

RECOBRIMENTO SELETIVO NANOESTRUTURADO PARA COLETORES
SOLARES DE BASE NÍQUEL OBTIDO SOBRE SUBSTRATO DE COBRE POR
TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Ricardo Luiz Perez Teixeira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Armando Carlos Figueiredo

Coelho de Oliveira

Rio de Janeiro

Janeiro de 2011

RECOBRIMENTO SELETIVO NANOESTRUTURADO PARA COLETORES
SOLARES DE BASE NÍQUEL OBTIDO SOBRE SUBSTRATO DE COBRE POR
TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Ricardo Luiz Perez Teixeira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^a. Renata Antoun Simão, D. Sc.

Prof. Armando Carlos Figueiredo Coelho de Oliveira, D. Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Dr^a. Cynthia Helena Soares Bouças Teixeira, D. Sc.

Prof^a. Geralda Cristina Durães de Godoy, D. Sc.

Prof. Rodrigo Prioli Menezes, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2011

Teixeira, Ricardo Luiz Perez

Recobrimento Seletivo Nanoestruturado para Coletores Solares de base Níquel obtido sobre substrato de Cobre por Técnicas Eletroquímicas/Ricardo Luiz Perez Teixeira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XX, 195 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Armando Carlos Figueiredo Coelho
de Oliveira

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p.170-195.

1. Superfícies absorvedoras. 2. Níquel negro. 3. Filmes Finos. I. Simão, Renata Antoun, et al.. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A

todos que,

direta ou

indiretamente,

contribuíram na

elaboração e

execução deste

trabalho, registro

aqui meus sinceros

agradecimentos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

RECOBRIMENTO SELETIVO NANOESTRUTURADO PARA COLETORES
SOLARES DE BASE NÍQUEL OBTIDO SOBRE SUBSTRATO DE COBRE POR
TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Ricardo Luiz Perez Teixeira

Janeiro/2011

Orientadores: Renata Antoun Simão

Armando Carlos Figueiredo Coelho de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O processo de deposição eletroquímica de níquel negro conhecido como método de Fishlock foi investigado para se produzir recobrimentos nanoestruturado com alta seletividade para coletores solares. O processo de eletrodeposição em solução eletrolítica de sulfamato foi realizado sobre substrato de cobre nanoestruturado. As análises foram realizadas para se estudar a influência das condições de deposição (tais como: as concentrações dos reagentes e a densidade de corrente aplicada) na espessura do recobrimento, na distribuição de fases e na seletividade (propriedades óticas do revestimento). A composição do revestimento foi avaliada quantitativamente por XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X). A topografia foi medida por AFM (Microscopia de Força Atômica). O níquel negro nanoestruturado obtido apresentou valores de seletividade superiores a 10, uma absorvância ($\lambda = 320 \text{ nm} - 2500 \text{ nm}$) com valores superiores a 97 % e uma emitância ($\lambda = 2500 \text{ nm} - 20000 \text{ nm}$) com valor inferior a 11 %.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

NANOSTRUCTURED NICKEL-BASED SOLAR ABSORBER COATINGS ON
COPPER SUBSTRATE BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Ricardo Luiz Perez Teixeira

January/2011

Advisors: Renata Antoun Simão

Armando Carlos Figueiredo Coelho de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

A sulfate plating process of black nickel (Fishlock method) was investigated to produce nanostructural high solar selective coating on copper. Process studies were carried out by investigating influence of various operating conditions such reagent concentrations, current density on thickness, phase distribution and optical properties of the coating. The composition of the coating was studied by XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). The topography was measurement by AFM (Atomic Force Microscopy). These studies allowed an improvement in the coating selectivity by nanometric structuration and range of phases. Nanostructuration was obtained with electrochemical finishing and controlled concentration increasing of zinc sulfate. The nanostructured black nickel has a high solar selectivity, with values over 10; absorptance ($\lambda = 320 \text{ nm} - 2500 \text{ nm}$) over 97 % and emittance ($\lambda = 2500 \text{ nm} - 20000 \text{ nm}$) below 11 %.

1. Introdução

A solução para o problema de demanda energética e progresso material tem sido objeto de uma crescente preocupação mundial. Enquanto a demanda mundial cresce a cada ano, as fontes de energia clássicas caminham para a exaustão, exige-se urgência dia após dia o desenvolvimento de novas fontes de energia e de processamento útil delas, com o menor impacto ambiental possível. O problema energético atinge tanto aos países desenvolvidos como aos em desenvolvimento, e o intenso uso de matrizes energéticas convencionais, como a existente em países emergentes como a China e a Rússia de base energético fóssil, contribuem mais decisivamente para poluição atmosférica global. O volume crescente de poluentes na atmosfera fomenta a alteração e radicalização das mudanças climáticas e numa maior devastação e prejuízo decorrente destas alterações (Seyboth et al., 2008; Zhai et al., 2008; Asif et al., 2007).

Diante da radicalização das consequências da alteração climática global fomentada pelos produtos poluentes gerados pelas fontes convencionais, da elevação dos custos político-econômicos das fontes fósseis não renováveis, da complexidade e da exigência de desenvolvimento de soluções energéticas quase imediatas, encontra-se como uma alternativa de destaque a utilização da matriz energética solar. A matriz energética solar apresenta-se como um impulso viável, acessível e competitiva para substituição das matrizes convencionais existentes (Chang et. Al., 2009; Oliveira, 2007; Chien et al., 2007; Milliken et al., 2007).

O uso da energia solar é apropriado para fins de transformação de energia luminosa em térmica, podendo, assim, substituir fontes poluentes tradicionais como o carvão e o petróleo. Os coletores solares, apesar da avançada tecnologia que os envolvem na sua produção e caracterização (como exemplo: o conhecimento das propriedades nanométricas e submicrométricas, químicas, físicas, óticas, morfológicas e topográficas), captam a energia do Sol (fonte abundante, disponível e distribuída globalmente) e a transforma em energia térmica e elétrica sem produtos poluentes durante o processo de

geração de energia, apesar do processo de sua produção poder empregar reagentes tóxicos exigindo cuidados no uso e descarte. Entretanto, demandam-se grandes áreas coletoras para o aproveitamento viável da fração de energia solar que chega aos coletores (Fraidenraich et al., 2008; Rossini et al., 2007; Zäch et al., 2007; Ramachandra et al., 2007).

Segundo o “Manual de Aquecimento Solar de Água do Instituto Brasileiro do Cobre” (Procobre, 2003), para uma mesma demanda energética para aquecimento de água (aquecimento abaixo de 90 °C) residencial ou hospitalar o sistema de aquecimento por coletores solares apresenta um custo de instalação de equipamento muito superior ao de instalação de energia elétrica (o sistema por coletor solar é 300 % superior ao residencial e 800 % superior ao hospitalar) e ao gás (o sistema por coletor solar é 800 % superior ao residencial e 700 % superior ao hospitalar), porém o custo de uso energético médio anual do aquecimento solar é cerca de 90 % inferior em relação ao consumo de energia elétrica e de cerca de 60 % inferior para o gás. Assim, o aquecimento da água por aquecimento solar propicia um retorno de investimento bem mais rápido que o por energia elétrica e o por gás.

Os coletores solares para aquecimento constituem-se de superfícies que simulam um corpo negro ideal. Portanto, quando expostos ao sol, transformam a energia luminosa em térmica. Os coletores de elevado desempenho são aqueles em que as suas superfícies apresentam elevada seletividade, absorvendo praticamente toda radiação solar incidente e praticamente não a reemitindo termicamente ao ambiente externo. Além dos aspectos da natureza seletiva do coletor, outros fatores importantes para o elevado desempenho global, porém não discutidos no trabalho, são o local de instalação e o projeto ou *design* dos equipamentos com os coletores, pois uma maior área seletiva exposta à luminosidade num menor espaço físico oferecerá um maior rendimento (Fraidenraich et al., 2008; Rossini et al., 2007; Ramachandra et al., 2005).

