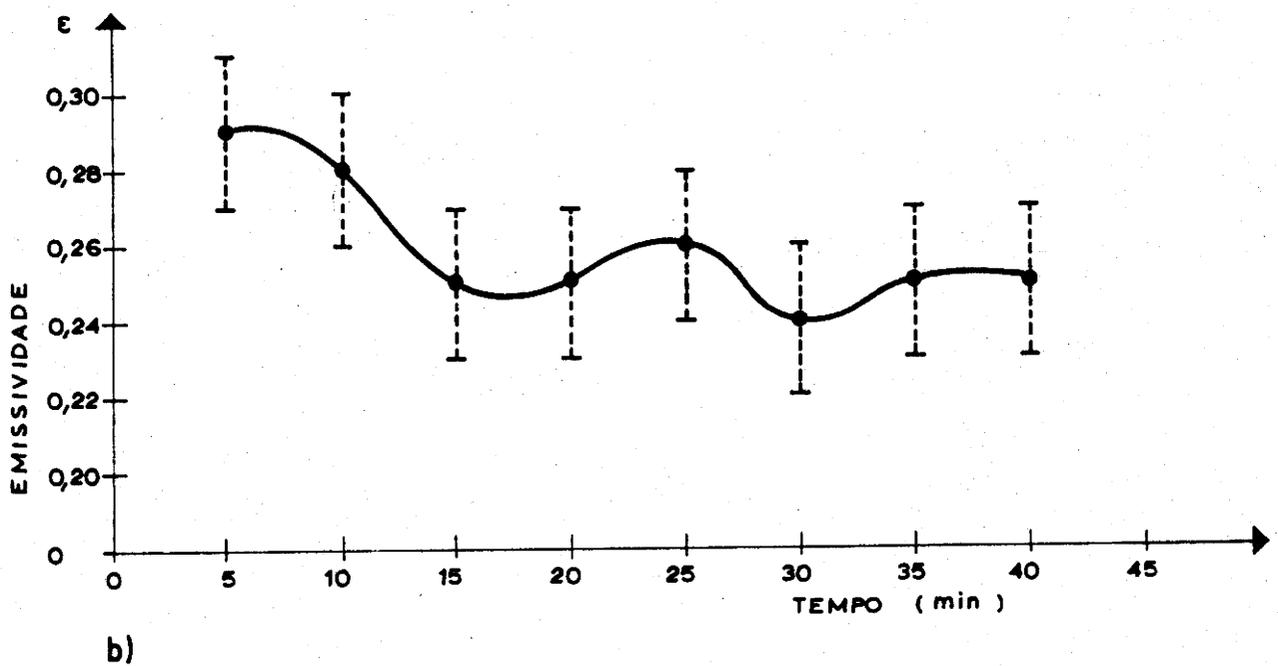
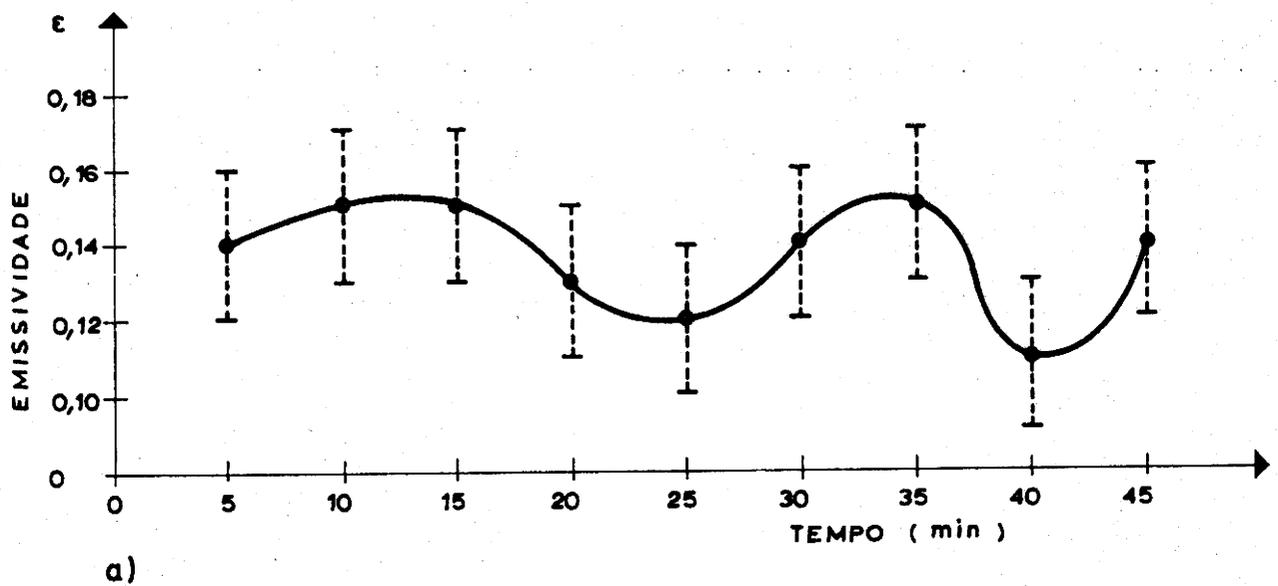


FIGURA 4-5

VARIAÇÃO DA EMISSIVIDADE DO CRÔMIO NEGRO COM A ESPESSURA DA SUBCAMADA DE NÍQUEL, MANTENDO CONSTANTE A TEMPERATURA DO BANHO ELECTROLÍTICO: a) 10°C — b) 12°C

Quadro 4 - 8

Nº das amostras	Tempo de niquelagem (min)	Espessura aproximada ( $\mu\text{m}$ )	Emissividade ( $\epsilon$ )	Absorvidade ( $\alpha$ )
56	5	$3,0 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
57	10	$5,0 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
58	15	$7,0 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
59	20	$9,0 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
60	25	$11,0 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,05$
61	30	$13,0 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
62	35	$16,0 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
63	40	$20,0 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,05$
64	45	$21,0 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$

Niquelagem sulfamato

Cromagem tetracromática

Temperatura do banho de cromagem:  $10^{\circ}\text{C}$

Substrato: aço macio

Quadro 4 - 9

Nº das amostras	Tempo de niquelagem (min)	Espessura aproximada ( $\mu\text{m}$ )	Emissividade ( $\epsilon$ )	Absorvidade ( $\alpha$ )
28	5	3,0 $\pm$ 0,2	0,29 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,05
29	10	5,0 $\pm$ 0,2	0,28 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,05
30	15	7,0 $\pm$ 0,2	0,25 $\pm$ 0,02	0,99 $\pm$ 0,05
31	20	9,0 $\pm$ 0,2	0,25 $\pm$ 0,02	0,99 $\pm$ 0,05
32	25	11,0 $\pm$ 0,2	0,26 $\pm$ 0,02	0,99 $\pm$ 0,05
33	30	13,0 $\pm$ 0,2	0,24 $\pm$ 0,02	0,99 $\pm$ 0,05
34	35	16,0 $\pm$ 0,2	0,25 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,05
35	40	20,0 $\pm$ 0,2	0,25 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,05

Niquelagem sulfamato

Cromagem tetracromática

Temperatura do banho de cromagem: 12<sup>o</sup>C

Substrato: aço macio

Variação das propriedades ópticas do crômio negro com a espessura da sub-  
mada de níquel.

Reproduzem-se a seguir os valores obtidos em 4 colecções de amostras que preparámos utilizando duas qualidades de banhos de cromagem, duas qualidades de banhos de niquelagem e dois metais diferentes para substratos.

Quadro 4 - 10

Nº das amostras	Tempo de niquelagem (min)	Espessura aproximada ( $\mu\text{m}$ )	Emissividade ( $\epsilon$ )	Absorvidade ( $\alpha$ )
73	5	$3,0 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
72	10	$5,0 \pm 0,2$	$0,24 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,05$
71	15	$7,0 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
70	20	$9,0 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
69	25	$11,0 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
68	30	$13,0 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
67	35	$16,0 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
66	40	$20,0 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,05$
65	45	$21,0 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,02$	

Niquelagem sulfamato

Cromagem tetracromática

Temperatura do banho de cromagem:  $14^{\circ}\text{C}$

Substrato: aço macio

Quadro 4 - 11

Nº das amostras	Tempo de niquelagem (min)	Espessura Aproximada ( $\mu\text{m}$ )	Emissividade ( $\epsilon$ )
84	5	$3,0 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$
85	10	$5,0 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$
83	15	$7,0 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,02$
89	20	$9,0 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$
90	25	$11,0 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,02$
87	30	$13,0 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,02$
91	35	$16,0 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,02$
88	40	$20,0 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$
86	45	$21,0 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,02$

Niquelagem Harshaw

Cromagem 411 HD

Temperatura do banho de cromagem:  $18^{\circ}\text{C}$

Substrato: aço macio

Quanto à absorvidade apenas foi medida a das amostras 83 e 85:  $0,98 \pm 0,05$ .

Quadro 4 - 12

Nº de amostras	Tempo de niquelagem (min)	Temperatura	Emissividade ( $\epsilon$ )
76	5	18	0,15 $\pm$ 0,02
75	10	18	0,16 $\pm$ 0,02
74	15	18	0,17 $\pm$ 0,02
82	20	18	0,17 $\pm$ 0,02
81	25	18	0,17 $\pm$ 0,02
80	30	18	0,16 $\pm$ 0,02
79	35	18	0,18 $\pm$ 0,02
78	40	18	0,16 $\pm$ 0,02
77	45	18	0,17 $\pm$ 0,02

Niquelagem Sulfamato

Cromagem 411 HD

Temperatura do banho: 18°C

Substrato: aço macio

Quadro 4 - 13

Nº das amostras	Tempo de niquelagem (min)	Espessura Aproximada ( $\mu\text{m}$ )	Emissividade ( $\epsilon$ )
92	5	3,0 $\pm$ 0,2	0,14 $\pm$ 0,02
93	10	5,0 $\pm$ 0,2	0,18 $\pm$ 0,02
94	15	7,0 $\pm$ 0,2	0,16 $\pm$ 0,02
95	20	9,0 $\pm$ 0,2	0,16 $\pm$ 0,02
96	25	11,0 $\pm$ 0,2	0,16 $\pm$ 0,02
97	30	13,0 $\pm$ 0,2	0,16 $\pm$ 0,02
98	35	16,0 $\pm$ 0,2	0,18 $\pm$ 0,02
99	40	20,0 $\pm$ 0,2	0,20 $\pm$ 0,02
100	45	21,0 $\pm$ 0,2	0,20 $\pm$ 0,02

Niquelagem Harshaw

Cromagem 411 HD

Temperatura do banho de cromagem: 18°C

Substrato: cobre não polido

Da observação dos valores representados nos gráficos seguintes (Fig. 4-6) conclui-se que a emissividade se apresenta, praticamente, constante; quanto aos valores da 1.<sup>a</sup> curva, embora também praticamente constantes são no entanto mais elevados que os outros. De notar que o banho de cromagem da 1.<sup>a</sup> coleção de amostras é diferente do banho com que se obtiveram as 2 últimas. No parágrafo 6 abordar-se-ã de novo este aspecto sob uma perspectiva teórica.

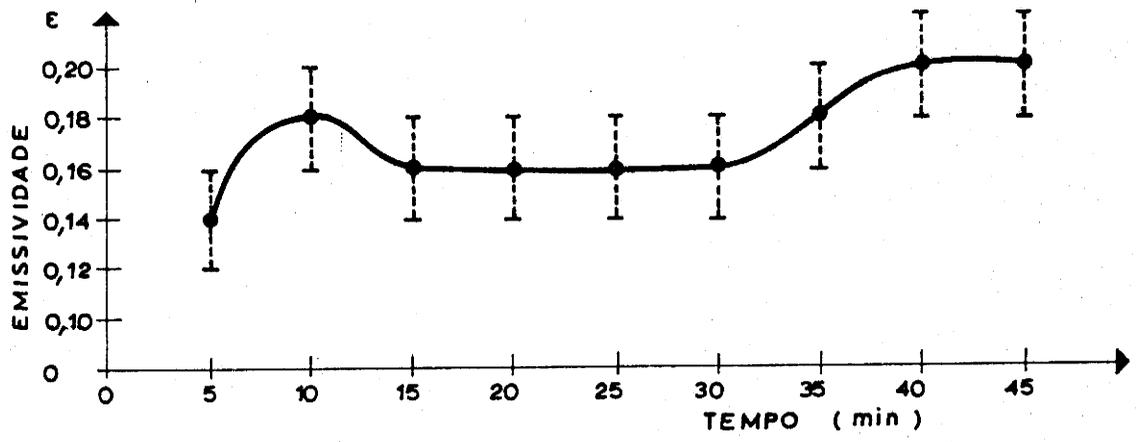
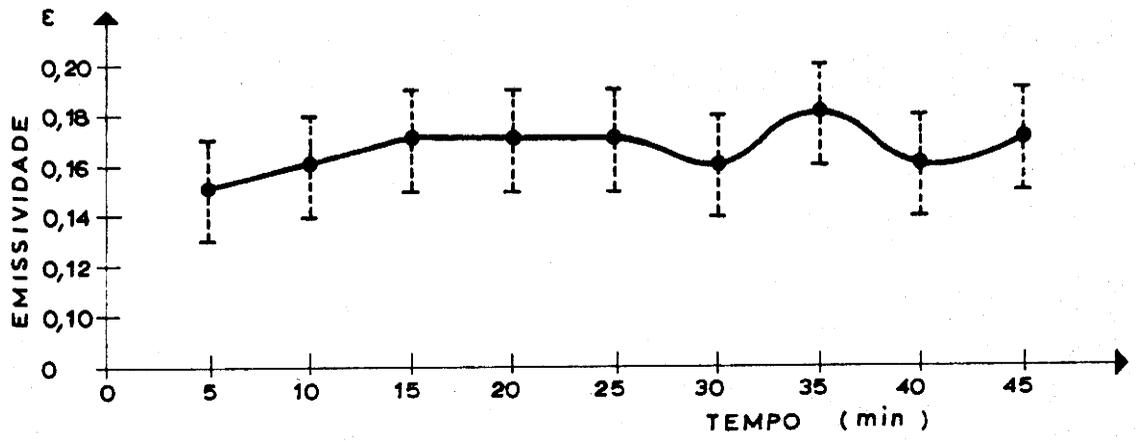
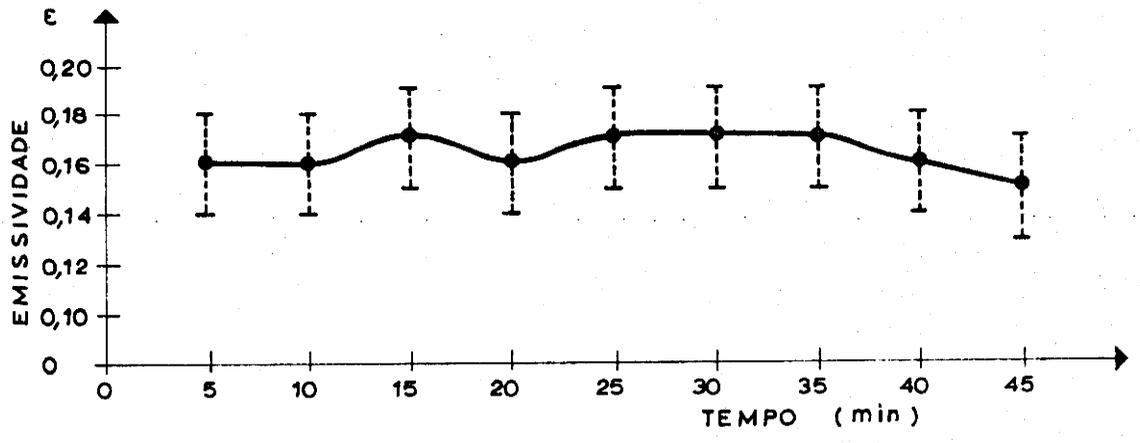
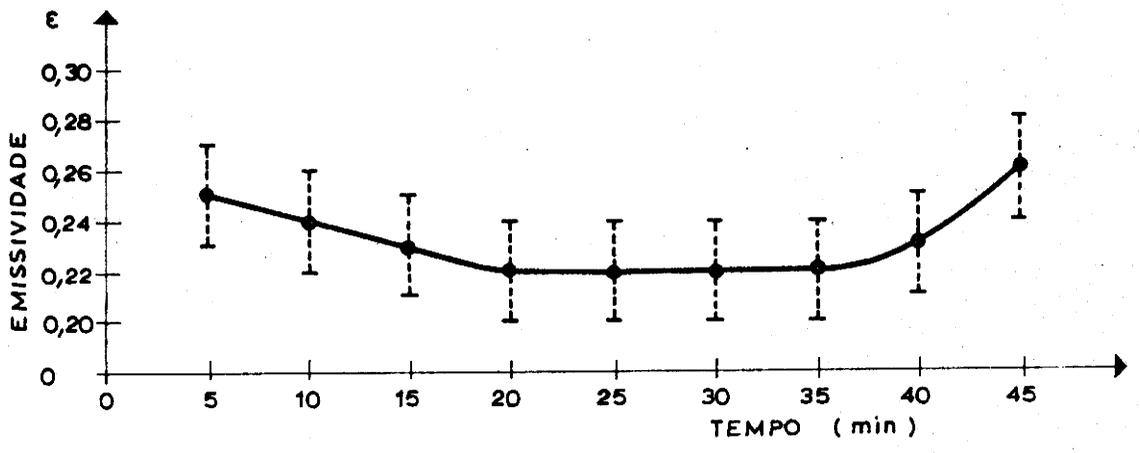


FIGURA 4-6

VARIAÇÃO DA EMISSIVIDADE DO CRÓMIO NEGRO COM A ESPESSURA DA SUBCAMADA DE NÍQUEL, PARA DIFERENTES TIPOS DE BANHO ELECTROLÍTICO E DOIS SUBSTRATOS DIFERENTES



#### 4.4.2. Influência da espessura da subcamada de níquel sobre a emissividade do próprio níquel

No decorrer do estudo acabado de referir, tivemos ocasião de encontrar na bibliografia consultada e a propósito do papel desempenhado pela subcamada de níquel, uma afirmação que nos pareceu discordante de alguns resultados por nós obtidos.

Trata-se de um artigo de Keoling [2] e nele se publicam gráficos da variação da emissividade do níquel com a espessura da sua própria camada. Segundo essas curvas a emissividade cresceria com a espessura da camada. No decorrer dos ensaios e, se bem que o objectivo primordial fosse o estudo das propriedades ópticas do crómio negro, desejámos também verificar qual seria a emissividade da superfície de níquel para vários tempos de deposição. E os resultados que obtivemos (Fig. 4 - 7) consistiram numa quase perfeita constância. No entanto as espessuras das camadas depositadas situam-se muito além das espessuras referidas por Keoling. Assim, tomando como referência o tempo de 5 min. temos uma espessura de, aproximadamente, 3  $\mu\text{m}$  para a camada depositada sobre o aço macio e de 2,5  $\mu\text{m}$  para um substrato de cobre. Ora o gráfico apresentado por Keoling, referia-se a espessuras compreendidas entre 0 e 2,5  $\mu\text{m}$ ; o substrato utilizado era o cobre.

Impunha-se, pois, programar uma nova série de experiências contemplando a obtenção de camadas mais finas. Com intervalos de 30s no tempo de electrólise preparámos uma colecção de nove amostras de níquel sobre aço macio; para o cobre considerámos um intervalo de 60s por nos parecer desnecessário dado a constância dos resultados anteriormente obtidos, um tão reduzido tempo de intervalo. A fig. 4 - 8 a) reproduz os resultados obtidos para o aço macio.

Mesmo antes de conhecermos a espessura das camadas obtidas, tivemos ocasião de verificar que as emissividades se mantinham, praticamente constantes e, além disso, não apresentavam diferenças sensíveis para o cobre. A fig. 4 - 8 b) traduz a variação de  $\epsilon$  com a espessura da camada de níquel sobre cobre para tempos de deposição inferiores a 5 min.