O níquel negro, utilizado originalmente como revestimento preto decorativo em peças, foi apontado na década de 50 como possuindo propriedades de absorção - emissão adequadas a uma eficiente conversão térmica de energia solar (Bogaerts et al., 1983; Wesley, 1957; Tabor et al., 1956). Devido a estas características óticas, o níquel negro tem sido estudado no sentido de aperfeiçoar as propriedades seletivas do filme, variando-se as condições de produção. (Shashikala et al., 2007).

Estudos realizados na década de 60 (Wade et al., 1967) demonstraram a possibilidade de uso com alta eficiência de superfícies de níquel negro em coletores solares, mesmo fora da atmosfera terrestre (como exemplo: em satélites e estações de pesquisa espacial). Alguns problemas nas propriedades mecânicas como a baixa resistência à abrasão, a baixa aderência e a não uniformidade do filme seletivo eletrodepositado foram relatados por Dennis (Dennis et al., 1972), bem como maneiras de superá-los, por exemplo: por um controle rígido do pH, da temperatura e da concentração dos reagentes, por uma textura mais fina de acabamento do substrato.

2. Objetivo do trabalho

Produção e caracterização química, morfologia, topográfica e ótica de recobrimentos seletivo nanoestruturados de níquel negro para uso em coletores fototérmicos de alta eficiência.

2.1 Objetivos Secundários

Estudar a influência dos parâmetros de deposição de níquel negro em suas propriedades;

Estudar a estabilidade térmica do recobrimento de níquel negro a 200 °C e a 600 °C;

Comparar a condutividade e a difusividade térmica do substrato de cobre C81100 (que apresenta alta condutividade e difusividade térmica) com o filme obtido de níquel negro;

Investigar as causas para a cor negra do filme produzido de níquel negro e quais os parâmetros físicos que têm influência nas propriedades óticas;

Compreender melhor a estrutura dos filmes de níquel negro.

3. Fundamentação Teórica

3.1 Espectro eletromagnético

O espectro eletromagnético é classificado em termos de seu comprimento de onda (λ , m) ou pela sua frequência ν (Hertz, Hz). Ondas de alta frequência e energia possuem um pequeno comprimento de onda e as ondas de baixas frequências possuem longos comprimentos de onda. No espectro visível, uma radiação eletromagnéticas tem comprimento de onda (λ) em torno de *400 nm* a *750 nm*, sendo que a cor violeta possui um λ de *380 nm* a *450 nm* (ν de *790 THz* a *680 THz*), a cor azul um λ de *450 nm* a *495 nm* (*680 THz* a *620 THz*), a cor verde um λ de *495 nm* a *570 nm* (*600 THz* a *530 THz*), a cor amarela um λ de *570 nm* a *590 nm* (*530 THz* a *510 THz*), a cor laranja um λ de *590 nm* a *620 nm* (*510 THz* a *480 THz*), a cor vermelha um λ de *620 nm* a *750 nm* (*480 THz* a *405 THz*). Já o faixa de comprimento de onda classificada como espectro infravermelho possui um λ que varia de *700 nm* a *1 mm* (*300 GHz* a *400 THz*). O espectro infravermelho também pode ser dividido pelos seus efeitos biológicos em três categorias: as de radiação infravermelha curta (λ de *800 nm* a *1,5 μ m*), as de radiação infravermelha média (λ de *1,5 μ m* a *5,6 μ m*) e de radiação infravermelha longa (λ de *5,6 μ m* a *1 mm*). A radiação ultravioleta (UV) tem λ menor que a da luz visível e maior que a dos raios-X e apresenta um espectro na faixa de λ de *380 nm* a *1 nm*. O espectro de radiação ultravioleta também pode ser dividido em três categorias no que se refere aos efeitos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo UVA para λ de *400 nm* a *320 nm* ("luz negra" ou onda longa), UVB para *320 nm* a *280 nm* (onda média) e UVC para λ de *280 nm* a *100 nm* (UV curta ou "germicida").

A radiação térmica é definida como a energia radiante emitida por um meio em virtude de sua temperatura e o espectro de emissão de radiação térmica é função da temperatura do corpo emissor (Cienfuegos et al., 2000; Kreith, 1991). Pela figura 3.1, tem-se que as reações nucleares que ocorrem no sol produzem uma radiação cujo espectro ao nível do mar se encontra predominantemente dentro do comprimento de onda da luz visível e o restante na banda do infravermelho próximo, com radiação ultravioleta entre λ de *100 nm* a *3000 nm*. A máxima densidade espectral está em torno do λ de *450 nm* a *550 nm*,

esta faixa de comprimento de onda corresponde predominantemente à luz azul e à luz verde.

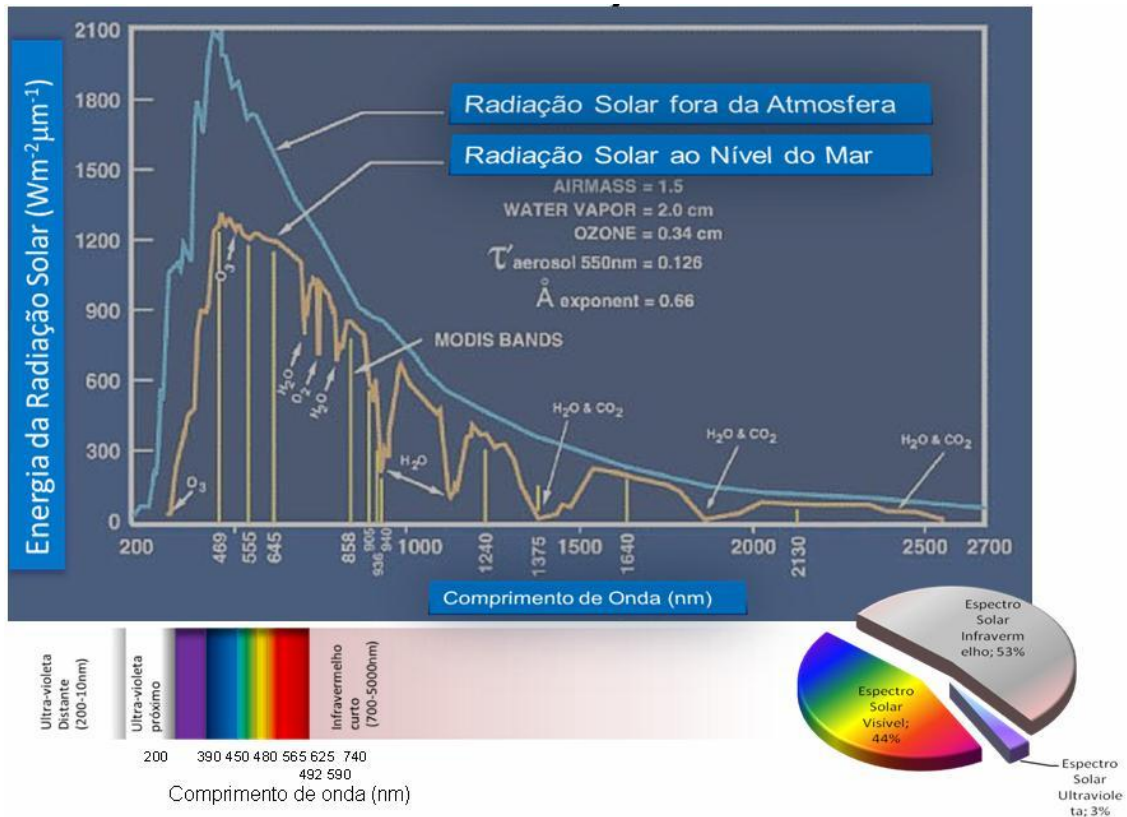


Figura 3.1. Gráfico da energia de radiação solar pelo comprimento de onda (adaptado de Kreith, 1991).