Não apresentámos, neste gráfico, as espessuras das camadas, devido à reduzida precisão do processo utilizado para espessuras tão pequenas. Na impossibilidade de recorrer a outro mais rigoroso preferimos representar os tempos de depósito; no entanto o nosso desejo era ter conseguido utilizar

NIQUELAGEM HARSHAW SOBRE COBRE ( 1978 )

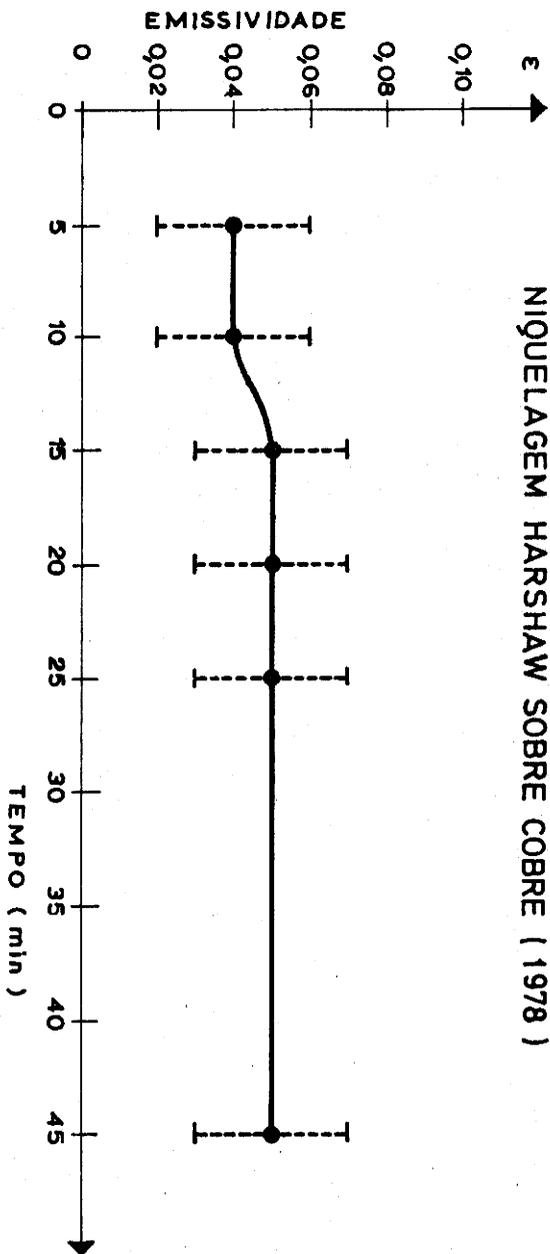


FIGURA 4-7

VARIAÇÃO DA EMISSIVIDADE DO NÍQUEL COM O TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA SUA PRÓPRIA CAMADA

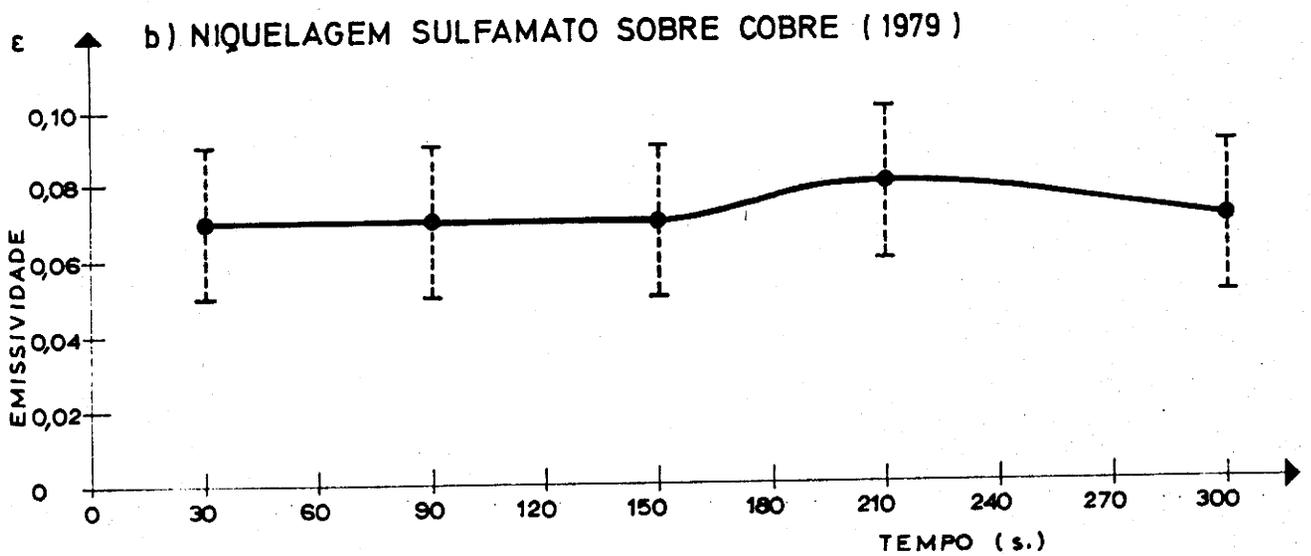
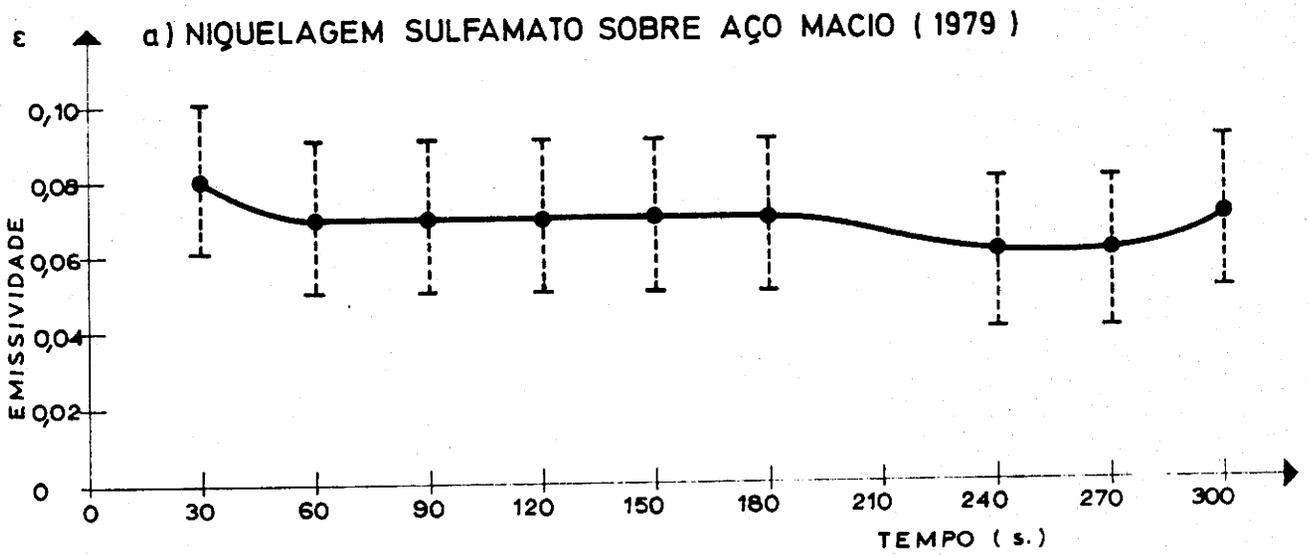


FIGURA 4-8

VARIAÇÃO DA EMISSIVIDADE DO NÍQUEL COM O TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA SUA PRÓPRIA CAMADA

um outro processo que permitisse a medição rigorosa de espessuras inferiores a 3  $\mu\text{m}$ .

O banho de niquelagem utilizado foi o de sulfamato.

Atendendo a que a precisão do emissómetro é  $\pm 0,02$  (marcada a tracejado, no gráfico) conclue-se pela constância das emissividades, mesmo neste domínio das fracas espessuras.

Fomos recentemente informadas de que os valores inferiores ou iguais a 0,04, medidos com o emissómetro portátil, não oferecem a mesma confiança que todos os outros.

Por essa razão as medições efectuadas em 1979 são mais válidas. De notar, no entanto que, atendendo à margem de erro  $\pm 0,02$ , não chega a verificar-se uma grande diferença entre as medições efectuadas sobre amostras com igual tempo de niquelagem (5 min) em 1978 e 1979.

Se compararmos os resultados por nós obtidos com os de Keoling, verifica-se o seguinte:

- 1) Para o tempo de 5 min, a espessura da camada de níquel depositada sobre o cobre das nossas amostras, é aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ . A emissividade desta amostra é, segundo as medições efectuadas em 1979,  $0,07 \pm 0,02$ . Este resultado está de acordo com o de Keoling.
- 2) Para tempos inferiores e camadas provavelmente mais finas (no estudo que efectuámos sobre a relação espessura-tempo obtivemos uma variação praticamente linear, como está indicada em apêndice V) os resultados obtidos discordam dos de Keoling. Enquanto ele obteve uma função crescente, nós chegámos a valores praticamente constantes tal como acontecia para espessuras maiores.

A importância de se possuir um bom conhecimento da subcamada que separa o substrato do crómio negro reside no facto de ser possível melhorar as suas propriedades ópticas e também a estabilidade química. Assim, se bem que sob o ponto de vista óptico, o cobre polido apresente uma baixa emissividade (e por conseguinte uma óptima reflectividade), do ponto de vista químico torna-se prejudicial. Submetido, durante algum tempo, a temperaturas e levadas, começa a produzir-se migração de átomos de cobre para a camada de crómio negro (no caso de não existir uma barreira de níquel). Por consequência a niquelagem prévia impede essa migração; no entanto a subcamada de níquel deve ainda apresentar uma baixa emissividade para não alterar as boas

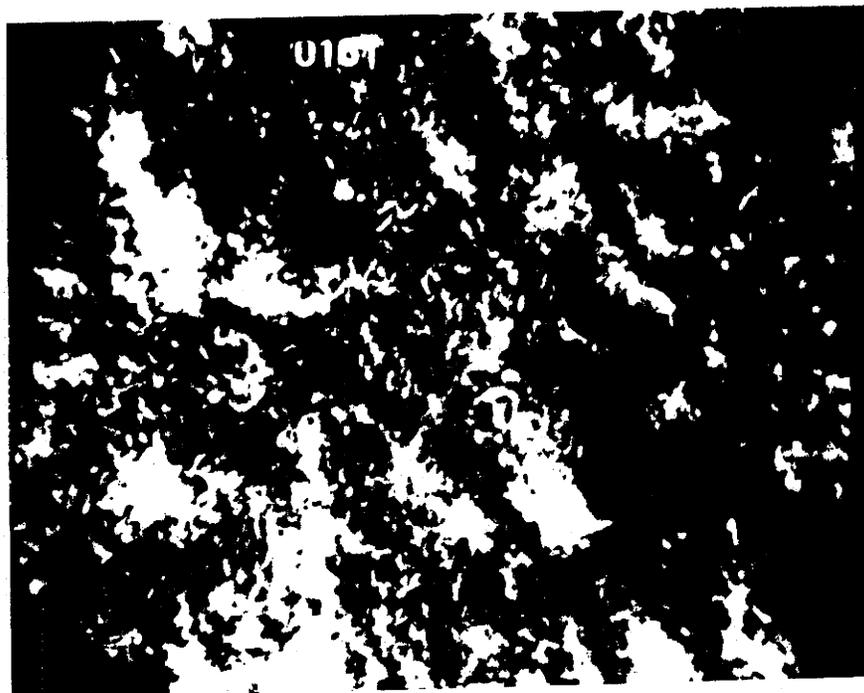


Fig. 4 - 9 - Aspecto da superfície do crômio negro observada ao microscópio electrónico de varrimento (Gentilmente obtida por Monsieur L. Basq do C.E.N.G. de Grenoble)

propriedades ópticas do crômio negro.

#### 4.4.3. Análise química e estrutural

##### 4.4.3.1. Análise química

A análise química do crômio negro por dissolução em ácido clorídrico (na proporção de 1:1) conduziu ao valor de 54% de crômio [1]. Foi também detectada a presença de oxigênio. No entanto a existência de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  só foi comprovada por análise estrutural.

##### 4.4.3.2. Análise estrutural

Vários processos têm sido utilizados com o objectivo de conhecer a estrutura do crômio negro. Os mais correntes são a difracção pelos raios X, a difracção por electrões, a microscopia electrónica de varrimento e a espectroscopia por electrões Auger; pode considerar-se ainda, dentro do mesmo objectivo, visto que permite um conhecimento da topografia da superfície, a medição do perfil de profundidade com o instrumento Talysurf.

As amostras de crômio negro obtidas no LEMM, utilizando o banho L e as condições experimentais já referidas no parágrafo 3 deste capítulo, foram analisadas por alguns dos processos citados [9,20]. Da observação com o microscópio electrónico de varrimento (Ver fig. 4 - 9) verifica-se que a superfície do crômio negro apresenta o aspecto de um aglomerado de partículas alongadas semelhantes a agulhas. O seu comprimento varia entre 0,15 e 0,35  $\mu\text{m}$  e o diâmetro entre 0,05 e 0,08  $\mu\text{m}$ .

Para aprofundar este conhecimento inicial recorreu-se a outros processos: microscopia de transmissão, após bombardeamento iónico e difracção por electrões.

Na observação com microscópio de transmissão de uma amostra de crômio negro previamente adelgada por bombardeamento iónico, notaram os autores dos artigos referenciados, três zonas distintas, cujas características se relatam a seguir, partindo da superfície para o fundo: uma região onde predominam agulhas, constituídas por grãos metálicos de crômio, de 40 a 70 $\text{\AA}$  com orientação 111, embebidos numa fase amorfa de óxido de crômio; seguidamente uma mistura de vários óxidos ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na qual existem

também grãos metálicos de crômio, apresentando esta zona uma estrutura finamente cristalizada; finalmente, junto ao substrato, uma zona completamente amorfa.

Na caracterização destas três regiões foi utilizada a difracção por electrões. Os difractogramas obtidos são reproduzidos na fig. 4 - 10.

Os mesmos autores extraíram as seguintes conclusões quanto à estrutura do crômio negro: apresenta-se como um "cermet" formado por grãos metálicos de crômio embebidos numa matriz de óxido de crômio  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; a proporção entre o metal e o óxido diminui com a espessura da camada. Quanto à interpretação das propriedades ópticas, em função desta estrutura, será relatada no parágrafo 5, onde nos ocuparemos da descrição do crômio negro. As opiniões doutros autores serão também referidas.

No estudo das nossas amostras utilizámos o microscópio electrónico de varrimento e o espectroscópio no infravermelho. A figura 4 - 11 reproduz as microfotografias de uma amostra de crômio negro com ampliações diferentes. Na fig. a) a amplificação é de 4000 enquanto em b) é de 10 000. Como se pode observar o aspecto é aveludado, poroso e o meio apresenta-se finamente estruturado.

Além disso notam-se inclusões de pequenas partículas de crômio metálico na matriz de óxido quase amorfo.

A fig. 4 - 12 reproduz o espectro de reflectividade no infravermelho da mesma amostra. Como se vê, na região do visível e do infravermelho próximo apresenta uma boa absorvidade.

A posição dos mínimos e a possibilidade de verificar se são ou não mínimos de interferência (para um dieléctrico cumpre-se a condição  $n d = \frac{2m + 1}{4} \lambda$ , em que  $d$  representa a espessura do filme dieléctrico e  $n$  o seu índice de refracção) pode levar a um melhor conhecimento da estrutura da camada depositada. Não sendo um mínimo de interferência pode corresponder a razões de natureza química, como por exemplo ligações entre os átomos de oxigénio e hidrogénio.

O facto de a curva de reflectividade apresentar um andamento quase linear na zona dos comprimentos de onda mais curtos indica uma variação muito gradual no índice de refracção [21] variação essa que se estende através de todo o filme.

No parágrafo 6, dedicado à interpretação teórica dos resultados por nós obtidos, falaremos com mais pormenor destes espectros.

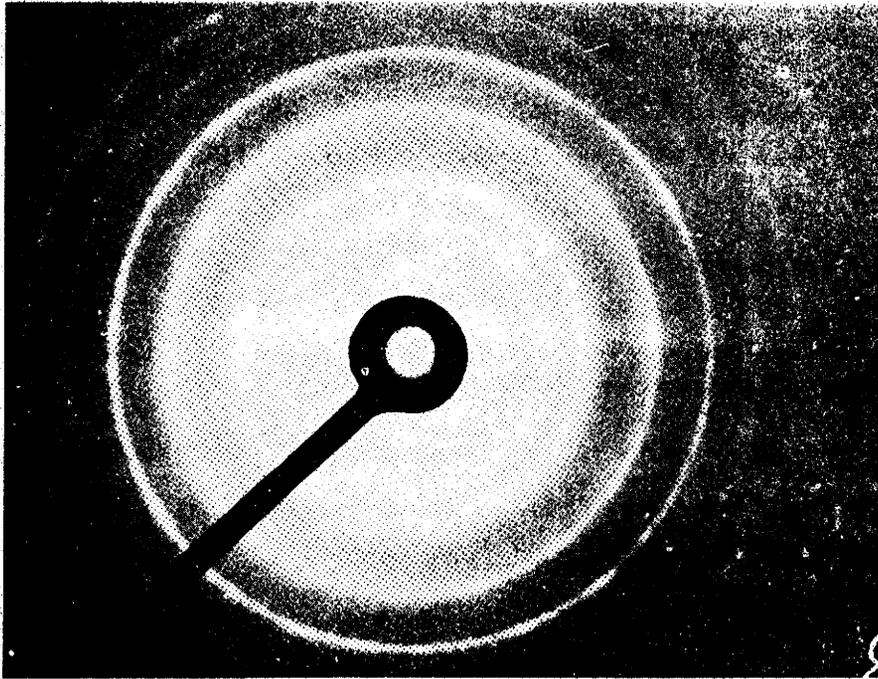
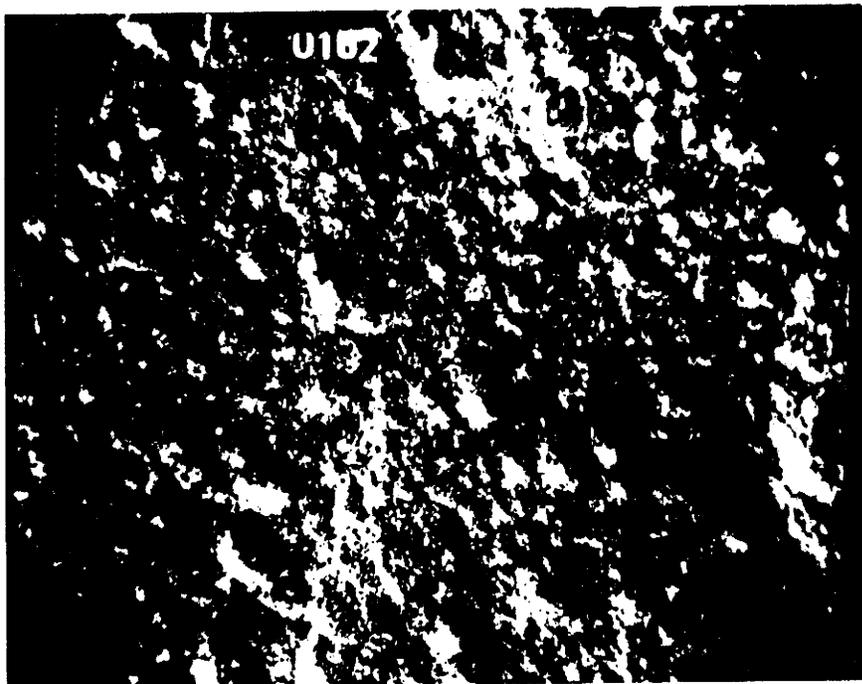
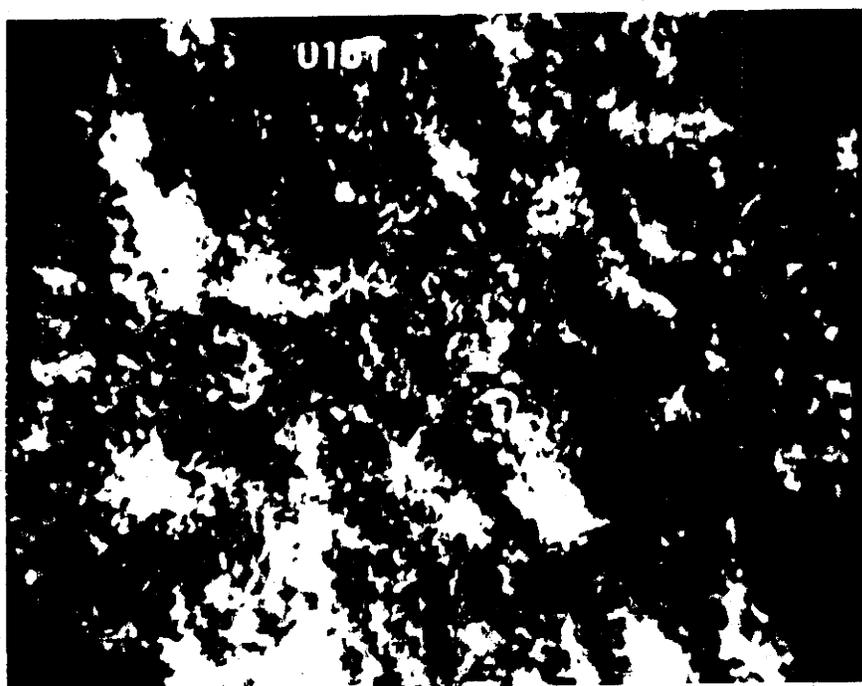


Fig. 4 - 10 - Diffractograma de uma película de crômio negro (gentilmente cedido por Monsieur Jean Spitz, Chefe do Département de Métallurgie de Grenoble)



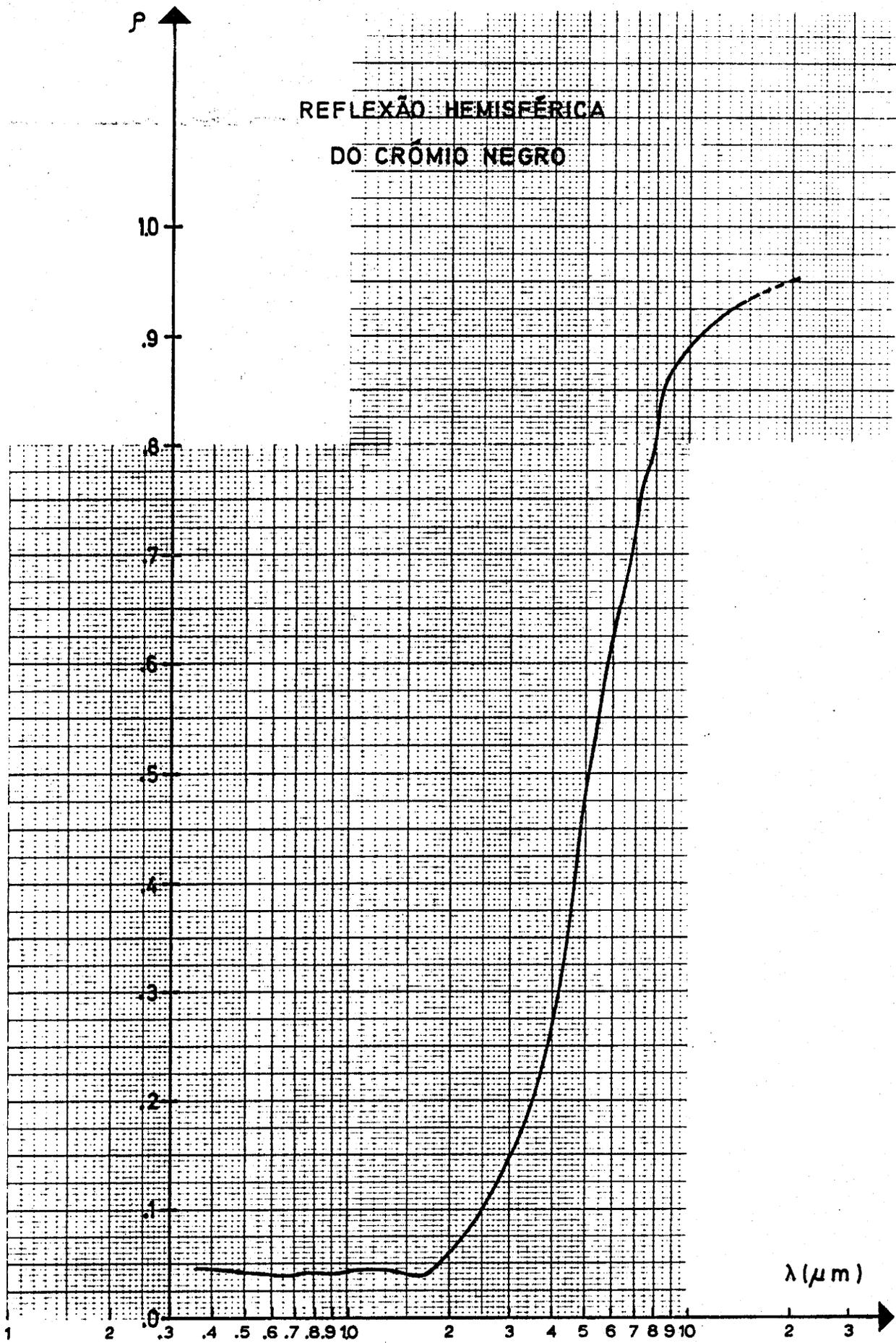
a)



b)

Fig. 4-11 - Microfotografias de amostras de crômio negro  
a) Amplificação de 4 000  
b) Amplificação de 10 000

(Gentilmente obtidas por Monsieur L. Basq do C.E.N.G. de Grenoble)



**FIGURA 4-12**

DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DA REFLECTIVIDADE AO LONGO DE UMA GAMA DE C. D. O. QUE SE ESTENDE ATÉ 20  $\mu\text{m}$

Lamentamos não ter tido possibilidades de desenvolver um pouco mais a análise estrutural das amostras obtidas, utilizando outras técnicas já existentes.

#### 4.4.4. Estabilidade térmica

No parágrafo 1 deste capítulo e a propósito das razões que nos levaram a escolher o crómio negro electroliticamente depositado, foi já referida a sua boa estabilidade térmica. Porque esta propriedade desempenha um papel relevante nas vantagens que o crómio negro oferece, retomaremos este assunto. Serão referidos ensaios térmicos muito recentes realizados no LEMM e que evidenciam a estabilidade das propriedades ópticas do crómio negro, quer perante elevações de temperatura até 350°C e regresso após 5 min à temperatura ambiente (ciclagem térmica), quer ante a permanência prolongada à temperatura de estagnação que, por vezes, pode ultrapassar os 200°C.