3.2 Corpo Negro

Corpo negro corresponde ao absorvedor perfeito de radiação para qualquer comprimento de onda em qualquer direção. Um corpo negro também é um perfeito emissor de radiação térmica (máxima radiação) a qualquer temperatura. A radiação térmica que está compreendida na região do espectro eletromagnético de infravermelho é emitida por um corpo em virtude de sua temperatura (Kreith, 1977; Kreith, 1991). O espectro emitido por um corpo negro em função da temperatura é dado pela lei de Planck:

$$e_{b\lambda} = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5 \cdot \left(e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}} - 1 \right)}, \text{ Equação 3.1. (Kreith, 1991)}$$

Na equação (3.1), o h é a constante de Planck ($6,626068 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) e k é a constante de Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Os termos $2 \times \pi \times h \times c^2$ e $h \times c / k$ são chamados de primeira e segunda constantes de radiação, que para cálculos apresentam os valores $3,7405 \times 10^{-16} \text{ W.m}^2$ e $0,0143879 \text{ m.K}$ (Kreith, 1991).

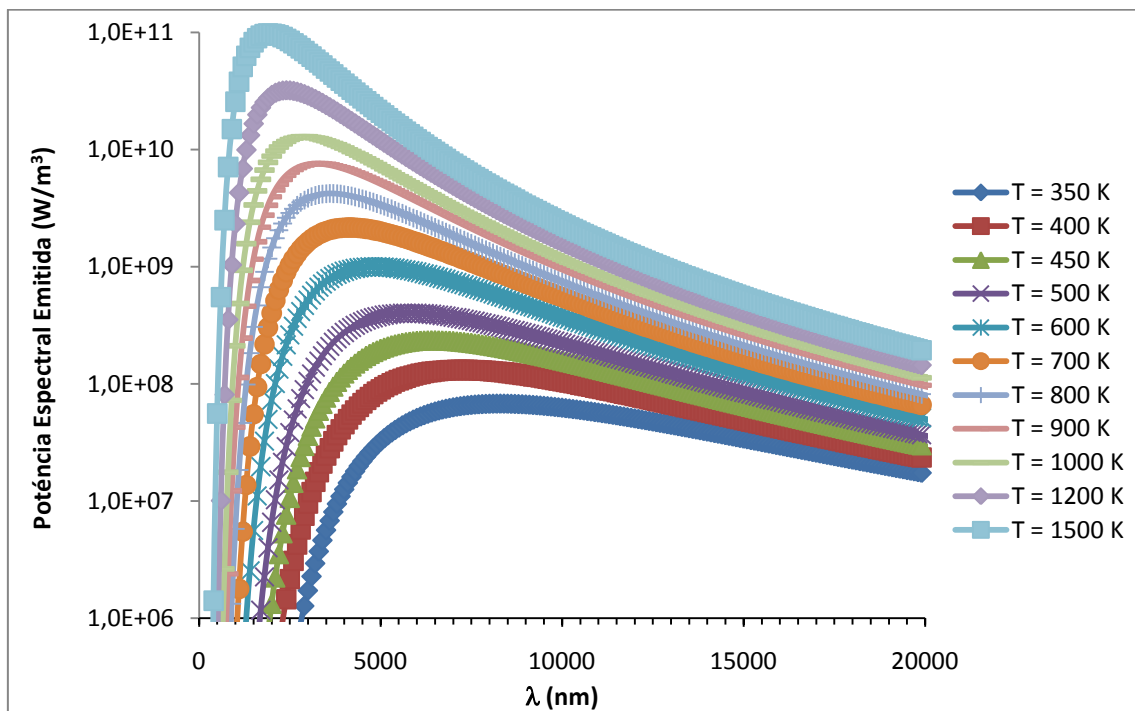


Figura 3.2. Lei de Planck com a distribuição de radiação do corpo negro.

A lei de Planck apresenta a distribuição espectral de radiação de um corpo negro (Kreith, 1991; Welty et al., 1984), figura 3.2. Integrando a lei de Planck em todos os comprimentos de ondas, a potência total emitida para uma dada temperatura, tem-se:

$$e_b = \int_0^{\infty} e_{b\lambda} \cdot d\lambda = \sigma \cdot T^4, \text{ Equação 3.2. (Kreith, 1991)}$$

Para a equação (3.2), T é a temperatura absoluta em *Kelvin* e σ é a constante de Stefan-Boltzmann e tem o valor de $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{.K}^4\text{)}$ (Kreith, 1991).

Em espectroscopia, a absorbância é definida como:

$$A_\lambda = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right), \text{ Equação 3.3}$$

Na equação (3.3), I é a intensidade da luz com um comprimento de onda específico (λ) que atravessa a amostra (intensidade da luz transmitida) e I_0 é a intensidade da luz incidente.

As definições de absorptância, absorbância, emissividade e emitância variam com cada grupo de trabalho, intercambiando as definições de absorptância com absorbância e de emissividade com emitância. Este trabalho seguirá a conceituação segundo a ASHRAE (ASHRAE HVAC, 2001) no capítulo 30, as normas ASTM Standards E 903, E 1084, E 971, and E 972, NFRC 300 (ASTM Standard E 971) que tratam de medidas das propriedades ópticas e da descrição das propriedades ópticas e a conceituação descrita por Kreith (Kreith, 1991; Kreith, 1977), descrição que é coerente as normas ASTM citadas.

As medidas de absorbância são frequentemente usadas em química analítica, já que a absorbância é proporcional à espessura de uma amostra e a concentração da substância nesta, em contraste à transmitância (I/I_0), a qual varia exponencialmente com a espessura e a concentração. (Cienfuegos et al., 2000, Moro, 1979, Kreith, 1977).

A absorptância (α) é a relação entre a intensidade de radiação absorvida e incidente de uma superfície pela radiação solar, radiação solar cuja faixa de comprimento de onda (λ) abrange de 300 nm a 2500 nm. A absorptância pode ser dividida em quatro categorias:

a) Absorptância Direccional Monocromática: razão da intensidade de radiação absorvida e incidente em um comprimento de onda determinado, nas direções de μ (cosseno do ângulo polar) e ϕ (ângulo azimutal);

- b) Absortância Direcional: razão entre a intensidade de radiação absorvida e incidente em todos os comprimentos de onda nas direções μ e ϕ
- c) Absortância Hemisférica: razão entre a intensidade de radiação total absorvida e a intensidade da radiação incidente em todas as direções.

O fluxograma da figura 3.3 descreve resumidamente os tipos de absortância.