A interpretação teórica destes resultados será apresentada no parágrafo 5 deste capítulo. Numa comunicação apresentada no *Conférence Internationale sur les Matériaux pour la Conversion Photothermique de l'Energie Solaire*, que se realizou em Maio de 1980, na Córsega, Ritchie e Spitz [22] ocuparam-se do estudo da degradação térmica dos absorventes selectivos solares do tipo "cermet" e, entre eles, do crómio negro.

A degradação térmica, que ocorre a temperaturas superiores a 300°C, foi verificada na sequência de numerosos ensaios efectuados com o objectivo de estudar a estabilidade térmica do crómio negro. Seguidamente apresenta-se um resumo dos mesmos.

##### 1) Condições experimentais

Composição do banho

Ácido crómico

400g.l<sup>-1</sup>

Carbonato de bário

8g.l<sup>-1</sup>

Reactivo DH 411

20g.l<sup>-1</sup>

Substratos utilizados

{ aço macio niquelado  
cobre niquelado  
cobre

Temperatura do banho

25°C

Material do ânodo

aço macio

Distância ânodo-cátodo (cm)

7

Razão entre as áreas ânodo-cátodo

1



Densidade de corrente	12A.dm <sup>-2</sup>
Tempo de deposição	90s

A espessura da camada de níquel é 25  $\mu\text{m}$  no caso do aço macio e cerca de 5  $\mu\text{m}$  no caso do cobre.

A película de crômio negro depositado tem uma espessura de 2000 - 3000  $\text{Å}$ .

## 2) Medição das propriedades ópticas

A absorvidade solar foi determinada, fazendo a média ao longo do espectro solar AM 1 [3] dos valores obtidos no espectro de reflectividade da amostra ensaiada. Este último espectro foi conseguido num espectrofotômetro Beckman, Acta MIV equipado com uma esfera integrante, na zona de comprimentos de onda 0,294  $\mu\text{m}$  - 2,500  $\mu\text{m}$ .

Obtiveram-se valores compreendidos entre 0,95 e 0,99, conforme o substrato era aço niquelado ou cobre, também niquelado. Na medição da emissividade térmica, empregou-se um emissômetro portátil construído no LEMM; na calibração deste aparelho foram utilizadas amostras cujas emissividades haviam sido determinadas por calorimetria.

Obtiveram-se valores à temperatura de 170°C variando entre 0,15 e 0,25.

## 3) Ciclagens térmicas

Torna-se necessário submeter o material selectivo a grandes variações de temperatura, visto que a temperatura de estagnação de um colector solar plano em funcionamento pode atingir os 180°C, se o colector possuir apenas um vidro ou os 220°C se possuir 2 vidros. Por outro lado, quando se trata de colectores concentradores, a temperatura de funcionamento pode subir muito além dos 300°C.

Vários ensaios térmicos foram deste modo programados e executados:

I) Aquecimento a 250°C com retorno à temperatura ambiente, constituindo um ciclo térmico, com o período de 1 hora. As amostras de crômio negro sobre cobre niquelado, submetidas a 2000 ciclos assim descritos, não revelaram alteração das suas propriedades ópticas.

II) Aquecimento a 300°C, mantendo essa temperatura ao longo de intervalos de

tempo sucessivamente crescentes. Os resultados destes ensaios estão reproduzidos nas fig. 4 - 13 e 4 - 14. Verifica-se que há uma ligeira diminuição do valor da absorvidade solar e da emissividade térmica. Deve ainda acrescentar-se que esta diminuição é irreversível.

III) Aquecimento a  $350^{\circ}\text{C}$ , em condições idênticas às do número anterior.

A degradação das propriedades ópticas do crômio negro é bastante acentuada se bem que a emissividade diminua (Fig. 4 - 15 e 4 - 16). Mas no conjunto, como já foi visto anteriormente, é mais prejudicial um abaixamento significativo da absorvidade solar do que um aumento equivalente da emissividade. Embora seja importante que a razão a/e tenha valores elevados, um abaixamento substancial da emissividade não compensa um abaixamento equivalente da absorvidade.

A fig. 4 - 17 põe em evidência a alteração sofrida no espectro de reflectividade hemisférica de uma amostra de crômio negro devido a operações de têmpera a  $350^{\circ}\text{C}$  efectuadas com durações diferentes. De notar que os máximos e os mínimos de interferência são mais pronunciados para o tempo de 134 h.

No entanto se o período dos ciclos térmicos for apenas de 5 minutos, as propriedades ópticas do crômio negro não manifestam alteração apreciável, após 50 ciclos, ainda que a temperatura atinja os  $350^{\circ}\text{C}$ . A verificação desta ocorrência pode ter repercursões importantes na utilização do crômio negro, permitindo alargar o campo das aplicações aos casos em que só esporadicamente o tempo atinge valores superiores aos do funcionamento contínuo.

#### 4.5. Selectividade do crômio negro: tentativas de interpretação

##### 4.5.1. Descrição do crômio negro

Reportar-nos-emos, apenas, às teorias mais recentes sobre esta matéria, visto que muitas opiniões diferentes têm surgido procurando interpretar a constituição do crômio negro e as conseqüentes implicações nas propriedades selectivas. E porque todas elas se baseiam na teoria de Maxwell - Garnett [23] sobre a propagação da luz em meios heterogêneos, começaremos por apresentar, embora resumidamente, os conceitos básicos desta teoria.

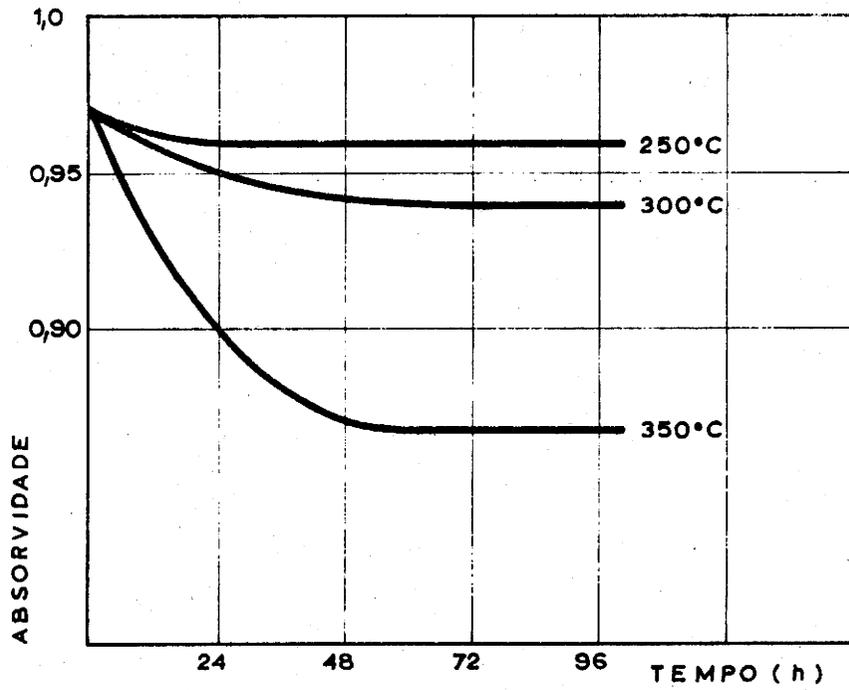


FIGURA 4-13

VARIAÇÃO DA ABSORVIDADE COM A DURAÇÃO DO AQUECIMENTO [20]

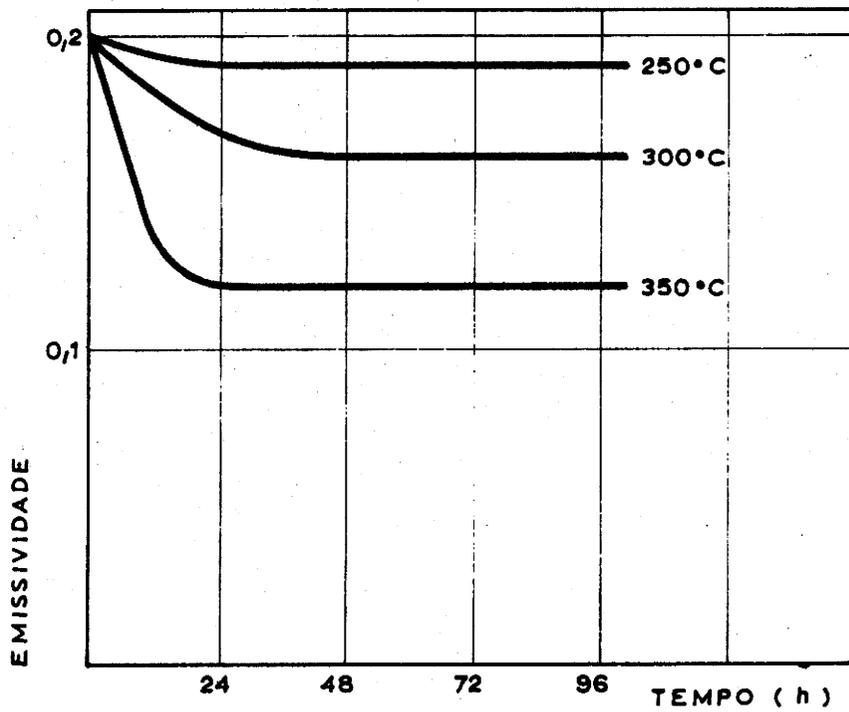


FIGURA 4-14

VARIAÇÃO DA EMISSIVIDADE COM A DURAÇÃO DO AQUECIMENTO [20]

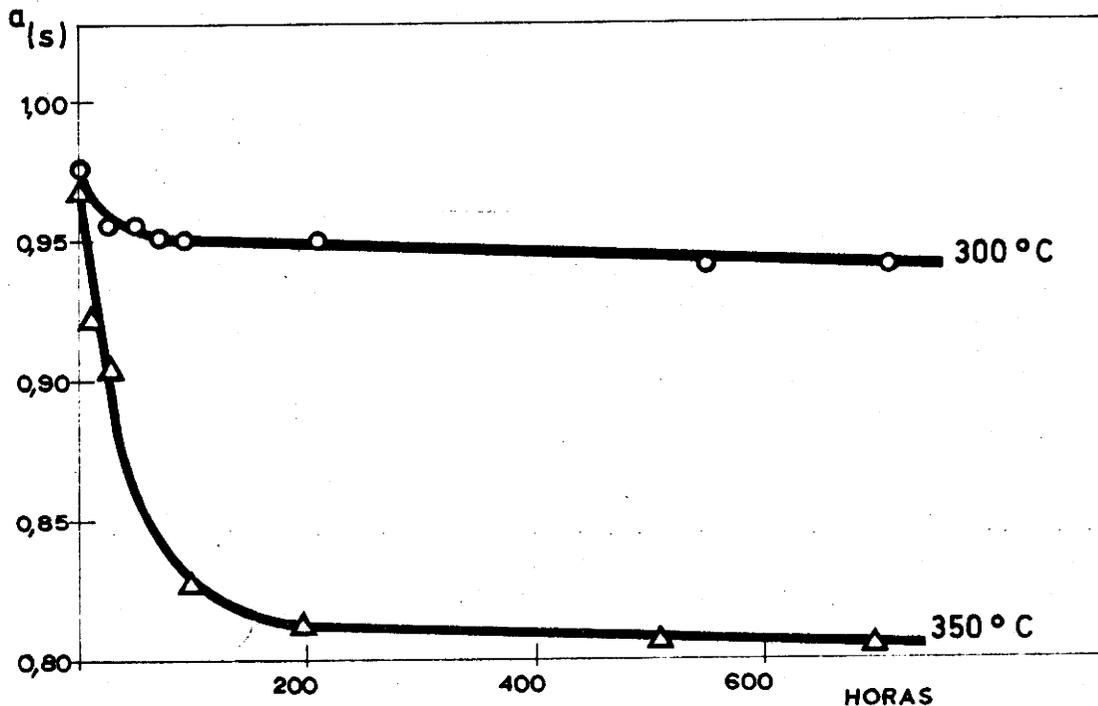


FIGURA 4-15

EVOLUÇÃO DA ABSORVIDADE ( $\alpha_s$ ) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 300 °C E A 350 °C [22]

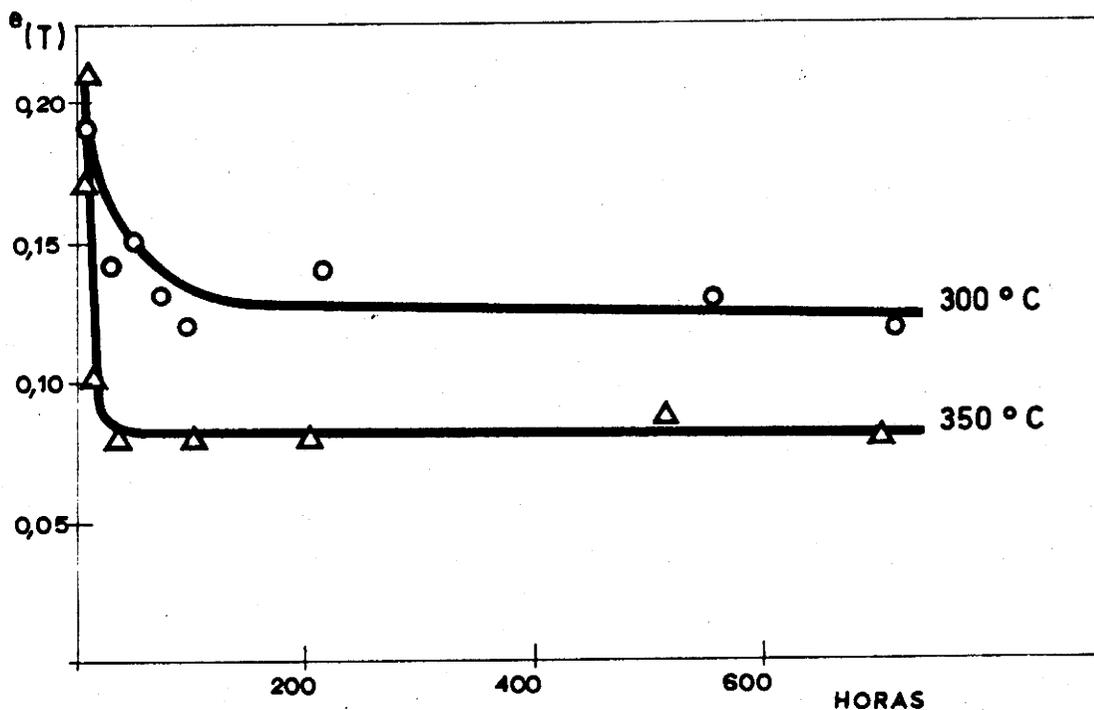


FIGURA 4-16

EVOLUÇÃO DA EMISSIVIDADE ( $e_{170^\circ C}$ ) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 300 °C E A 350 °C [22]

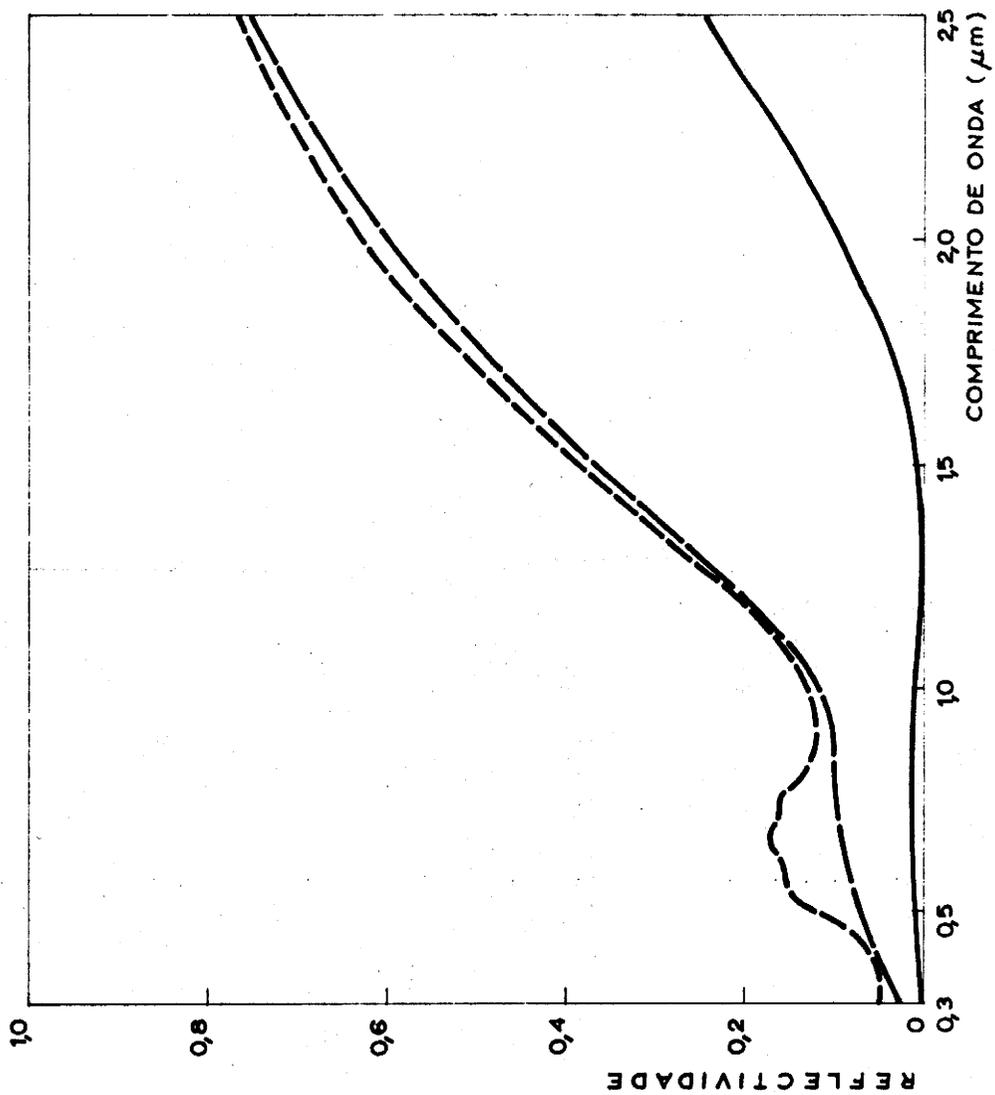


FIGURA 4-17

DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DA REFLECTIVIDADE HEMISFÉRICA DE UMA PELÍCULA DE CRÔMIO NEGRO ANTES DA OPERAÇÃO DE TÊMPERA ———, DEPOIS DE UMA OPERAÇÃO DE TÊMPERA DE 24 H. ——— E DE 134 H. ——— A 350°C NO AR [ 22 ]

#### 4.5.1.1. Teoria de Maxwell Garnett

Maxwell Garnett estudou as propriedades ópticas das partículas metálicas. Para elaborar a sua teoria, considerou a propagação da luz através de um meio heterogêneo, formado por partículas metálicas embebidas num dielétrico; mais adiante veremos as restrições impostas a estas partículas. Num breve resumo sobre o seu principal objectivo, acrescentaremos que Maxwell Garnett mostrou que o conjunto do dielétrico e das partículas metálicas é equivalente a um meio caracterizado por uma permissividade complexa ( $\hat{\epsilon}$ ) função das permissividades correspondentes das partículas metálicas e do dielétrico.

Apresentaremos a seguir os passos fundamentais da dedução da fórmula que traduz essa relação. As restrições impostas às partículas estão expressas nas seguintes hipóteses:

- 1) As partículas metálicas são esféricas e uniformes.
- 2) As suas dimensões, maiores que as atômicas, são no entanto inferiores ao comprimento de onda da luz incidente.
- 3) As partículas encontram-se isoladas mas a distância entre elas é também inferior ao comprimento de onda da luz.
- 4) As partículas metálicas apresentam-se embebidas num dielétrico (matriz) e o conjunto constitui o meio heterogêneo estudado por Maxwell Garnett.

Consideremos seguidamente a expressão que define o campo eléctrico médio ( $\vec{E}_{med}$ ) em função do campo eléctrico existente na matriz ( $\vec{E}_m$ ) e do campo eléctrico no interior das partículas ( $\vec{E}_p$ ), o qual é influenciado pelo campo da matriz:

$$\vec{E}_{med} = q \vec{E}_p + (1 - q) \vec{E}_m \quad (1)$$

Por sua vez as partículas metálicas actuam como entidades polarizáveis individuais modificando o campo  $\vec{E}_m$  através dos campos dos seus dipolos.

Sendo  $q^*$  a fracção do volume total ocupado pelas partículas, verifica-se que o campo definido se apresenta como uma média volúmica dos outros dois campos existentes.

---

\* Também chamado coeficiente de enchimento.

Recorrendo à expressão que representa  $\vec{E}_p$  em função de  $\vec{E}_m$  (para o caso das partículas serem esféricas) e das permissividades  $\epsilon_p$  e  $\epsilon_m$  respectivamente das partículas e do meio dielétrico que constitui a matriz, expressão essa que se escreve:

$$\vec{E}_p = \frac{\epsilon_m}{\frac{\epsilon_p}{3} + \frac{2}{3} \epsilon_m} \vec{E}_m, \quad (2)$$

e substituindo em (1), podemos calcular  $\vec{E}_{med}$  em função das permissividades. Efectuadas as operações obtêm-se:

$$\vec{E}_{med} = \left[ \frac{3q \epsilon_m}{\epsilon_i + 2 \epsilon_m} + (1 - q) \right] \vec{E}_m. \quad (3)$$

Precisamos, no entanto, de conhecer a relação entre a permissividade média  $\epsilon_{med}$  e as permissividades  $\epsilon_p$  e  $\epsilon_m$ . Fazendo intervir a expressão do vector deslocamento médio  $\vec{D}_{med}$ , obtido de modo análogo a  $\vec{E}_{med}$  e substituindo  $\vec{D}_{med}$  pelo seu valor  $\epsilon_{med} \vec{E}_{med}$ , chega-se facilmente à expressão:

$$\frac{\epsilon_{med} - \epsilon_m}{\epsilon_{med} + 2 \epsilon_m} = q \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2 \epsilon_m}. \quad (4)$$

Esta equação é também conhecida pelo nome de "fórmula de Lorentz-Lorenz". Num dielétrico puro a permissividade é real. Nos metais a permissividade é complexa. Por consequência e visto que a permissividade do meio que estamos a considerar é função da permissividade das partículas ( $\epsilon_p$ ),  $\epsilon_{med}$  será também uma grandeza complexa. Como se vê, esta expressão permite conhecer as propriedades do meio heterogêneo se forem dadas as permissividades do metal e do meio isolador no qual as partículas estão embebidas e a concentração relativa destas. No entanto a teoria de Maxwell Garnett apresenta fortes limitações: para valores de  $q > 0,2^{**}$ , em que as esferas quase se tocam, a aplicação desta teoria conduz a grandes erros.

\*\*  $q > 0,2$  [22] ou  $q > 0,3$  [25].

#### 4.5.1.2. Teorias recentes sobre o crômio negro

Mattox [25] determinou o perfil da composição das películas eletroliticamente depositadas utilizando técnicas "Sputter Auger".

Os resultados revelaram que o crômio e o oxigênio se encontram na proporção de 10:1, na parte inferior do depósito (junto ao substrato de níquel) e na proporção de 1:1 à superfície. Além disso o único óxido identificado pela técnica ESCA utilizada foi o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Na opinião de Mattox e de Sowell, que o acompanhou nesta investigação, a composição varia continuamente ao longo da espessura da camada e as partículas de crômio encontram-se dispersas numa fase de óxido amorfo ou de granulado extremamente fino.

J. Spitz, T. V. Danh e Aubert, no seu artigo já referido no parágrafo 1, após a descrição dos processos utilizados na análise da estrutura do crômio negro chegam a resultados que estão de acordo com as conclusões de Mattox. Segundo os autores franceses, os primeiros 200 Å de espessura da película, a contar de cima, consistem de uma mistura dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{CrO}_3$  em proporções semelhantes. Seguidamente e até uma espessura de 1000 Å o constituinte principal é o óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com ligeiros traços de crômio metálico. De 1000 Å a 3000 Å, continuando ainda a contar desde a superfície de separação ar-crômio negro, o material depositado é formado por uma mistura do óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e de crômio metálico, aumentando a percentagem deste último, à medida que descemos até ao substrato.

Continuando a citar os mesmos autores, a alta absorvidade do crômio é devida à sua natureza, mas tanto a textura como a morfologia contribuem também para reduzir as perdas por reflexão na superfície em contacto com o ar. As camadas de crômio negro, transparentes às radiações infravermelhas não vão alterar substancialmente a emissividade térmica da camada metálica (cobre ou níquel).

A interpretação teórica dos resultados obtidos por Ritchie e Spitz [22] referidos no parágrafo 4.4, é apresentada por estes autores com base nas teorias que sucessivamente foram introduzindo alterações à teoria de Maxwell-Garnett, válida, somente, para partículas esféricas e limites definidos de concentração, em volume, dessas partículas.

No que se refere ao crômio negro é referido na mesma comunicação o desenvolvimento dum modelo matemático que permite explicar as alterações estruturais responsáveis pela degradação das propriedades ópticas veri-

ficada após aquecimento a  $350^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas.

A principal modificação na morfologia do crómio negro é a mudança na forma das partículas de óxido de crómio que perdem o seu aspecto de agulhas aproximando-se da forma esférica, numa tentativa para diminuir a sua energia superficial. Esta mudança estrutural reflecte-se nas propriedades ópticas da camada. O modelo concebido reproduz bastante fielmente o espectro de reflectividade medido por via experimental para diferentes fases do aquecimento e permite identificar os parâmetros estruturais importantes no processo de degradação.

A fraca densidade das películas contribui para a modificação estrutural ~~daquelas películas~~; no entanto não convém aumentar a densidade, visto que aumentaria o índice de refacção com uma consequente diminuição da absorvidade.

Outros autores além de Spitz, Danh e Aubert, consideram que o crómio negro é um "cermet", entendendo por esta designação uma disseminação de partículas metálicas pequeníssimas embebidas numa matriz dieléctrica. No caso do crómio negro a matriz seria formada por um óxido de crómio ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , muito provavelmente) enquanto as partículas o seriam pelo metal crómio.

Fan e Spura [26] interpretaram os depósitos electrolíticos estudados como "cermets"  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  e compararam-nos, quanto à composição e microestrutura, com os filmes obtidos por "sputter". Encontraram à superfície das amostras uma alta concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a qual, segundo eles, actua como uma camada anti-reflectora, contribuindo deste modo para a alta absorvidade do crómio negro. Mais recentemente Okuyama, Furusawa e Hamakawa [12] explicaram a absorvidade de muitas películas "cermet" pelo facto da polarização das pequenas partículas metálicas embebidas na matriz dieléctrica afectar a sua permissividade originando, assim, uma alta absorvidade do "cermet" para o espectro visível.

Do modelo sugerido por Fan e Spura discordam Window, Ritchie e Cathro [27]; segundo estes autores tal modelo não reproduz a elevada absorvidade solar observada no crómio negro ( $\alpha > 0,95$ ). Com o objectivo de estudar em pormenor os mecanismos físicos responsáveis pela alta absorvidade manifestada pelo crómio negro, Window, Ritchie e Cathro empreenderam uma série de investigações de que dão conta no artigo citado. Segundo estes cientistas, o processo de formação do crómio negro, por via electrolítica, inicia-se com a deposição de uma fina ( $< 0,6 \mu\text{m}$ ) camada de dieléctrico, que pode ser o

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , absorvente no visível, camada essa que será parcialmente destruída e corridos 50s ou 60s do tempo de deposição. Sobre o que fica desse dielétrico ( $0,05 \mu\text{m} - 0,15 \mu\text{m}$ ) e na sequência da electrólise, depositam-se então partículas de crômio.

O tempo máximo de deposição das suas amostras foi de 80s. Quanto às propriedades ópticas, Window, Ritchie e Cathro observaram que a camada de dielétrico inicialmente formada apresenta boa absorvidade no visível e ainda na zona do infravermelho próxima dos  $3 - 5 \mu\text{m}$ . Seria desejável, mas consideram muito difícil de conseguir, o controle da espessura desta camada inicial visto que os cálculos efectuados por Ritchie conduziram ao valor de  $0,05 \mu\text{m}$  como espessura óptima em termos de absorvidade e da baixa emissividade. Por sua vez a espessura da película de partículas de crômio posteriormente depositadas influi também na emissividade. No conjunto, pode dizer-se que a alta absorvidade apresentada pelo crômio negro se deve, principalmente, ao granulado de crômio, mas que a subcamada de dielétrico tem um papel fundamental na conjugação de um máximo de absorvidade com um mínimo de emissividade. Na continuação deste trabalho Ritchie desenvolveu o estudo das propriedades ópticas, defendendo na sua tese PhD [21], a variação gradativa do índice de refração do revestimento selectivo em vista a otimizar os valores da absorvidade e da emissividade.

Window, Ritchie e Cathro utilizaram, nos seus cálculos, a teoria de McKenzie e McPhedran [24] que permite calcular as propriedades dielétricas do meio granulado para aqueles casos em que a teoria de Maxwell Garnett conduzia a erros importantes, ou seja, para valores superiores a 0,3 do coeficiente de enchimento.

Granqvist e Niklasson [28] chegam também a conclusões próximas das de Window e al. Mais recentemente, em 1979, Switkowski, Heggie, Clark e Petty [30] utilizaram reacções nucleares de ressonância no estudo da constituição do crômio negro. Os seus resultados vieram confirmar o modelo de Window, Ritchie e Cathro e negar as conclusões de Fan e Spura.

Diferente é a opinião de Berthier e Lafait manifestada na sua comunicação [30] à Conférence Internationale de Maio de 1980, já atrás referida.

Apresentando um resumo das teorias mais utilizadas no cálculo da constante dielétrica de um meio composto, discutem seguidamente a sua aplicação ao crômio negro. Na sua opinião a teoria que melhor se aplica é a de

Cohen, Cody, Coutts e Abelès [31] e não a de Phedran e McKenzie; para um coeficiente de enchimento crítico fixado em 0,28, obtêm no infravermelho uma boa concordância entre o espectro de reflectividade medido experimentalmente e os valores calculados a partir dessa teoria.

Segundo estes autores o crômio negro estudado no LEMM é um material granulado do tipo "cermet" de 4000 Å de espessura, depositado sobre cobre ou sobre cobre níquelado, cuja superfície apresenta uma rugosidade de 400 Å. As rugosidades da superfície do crômio negro são da ordem de 1000 Å.

Os valores do coeficiente de enchimento em partículas de crômio metálico vão desde 0, na superfície, até 0,6 sobre o substrato; a forma destas partículas é indeterminada e a matriz na qual estão embebidas é essencialmente de óxido de crômio ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

A absorvidade solar deste crômio negro é 0,97 e a emissividade é 0,15.

#### 4.6. Análise dos resultados obtidos

a) Da leitura dos quadros do parágrafo 4.1 alínea a) conclui-se que é muito baixa a emissividade das amostras de crômio negro obtidas com um banho electrolítico à temperatura de 3°C, seja qual for a espessura da subcamada de níquel.

Pode encontrar-se uma justificação teórica para este facto na cinética dos fenómenos electrolíticos. A uma temperatura baixa a velocidade de deposição será provavelmente mais reduzida, e por consequência, os grãos de crômio serão mais pequenos e mais espaçados. Para um tempo igual de deposição e temperaturas diferentes ter-se-ão, provavelmente, camadas menos espessas para as temperaturas mais baixas. Para confirmar esta hipótese, desejariamos ter realizado uma série de amostras com tempos inferiores aos utilizados (mas sempre à temperatura de 3°C) e observar o que se passava ao longo do processo da formação dos depósitos, quer através dos perfis de superfície, conjugados com as microfotografias das amostras e a medição da espessura das camadas. Não nos foi possível realizar esses ensaios durante o tempo que permanecemos em Grenoble e, por conseguinte, apenas fica a hipótese. No entanto, da observação dos espectros no infravermelho das amostras 33 e 61, com tempos de deposição iguais, pode já concluir-se que as espessuras das películas são diferentes: a amostra nº 61, obtida a um banho

à temperatura de 10°C apresenta uma absorvidade menor que a nº 33, obtida à temperatura de 12°C; a localização do 1º mínimo de reflectividade conduz a admitir ter a película uma espessura menor que a 33.

Observando seguidamente a figura 4-4 do parágrafo citado verifica-se um aumento significativo no valor da emissividade para temperaturas do banho compreendidas entre 10°C e 12°C.

Window, Ritchie e Cathro [27] obtiveram curvas semelhantes quando estudaram a variação da emissividade com o tempo de deposição do crómio negro. Embora com objectivo diferente, visto que investigavam a influência do tempo de electrólise nas propriedades ópticas do revestimento, a conclusão extraída quanto à interpretação do máximo de emissividade pode ser aplicável ao estudo presente. Segundo esses autores e com base em dados experimentais conseguidos (pesos de depósitos, microfotografias das amostras, traçados de perfis das superfícies) o máximo de emissividade que se verifica entre os 50s e 60s, corresponde a uma destruição da camada de dieléctrico inicialmente depositada. Admitindo uma explicação semelhante para o acréscimo de emissividade verificado nas vizinhanças de 12°C, haveria destruição da parte inferior do depósito, a essas temperaturas.

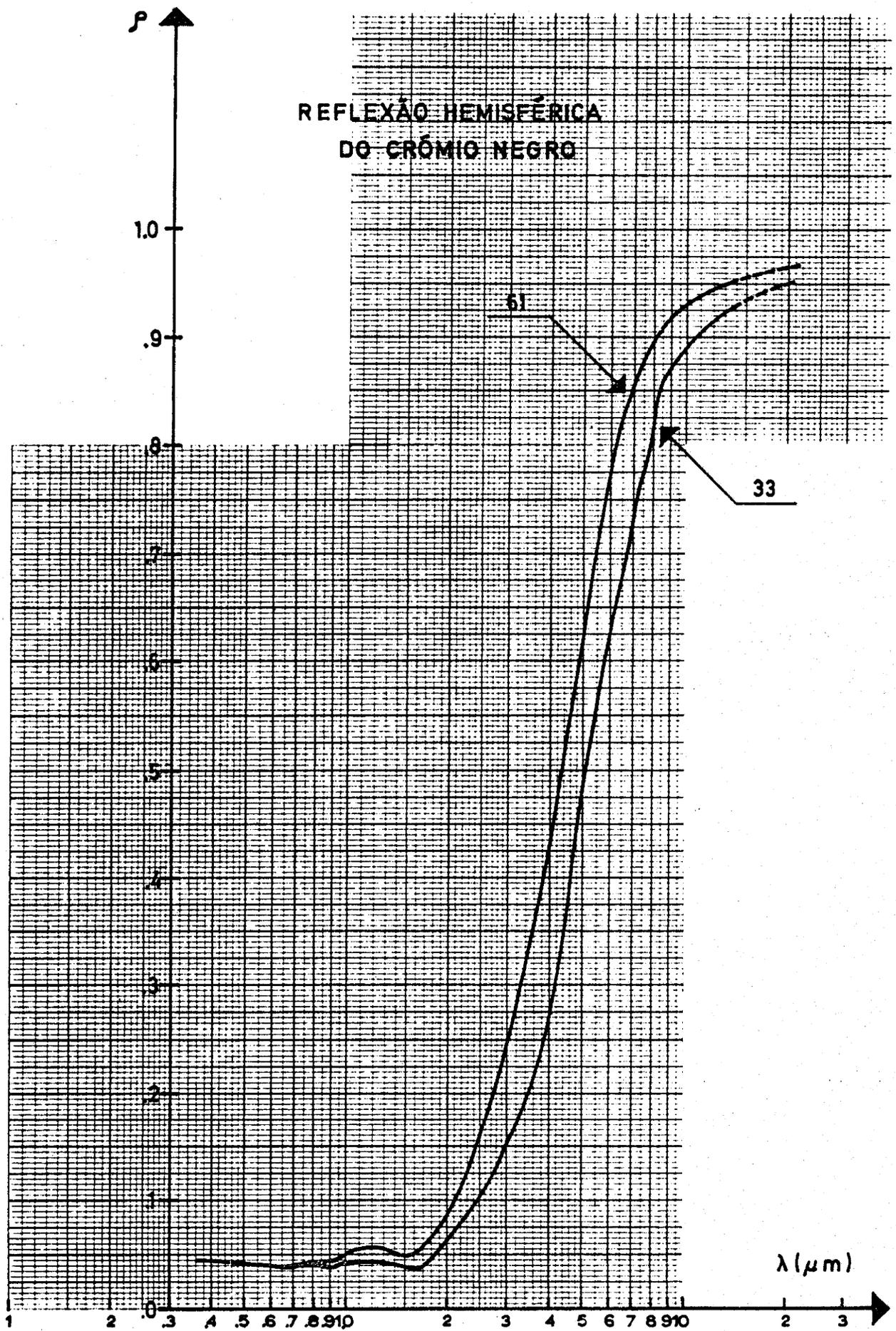
Um dos meios de verificar esta hipótese, por nós utilizado, foi o recurso ao espectrofotómetro do infravermelho. (Laboratoire d'Optiques des Solides de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris).

Os espectros de duas amostras, uma conseguida a 10°C e outra a 12°C, são reproduzidos na fig. 4 - 18.

As condições experimentais em que elas foram obtidas, constam do quadro seguinte:

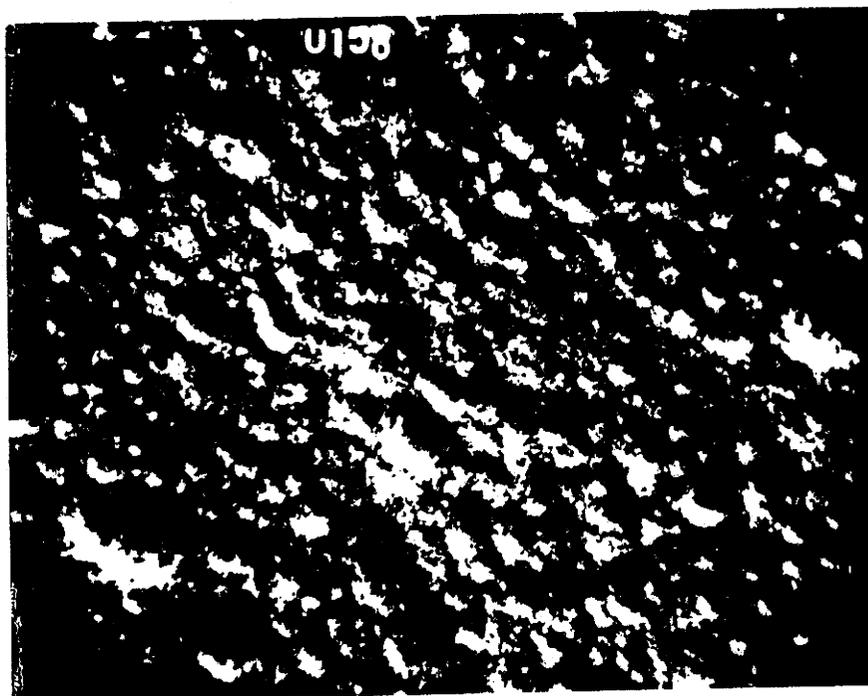
Nº das amostras	Banho de níquel	Tempo de níquel	Banho de cromagem	Tempo de cromagem	Tempo do banho	Densid.da corrente
33	Sulfamato	30 min.	Tetracrom.	1min 30s	12°C	33 A.dm <sup>-2</sup>
61	Sulfamato	30 min.	Tetracrom.	1min 30s	10°C	33 A.dm <sup>-2</sup>

As emissividades são, respectivamente,  $0,24 \pm 0,02$  e  $0,14 \pm 0,02$   
 Por sua vez a fig. 4 - 19 representa as microfotografias das

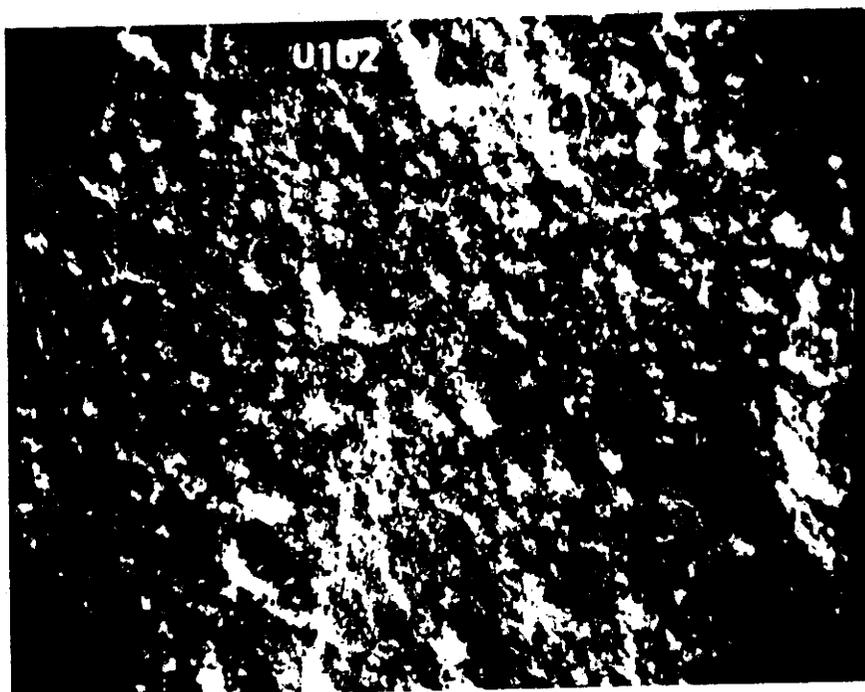


**FIGURA 4-18**

**ESPECTROS DE DUAS AMOSTRAS DE CRÔMIO NEGRO, NUMA ZONA DE COMPRIMENTO DE ONDA QUE SE ESTENDE ATÉ 20  $\mu\text{m}$**



a)



b)

Fig. 4 - 19 - Microfotografias de duas amostras de crômio negro:  
a) Amostra nº 33;  
b) Amostra nº 61.

(Gentilmente obtidas por Monsieur L. Basq. do C.E.N.G.)

amostras estudadas, obtidas com o microscópio electrónico de varrimento Cameca do Departamento de Metalurgia do C.E.N.G. de Grenoble.

Começando pela interpretação dos espectros podemos resumir, como se segue, as conclusões tiradas:

#### Amostra nº 33

No espectro de reflexão hemisférica desta amostra pode notar-se um mínimo para o comprimento de onda  $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$ ; além disso a curva de reflectividade apresenta um andamento quase linear para os comprimentos de onda inferiores àquele valor.

De acordo com a interpretação de Ian Ritchie isto indica uma variação muito gradual no índice de refração através da espessura de toda a película; no entanto essa variação, junto ao substrato, é menos acentuada.

Para  $\lambda > 3 \mu\text{m}$  nota-se um abrandamento no ritmo de crescimento da reflectividade o que pressupõe a existência de uma absorção adicional na zona dos infravermelhos. Este facto vem confirmar as hipóteses anteriores: uma variação gradual do índice de refração através de grande parte da espessura da camada torna possível a absorção da radiação de grande comprimento de onda. Existe um outro mínimo de reflexão para  $\lambda \sim 0,8 \mu\text{m}$ , o qual não será, muito provavelmente, um mínimo de interferência. Com efeito, de acordo com a expressão já atrás citada:

$$nd = \frac{2m + 1}{4} \lambda ,$$

em que  $n$  representa o índice de refração e  $d$  a espessura da película, se para  $m = 0$  existe um mínimo de  $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$ , o próximo mínimo será para  $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ , o que não se verifica no espectro.

É de admitir que a origem deste mínimo seja devido à absorção de natureza química.

#### Amostra nº 61

Neste espectro o máximo de reflexão é muito mais acentuado que no anterior e o primeiro mínimo corresponde ao comprimento de onda  $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$ . Também aqui o 2º mínimo não parece ser um mínimo de interferência.

Quanto ao carácter mais pronunciado do máximo de reflexão pode deduzir-se que a película apresenta comportamento mais uniforme, isto é, o seu índice de refração varia pouco através da espessura e só à superfície apresenta uma maior variação.

Este perfil de graduação é pois diferente do anterior.

A emissividade térmica apresentada por esta amostra, inferior à da amostra nº 33, resulta, por um lado, da sua menor espessura (comparar os primeiros mínimos de reflexão), por outro, da menor absorção revelada no infravermelho.

Conclusões: a diferença verificada entre os perfis de graduação das duas amostras justifica a diferença existente entre as emissividades. No entanto a sua relação com a temperatura do banho continua por explicar. A hipótese inicial da destruição da camada inferior do depósito (constituída fundamentalmente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) parece não ser verificada. Com efeito, se tivesse havido destruição, deveria obter-se um espectro diferente para a amostra nº 33.

Uma outra explicação poderá ser tentada: diferente concentração das partículas metálicas de cromo nas duas amostras poderá produzir emissividades diferentes. Sendo  $q_1$  o coeficiente de enchimento (fracção do volume total ocupada pelas partículas de cromo) na amostra nº 61 e  $q_2$  o valor correspondente para a amostra nº 33, ter-se-ia:

$$q_1 < q_2$$

o que seria justificado pela temperatura do banho, mais baixa que a referente à amostra nº 33.

Para confirmar esta hipótese seria conveniente efectuar os seguintes ensaios: preparar amostras de cromo negro com o banho à temperatura de  $10^\circ\text{C}$ , para os tempos de deposição 20, 40, 60 e 80s e determinar a massa depositada; repetir o processo com o banho electrolítico à temperatura de  $12^\circ\text{C}$ . Atendendo aos resultados já obtidos no que se refere ao processo de formação do depósito quer por Window, Ritchie e Cathro [27], quer por Spitz, Danh e Aubert [20], poder-se-ia, talvez, extrair algumas conclusões quanto aos valores de  $q_1$  e  $q_2$ .

Da observação das microfotografias da fig. 4 - 19 pode concluir-se:

1) Ambas as películas de cromo negro são porosas e as partículas individu-

ais parecem ser do mesmo tamanho.

- 2) No entanto a amostra nº 33 apresenta as partículas com menor nitidez: isto pode resultar do facto dessas partículas serem porosas. Neste caso a absorvidade desta amostra seria maior que a da nº 61, o que na realidade se verifica observando o espectro.
- 3) Quanto à emissividade pouco se pode concluir a não ser o facto da amostra nº 61 se apresentar, à superfície, com aspecto menos denso que a nº 33. Daqui poderá resultar um aumento na emissividade. Quanto às microfotografias com amplificação de 4000 não apresentam praticamente diferenças notáveis.

b) As temperaturas de trabalho nas experiências relatadas na alínea b) do parágrafo 4.4.1. foram escolhidas propositadamente inferiores às que normalmente eram utilizadas na obtenção de depósitos com o banho S. São apresentados assim os resultados das medições das grandezas  $\alpha$  e  $\epsilon$  de duas colecções de amostras diferentes, uma obtida à temperatura de 10°C, outra preparada mantendo o banho electrolítico a uma temperatura de 12°C.