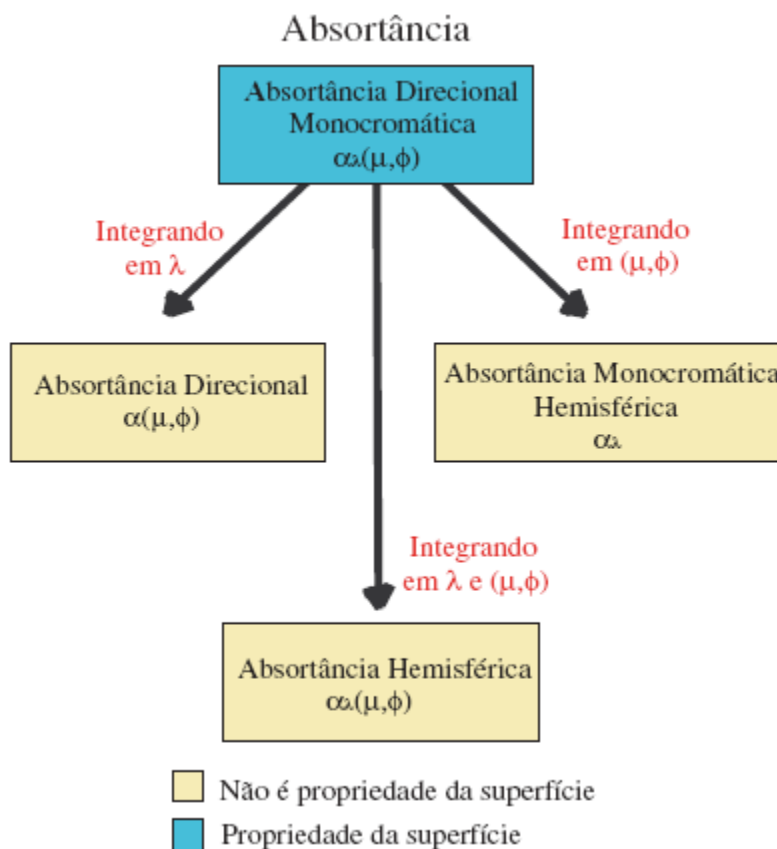


Figura3.3. Fluxograma dos tipos de absortância. (Kreith, 1977).

Emissividade é a potência ou intensidade total emitida para uma dada temperatura por uma superfície real (e_λ). Emitância (ε) é a razão entre a intensidade de radiação total e a intensidade da radiação que seria emitida por um corpo negro, que é um absorvedor perfeito de radiação para qualquer comprimento de onda. Esta grandeza, em qualquer de

suas formas, é uma propriedade da superfície, já que a intensidade de radiação do corpo negro em função do comprimento de onda é completamente determinada para uma temperatura definida. A emitância, assim como a absorptância, está dividida em quatro categorias descritas a seguir (Cienfuegos et al., 2000, Kreith, 1977):

(a) Emitância Direcional Monocromática: razão entre a intensidade de radiação monocromática em uma determinada direção e a intensidade da radiação que seria emitida por um corpo negro na mesma temperatura;

(b) Emitância Direcional: razão entre a intensidade de radiação para todos os comprimentos de onda em uma determinada direção e a intensidade da radiação que seria emitida por um corpo negro na mesma temperatura;

(c) Emitância Monocromática Hemisférica: razão entre a intensidade de radiação monocromática e a intensidade da radiação que seria emitida por um corpo negro na mesma temperatura e em todas as direções;

(d) Emitância Hemisférica: razão entre a intensidade de radiação total e a intensidade da radiação que seria emitida por um corpo negro na mesma temperatura em todas as direções.

O fluxograma da figura 3.4 descreve resumidamente os tipos de Emitância.

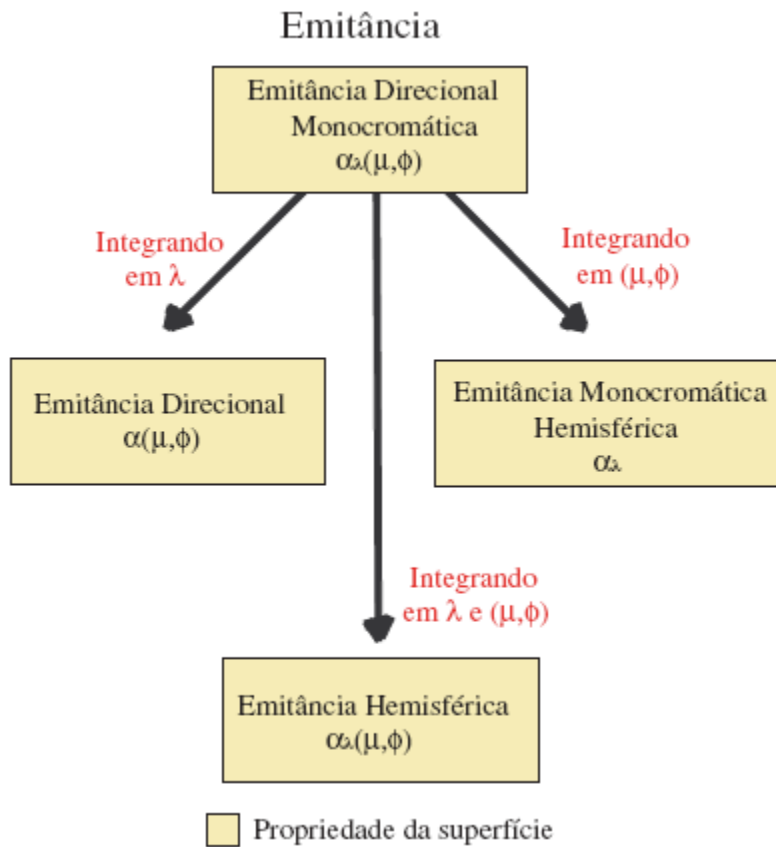


Figura 3.4. Fluxograma dos tipos de Emitância (Simão, 2007; Kreith, 1991)

A relação entre emitância (ε) e a absorptância (α) é igual à relação entre a quantidade de energia emitida e a incidente para um corpo em equilíbrio termodinâmico. Para um corpo negro a relação $\varepsilon/\alpha = 1$, e a relação entre q e E_b têm que valer para qualquer corpo em equilíbrio térmico. Considera-se que α não é uma propriedade da superfície, dependendo do espectro da radiação incidente, enquanto que ε é propriedade da superfície. Desta forma, um corpo que está sendo irradiado pela luz solar, absorve em comprimentos de onda diferentes da faixa na qual ele emite (infravermelho).

Pela equação (3.4), tem-se que:

$$\varepsilon_{\lambda}(\mu, \phi) = \alpha(\mu, \phi), \text{ Equação 3.4}$$

Portanto, todas as vezes que a refletância (ρ) de uma superfície for medida, a absorptância, bem como a emitância podem ser calculadas. Observe que se a lei vale para um determinado comprimento de onda e uma determinada direção, também será válida para todos, e:

$$\varepsilon_{\lambda} + \rho_{\lambda} = \alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} = 1, \text{ Equação 3.5}$$

3.3 Superfícies Seletivas

Materiais com superfícies seletivas se prestam a uma conversão viável de energia luminosa oriunda do Sol em energia térmica já que possuem alta absorptância na faixa de comprimentos de luz do espectro solar e baixa emitância no infravermelho. Portanto, estes materiais absorvem idealmente toda a energia luminosa e a distribuem aos átomos em forma de energia cinética (vibração) em uma direção predominante da região mais quente em direção a mais fria ou da que não recebe a radiação (calor). O material seletivo comporta-se como um corpo negro na absorção de energia, porém se quer que ele não emita radiação no infravermelho, isto é, não se quer perdas térmicas. Um coletor solar de alta eficiência pode ser obtido por um sistema de superfícies seletivas que capta a energia incidente, proveniente do sol, e a transfere em forma de calor a um fluido de trabalho. As dimensões e as formas (*design*) do coletor visam melhorar a eficiência desta conversão. (Gorenstein, 1986; Bogaerts et al., 1983).

Dentre os fatores que influenciam a eficiência de conversão, pode-se citar a transferência de calor por condução as diversas partes do coletor que não o fluido de trabalho; a transferência de calor, por convecção, entre a placa coletora e o meio ambiente e a emissão de radiação pela placa coletora (Kreith, 1991; Gorenstein, 1986).