Tanto o tipo de niquelagem, como a composição do banho de cromagem foram os mesmos para as duas colecções. Em cada uma das colecções fez-se variar o tempo de niquelagem e, por conseguinte, a espessura da subcamada de níquel (anteriormente já havíamos verificado ser linear a variação da espessura do níquel com o tempo de deposição).

Da observação dos gráficos da fig. 4 - 5 e atendendo à margem de erro das leituras efectuadas, quer com o emissómetro, quer com o espectrofotómetro, podemos concluir que, tanto a absorvidade, como a emissividade da superfície de crómio negro obtido a 10°C e a 12°C, são independentes da espessura da subcamada, pelo menos na zona de espessuras que ensaiámos. Mantemos uma certa reserva em relação ao que se passará para espessuras da subcamada inferiores a 3  $\mu\text{m}$ . Como o substrato utilizado foi o aço macio, sem ser polido, não se pode contar, de modo algum, com uma alta reflectividade deste metal. Nessas funções será substituído pela camada de níquel, metal este que funcionará como um novo substrato bom reflector. Por este motivo é de toda a conveniência que a espessura seja superior a 3  $\mu\text{m}$ , pois só assim ocultará os traços e defeitos de laminagem das placas de aço macio.

Já em relação ao cobre, que se utiliza polido, haverá toda a

conveniência em depositar camadas de níquel muito pouco espessas, isto é, inferiores a  $3 \mu\text{m}$ ; aproveitar-se-á deste modo, a alta reflectividade do cobre.

Neste último caso a função da subcamada de níquel resumir-se-á a constituir uma barreira metálica, impedindo a migração de átomos de cobre em direcção ao crómio negro. Com efeito foi detectado este movimento logo que a temperatura de utilização das placas de cobre revestidas de crómio negro subia acima de certos valores.

Tendo em conta as considerações acabadas de fazer quanto ao papel desempenhado pela subcamada de níquel, não surpreende que as propriedades ópticas do crómio negro se apresentem independentes da espessura daquela. Desde que a reflectividade do níquel não sofra alteração com a espessura da sua própria camada, não se justifica qualquer variação da absorvidade solar e da emissividade térmica do crómio negro.

Em todas estas considerações manteve-se sempre presente que o material estudado é do tipo absorvente + reflector. O absorvente é representado pela camada de crómio negro que, dada a sua fraca espessura, se comporta como transparente para o infravermelho próximo; por sua vez o papel de reflector é desempenhado pelo níquel que apresenta, por conseguinte, fraca emissividade no infravermelho térmico.

\*

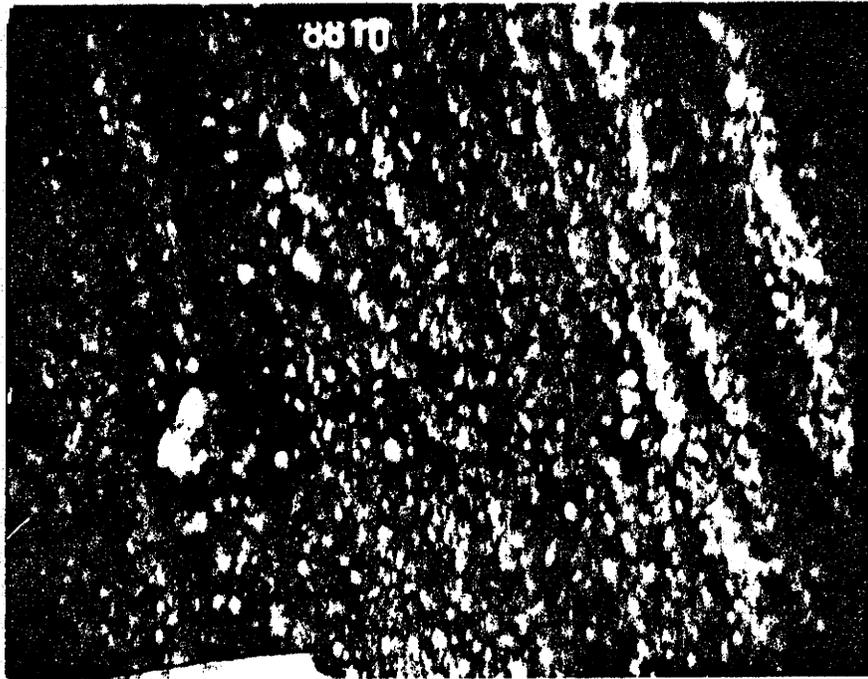
\* \*

Passando seguidamente à análise dos resultados obtidos na parágrafo 4.4.2:

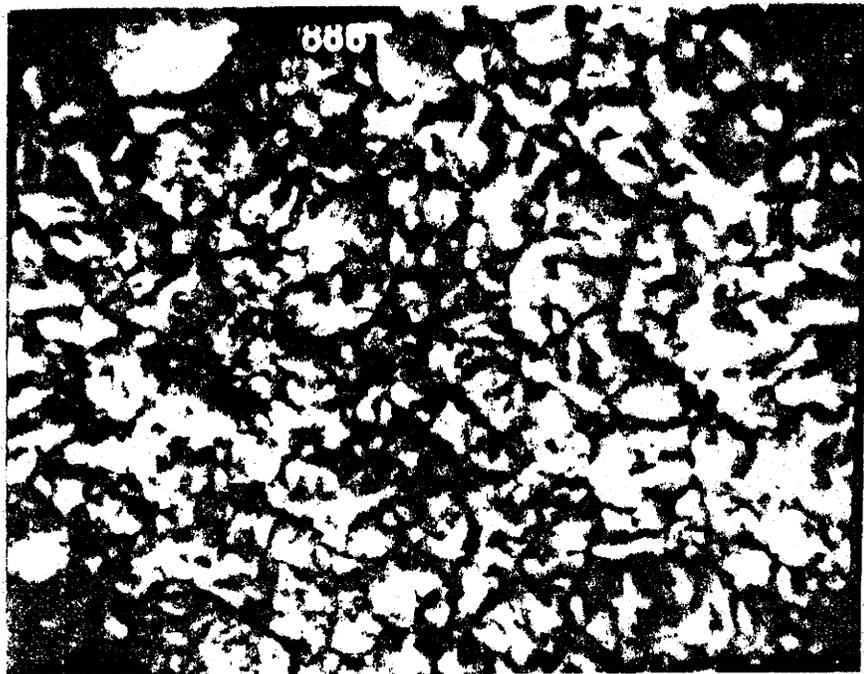
1) Procurámos, por um lado, obter microfotografias das superfícies das camadas de níquel para tempos de deposição diferentes, no intuito de conhecer a topologia dessas mesmas superfícies. Das colecções obtidas escolhemos uma fotografia de cada camada correspondendo a espessuras diferentes, mas com a mesma amplificação.

Na figura 4 - 20 apresentamos as fotos indicadas.

2) Tentámos, por outro lado, esclarecermo-nos sobre a influência da qualidade da superfície do substrato na emissividade do níquel. Para isso procedemos à niquelagem, durante 45 min., de duas lâminas de aço macio, uma em bom estado, outra muito deteriorada; fizemos analisar, com o microscópio óptico, dois cortes dessas amostras.



a)



b)

Fig. 4 - 20 - Microfotografias de camadas de níquel com tempos de deposição diferentes:

a) 5 min; b) 45 min

Amplificação: 5 000

(Gentilmente obtidas por Monsieur L. Basq. do C.E.N.G. de Grenoble)

As fotografias, obtidas no L.E.M.M. - C.E.N.G., constam da fig. 4 - 21. Quanto à emissividade não revelou diferenças apreciáveis entre os valores medidos numa e noutra amostra.

As conclusões que podemos tirar destes exames é que a emissividade não depende, da espessura da camada (desde que seja superior a  $3 \mu\text{m}$ ), nem da qualidade da superfície do substrato (desde que a espessura da camada de níquel tenha valores próximos dos  $20 \mu\text{m}$ ).



a)



b)

Fig. 4 - 21 - Cortes de duas películas de níquel sobre substratos de aço macio:

a) Em bom estado

b) Bastante deteriorado

(Gentilmente preparadas por Monsieur Didier do L.E.M.M. de Grenoble)

CAPÍTULO 5

ESTUDO COMPARATIVO DE COLEC-  
TORES SELECTIVOS E NÃO SELEC  
TIVOS



Deve ser feito este estudo, como já foi afirmado anteriormente, no próprio local onde se irá proceder ao aproveitamento da energia solar, não se nos tornou possível, no entanto, obter o equipamento necessário à realização em Évora dos ensaios previstos, como era nosso desejo. Por essa razão nos limitamos a reproduzir os resultados de experiências efectuadas em Grenoble, no Laboratoire d'Etudes des Matériaux Minces do Centre d'Etudes Nucleaires [16].

### 5.1. Resultados de ensaios

Na instalação utilizada determinou-se a energia extraída, no decorrer de um dia, por dois colectores diferentes em condições idênticas. No caso de funcionamento a temperatura regulada (um termostato eléctrico assegura um intervalo de temperatura fixo entre  $\theta_1$  e  $\theta_2$ ), pode-se determinar os rendimentos de conversão instantâneos ao longo dos períodos durante os quais a variação do fluxo inicial é fraca.

O rendimento instantâneo é definido por  $\eta = P/S.\phi_n$ , em que:

P - representa a potência extraída (Kw)

S - representa a superfície dos colectores ( $m^2$ )

$\phi_n$  - representa o fluxo solar incidente por unidade de superfície ( $Kw.m^{-2}$ )

Visto que, no domínio de temperatura estudado, o produto da densidade pelo calor específico ( $\rho.C_p$ ) do fluido utilizado\* é constante, pode exprimir-se a potência extraída, a débito constante, por:

$$P = D.\rho.C_p.\Delta\theta = 0,095.\Delta\theta \text{ (Kw)}$$

em que:

$$D = \text{débito} = 0,0615 \text{ l.s}^{-1}$$

---

\* O fluido utilizado foi uma substância orgânica cuja temperatura de utilização sem pressão, se situa entre  $-25^\circ\text{C}$  e  $180^\circ\text{C}$ ; a sua densidade é  $0,810\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e o calor específico  $0,47 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ .

A energia extraída durante um período T exprime-se por:

$$E = 0,095 \int_0^T \Delta\theta_t . dt = 0,095 I$$

O próprio aparelho de medida efectua a integração para  $dt=3,6$  s obtendo-se assim o valor de I (da expressão seguinte) em °C.h.

$$E = 0,095.I \text{ (Kw.h)}$$

### 5.1.1. Características dos colectores

Como o objectivo principal deste estudo é a comparação das eficiências de absorventes diferentes, utilizaram-se caixas idênticas para todos os ensaios.

#### Caixilho de alumínio

Dimensões 2,06 x 1,08 x 0,15 m  
Superfície exterior 2,23 m<sup>2</sup>

#### Isolamento

Espessura total 90 mm  $\left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ mm lã de vidro} \\ 40 \text{ mm poliuretano} \end{array} \right.$

#### Vidros

1 vidro temperado de espessura 5 mm

#### Superfícies absorventes

As superfícies absorventes utilizadas são painéis FINIMETAL "diamant" em aço.

Dimensões 2 x 1 x 0,007 m  
Peso 32 Kg  
Volume do fluido 5 ℓ

Os ensaios efectuados anteriormente sobre a caixa e o absorvente conduziram aos seguintes resultados:

Coefficiente de irrigação do absorvente 98%  
Coefficiente de perdas pelo fundo do colector  $1,5 \text{ w.m}^{-2} . \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

As características dos três tipos utilizados são função das pro

priedades ópticas da superfície do absorvente e estão reunidas no quadro seguinte:

Referências	Colector 1	Colector 2	Colector 3
Revestimento da superfície absorvente	Pintura negra	Crómio negro selectivo	Crómio negro selectivo
Absorvidade solar ( $\alpha_s$ )	0,98	0,94	0,97
Emissividade a 150°C ( $\epsilon$ )	0,96	0,32	0,25

### 5.1.2. Comparação da eficácia dos colectores

Os ensaios foram efectuados, em todos os casos, com dois colectores idênticos por circuito, ou seja, com uma superfície absorvente de 4m<sup>2</sup>.

#### 5.1.2.1. Conversão com temperatura variável

Neste caso simula-se o funcionamento clássico de um cilindro solar.

A energia extraída é determinada pela medida da temperatura média dos 150 l de água do depósito no fim do dia. A temperatura da água, à partida, é de 16°C.

A figura 5-1 [16] representa a energia extraída pelos colectores 1 e 2 no decurso de um dia em função da energia solar incidente.

Em todos os casos se nota que o colector de absorvente selectivo extrai energia em quantidade superior aproximadamente 10% à energia extraída pelo colector de absorvente negro.

Mais uma vez se verifica a necessidade de realizar estas medidas simultaneamente, dada a variação dos parâmetros climáticos. É assim possível traçar duas curvas separadas.

Os valores da energia solar incidente foram integrados ao longo de um dia. Para medir o valor instantâneo do fluxo incidente foi utilizado um piranómetro KIPP e ZONEN colocado no plano dos colectores.

No quadro 5-1 estão representados os valores máximos da tempera

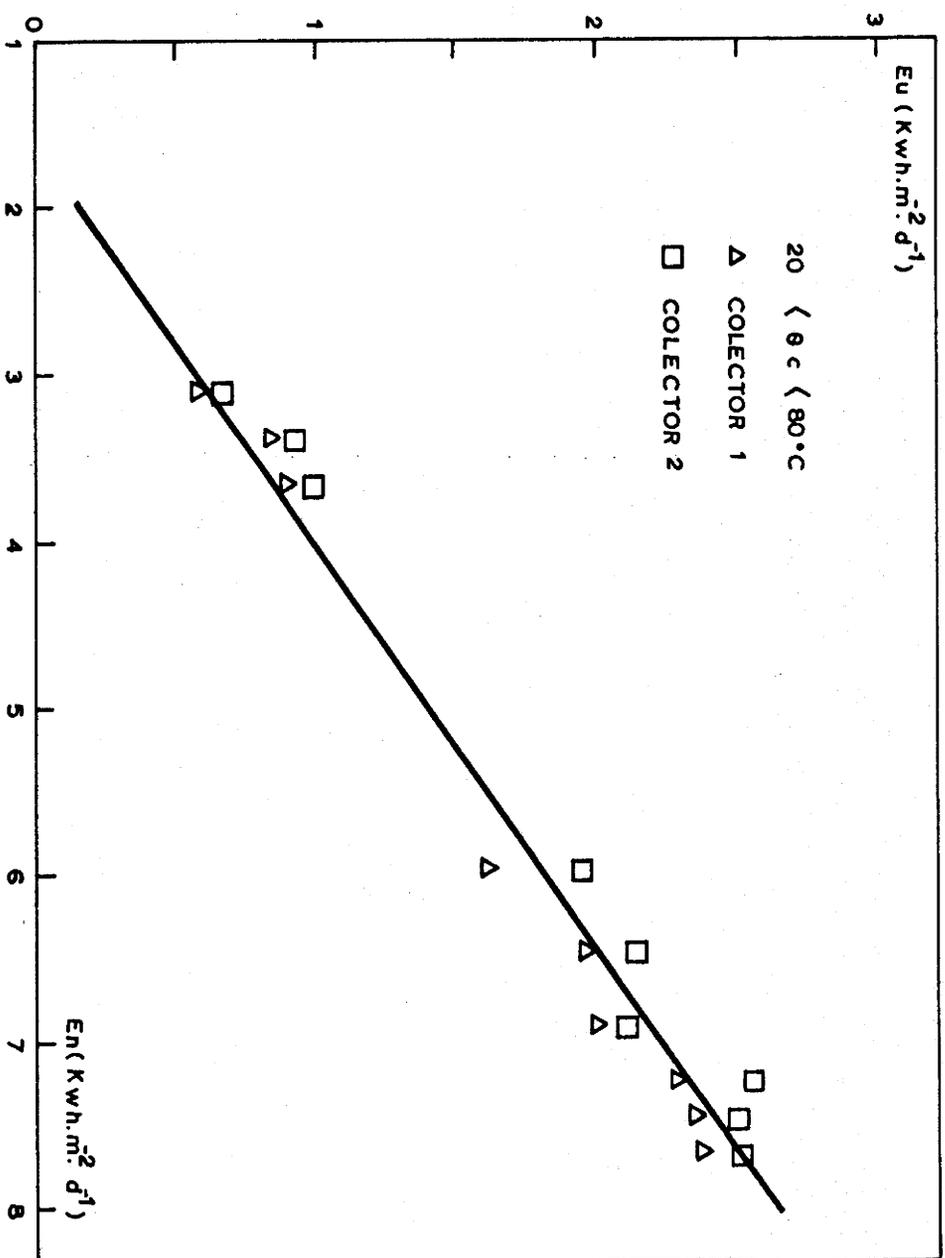


FIGURA 5-1  
 ENERGIA EXTRAÍDA PELOS COLECTORES 1 E 2, EM FUNÇÃO DA  
 ENERGIA INCIDENTE [16]

tura atingida pela água armazenada ( $\theta_D$ ) no fim do dia ( $150 \ell - 4 \text{ m}^2$ ) correspondentes a três valores da energia incidente.

Quadro 5-1

$E_n$ (Kwh.m <sup>2</sup> .d <sup>-1</sup> )	$\theta_D$ °C (colector 1)	$\theta_D$ °C (colector 2)	$\frac{\Delta E}{E_1}$ %
3,1	28	30	7
3,8	37	39	5,5
7,7	69	73	6

$E_1$  - energia extraída pelo colector 1.

Atendendo às características dos colectores e tendo presente os resultados de cálculos teóricos, feitos também no LEMM, [14] os valores indicados no quadro anterior para o caso do colector selectivo são fracos, sobretudo a temperatura elevada ( $\frac{\Delta E}{E_1}$  apresenta um valor médio de 6% para um aquecimento de 16 a 70°C).\*

Deve acrescentar-se que a determinação da energia extraída por este processo entra em conta não só com o rendimento do colector como também com as perdas no circuito, as perdas do depósito e a eficácia do permutador.

O depósito utilizado é um cilindro clássico do comércio, com permutador integrado. Determinaram-se as perdas e a eficácia do permutador.

Perdas térmicas do depósito:  $5,5 \text{ w.}^\circ\text{C}^{-1}$

ou seja para  $\theta_a = 20^\circ\text{C}$  e  $\theta_D = 70^\circ\text{C}$  :  $P = 275 \text{ w}$

Coefficiente de transmissão de calor:  $\approx 30 \text{ w.}^\circ\text{C}^{-1}$

ou seja, para uma temperatura média do fluido primário de 80°C e uma temperatura de água  $\theta_D$  de 70°C:  $P_e = 300 \text{ w}$ .

---

\* De notar que as diferenças  $\Delta E$  determinadas a partir da figura 5-1 carecem de precisão

Verifica-se assim que o coeficiente de transmissão é fraco, constituindo, neste caso, um factor limitativo que influencia fortemente o rendimento de conversão global da instalação e mais particularmente no caso em que a potência extraída é elevada.

O isolamento do cilindro é igualmente fraco traduzindo-se por uma diminuição relativa do rendimento de conversão, diminuição essa tanto mais significativa quanto mais elevada for a temperatura da água armazenada.

#### 5.1.2.2. Conversão com temperatura constante

##### Medições instantâneas

As figuras 5-2 e 5-3 [16] representam as variações da potência extraída em função do fluxo solar incidente para dois domínios de temperaturas ( $\theta_c - \theta_a$ ).

$\theta_c$  - representa a temperatura de conversão

$$\theta_c = \frac{\theta_e + \theta_s}{2}$$

$\theta_e$  - temperatura de entrada

$\theta_s$  - temperatura de saída

De notar que, desta vez, são utilizados os três colectores.

Os valores indicados sobre as curvas foram obtidos em condições climáticas sensivelmente idênticas e na vizinhança do equilíbrio

$$\left( \frac{d\theta_c}{dt} \approx 0 ; \frac{d\phi}{dt} \approx 0 \right).$$

##### Observações

Na fig. 5-2, para temperaturas de conversão médias de 70°C, verifica-se que:

1) A diferença entre as potências extraídas pelo colector 1 e pelo colector 2 é pequena e diminui quando o fluxo aumenta.

Isto é devido em particular, à fraca absorvidade solar (0,94) associada à emissividade média (0,32) do absorvente selectivo 2.

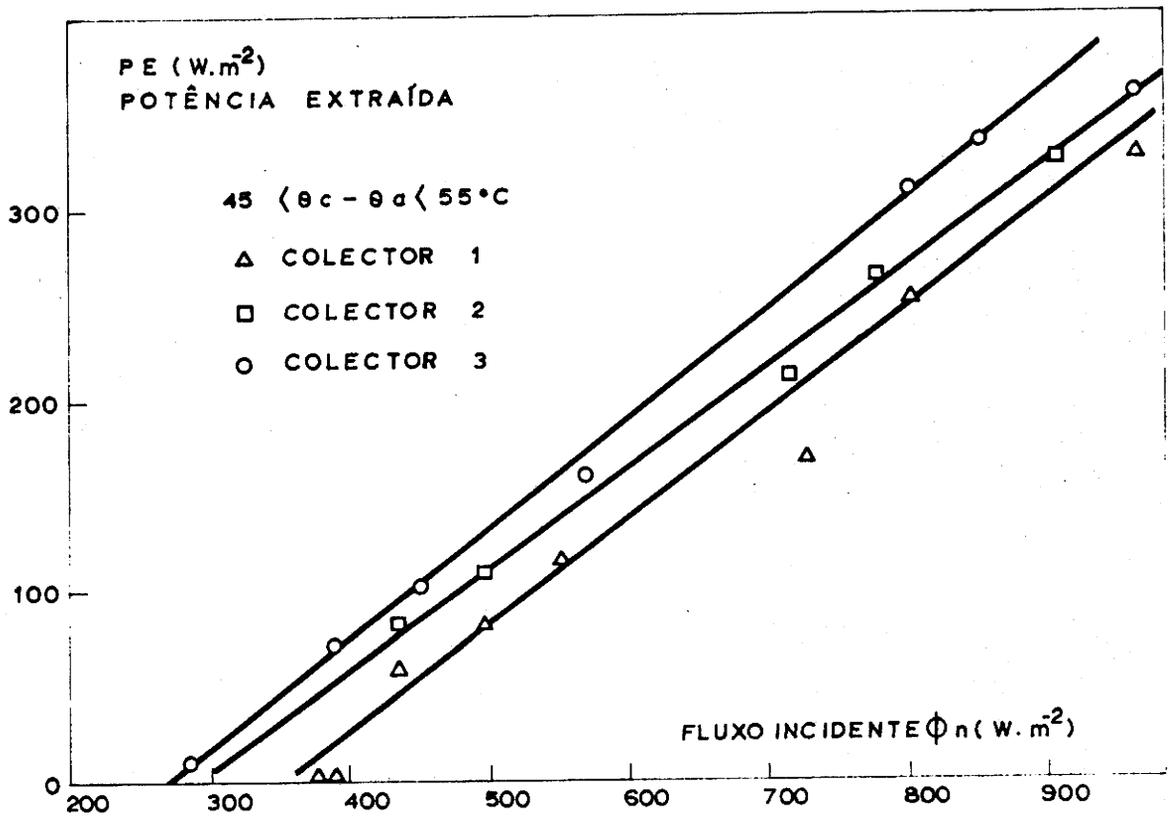


FIGURA 5-2

POTÊNCIA EXTRAÍDA PELOS COLECTORES, EM FUNÇÃO DO FLUXO INCIDENTE, PARA TEMPERATURAS COMPREENDIDAS ENTRE 45° C E 55° C [16]

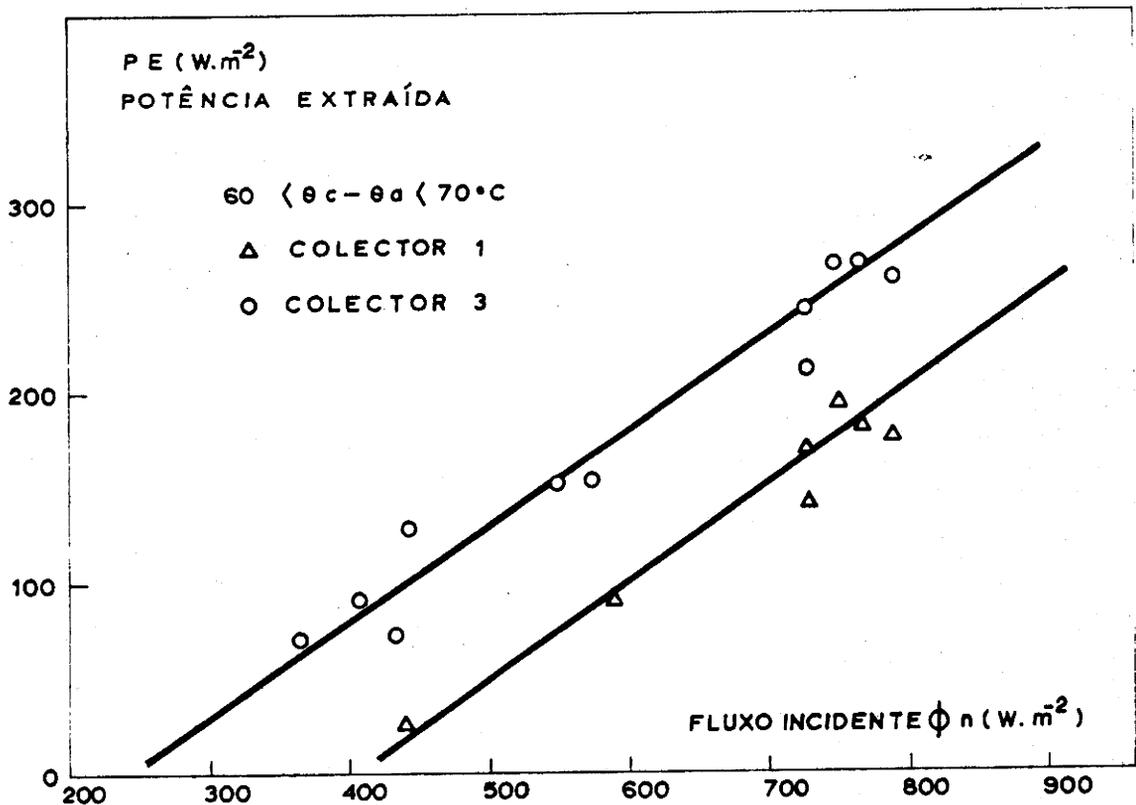


FIGURA 5-3

POTÊNCIA EXTRAÍDA PELOS COLECTORES, EM FUNÇÃO DO FLUXO INCIDENTE, PARA TEMPERATURAS COMPREENDIDAS ENTRE 60° C E 70° C [16]

2) O aumento da potência extraída pelo colector 3 comparado com o colector 1, é da ordem dos  $50\text{w.m}^{-2}$ ; isto corresponde a um aumento de rendimento aproximadamente de 100% para os fluxos fracos ( $400, 500\text{w.m}^{-2}$ ) e de 25% para os fluxos compreendidos entre  $700$  e  $800\text{w.m}^{-2}$ .

Na fig. 5-3, para temperaturas de conversão médias de  $85^{\circ}\text{C}$ , verifica-se que: o aumento do rendimento, devido à selectividade do absorvente do colector 3, torna-se importante, sendo 100% para fluxos incidentes compreendidos entre  $500$  e  $600\text{w.m}^{-2}$  e 50% para fluxos compreendidos entre  $700$  e  $800\text{w.m}^{-2}$ .

O quadro 5-2, já apresentado no capítulo 3 reúne os valores dos limiares de insolação e das temperaturas de estagnação medidas para os três colectores em condições sensivelmente idênticas. Os valores do fluxo solar mínimo para atingir a temperatura de conversão de  $70^{\circ}\text{C}$  são fracos no caso dos absorventes selectivos. A utilização das superfícies selectivas é pois interessante no caso de funcionamento a temperatura de conversão e fluxo incidente médios.

$$50 < \theta_c < 70^{\circ}\text{C}$$

$$400 < \phi_n < 500\text{w.m}^{-2}$$

De notar, no entanto, que a utilização de colectores com absorventes selectivos pode produzir subidas de temperatura até um valor de estagnação excessivo, caso se verifique algum incidente no circuito do fluido ( $\approx 170^{\circ}\text{C}$  para  $\phi_n \approx 1000\text{w.m}^{-2}$ ).

Deve, pois, ter-se em conta esta eventualidade ao projectar-se o sistema formado pelo colector e circuitos.

#### Medições integradas - Energia extraída

Por integração de  $\Delta\theta$  e de  $\phi_n$ , considerando ainda o caso da temperatura ser regulada, é possível determinar a energia extraída e a energia solar incidente ao longo de um ou de vários dias. Os valores obtidos são directamente utilizáveis para o cálculo de uma instalação a construir no local.

As figs. 5-4 e 5-5 permitem comparar as energias extraídas diariamente pelos colectores 1 e 2 a uma temperatura de conversão de  $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$  e pelos colectores 1 e 3 a  $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . em função da energia solar incidente diária

Quadro 3-1

Colectores	Limiar Insolação $\phi_n$ (W.m <sup>-2</sup> )	Temperat. de conversão $\theta_c$ (°C)	$\theta_c - \theta_a$ (°C)	Fluxo inci_ dente $\phi_n$ (W.m <sup>-2</sup> )	Temperat. de estagnação $\theta_e$ (°C)	$\theta_e - \theta_a$ (°C)
Col. 1	390	70	45	800	109	87
Col. 2	290	70	46	800	133	109
Col. 3	280	70	54	810	138	122

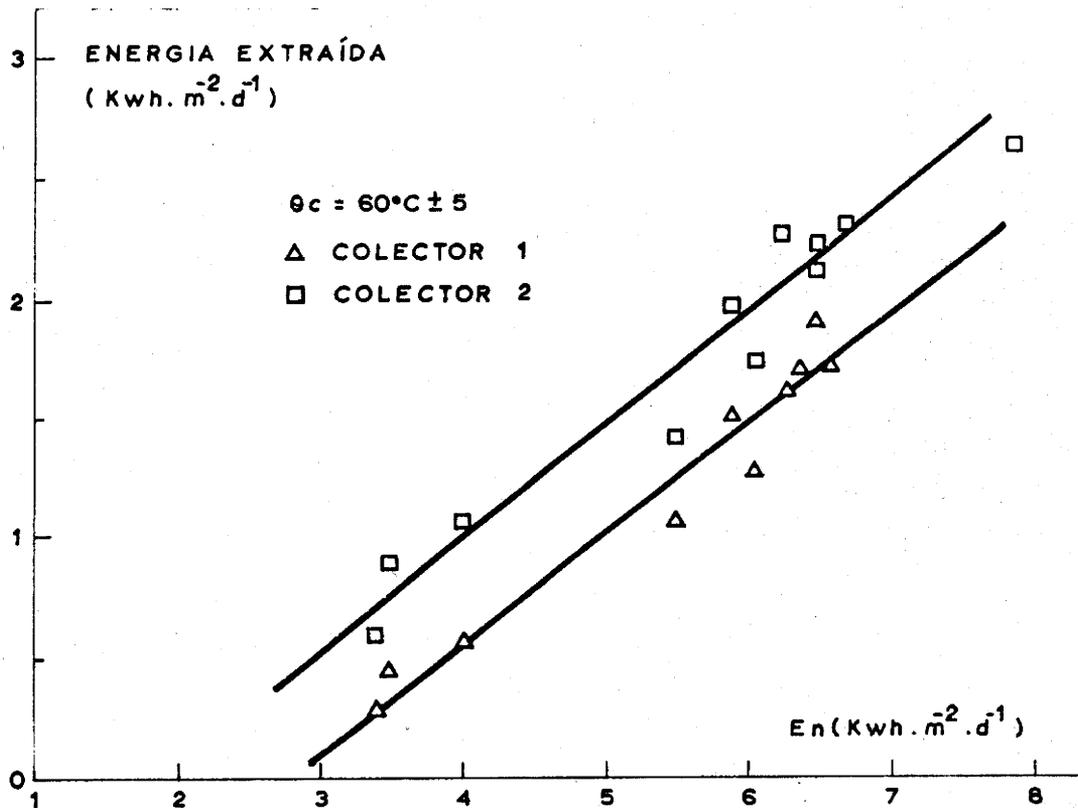


FIGURA 5-4

ENERGIA EXTRAÍDA PELOS COLECTORES 1 E 2, EM FUNÇÃO DA ENERGIA SOLAR INCIDENTE, PARA A TEMPERATURA DE  $60^\circ\text{C} \pm 5$  [16]

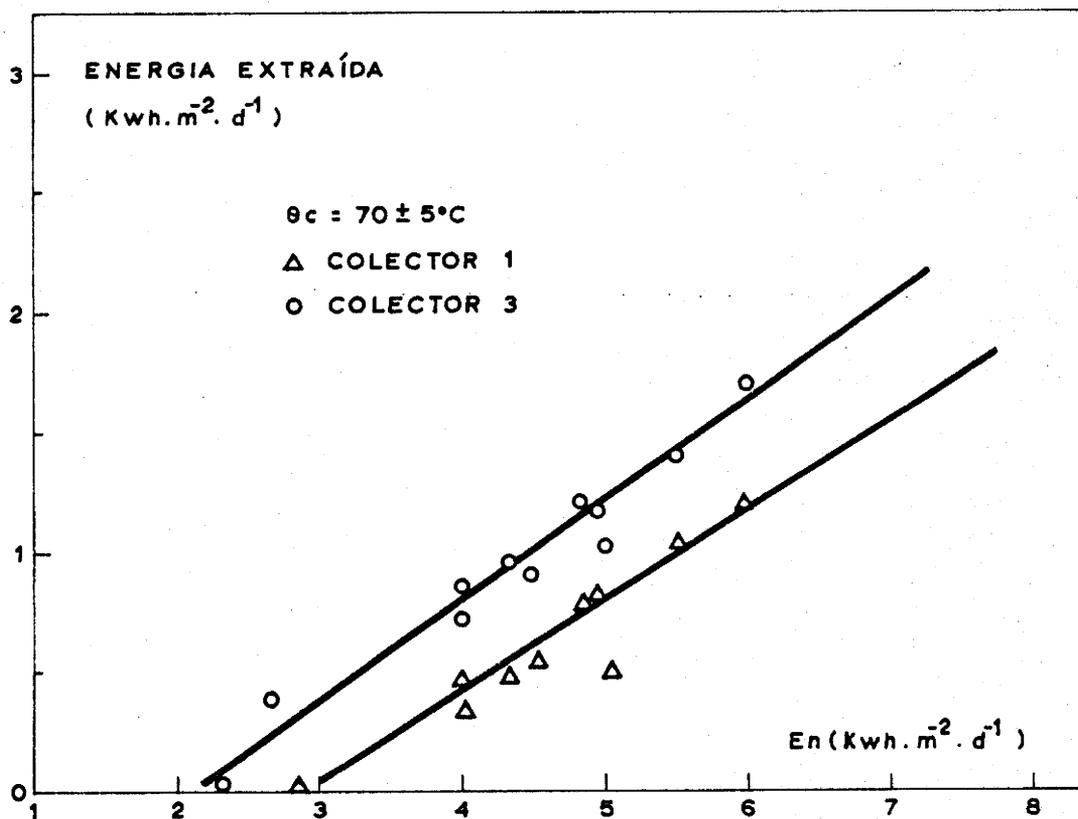


FIGURA 5-5

ENERGIA EXTRAÍDA PELOS COLECTORES 1 E 3, EM FUNÇÃO DA ENERGIA SOLAR INCIDENTE, PARA A TEMPERATURA DE  $70^\circ\text{C} \pm 5$  [16]

ria. [16]. A dispersão importante dos valores obtidos põe em evidência a influência dos parâmetros do ambiente e a natureza do fluxo incidente para uma energia global dada.

Foram registadas ainda as variações da energia solar incidente global e das energias extraídas diariamente pelos colectores 1 e 3 (a  $70^{\circ}\text{C}$ ) ao longo dos meses de Outubro e Novembro de 1978. Para não sobrecarregar demasiadamente esta exposição, apresentaremos apenas o quadro 5-4 em que estão reunidos os resultados obtidos.

Quadro 5-4

Ref.	Período das medições	Energia solar total ( $\text{kwh.m}^{-2}$ )	Energia média diária ( $\text{kwh.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	Energia total extr. ( $\text{kwh.m}^{-2}$ )	Rendimento médio
Colector 1 $\theta_c = 70^{\circ}\text{C}$	de 18/10 a	110	3,1	9,3	8,5
Colector 3 $\theta_c = 70^{\circ}\text{C}$	22/11/78 (36 dias)			18,8	17

A comparação destes resultados mostra um aumento de 100% da eficiência do colector 3, que possui um bom absorvente selectivo, em relação ao colector 1 que apenas tem uma pintura negra, para uma temperatura de conversão de  $70^{\circ}\text{C}$  e para fracas iluminações energéticas.

### 5.1.3. Discussão

Para extrair conclusões válidas das medições instantâneas, deveriam ser respeitadas as seguintes condições:

- Fluxo solar incidente constante durante o ensaio (além de fracas variações no conjunto dos parâmetros climáticos)
- Equilíbrio térmico do colector. Dada a elevada capacidade calorífica do absorvente ( $25 \text{ KJ.}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), qualquer pequena variação da temperatura de conversão tem um reflexo notável sobre a potência extraída.

Ficam assim eliminadas as medições instantâneas do princípio e do fim do dia.

Quanto à precisão dos resultados obtidos no cálculo dos rendimentos de conversão, deve acentuar-se o seguinte: a precisão da determinação absoluta do rendimento de conversão de um colector é, em média, de 15%; a precisão de idênticas medidas quando se testam simultaneamente os colectores é cerca de 5%, porque, nestes casos, apenas se consideram os erros cometidos na medição das temperaturas.

Considerando, seguidamente, os dois aspectos que foram estudados, ou seja, temperatura de conversão variável e temperatura de conversão constante, temos que, para o primeiro caso, o uso do absorvente selectivo não melhorou grandemente o rendimento; apenas se verificou um aumento de 10% na energia extraída. Deve, no entanto, ter-se presente que a comparação envolvia o conjunto da instalação e que, tanto o permutador do cilindro como o isolamento de depósito se mostraram bastante medíocres nas suas funções.

A utilização de uma superfície selectiva só se traduz num aumento notável da eficácia do colector se este for bem isolado. Têm sido realizados alguns estudos sobre a influência das perdas referidas, utilizando modelos matemáticos quer no CENG, quer no CENS (Saclay) [14] e [32].

No caso da temperatura de conversão ser regulada (por exemplo: armazenamento de grande capacidade, ciclo de evaporação, etc.) os resultados demonstram um aumento notável da eficácia dos colectores que possuem absorventes selectivos. O quadro 5-5 reúne os resultados obtidos no decurso destes ensaios e os de um programa de simulação [33], para uma energia incidente de  $6,5 \text{ kw.h.m}^{-2}$  e uma temperatura de conversão de  $70^{\circ}\text{C}$  (os valores referem-se a  $\text{lm}^2$  do absorvente).

A observação do quadro 5-3 revela que a utilização de um absorvente selectivo é particularmente importante para as temperaturas de conversão médias ( $60$  a  $80^{\circ}\text{C}$ ) e fracas iluminações energéticas.

Há ainda o aspecto económico a considerar: se, por um lado, a utilização de um absorvente revestido de crómio negro se traduz num aumento do preço do colector da ordem de 15 a 20%, por outro, o aumento da eficácia do colector para temperaturas superiores a  $60^{\circ}\text{C}$ , é da ordem dos 50%; a relação aperfeiçoamento/preço sofre um aumento notável devido à utilização dos absorventes selectivos.

Este aumento torna-se tanto mais importante quanto é certo que

no caso de uma instalação devendo fornecer uma dada energia, a superfície dos colectores sofre uma redução. Também a infraestrutura da instalação e as canalizações de ligação serão reduzidas nas mesmas proporções. Vai diminuir, por consequência, o preço global da instalação assim como as perdas térmicas dos circuitos.

Por último há a considerar ainda um outro aspecto: sendo o revestimento de cromo negro mais durável que uma pintura negra clássica, conforme demonstraram os ensaios efectuados no laboratório (ciclagem térmica, corrosão), os gastos com a conservação da instalação serão também reduzidos.

Quadro 5-5

Referências	Energia extraída $\text{kwh.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	
	Cálculo	Ensaio
Colector com absorvente negro	0,94	1,30
Colector com absorvente selectivo (3)	1,95	1,90

Desde que a absorvidade solar seja superior a 0,95 e a emissividade inferior a 0,25, à temperatura de conversão, as superfícies selectivas assim caracterizadas apresentarão um real interesse técnico-económico.

## 5.2. Conclusões

O conjunto dos resultados obtidos no decurso deste estudo permite concluir que, para colectores planos, funcionando a temperaturas de conversão elevadas é de grande interesse a utilização de absorventes selectivos; para colectores planos funcionando a temperaturas mais baixas só se torna aconselhável se os fluxos incidentes forem fracos.

No entanto é de grande importância o bom isolamento térmico do colector, do depósito e dos circuitos.

Para utilização em colectores funcionando a temperaturas superiores a  $150^{\circ}\text{C}$  deve submeter-se o material selectivo a testes térmicos para verificar se as suas propriedades selectivas não se degradam com a elevação de

temperatura.

O emprego de um revestimento selectivo cuja absorvidade solar seja 0,97 e emissividade, a  $150^{\circ}\text{C}$ , 0,25 conduza, numa instalação bem concebida, um aumento notável do rendimento de conversão; este aumento é da ordem de 50%, em média, em relação ao dum colector com pintura negra clássica, para temperaturas de conversão de  $60^{\circ}\text{C}$ .

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS



Dois aspectos desejaríamos realçar no conjunto do que expusémos ao longo dos cinco capítulos anteriores: o estudo da optimização das propriedades ópticas de um revestimento de crómio negro produzido em Portugal, por um lado; por outro, as vantagens da utilização do crómio negro nos colectores que trabalham a temperaturas médias — os que terão maior aplicação em extensas regiões do país — e a consequente adaptação às condições locais de um tipo de banho electrolítico que permitisse a sua rápida industrialização.

No estudo das propriedades ópticas do crómio negro preparado a partir do banho electrolítico que, além de não ser importado, apresenta, na nossa opinião, as características mais adequadas às condições de trabalho existentes no nosso país, utilizámos aparelhagem que, na altura, ainda não existia em Portugal. No momento em que redigimos estas conclusões, possuímos informação de que, se não todo, pelo menos algum desse equipamento já se encontra num Centro de Investigação em Lisboa.

Por outro lado seria interessante ensaiar um outro banho electrolítico aconselhado pessoalmente por Cathro (da equipa australiana de Sidney) em meados de 1979, mas que, por carências de tempo e de material, não chegámos a experimentar.

Parecem-nos, pois, encorajadoras as perspectivas de desenvolvimento do estudo aqui iniciado. Em relação ainda ao primeiro aspecto, verificámos no decorrer do nosso trabalho, como é estreita a relação de dependência entre as condições operatórias da obtenção do crómio negro por via electrolítica e as propriedades ópticas dos depósitos obtidos; estudámos em particular, a influência quer da temperatura do banho, quer da espessura da subcamada de níquel. No parágrafo 4.4 do capítulo 4 relatámos os ensaios efectuados bem como os resultados obtidos.

No parágrafo 6 do mesmo capítulo procurámos apresentar uma interpretação teórica desses mesmos resultados. No entanto para uma mais completa interpretação dos fenómenos decorrentes tornar-se-ia necessário recorrer a meios de análise estrutural que permitissem confirmar, numa série de amostras resultantes de novos ensaios, as hipóteses aventadas. Dada a sua carência, na altura devida, as interpretações apresentadas figuram apenas como meras hipóteses de trabalho.

No que se refere ao 2º aspecto a procura de materiais selectivos

adequados à conversão fototérmica da energia solar, com vista a otimizar a relação rendimento/custo, tem evidenciado ser o crómio negro um dos materiais mais indicados para aplicações a temperaturas inferiores a 250°C.

Como foi visto no capítulo 4 as qualidades que o crómio negro apresenta seja no que se refere às propriedades ópticas, seja no aspecto de estabilidade química, térmica e durabilidade, conferem a este material umas características tais, que aliadas ao seu baixo custo de produção, o tornam um dos mais divulgados por todo o mundo.

Os substratos utilizados no nosso trabalho foram o cobre e o aço macio previamente niquelados.

No entanto temos informação de que o chumbo e o alumínio também são bons substratos, embora este último não aceite a niquelagem, pelo menos nas condições em que é feita para o cobre e o aço macio.

Atendendo às vantagens apontadas da utilização do crómio negro, parece-nos de grande interesse para o país a industrialização de um processo de obtenção aproveitando a existência de oficinas de cromagem. Foram realizados uns primeiros ensaios nas oficinas de Material de Guerra de Braço de Prata e as amostras obtidas predispuham a uma continuação. Seria, pois, desejável o desenvolvimento desses ensaios e a passagem à escala industrial.

Devemos no entanto referir que a verificação constante das propriedades ópticas dos depósitos obtidos com vistas a um aperfeiçoamento do banho electrolítico e à melhoria das condições operatórias é indispensável, como se pode concluir da leitura do capítulo 4.

Os processos de medição utilizados devem recorrer a aparelhagem portátil que permita medições rápidas e não destrutivas (V. Apêndice I).

Em relação aos custos da produção de crómio negro — mais caro sem dúvida que uma simples pintura negra — eles devem ser encarados numa perspectiva do aumento de rendimento e de duração que a sua utilização proporciona. Se, por um lado, as dimensões da superfície absorvente selectiva são menores, o que exige menor quantidade de chapa e de tubagem, por outro a sua durabilidade é muito maior que a da pintura negra vulgar, como foi visto no § 1 do capítulo 4.

Qualquer processo industrial para aumentar a resistência à corrosão da pintura negra e conseqüente duração vai encarecer este material tornando o seu preço da ordem de grandeza do do crómio negro.

Todas estas componentes associadas contribuem para aumentar a relação ganho no rendimento/custo, tornando o colector selectivo revestido

de crómio negro mais económico que o não selectivo.