A emissão de radiação pela placa coletora é função da temperatura de funcionamento do coletor e aumenta com o aumento desta temperatura, pois idealmente uma placa coletora deve possuir propriedades similares a de um corpo negro. (Gorenstein, 1986, Bogaerts et al., 1983).

Uma superfície seletiva ideal deve, portanto, ser capaz de absorver radiação na região de comprimentos de onda do espectro solar (comprimento de onda de 300 nm a 2500 nm) e não emitir na região de comprimentos de onda maior que 2500 nm como apresentado na figura 3.5. (Kennedy, 2002; Gorenstein, 1986). A maior eficiência global na conversão será obtida se minimizarmos as radiações refletidas na faixa solar e emitidas no infravermelho. (Kreith, 1991; Moro, 1979). Pela figura 3.3 e pela figura 3.2, tem-se que o espectro da radiação solar incidente e os de emissão de radiação térmica a temperaturas acima da temperatura ambiente praticamente não se sobrepõem (Kreith, 1991; Gorenstein, 1986), por isto, os dois parâmetros mais utilizados para estimar a seletividade de uma amostra são a absorptância solar e a emitância. (Gorenstein, 1986).

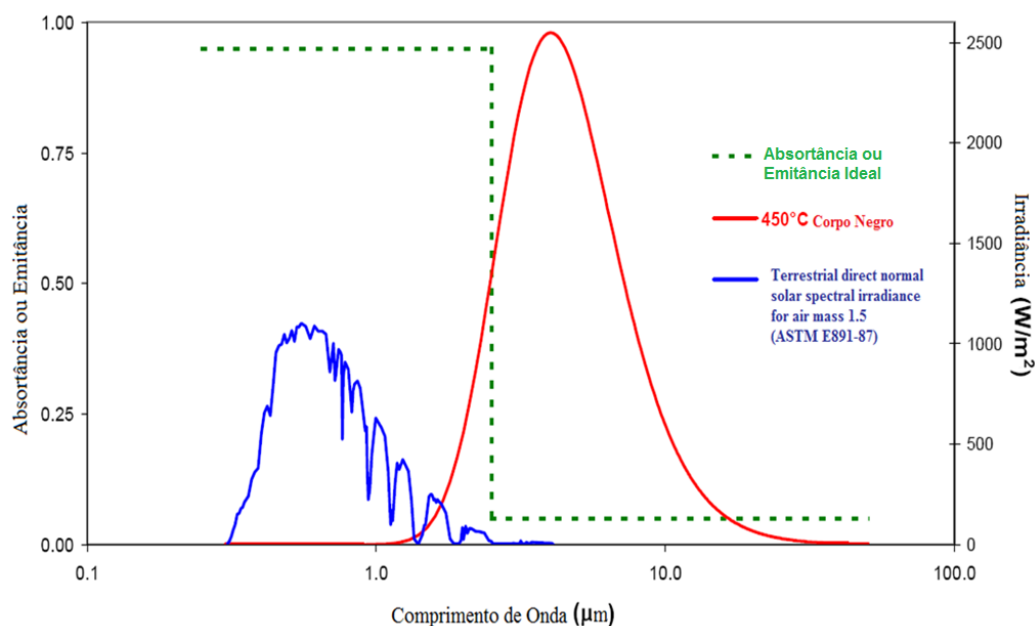


Figura 3.5. Representação dos espectros de absorção do corpo negro, da radiação solar direta na atmosfera (ASTM E891-87) e a de material seletivo ideal conciliando a exigência de alta absorção de energia incidente e de baixa emissão de energia térmica. (figura adaptada de Kennedy, 2002).

A obtenção de superfícies seletivas com controle das propriedades óticas foi apontada como possível já no início do século XX. Contudo, superfícies seletivas solares, com aplicações práticas, somente foram construídas a partir de 1955, quando foram apresentados os trabalhos de Tabor (Tabor, 1956; Gier et al., 1955) na Primeira Conferência de Energia Solar, realizada em Tucson, Arizona. O interesse em sistemas solares foi moderado, em parte devido aos custos elevados em relação aos combustíveis fósseis e a hidroeletricidade, até a chamada crise do petróleo ocorrida em 1973, quando o número de publicações em superfícies seletivas passou a aumentar fortemente, tendo atingido seu pico em 1979 com 118 publicações. Das centenas de superfícies seletivas investigadas, poucas atingiram aplicações comerciais até a última década; destacam-se entre elas: as de níquel negro e de cromo negro produzidas por eletrodeposição e a de alumínio anodizado pigmentado. Estas superfícies apresentaram absorptância na faixa de 92 % a 97 % e emitância hemisférica na faixa de 10 % a 26 %. (Gorenstein, 1986; Bogaerts et al., 1983).

Pelo trabalho de Kennedy (Kennedy, 2002), propõe-se a categorização das superfícies seletivas em seis categorias de materiais:

a) Absorvedor intrínseco: a seletividade é uma característica estável e intrínseca deste material, como a encontrada em metais e compostos de tungstênio, MoO_3 dopado com molibdênio, silício dopado com boro, CaF_2 , HfC , ZrB_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Eu_2O_3 , ReO_3 , V_2O_5 e LaB_6 , dentre outros, porém é menos efetiva que em materiais de multicamadas ou de compósitos. Apresentam-se mais estáveis, porém menos efetivos que os de materiais sobrepostos. As propriedades seletivas intrínsecas destes materiais estão relacionadas à transição de absorção para reflexão em comprimentos de onda muito curtos, muito longos, ou ao longo de uma faixa muito extensa para uma aplicação tecnológica. Materiais que apresentam estas propriedades são os semicondutores e os metais de transição. Historicamente, investigações de materiais intrínsecos não têm sido muito produtivas, pois não foram encontrados materiais idealmente intrínsecos, porém, o uso destes materiais vem aumentando como componentes de sistemas

sobrepostos ou multicamadas (*tandem*) e compósitos metalo-mecânicos (*Cermet*) para uso como superfícies absorvedoras em altas temperaturas (superiores a 400 °C);

b) Sistemas absorvedores sobrepostos de Semicondutor sobre metal: nestes materiais, as camadas de materiais semicondutores, com banda de transição (*bandgaps*) de cerca de 0,5 eV ($\sim 2,5 \mu m$) a 1,26 eV ($1,0 \mu m$), absorvem a radiação luminosa de comprimento de onda curto radiar e a base metálica fornece a baixa emitância ao sistema. Sistemas baseados em Si (1,1 eV), Ge (0,7 eV) e PbS (0,4 eV), dentre outros, podem ser produzidos por deposição com reação química em fase vapor (CVD). Portanto, este sistema absorve radiação de fótons de alta energia ou de comprimento de onda curto, superior à transição (*gap*) do semicondutor e transfere, com a energia absorvida, os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os fótons de menor energia e que não foram absorvidos são transmitidos para o metal de baixa emitância. Propõe-se uma camada anti - refletiva sobre o semicondutor para diminuir a refração elevada. Estes sistemas de materiais são usados como superfícies absorvedoras em altas temperaturas (superiores a 400 °C);

c) Absorvedor de multicamadas sobrepostas: possuem camadas intercaladas de um material dielétrico e um metal semitransparente para absorver a luz por reflexões múltiplas. Alguns sistemas de multicamadas sobrepostas utilizam diferentes materiais como camadas semitransparentes, como por exemplo molibdênio, prata, cobre e níquel e camadas de dielétricos como Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZnS , dentre outros. Neste sistema, um metal semitransparente e refletivo no visível e no infravermelho separa duas camadas dielétricas absorvedores de radiação luminosa distintas, tendo como base ou substrato um metal com alta refletância no infravermelho (IV) e no visível. As camadas são projetadas para que haja a maior seletividade possível, superando as características intrínsecas da camada de dielétrico. É citado por Kennedy (Kennedy, 2002) que já existem programas para a avaliação deste tipo de sistema baseando no decaimento significativo da radiação com a espessura da camada da radiação refletida pela segunda interface, a radiação nesta camada é metade do comprimento de onda da radiação e é cancelada pela radiação refletida pela primeira camada por

interferência destrutiva. É também citado que estes sistemas de materiais são usados como superfícies absorvedoras em altas temperaturas (superiores a 400 °C);

d) Absorvedor tipo compósito metal - dielétrico (Cermet): consiste de partículas metálicas em um dielétrico ou matriz cerâmica, ou um óxido poroso impregnados de metal. Como exemplo de um sistema Cermet, pode-se citar partículas metálicas de níquel, vanádio, cromo, cobalto, cobre, molibdênio, prata e tungstênio dispersos em matrizes cerâmicas de alumina, SiO₂, AlN e ZrO₂. Sistemas de Cermet apresentam-se transparentes na região térmica (infravermelho) e possuem elevada absorvância na região do espectro solar, por causa das transições entre as bandas de condução e valência (*interband*) no dielétrico e da ressonância (eletromagnética) nas pequenas partículas metálicas. Os sistemas de compósito podem apresentar uma distribuição uniforme ou gradual das partículas metálicas na matriz cerâmica ou mesmo uma associação de Cermets de baixa sobre alta concentração de partículas metálicas para se otimizar a seletividade. Fatores que afetam a seletividade incluem desde a escolha dos constituintes, a espessura do recobrimento, a concentração dos constituintes, dimensões, formas, orientação principal das partículas metálicas e a porosidade, que por exemplo no caso do Cermet de alumina pigmentada por níquel é citado como sendo de 80 nm de diâmetro de poro. Aplica-se uma camada anti - refletiva para minimizar perdas por reflexão na região solar. Para a produção do Cermet pode-se empregar várias técnicas, desde deposições em fase vapor a técnicas eletroquímicas. É inferido pelo texto de Kennedy (Kennedy, 2002) que estes sistemas de materiais são usados como superfícies absorvedoras em médias e altas temperaturas (superiores a 200 °C);

e) O absorvedor tipo corpo negro, constitui-se de uma camada de semicondutor altamente dopado sobre uma superfície absorvedora (como por exemplo flúor dopado por SnO₂, Sb dopado por SnO₂, Sn dopado por In₂SO₃ e Al dopado por ZnO) tendo um comportamento próximo ao do corpo negro. Materiais tipo corpo negro podem ser obtidos por aspersão a chama (*spray pyrolysis*) de flúor dopado por SnO₂ e CVD com combustão para Al dopado por ZnO. Portanto, este material aproxima-se de um absorvedor perfeito de radiação para qualquer

comprimento de onda em qualquer direção com máxima emissão de radiação térmica. Esmaltes de absorvedores tipo corpo negro foram citados em aplicações a média e baixa temperaturas (abaixo de 400 °C);

f) Superfície texturizada: a texturização micrométrica é produzida por feixe de elétrons ou íons com dimensões compatíveis ao comprimento de onda de corte. Nessa estrutura ocorre o aprisionamento de fótons de comprimento de onda menores que a largura dos picos entre os vales produzidos (ultravioleta até o infravermelho próximo). Assim, a radiação é refletida entre as paredes e parcialmente absorvidas em seu interior. A partir da radiação do infravermelho próximo, a superfície aparenta ser espelhada, assim a radiação nesta faixa é refletida (Nejati et al., 2009; Kennedy, 2002).

Os métodos de preparação de sistemas texturizados podem incluir:

- a) Solidificação unidirecional de ligas eutéticas: o que permite a criação de um corpo poroso de micromorfologia eutéticas, por exemplo, fibras de Al_3Ni em matriz de alumínio em condições eutéticas de Al-Ni, Mg_2Ca e Mg em Mg-Ca eutético, níquel e Cr-TaC eutético em liga de Ni-Ta-Cr-Mn;
- b) Litografia com raios-X: produção de uma superfície com desejada microestrutura utilizando material sensível aos raios-X;
- c) Reações de troca iônica entre metais: produção por transporte isotérmico entre dois metais onde a diferença entre o trabalho função (ΔE_w) é superior a 0,2 eV, como por exemplo as ligas de Cu-Ni;
- d) Mecanismos vapor-líquido-sólido (VLS): produção por técnica para crescimento controlado de *whiskers* nas regiões de fase líquida em ligas, por exemplo *whiskers* na região líquida da liga Si e Ge;
- e) Deposição em fase vapor (deposição ou condensação de um metal e compostos produzidos de um vapor sobre um substrato por deposição em fase vapor por reação química (CVD) e/ou deposição física em fase vapor (PVD), por exemplo a produção por CVD de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, rico em níquel;
- f) A oxidação de metais em alta temperatura: produção por crescimento de *whiskers* em metais por processo de oxidação no ar ou O_2 (gás) em alta temperatura

(400 °C a 850 °C), por exemplo Fe₂O₃-Fe em aço; CuO-Cu em liga fósforo bronze; ZnO-Zn em latão, dentre outros. É inferido pelo texto que estes sistemas de materiais são usados como superfícies absorvedoras em médias e baixas temperaturas (abaixo de 400 °C).

Podem-se resumir as características de uma superfície absorvedora solar ideal, como aquela que:

- a) Absorve toda a radiação solar incidente;
- b) Não reemite a energia fototérmica convertida;
- c) Opera a temperaturas de trabalho entre 350 K e 1000 K - Nesta faixa de temperatura não há uma superposição do espectro solar e do espectro de emissão do corpo negro;
- d) Possui, idealmente, refletância zero a comprimentos de onda menores (aos quais há a superposição);
- e) Possuir cerca de 100 % de Refletância na faixa de comprimentos de onda no infravermelho (faixa acima de 2,5 µm).

Além disto, pode-se citar como características desejáveis para superfícies absorvedoras:

- a) Capacidade de adesão ao substrato condutor térmico;
- b) Proteção contra corrosão do substrato;
- c) Durabilidade e fácil aplicação;
- d) Baixo preço.

As características óticas de absorptância e emitância de alguns recobrimentos de uso comum estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características Óticas de Materiais (tabela adaptada de Gorenstein, 1986).

Materiais	Absortância (α)	Emitância (ε)	Seletividade (α/ε)
Recobrimentos frios: tintas brancas	0,2	0,85	$\leq 0,50$
Recobrimentos médios: tintas negras ou a base de alumínio	0,30	0,30	≈ 1
Recobrimentos quentes: como alumínio polido	0,20	0,05	$\geq 1,5$
Recobrimentos super quentes: absorvedores solares, níquel negro, óxido de cobre, multicamadas	0,95	$\leq 0,20$	≥ 10

3.4 Eletroquímica – Célula Eletrolítica

As chamadas células eletroquímicas são unidades onde se converte energia química em energia elétrica e vice-versa. Na célula eletrolítica é possível promover reações não espontâneas por uma fonte externa de corrente. Na célula eletrolítica a oxidação em solução ocorre por oxidação do $O^{2-}_{(aq)}$ para $O_{2(gás)}$, fornecido pelo $H_2O_{(l)}$ no ânodo, e a redução dos cátions metálicos no cátodo, necessitando esta reação de uma intensidade de corrente elétrica ou de um potencial elétrico mínimo para se realizar (Paunovic et al., 1998). O processo eletroquímico só é possível quando apresenta ambas as reações catódica e anódica de forma a se manter um balanço de cargas entre a redução e a oxidação (Ponte, 2010; Paunovic et al., 1998). Na figura 3.6, tem-se um exemplo de célula eletrolítica com deposição de cobre metálico no cátodo.