Aliás o estudo comparativo descrito no capítulo 5 aponta para esta conclusão, embora as temperaturas ensaiadas tenham sido inferiores a  $80^{\circ}\text{C}$ . Mais evidente é a vantagem do colector selectivo sobre o não selectivo, para temperaturas superiores aos valores indicados (no caso do crómio negro essas temperaturas podem atingir os  $250^{\circ}\text{C}$ ). Para valores próximos dos  $300^{\circ}\text{C}$ , verifica-se uma degradação térmica. Visto que as perdas por radiação aumentam com a temperatura, a utilização de um material selectivo é tanto mais eficaz quanto mais elevada for a mesma; o rendimento de conversão do colector melhora assim substancialmente.

Finalmente e em termos de rendimento termoenergético no caso de se pretender obter energia mecânica, também esse rendimento é aumentado, como foi visto no capítulo 3.

Uma outra conclusão a extrair — e esta não menos importante — é de que o estudo do comportamento dos colectores equipados com revestimentos selectivos dever ser feito no local onde vão ser utilizados e submetidos, por consequência, às condições climáticas existentes. Neste caso particular seria de grande interesse promover a instalação na Universidade de Évora, de uma montagem semelhante à referida no capítulo 5, de maneira a testar convenientemente os colectores do tipo dos que iriam ser utilizados no Alentejo.



## APÊNDICE I

### Técnicas de medição

Podem utilizar-se várias técnicas para medir a absorvidade e a emissividade dos materiais opacos. Os fundamentos destas técnicas serão apresentados resumidamente e as referências, por ordem cronológica, constarão de um quadro publicado no final deste apêndice.

#### 1. Medição da emissividade

Podem considerar-se dois métodos, o directo e o indirecto.

No método directo compara-se a exitância,  $M_1$  da amostra com o do corpo negro,  $M^0$ , à mesma temperatura.

Os processos utilizados para atingir este fim classificam-se em processos calorimétricos e ópticos.

##### 1.1. Método directo

###### a) Processos calorimétricos

Prefere-se, geralmente, os processos calorimétricos para medir o factor hemisférico total  $\epsilon$ .

Nestes processos são feitas medidas calorimétricas da exitância da superfície da amostra. Esta é aquecida, no vácuo, para anular as trocas de calor por condução e convecção no ar e, seguidamente, deixa-se arrefecer. Estabelece-se, então, a equação do balanço térmico [34], [35]:

$$M C_p(T_2) \left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_2} = S \epsilon_{T_2} \sigma (T_2^4 - T_1^4)$$

em que as letras têm os significados seguintes:

M - massa da amostra

$C_p$  - calor específico a pressão constante

$\frac{dT}{dt}$  - velocidade de arrefecimento no vácuo

S - superfície emissora

$\sigma$  - constante de Stephan - Boltzman

em que  $\gamma$  representa o ângulo que o feixe emitido faz com a normal à superfície da amostra. A amostra e o corpo negro são aquecidos electricamente e colocados no mesmo banco de óptica. Um sistema de espelhos permite analisar os raios emitidos na direcção de um monocromador equipado de uma rede que selecciona o comprimento de onda escolhido. A radiação monocromática é então enviada para um sistema de detecção.

Visto que se pretende medir a emissividade de direccional deve-se-á permitir à amostra um movimento de rotação em torno de um eixo vertical e medir o ângulo  $\gamma$ .

Pode igualmente utilizar-se um processo óptico directo para medir a emissividade total hemisférica: aquece-se, primeiramente, a amostra a uma temperatura  $T$  e mede-se a emissividade por um meio óptico (esfera de integração e detector); todavia este processo só é aconselhado para temperaturas elevadas; a radiação emitida por um corpo à temperatura ambiente é muito fraca e situa-se, além disso, no domínio do infravermelho ( $\lambda > 2\mu\text{m}$ ).

## 1.2. Método indirecto

No método indirecto medem-se outras grandezas ópticas diferentes da emissividade e calcula-se depois esta última por meio de equações. Utiliza-se este método quer para medir a emissividade monocromática direccional, quer para medir a emissividade total hemisférica.

No processo elipsométrico [36], por exemplo, medem-se os ângulos  $\Psi$  e  $\Delta$  correspondendo à extinção de uma luz monocromática polarizada e obtêm-se os valores de  $n$  e  $K$  pelas relações [37] deduzidas das fórmulas de Fresnel:

$$n^2 (1 - K^2) = \frac{\sin^2 \phi_i \tan^2 \phi_i (\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} + \sin^2 \phi_i$$

$$2n^2 K = \frac{\sin^2 \phi_i \tan^2 \phi_i \sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}$$

em que as letras têm os significados que a seguir se indicam:

$n$  - índice de refração

$\phi_i$  - ângulo de incidência

$K$  - coeficiente de extinção

$T_1$  - temperatura do recipiente calorimétrico

$T_2$  - temperatura da amostra antes do seu arrefecimento

Aubert, verificando as dificuldades deste processo, criou e aperfeiçoou uma técnica diferente [34]. Introduce a amostra num recipiente fechado, aquece-a electricamente e mantém-na a uma temperatura  $T_2$ . As medições são efectuadas no vácuo ( $p < 10^{-4}$  torr).

Quando se atinge o equilíbrio térmico, a potência térmica irradiada pela amostra iguala a potência eléctrica fornecida.

$$W = (\epsilon_1 S_1 + \epsilon_2 S_2) \sigma (\theta_2^4 - \theta_1^4) + \sum C_i (\theta_2 - \theta_1)$$

em que as letras têm os significados que a seguir se indicam:

$W$  - potência eléctrica fornecida (em Watts)

$\epsilon_1$  - emissividade da amostra

$\epsilon_2$  - emissividade do suporte da amostra

$S_1$  - superfície da amostra (em  $m^2$ )

$S_2$  - superfície do suporte (em  $m^2$ )

$\sigma$  - constante de Stefan ( $\sigma = 5,7 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-4}$ )

$\theta_1$  - temperatura interior do recipiente calorimétrico (em graus Kelvin)

$\theta_2$  - temperatura da amostra (em graus Kelvin)

$C_i$  - condutâncias térmicas do suporte e dos termopares

Os valores de  $C_i$ ,  $\epsilon_2$ ,  $S_2$  e  $S_1$  são determinados por aferição. O domínio das temperaturas utilizadas é:  $100^\circ\text{C} < \theta < 170^\circ\text{C}$ . A duração de uma medição é de cerca de uma hora e a sua precisão é de 2%.

#### b) Processos Ópticos

Estes processos são geralmente preferidos quando se trata de medir os factores monocromáticos direccionais,  $\epsilon'_\lambda$ ,  $\alpha'_\lambda$  ou  $\rho'_\lambda$ , sobretudo se a temperatura é elevada. Como já dissémos o processo óptico directo consiste em comparar a luminância  $L_\lambda$  da amostra com a luminância  $L_\lambda^0$  de um corpo negro levado à mesma temperatura (tendo em conta as diferenças existentes entre as definições de exitância e de luminância). O valor de  $\epsilon'_\lambda$  é dado pela relação:

$$\epsilon'_\lambda = L_\lambda(\gamma) / L_\lambda^0$$

$\Psi$  - ângulo que obedece à condição:  $\text{tg } \Psi = P$  ( $P = \frac{\rho \cdot l}{\rho l l}$ )

$\Delta$  - diferença de fase

Pode-se também obter  $\rho''$  (factor bidireccional) a partir de  $n$  e de  $K$ , utilizando as relações de Fresnel.

No que respeita à emissividade total hemisférica pôde-se medir primeiramente o coeficiente de reflexão total ( $\rho_t$ ) da amostra que é iluminada pela radiação emitida por um corpo negro à temperatura  $T$ .

A determinação de  $\epsilon$  é então feita utilizando a expressão:

$$\epsilon_T = 1 - \frac{\int_0^{\infty} M_{T,\lambda}^0 \cdot \rho_{T_a,\lambda} \cdot d\lambda}{M_T^0}$$

O integral, que constitui o numerador da fracção, representa a radiação total hemisférica reflectida pela amostra à temperatura ambiente  $T_a$ .

No final deste apêndice apresentamos um quadro onde são referenciados os autores das técnicas de que tivemos conhecimento assim como a precisão das suas medidas.

## 2 - Medição da absorvidade

Pode dizer-se que os princípios que fundamentam as técnicas de medição da absorvidade são muito semelhantes, quando não os mesmos, aos que foram já referidos para a emissividade. Assim poder-se-á utilizar um processo óptico indirecto para medir a absorvidade direccionada ou um processo calorimétrico se se pretender medir a absorvidade total hemisférica. Os espectrofotómetros com esferas integrantes sofreram uma tal gama de aperfeiçoamentos e apresentam-se, no mercado, com tal variedade de modelos que muitos dos investigadores os preferem para medir a absorvidade.

## 3 - Medição dos factores $\alpha$ e $\epsilon$ a temperaturas elevadas

O domínio de temperaturas considerado estende-se de  $200^\circ\text{C}$  a cerca de  $1000^\circ\text{C}$ . Falamos já no processo óptico directo, mas existem outras técnicas. São vários os autores que se debruçaram sobre este assunto. Mattox, por exemplo, Sowell e outros cientistas dos Laboratórios Sandia, desenvolve-

ram técnicas de obtenção de películas selectivas solares para aplicações a temperaturas elevadas. B.O. Seraphin trabalha também há já alguns anos, no fabrico de superfícies selectivas; as suas investigações conduziram ao aperfeiçoamento de algumas técnicas de obtenção de revestimentos que não se degradam a 500°C, 600°C ou mesmo 700°C. Por consequência desenvolveu paralelamente técnicas de medição dos factores  $\alpha$  e  $\epsilon$ , a temperaturas elevadas. Madame Huetz, em França, orientou também a construção de um aparelho que permite efectuar medições precisas dos factores  $\alpha$  e  $\epsilon$  a altas temperaturas. No quadro do final do apêndice podem ver-se outras referências de autores e técnicas de que tivemos conhecimento.

#### 4. Comparação e crítica das técnicas apresentadas

A escolha de cada técnica deverá ter em conta o objectivo das medições, as condições exteriores e o custo da aparelhagem. Assim, por exemplo, se se trata de controlar a emissividade, à temperatura ambiente, de materiais absorventes durante o seu fabrico industrial, convém escolher-se um processo rápido e um aparelho portátil. Além disso a medição não poderá ser, nem destrutiva, nem impossível de realizar sobre superfícies não planas. O processo elipsométrico nunca poderia ser utilizado num caso destes nem tampouco o processo calorimétrico.

Se o fim dos ensaios é, pelo contrário, a investigação, já a precisão das medidas se torna muito importante e a técnica escolhida deverá respeitar esse rigor.

Os processos calorimétricos são, por exemplo, os mais indicados na medição rigorosa da emissividade. A duração de cada operação de medida pode, no entanto, variar entre 1h e 4h.

Para medir a emissividade à temperatura ambiente pode utilizar-se um processo indirecto; Ian Ritchie descreve, na sua tese de Doutoramento [21], a técnica por ele utilizada, cuja precisão permite detectar pequenas variações de emissividade nas amostras em estudo.

No método indirecto se baseia também o emissómetro portátil construído por Aubert [34], embora a precisão das medidas seja menor.

Se a grandeza que se pretende medir é a emissividade direccional monocromática, já um processo óptico indirecto será o mais indicado.

Finalmente para o caso das medições efectuadas a temperaturas elevadas convém os processos directos, tanto os ópticos como os calorimétri-

cos. Neste domínio, Mattox, Seraphin, Masterson, Cuomo, Zugler, Woodall entre outros, têm desenvolvido técnicas de medição muito importantes.

## A P Ê N D I C E II

### Bibliografia sobre o crômio negro

As referências que se seguem correspondem, umas a artigos consultados, outras a artigos aos quais não foi possível ter acesso. Neste último caso, menciona-se, à frente, o artigo onde vem referenciado.

- [1] U.SIEMENS, A. HALSKE, G. German Patent No. 607, 420 (1929). Referenciado no nº 77 das referências bibliográficas.
- [2] U.SIEMENS, A. HALSKE, G. German Patent No. 611, 200 (1931). Referenciado no nº 77.
- [3] U. SIEMENS, A. HALSKE, G. French Patent No. 754, 360 (1933). Referenciado no nº 77.
- [4] A. U. RUDOLSTADT, J. FISCHER and H. ENDRASS, to Siemens and Halske Akt., U. S. Patent 1, 975, 239 (1934). Referenciado no nº 80.
- [5] R. WEINER, Z. Elektrochem. 42, 377 (1936). Referenciado no nº 77.
- [6] D. P. ZOSIMOVICH and O. I. KIRICHENKO, Zap. Inst. Khim. Akad. Nauk. Ukr. S. S. R., 4, 277 (1937). Referenciado no nº 77.
- [7] YU. V. BAIMAKOV, K. P. BATASHEV and M. D. TELENKOV, Korroziya i Bor'bas Nei, 3, 423 (1937). Referenciado no nº 77.
- [8] E. A. OLLARD., J. Electrodep. Tech. Soc. 12, 33 (1937). Referenciado no nº 53.
- [9] R. PIONTELLI e L. CAMBRI, Rend Reale Inst. Lamb, 72, 128 (1938). Referenciado no nº 63.
- [10] A. KURT and H. ENDRASS., Metallkunde 30, 21 (1938). Referenciado no nº 7 e no nº 53.
- [11] R. LIBERITANZ, Metall Ind. Galvanotech. 36, 220 (1938). Referenciado no nº 92.
- [12] J. G. Poor, Metal Finishing, 41, 694 (1943). Referenciado no nº 51.
- [13] R. PIONTELLI, J. Electrochem. Soc., 94, 106 (1948). Referenciado no nº 63

- [14] M. G. MELLON, Ed. "Analytical Absorption Spectroscopy", New York, John Wiley & Sons, 1950. Referenciado no nº 80.
- [15] N. P. FEDOTEV, P. M. VYACHISLAVOV and N. P. GNUSIN, J. Appl. Chem. USSR, 25 (1952) 351.
- [16] L. O. GILBERT and C. C. BUHMAN, U. S. Patent 2, 623, 847 (1952): Referenciado no nº 43 e no nº 80.
- [17] F. TAYLOR, Electroplating, 5, No. 4 (1952). Referenciado no nº 88.
- [18] M. F. Quaely, Plating, 40, 982 (1953). Referenciado nos nºs 92, 7,63 e 53.
- [19] Metal Ind. 83, 299 (1953). Referenciado no nº 77.
- [20] H. KUTZELING, Metalloberfläche, 5, No. 10, 156 (1953). Referenciado no nº 88.
- [21] F. TAYLOR. Electropl. & Metal Fin., 5, 109 (1953). Referenciado no nº 92.
- [22] N. T. DROBANTSEVA and A. N. SYSOEV, USSR, Patent no. 101, 526 (1954). Referenciado no nº 77.
- [23] V. F. STINE, Metal Finishing, 51, 65 (1954). Referenciado no nº 53.
- [24] P. MORISET, I. OSWALD, C. DRAPER, R. PINNER. "Chromium Plating", Robert Draper Ltd., Teddington, England (1954). Referenciado no nº 88.
- [25] N. T. DROBANTSEVA, Vestn. Mashinostr., 5, 68 (1956). Referenciado no nº 77.
- [26] H. Tabor, "Selective Radiation. I Wave - length discrimination". Bull Research Council of Israel, 5A, 119 (1956).
- [27] M. F. QUAE LY, to Westinghouse Corp., U.S. Patent 2, 739, 108 (1956). Referenciado no nº 80.
- [28] M. F. QUAE LY, U. S. Patent 2, 739, 100 (1956). Referenciado no nº 53.
- [29] M.F. QUAE LY, U.S. Patent 2, 739, 109 (1956). Referenciado nos nºs 53 e 80.
- [30] A. I. LEVIN and A. I. FALICHEVA, Zh. Prikl. Khim., 29, 1673 (1956). Referenciado no nº 77.
- [31] M.F. QUAE LY, U.S. Patent 2, 824, 829 (1958). Referenciado nos nºs 53 e 80.
- [32] A. Ya. RYABOI & M.A. SCHLUGER, "Chromium Plating from a Cold Tetracromate" Electrolyte, Viniti Press, No. 8, 203 (1958). Referenciado no nº 88.
- [33] THOYOAKI OOHINO, Japn. Patent No. 2120 (1958). Referenciado no nº 77.

- [34] A. K. GRAHAM, Proc. Am. Electroplaters Soc. 46, 61 (1959). Referenciado nos nºs 77, 63 e 53.
- [35] Yu. Yu. MATULIS, in: Theory of Chromium Plating (in Russian), Gos. Izd. Politcheskoi i Nauchn. Lit., Lit SSR, Vilnius. Referenciado no nº 77, p. 7 (1959).
- [36] A. K. GRAHAM, Plating 46, 6 (1959). Referenciado no nº 92.
- [37] H. TABOR, Research on Optics of Selective Surfaces, Final Report AF 61 (052 - 279) May (1959).
- [38] T. A. BERESOVSKAYA, "Hydrometallurgy of Chromium", Georgian SSR Press (1959).
- [39] T. ISHIDA, Y. NODA and H. OKADA, J. Metal Fin. Soc. Japan 10, 388 (1959). Referenciado nos nºs 51, 53, 80.
- [40] M. A. MITSKUS, "Problems in Theory of Chromium Plating", Acad. Sci. Lithuanian SSR Press (1959), p. 53.
- [41] A. Y. RYABOI & M. A. SCHLUGER, J. App. Chem. USSR, 32, 588 (1959). Referenciado no nº 88.
- [42] M. KAPPEL and H. GERISCHER, Z. Elektrochem., 64, 235 (1960). Referenciado no nº 77.
- [43] H. L. PINKERTON to Allied Chemical Corp., U.S. Patent 2, 985, 567 (1961). Referenciado nos nºs 92 e 80.
- [44] I. I. LEVITAN & V. G. SHUL'GIN, USSR Pat. 135, 319 (1961). Referenciado nos nºs 53, 63 e 92. Segundo N.V. Andreeva, ref. nº 80, a data é 1960 e não 1961.
- [45] A. G. SAMARTSEV and N.V. ANDREEVA, Zh. Fiz. Khim., 35, 892 (1961). Referenciado no nº 77.
- [46] D. P. ZOSIMOVICH & S. P. ANTONOV, Zh. Pch. (J. Appl. Chem.) 35, 279 (1962). Referenciado no nº 88.
- [47] L. F. SPENCER; The "non sulphate" baths in the electrodeposition of chromium. Metal Finishing, (Jan. 1962) 60.
- [48] E. MULLER and O. ROSSOW, Z. Elektrochem. 38, 883 (1962). Referenciado no nº 77.
- [49] B.A. SHENOI & K.S. INDIRA. Metal Finishing, 61, 65 (1963). Referenciado no nº 53.

- [50] D. P. COSTA. Metal Finishing, 61, 65 (1963).
- [51] S. R. RAJAGOPALAN and K. S. INDIRA. Application of Polarized - Light Microscopy to a Study of the Transparency of Thin Layers of Black-nickel Film, J. Inst. Metals, 93, 129 (1964).
- [52] Yu. Yu. MATALUS & M. A. MITSKUS, Proc. Acad. Sci. Lithuanian SSR. Series B 136 (1964). Referenciado no n<sup>o</sup> 88.
- [53] A. SHENOI & S. GOWRI, "Black Chromium Plating", Metal Finishing, (Dec. 1964).
- [54] B. A. SHENOI, K. S. INDIRA, & S. GOWRI, Indian Pat. 97005 (1964). Referenciado no n<sup>o</sup> 63.
- [55] A. G. SAMARTSEV and N. V. ANDREEVA, USSR Patent no. 188, 252 (1965). Referenciado no n<sup>o</sup> 77.
- [56] Z. A. SOLOV'EVA, Elektrokimiya, 1, 812 (1965). Referenciado no n<sup>o</sup> 77.
- [57] S. R. RAJAGOPALAN, K. S. INDIRA and K. S. DOSS. "An Explanation for the Black Colour of "black-nickel", J. Electroanal. Chem. 10, 465 (1965).
- [58] F. A. LOWENHEIM, This Journal, 52, 131 (1965). Referenciado no n<sup>o</sup> 80.
- [59] A. Ya. RYABOI & M. A. SCHLUGER. Zh. Pch. (J. Appl. Chem.) 34, 177 (1966). Referenciado no n<sup>o</sup> 88.
- [60] R. CAWTHORNE, W. FLAVELL & N. C. ROSS, J. Applied. Chem. 16, 281, Oct. (1966). Referenciado no n<sup>o</sup> 87.
- [61] ASTM Standards, Part 27; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1966). Referenciado no n<sup>o</sup> 80.
- [62] A. T. VAGRAMYAN and Z. A. SOLOV'EVA, Science Progress, Electrochemistry, Electrodeposition of Metals and alloys, no. 1 (in Russian) Izd. A. Kad. Nauk SSSR Moscow (1966), p. 166. Referenciado no n<sup>o</sup> 77.
- [63] B. A. SHENOI, S. GOWRI & K. S. INDIRA. "A New Bath for Black Chromium Plating". Metal Finishing, (April 1966).
- [64] J. A. MOCK, Mater. in Design Eng. 64 (2), 73 (1966). Referenciado no n<sup>o</sup> 92.
- [65] W.W. WENDLANT and H. B. HECHT, "Reflectance Spectroscopy", New York, Interscience Publishers (1966). Referenciado no n<sup>o</sup> 80.
- [66] Federal Register, 31, (136) July 15, 1966, p.9635. Referenciado no n<sup>o</sup> 80.

- [67] Diamond Alkali Co. Brit. Pat. 1, 175, 461 (1967). Referenciado no nº 92.
- [68] N. V. ANDREEVA and A. G. SAMARTSEV, Optiko-Mekhan. Prom. No. 2, 40 (1967). Referenciado no nº 77.
- [69] ASTM Standards, Part 20; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for testing and Materials (1967). Referenciado no nº 80.
- [70] ASTM Standards, Part 7; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1967). Referenciado no nº 80.
- [71] ASTM Standards, Part 21; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1967). Referenciado no nº 80.
- [72] N. D. BIRYUKOV, Doctorate dissertation, Ivanovsky Institute of Chemistry and Technology (1967). Referenciado no nº 88.
- [73] D. P. ZOSIMOVICH and N. D. IVANOVA, Ukr. Khim. Zh. 33, 801 (1967). Referenciado no nº 77.
- [74] J. B. NELSON, Jr. U. S. Pat. 3, 419, 481 (1968). Referenciado no nº 92.
- [75] LARISSA DOMNIKOV. "Chromium Plating from Cold Baths". Metal Finishing, 66 (Jul. 1968).
- [76] N. V. PARTHASARADHY & T. R. SUBRAMANIAN, Metal Finishing 66, 70, (Jul. 1968). Referenciado no nº 92.
- [77] J. P. BRANCIAROLI & P. G. STUTZMAN, "Black Chromium Plating: Application and Deposit Characteristics of a New Plating Process". Plating, 56 (1), 37 (1969).
- [78] R.M. WOODS & D. MOUL, U.S. Pat. 3, 454, 474 (1969). Referenciado no nº 92.
- [79] G. P. MAITK and I. N. YUDENKOVA, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 42, 4, 817-823, (Apr. 1969).
- [80] N.V. ANDREEVA, Black Chromium Plating, Z. Prik. Khim. 42, 4, 792 (1969).
- [81] N.D. BIRYUKOV. Zh. P. Ch. (J. Appl. Chem.) No. 9, 1971. Referenciado no nº 88.
- [82] L. MISSEL. Metal Finishing, 69, 46 (June 1971). Referenciado no nº 87.
- [83] B. H. P. Australian Patent 26, 322/71. Referenciado no nº 99.
- [84] R. D. TWIST. Prod. Fin. 19, 20 (Feb. 1972). Referenciado no nº 92.
- [85] SABURO KONISHI and MITSUAKI TADAGOSHI. Chromium Plating from a Low Concentration Baths (I parte). Metal Fin. (Nov. 1973).