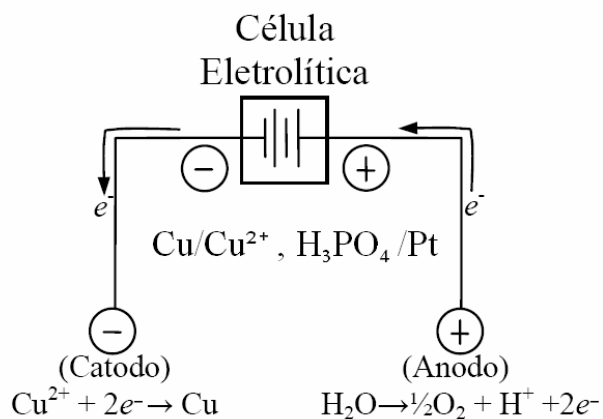


Figura 3.6. Célula eletrolítica de Cu/Cu²⁺, H₃PO₄/Pt (adaptado de Jurca, 2005)

Na célula eletrolítica da figura 3.6, o eletrodo eletricamente carregado atrai espécies na solução eletrolítica carregadas de carga contrária, que podem ou não reagir na sua superfície; espécies neutras podem interagir com o eletrodo via adsorção. A reação eletródica é composta por uma série de etapas e para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo. Assim, a corrente (ou velocidade de reação eletródica) é governada por processos como (Pacheco, 2004):

- a) Transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície). O transporte de massa deve ser contínuo, pois em caso contrário a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo inviabiliza a relação com a concentração do analito no seio da solução. Existem três formas pela qual o transporte de massa pode ocorrer: a migração, a convecção e a difusão;
- b) Transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo. A transferência de carga (reações eletródicas, processos de oxidação e redução) ocorre na interface eletrodo-solução gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes. A corrente faradaica, relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo-solução. A interface eletrodo-solução é uma região bem diferente de todo o

restante da solução e é onde a maior diferença de potencial ocorre podendo ser descrita pela síntese de Stern dos modelos de Helmholtz, Gouy e Chapman (Pacheco, 2004; Paunovic et al., 1998);

c) Reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons que podem por sua vez ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização) (Pacheco, 2004).

Dois controles típicos sobre os eletrodos da célula eletroquímica são: potenciostático (onde se mantém constante o potencial elétrico e se mede a corrente elétrica resultante) e galvanostático (onde a corrente elétrica é mantida constante e se mede o potencial de eletrodo). A eletrodeposição envolve a transferência de carga entre os íons presentes e o eletrodo de trabalho, porém os mecanismos de eletrodeposição são complexos, pois dependem da eletrocristalização inicial em sítios preferenciais na superfície do eletrodo e da configuração local das linhas de corrente elétrica (Paunovic et al., 1998).

Um esquema elétrico simplificado de uma célula eletrolítica é mostrado na figura 3.7. Neste esquema, tem-se um conjunto de eletrodos (de referência, de trabalho e contra-eletrodo) mergulhados em uma solução aquosa condutora de eletricidade (eletrólito). O eletrodo de referência possui um potencial elétrico constante (potencial conhecido e constante em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) e é empregado para medir o potencial (com um voltímetro) do eletrodo de trabalho (cátodo), um eletrodo de referência usado é o calomelano, Hg_2Cl_2 . O eletrodo de trabalho (no caso o cátodo) é onde geralmente se produzem as reações eletroquímicas de redução, sendo materiais condutores como os substratos metálicos de cobre. O contra-eletrodo ou ânodo é um condutor que completa o circuito do sistema da célula eletrolítica e é constituído geralmente por um condutor inerte, tal como a platina, e em alguns casos, como por exemplo, polimento eletrolítico com o qual se produz uma oxidação controlada do mesmo (Jurca, 2005; San Miguel, 2003).

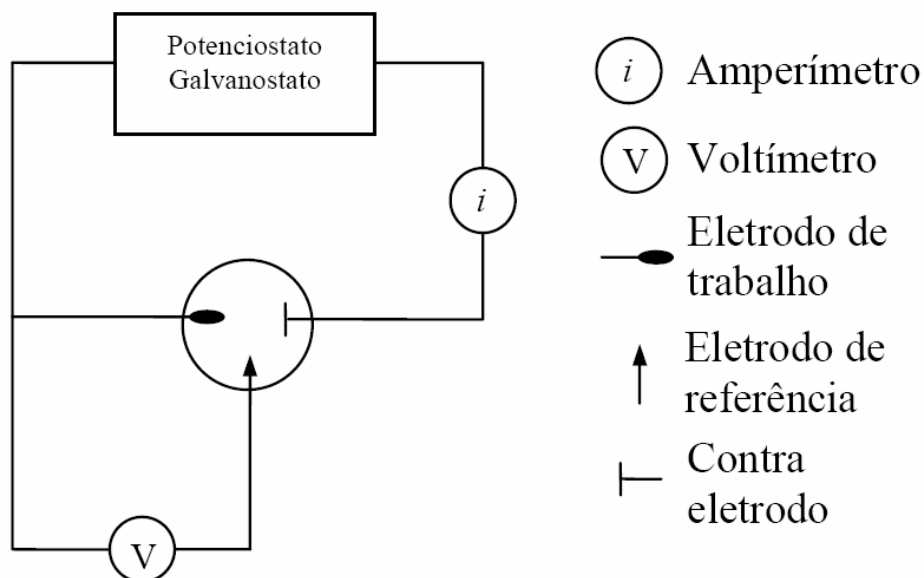


Figura 3.7. Esquema simplificado de uma célula de três eletrodos (adaptado de Jurca, 2005).

3.4.1 Eficiência de corrente

Pela primeira lei de Faraday, a massa de uma substância liberada (m) em qualquer um dos electrodos, assim como a massa da substância decomposta, é diretamente proporcional à quantidade de electricidade que passa pela solução, sendo Q_e a carga elétrica, (i) a intensidade da corrente, (t) o tempo e (F) é 96500 C , F corresponde à carga transportada por 1 mol de electrões ou $6,02 \times 10^{23}$ electrões) (Ponte, 2009; Dutra, 2004).

Pela segunda lei de Faraday, para uma mesma quantidade de electricidade que atravessa diversos eletrólitos, as massas das espécies químicas liberadas nos electrodos (m), assim como as massas das espécies químicas decompostas, são diretamente proporcionais aos

seus equivalentes químicos (Eq , mol/ox ou $\frac{MM}{n_{e^-}}$), equação (3.8) (Smith, 1980). O

equivalente electroquímico Eq é usualmente expresso em miligramas ou em gramas por Âmpere por hora ($\frac{g}{(A \cdot h)}$) e a constante de Faraday F ($A \cdot h$) e o seu valor é de $26,8 \times (A \cdot h)$ (Ponte, 2009).