- [86] B. A. SHENOI and S. GOWRI, Metal Finishing Journal 139-149 (1973). Referenciado no n° 99.
- [87] SABURO KONISHI and MITSUAKI TADAGOSHI. Chromium Plating from a Low Concentration Baths (II parte). Metal Finishing, (Dec. 1973).
- [88] LARISSA DOMNIKOV. Tetrachromate Baths for Chromium Plating. Metal Finishing, 71 (Sept. 1973) 71.
- [89] G. E. Mc DONALD, NASA Tech. Memorandum TMX-71596 (1974).
- [90] G. E. Mc DONALD, NASA Techn. Memorandum TMX-3136.
- [91] T. SPALVINS and W. A. BRAINARD, J. Vac. Sci. Technol. 11 (6) 1186-1192 (1974). Referenciado no n° 99.
- [92] L. SIVASWAMY, S. GOWRI & B. A. SHENOI. Electrodeposition of Black Chrome from a Tetrachromate Bath. Metal Fin. 12, 3, 48 (1974).
- [93] Metal Finishing - Guidebook and Directory (Metals and Plastics City, 1974). 42nd. ed., p. 268 and p. 344.
- [94] G. E. Mc DONALD, Spectral Reflectance Properties of Black Chrome for Use as a Solar Selective Coating, Solar Energy, 17, 2, 119-122, (May 1975).
- [95] K. D. MASTERSON and B. O. SERAPHIN, Report NSF/RANN/SE/GI-36731X/TR/71/1 May (1975). Referenciado em H. S. Gurev, G. E. Carver and B. O. Seraphin, Solar Energy (The Electrochem. Society, New York, 1976), p. 36.
- [96] D. M. MATTOX, Solar Energy Materials Preparation Techniques, J. Vac. Sci. Technology, Vol. 12, No. 5, p. 1023, Sept./Oct. (1975).
- [97] D. M. MATTOX, G. J. KOMINIAK, R. R. SOWELL, R. B. PETTIT, Selective Solar Photothermal Absorbers, SAND 75-0361, July (1975).
- [98] Mc DONALD, Variation of Solar Selective Properties of Black Chrome with Plating Time. NASA TMX-71731 (1975). Referenciado em J. J. Cuomo, J. F. Ziegler and J. M. Woodall, Applied Physics Letters, vol. 26, No. 10, May (1975).
- [99] D.M. MATTOX, High Volume Thin Film Capabilities in the U.S.A. Presented to the International Workshop: Cadmium Sulfide Solar Cells and other Abrupt Heterojunctions (NSF), U. of Delaware, Newark Delaware (April 30 - May 2, 1975). To be published in the proceedings. Referenciado no n° 97.

- [100] Mc DONALD, BUZEK and CURTIS, Fundamental Studies of Black Chrome for Solar Collector Use. NASA TMX-73461 (1976).
- [101] N. D. IVANOVA, N. I. TARANENKO, G. A. KVYATKOVSKAYA, G. N. LEONOV, G. G. PENOV, E. S. VILAND and L. I. MOSTOSVSKAYA. Deposition of Black Chromium Coatings on Various Structural Materials. Protection of Metals (in russian: ZASHCHITA METALLOV) 13, 2, 191, (March/Apr. 1977).
- [102] R. J. H. LIN and P. B. ZIMMER, Optimization of coating for Flat Plate Solar Collectors, Phase II. Final Report, 28 June 1976, 27 June 1977. Referenciado em NTIS (National Technical Information Service) Energy de 22/8/1978, p. 979.
- [103] G. E. Mc DONALD, Black Chrome on Commercially Electroplated Tin as a Solar Selective Coating, NASA, TM-73799. Sept. (1977). Referenciado em NTIS Energy de 16/5/1978.
- [104] R. R. SOWELL and D. M. MATTOX, Optical Properties and Composition of Electroplated Black Chrome, Plating and Surface Finishing, Vol. 65, No. 1, Jan. (1978). Referenciado em Current Contents 20/2/1978 p. 77.
- [105] Products of Harshaw Chemical Co., Harshaw Chromonyx Black Chrome. Plating Process, CRX-0270, Harshaw Chemical Co. Referenciado em G. Mc Donald and Henry B. Curtis, NASA TMX-71817 (1975).
- [106] K. J. CATHRO, Plating Black-chrome for Solar Collectors Using Tetra-chromate Solutions, Metal Finishing, 76, 10, (Oct. 1978).
- [107] C. O. T. INAL and A. E. TORMA, A field ion microscope study black - chrome and nickel electroplated coatings, Thin Solid Films, 54 (1978) 161-169.
- [108] Z. E. SWITKOWSKI, J. C. P. HEGGIE, G. J. CLARK and R. J. PETTY, Use of Nuclear Techniques in the characterization of Chrome Black Solar Absorber Surfaces. Aust. J. Phys. 1979), 32, pp. 343-360.

### 2.3. Bibliotecas consultadas

- 1) Centro de Termodinâmica Aplicada e Mecânica dos Fluidos da Universidade Técnica de Lisboa (CTAMFUTL).
- 2) Instituto Superior Técnico
- 3) Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades de Lisboa (CECUL).
- 4) Complexo Interdisciplinar do IST.
- 5) Laboratório de Física do IST.
- 6) Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).
- 7) Companhia União Fabril (CUF - Barreiro).
- 8) Centro de Física da Matéria Condensada.
- 9) Antigo Instituto Nacional de Investigação Industrial (INII)
- 10) Oficinas Gerais de Material Aeronáutico (OGMA - Alverca).
- 11) Universidade de Évora.
- 12) Faculdade de Ciências e Tecnologia de Coimbra.
- 13) Faculdade de Ciências de Lisboa.
- 14) Instituto Geofísico Infante D. Luis.
- 15) Academia das Ciências de Lisboa.
- 16) Siderurgia Nacional.
- 17) Antigo Laboratório de Física e Energia Nucleares (LFEN).
- 18) Fundação Gulbenkian.
- 19) Faculdade de Ciências do Porto.
- 20) Centro de Documentação Científica Ultramarina.
- 21) Instituto Politécnico de Vila Real.
- 22) Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (CENG).
- 23) École Centrale des Arts et Manufacturs de Chatenay Malabry (Paris).
- 24) Universidade de Grenoble.
- 25) Laboratoire d'Energétique Solaire (Odeillo).

## A P Ê N D I C E III

### Desengorduramento da placa

#### a) Por via química

Utilizámos o tricloroetileno ou o tetracloroetileno indiferentemente, tomando as devidas precauções dada a sua toxicidade.

#### b) Por via electrolítica

##### Composição do banho alcalino

Carbonato de sódio	50g. $\ell^{-1}$
Monohidrogeno-ortofosfato de sódio	30g. $\ell^{-1}$
Hidróxido de sódio	15g. $\ell^{-1}$

##### Condições operatórias

Natureza do cátodo	A placa a desengordurar
Natureza do ânodo	Aço inoxidável
Densidade de corrente	8 A.dm <sup>-2</sup>
Tempo de electrólise	3 min (1,5 min para cada face)

##### Tratamento com ácido sulfúrico

Mergulhámos a placa numa solução aquosa de ácido sulfúrico (a 15% em vol.) durante 1 minuto.

##### Niquelagem

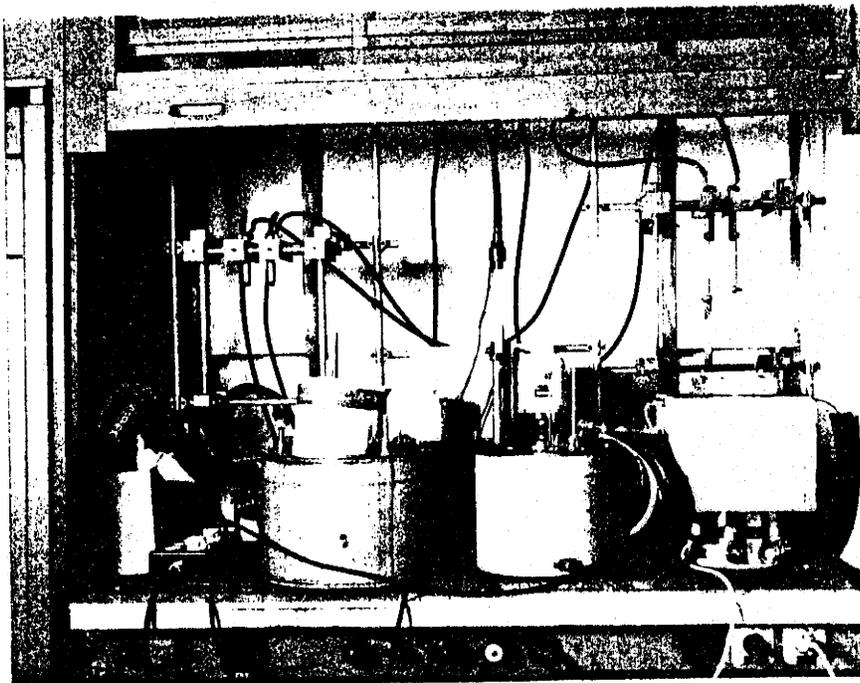
##### Composição do banho de sulfamato

Sulfamato de níquel	350g. $\ell^{-1}$
Cloreto de níquel II, hidratado, c/ 5 mol. de água	20g. $\ell^{-1}$
Ácido bórico	40g. $\ell^{-1}$
Sulfato de sódio, lauril	0,6g. $\ell^{-1}$

## Condições operatórias

Natureza do cátodo	A placa a níquelar
Natureza do ânodo	Uma placa de níquel puro
Dimensões do ânodo	22 x 12 cm
Parte mergulhada	17 x 12 cm
Densidade de corrente	2,8 A.dm <sup>-2</sup>
Temperatura	45°C
pH	4
Distância entre os eléctrodos	5 cm
Volume total da solução	3 ℓ

b) Instalação de cromagem do L.E.M.M. - C.E.N.G.



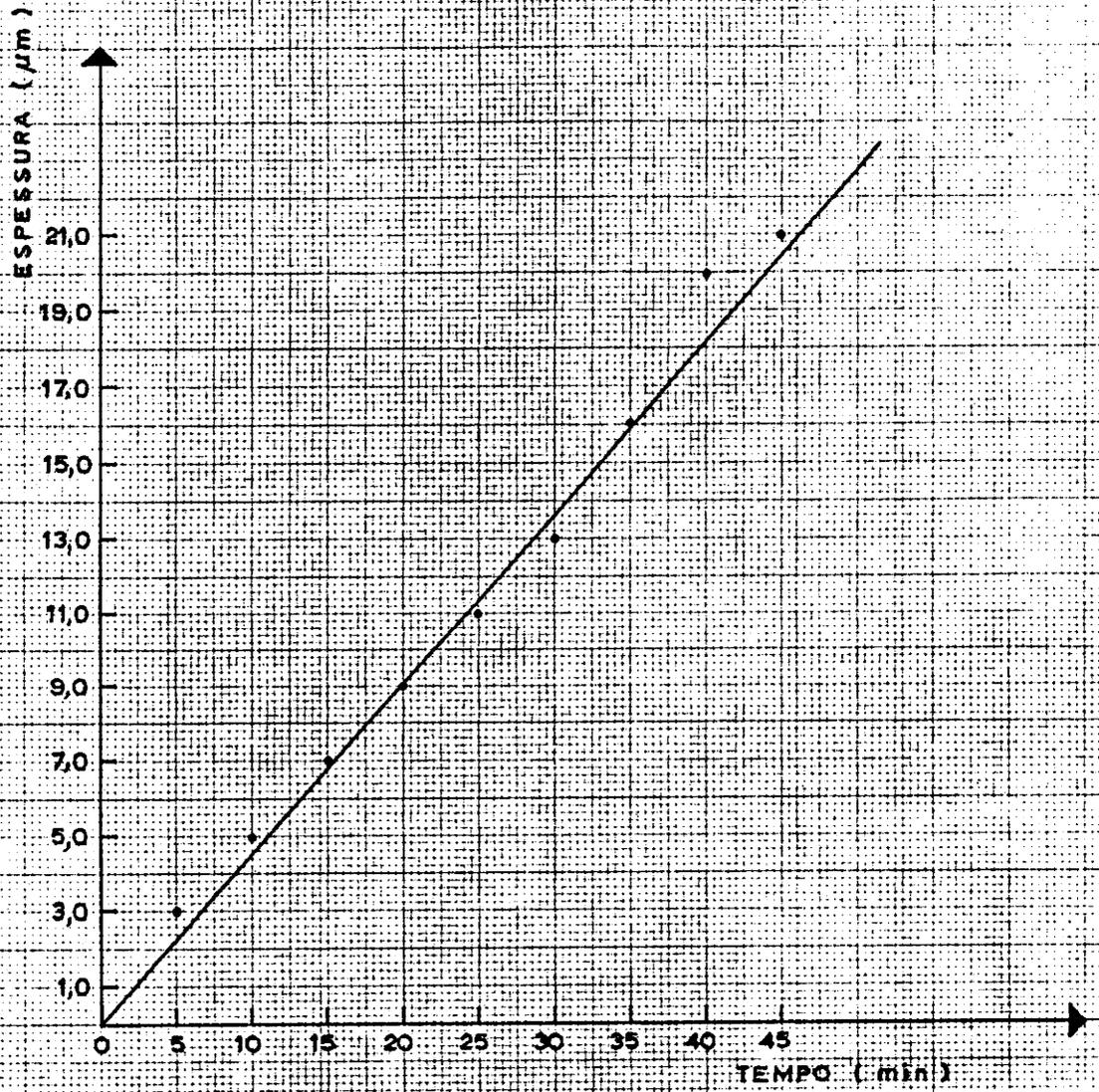
Fotografia gentilmente obtida por Monsieur Didier do L.E.M.M. de Grenoble.

## A P Ê N D I C E IV

Por impossibilidade de ordem técnica na reprodução dos espectros de reflectividade obtidos em Grenoble não figuram neste apêndice os referidos espectros.



# APÊNDICE V



VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE NÍQUEL  
COM O TEMPO DE DEPOSIÇÃO



## B I B L I O G R A F I A

- [1] L. SIVASWAMY, S. GOWRI and B. A. SHENOI, Electrodeposition of Black Chrome from a Tetrachromate Bath , 12 (1974) 48-51.
- [2] M. C. KEELING, Optically Thin Diffusion Barrier Enhance the Life of Metal/Metal Oxide Selective Surfaces, Solar Operations, Motorola Inc. Phoenix, Arizona (1976).
- [3] M. P. THEKAEKARA, Solar Energy Outside the Earth's Atmosphere, Solar Energy, 14 (1973) 109-127.
- [4] J. P. PEIXOTO, Noções Fundamentais sobre os Fenômenos da Radiação Solar, Electricidade, 20 (1960) 337-342.
- [5] J. P. PEIXOTO, Cadeira de Meteorologia - 1º aditamento, Faculdade de Ciências de Lisboa, (1964-65).
- [6] J. P. PEIXOTO, A Radiação Solar e o Sistema Atmosfera - Globo da Terra, Electricidade, 20 (1960) 343-351.
- [7] J. SPITZ, A. AUBERT, J. M. BEHAGHEL, S. BERTHIER, J. LAFAIT et J. RIVORY, Matériaux Selectifs pour la Conversion Photothermique de l'Energie Solaire, Rev. Phys. Appl., 14 (1979) 67.
- [8] J. JURISSON, R. E. PETERSON and H. Y. B. MAR, Principles and Applications of Selective Solar Coatings, J. Vac. Sci. Techn., 12 (1975) 1010-1015.
- [9] J. VALIGNAT; J. SPITZ; I. T. RITCHIE, Le Dépôt Electrolytique de Chrome Noir Characterization et Stabilité Thermique, Rev. Phys. Appl. 15 (1980) 397-402.
- [10] J. SPITZ, Selective Surfaces for High Temperature Solar Photothermal Conversion, Thin Solid Films, 45 (1977) 31-41.
- [11] B. O. SERAPHIN and A. B. MEINEL, Optical Properties of Solids - New Developments, B.O. Seraphin, Ed., Amsterdam (1976).
- [12] M. OKUYAMA, K. FURUSAWA e Y. HAMAKAWA, Ni Cermet Selective Absorbers for Solar Photothermal Conversion, Solar Energy, 22 (1979) 479.
- [13] J. J. CUOMO, J. F. ZIEGLER and J. M. WOODAL, A New Concept for Solar Energy Thermal Conversion, Appl. Phys. Letters, 26 (1975) 557-559.

- [14] Th. ROËA - J. SPITZ, Etude Theorique des Performances des Capteurs Solaires, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble CR-DMG 33/76 (1976).
- [15] K. J. CATHRO and A. F. REID, Selective Surfaces for Solar Energy Utilization, The Australian Physicist, November (1976).
- [16] A. AUBERT, Th. ROËA, S. STOLBOWSKY, Étude Comparative des Capteurs a Absorbours Noir et Selectif, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, CR-DMG 78-7-0190 (1978).
- [17] C. PEREIRA, High Temperature Solar Collector with Optimal Concentration - Non Focusing Fresnel Lens with Secondary Concentrator, Ph. D. Thesis, Chicago Univ. U.S.A. (1978).
- [18] H. TABOR, Selective Radiation. I. Wavelength Discrimination, Bull. Res. Counc. of Israel, 5A (1956) 119-128.
- [19] H. TABOR, Research on Optics of Selective Surfaces, Final Report AF 61 (052-279) May (1959).
- [20] J. SPITZ, T. V. DANH and A. AUBERT, Chromium Black Coatings for Photo-thermal Conversion of Solar Energy, Part I: Preparation and Structural Characterization, Sol. En. Materials, 1 (1979) 189-200.
- [21] I. T. RITCHIE, Graded Refractive Index Solar Selective Surfaces, Ph. D. Thesis, University of Sidney, Australia (1978).
- [22] I. T. RITCHIE. J. SPITZ, Thermal Degradation of Cermet Solar Selective Absorbers, "a ser publicado", (1980).
- [23] J. C. MAXWELL GARNETT, Phyl. Trans. R. Soc. Lond. B 203 (1904) 385.
- [24] D. R. MCKENZIE e R. C. PHEDRAN, Exact Modelling of Cubic Lattice Permittivity and Conductivity, Nature, 265 (1977) 128-129.
- [25] D. M. MATTOX, Application of Thin Films to Solar Energy Utilization, J. Vac. Sci. Techn., 13 (1976) 127-134.
- [26] J. C. C. FAN and STEVEN A. SPURA, Selective Black Absorbers Using RF-Sputtered  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  Cermet Films, Appl. Phys. Letters, 30 (1977) 511.
- [27] B. WINDOW, I. T. RITCHIE, K. CATHRO, Selective Electroplated Chromium Blacks, Appl. Optics, 17 (1978) 2637-2643.

- [28] G. G. GRANQVIST and G. A. NIKLASSON, Ultrafine Chromium Particles for Photothermal Conversion of Solar Energy, *J. Appl. Physics*, **49** (1978) 3512-3520.
- [29] Z. E. SWITKOWSKI, J. C. P. HEGGIE, G. J. CLARK and R. J. PETTY  
Use of Nuclear Techniques in the Characterization of Chrome Black Solar Absorber Surfaces, *Aust. Journ. of Phys.*, **32** (1979) 343-360.
- [30] S. BERTHIER et J. LAFAIT, Modelisation des Propriétés Optiques des Milieux Inhomogenes a Structure Complexe, "a ser publicada", (1980).
- [31] R. W. COHEN, G. D. CODY, M. D. COUTTS and B. ABELES, Optical Properties of Granular Silver and Gold Films, **8** (1973) 3689-3701.
- [32] J. COLOMES, Performances des Capteurs, SEEN-Centre d'Études Nucléaires de SACLAY CR 76.011.
- [33] R. PLOYART, Simulation des Performances Journalieres d'un Capteur ORIENT - MET. - SYST. - DON., Centre d'Études Nucléaires de SACLAY CR SEEN 77.069.
- [34] A. AUBERT, Mesure Calorimétrique de l'émissivité dans l'infra-rouge  $\lambda > 2\mu\text{m}$ .  
Compte-Rendu DMG 90/76, LEMM-CENG. Grenoble.
- [35] MEINEL and al., Air-Stable Selective Surfaces for Solar Energy Collectors, Helio Associated, Inc, Tucson, Arizona, 31/1/75.
- [36] E. M. LUSHIKU and K. R. O'SHEA, Ellipsometry in the Study of Selective Radiation-Absorbing Surfaces. *Solar Energy*, **19** (1977) 271-276.
- [37] M. BORN and E. WOLF, Principles of Optics, Pergamon Press (1975).



## ERRATAS

<u>Página</u>	<u>Linha</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Deveria ler-se</u>
Agradecimentos	23	Catedrático	catedrático
"	30	Département	Département
II	3.2.1.	58	59
"	4.4.3.	estrutura	estrutural
III	4.6.	Análise dos resultados	Análise dos resultados
"	5.1.1.	do	dos
IV	V	158	159
VI	4	Países	países
5	5	impõem	impõe
5	26	c.s <sup>-</sup>	c.s <sup>-1</sup>
8	22	lei*	lei
16	15	Q	Q <sub>λ</sub>
20	27	dessalinização	dessalinização
28	última	12,0μm	2,0μm
36	última	apresentamos	apresentámos
39	9	Índice	Índices
55	26	Capítulo 2	Capítulo 1
60	20	colector	colector,
62	27	fac	fac-
65	10	colhê-lo	colhê-lo.
70	5	deparamos	deparámos
70	9	trabalho	artigo
71	1. <sup>a</sup> linha	20 - 25C	20 - 25°C
71	2. <sup>a</sup> linha	15 - 35C	15 - 35°C
71	3. <sup>a</sup> linha	15 - 18C	15 - 18°C



<u>Página</u>	<u>Linha</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Deveria ler-se</u>
71	4. <sup>a</sup> linha	20	20°C
74	9	rugosidade	rugosidades
74	20	comosição	composição
74	21-25	gl <sup>-1</sup>	g.l <sup>-1</sup>
75	13,14,15	falta uma chaveta	
77	5	obtido em	obtida com
77	10	2,500m	2,500µm
96	4	dlorí-	clorí-
101	15	no	na
111	28	[30]	[29]
112	16	4.1	4.4.1.
113	5	sifnificativo	significativo
123	8	de	dos
127	últimas 5	w	W
128	2	nesta	neste
130	2 e seguintes	w.m <sup>-2</sup>	W.m <sup>-2</sup>
136	3	conduza	conduz a
141	7 e 15	exitância	excitância
142	página toda	142	143
143	"	143	142
142	7	emissividade de	emissividade
143	última	exitância	excitância
144	10	sepresenta	representa
145	7	qu	que
146	1	Zugler	Ziegler
161	2	Bath, 12	Bath, Metal Finishing, 12
161	5	Phoemix	Phoenix