Considerando a Lei de Faraday expressa na equação (3.8), calcula-se a massa electrodepositada. Para o cálculo da massa depositada (kg) deve ser conhecida a densidade de corrente i (A/m^2) aplicada em uma área do electrodo (m^2) a partir de um banho de deposição para um tempo t conhecido (s) (Dutra, 2004). O cálculo da espessura (l) do depósito (m) pode também ser obtida pela equação (3.8) ao se considerar que a área (A_e) do electrodo para a deposição (m^2) é conhecida e a massa específica (ρ_e) do material (kg/m^3) a se depositar também, equação (3.9) (Pontes, 2009). O tempo de duração do processo t (s) também é obtido pela equação (3.8), neste caso se deve definir a massa a ser electrodepositada (kg) ao ser aplicada uma densidade de corrente (A/m^2) em uma área do electrodo (m^2).

$$m = k.Q_e, \text{ Equação 3.6 (Smith, 1980)}$$

$$m = k.Eq = k \cdot \frac{MM}{n_{e-}}, \text{ Equação 3.7 (Smith, 1980)}$$

$$m = \frac{Eq \cdot i \cdot t}{F}, \text{ Equação 3.8 (Dutra, 2004; Smith, 1980)}$$

$$l = \frac{m \cdot A_e}{\rho_e}, \text{ Equação 3.9 (Pontes, 2009)}$$

A eficiência de corrente (CE) na electrodeposição é a porcentagem da corrente total i_t que é utilizada na deposição catódica do metal em relação ao que seria necessário para electrodepositar pela lei de Faraday na equação (3.8), equação (3.10). Na equação (3.8) há uma correspondência directa da corrente aplicada com a massa depositada numa mesma área para um mesmo material específico, assim CE (%) pode ser expresso em relação a massa rela depositada em comparação à que se esperaria pela lei de Faraday equação 3.18 (Pontes, 2009; Dutra, 2004). A variação da corrente total necessária para electrodeposição em relação a de Faraday pode ser ocasionada por:

- (a) Reacções simultâneas ou paralelas no e próxima ao electrodo, como o gás hidrogénio gerado para os metais electrosdepositados da família do níquel;

- (b) Interação dos elementos do anódo-catodo;
- (c) Reversão electrolítica dos processos nos electrodos;
- (d) Resistências Ohmicas, como oriundas do electrolito, da geração de gás, dos conductores sólidos-electrodos.

$$CE(\%) = \frac{i_t}{i} \cdot 100 = \frac{m_r}{m} \cdot 100, \text{ Equação 3.10 (Pontes, 2009)}$$

Alguns erros externos associados à *CE* são (Pontes, 2009):

- (a) Flutuações na corrente durante o período de deposição;
- (b) Imprecisão no coulometro (*A.h*) ou amperímetro (*A*) (instrumento de medição de corrente);
- (c) Imprecisão no equipamento na medida do tempo de deposição.

A cinéticas da reação de electrodeposição e dissolução também podem ser estudada considerando-se uma variação infinitesimal da massa com o tempo para equação (3.8), tem-se neste caso:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{Eq}{n \cdot F} \cdot i = r, \text{ Equação 3.11 (Dutra, 2004; Smith, 1980)}$$

Na equação 3.11, *r* é a velocidade da reação ou a taxa de dissolução. Pela equação (3.11), tem-se que a corrente elétrica que passa na célula é proporcional à velocidade da reação. Na equação (3.11) *i* é a densidade de corrente, que é a corrente elétrica que passa em determinada área superficial do electrodo (Dutra, 2004).

3.5 Aspectos gerais da caracterização de superfícies e interfaces

O estudo de superfícies e interfaces de materiais revestidos envolve a análise de diferentes regiões de interesse relacionadas à aparência superficial do revestimento, à sua estrutura, à interface revestimento/substrato e à microestrutura do substrato próxima à interface com o revestimento. Considerando um recobrimento depositado em um substrato, têm-se os principais aspectos de interesse de análise resumidos na figura 3.6 (Teixeira, 2005; Sugiyama, 1996). A avaliação da aparência superficial do revestimento figura 3.8 (1) envolve a observação de aspectos sobre a sua morfologia e textura, tais como a presença de irregularidades, a existência de modelos periódicos e rugosidade. Quanto à estrutura do revestimento figura 3.6 (2), a observação da sua integridade, a determinação das fases presentes e a sua composição química são de interesse de análise. Com relação à interface revestimento/substrato na figura 3.6 (3), a verificação da presença de uma camada de transição, o mecanismo de ligação envolvido e a ocorrência de segregação interfacial são informações importantes (Teixeira, 2005). Quanto à microestrutura do substrato próxima à interface com o revestimento, essa envolve a avaliação dos contornos de grão e regiões vizinhas, em que os principais aspectos de interesse são a verificação da presença de precipitados, de segregações e produtos de reação ou fases interfaciais. Para cada uma das regiões de análise existem técnicas de caracterização específicas capazes de avaliar os diversos aspectos de interesse mencionados.

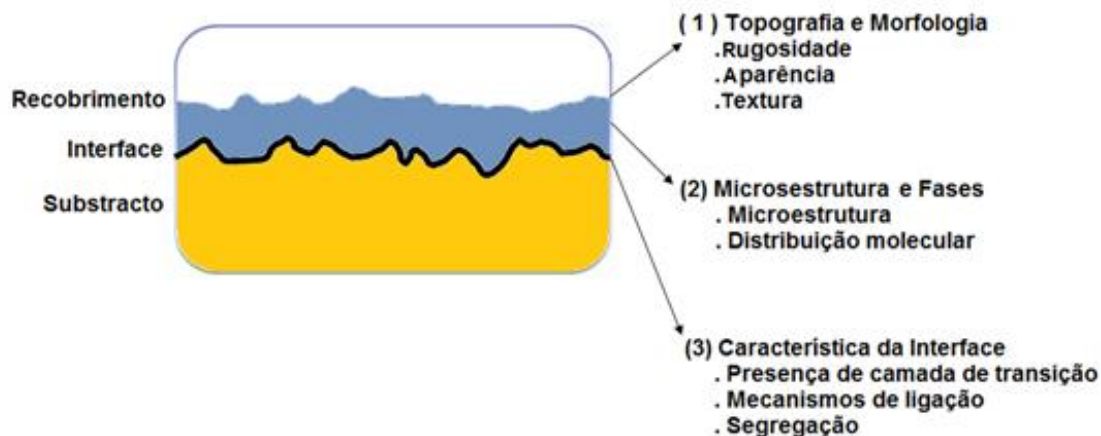


Figura 3.8. Esquema das regiões de interesse de análise para as técnicas de caracterização de superfícies e interfaces (adaptado de Teixeira, 2005).

O potencial da análise de superfície pode ser aumentado ainda mais quando essa análise é combinada a outros métodos de caracterização. Para a visualização de aspectos gerais de superfície ou sessão, a SEM (*scanning electron microscopy*) é amplamente empregada. Quando o objetivo é a identificação estrutural e de fases do revestimento, têm-se como técnicas auxiliares: a difração de raios-X e a difração de elétrons. Esta última empregada na análise de filmes muito finos ou fases com frações volumétricas muito pequenas para os quais a detecção com raios-X torna-se difícil. No caso de incluir-se o estudo da estereoquímica, podem ser empregadas as espectroscopias de infravermelho (Teixeira, 2005; ASM International Handbook, 1994; Sugiyama, 1996).

As técnicas de caracterização podem ser mais ou menos sensíveis a determinados tipos de análises, o que facilita a escolha da técnica adequada e define a possibilidade de comparação entre resultados de diferentes técnicas ou mesmo de diferentes laboratórios. Os principais parâmetros de comparação das técnicas de caracterização são: a profundidade de medição (*depth profile*), a resolução lateral, a resolução vertical (*depth resolution*), os elementos detectáveis, o limite de detecção, o tipo de informação fornecida sobre os elementos, a visualização da superfície analisada, o tipo de análise fornecida em termos de superfície ou do perfil de concentração ao longo da espessura do material denominada *depth profile*, o tipo de *depth profile* destrutivo (com consumo da amostra) ou não - destrutivo (sem consumo da amostra) e a taxa de remoção de material

denominada *sputtering* (pulverização catódica). Esses parâmetros são apresentados nas tabelas 3.2 e 3.3 para as diversas técnicas de caracterização de materiais revestidos (Teixeira, 2005; ASM International Handbook, 1994).

A análise de perfil de profundidade (*depth profile*) tem sido muito utilizada no estudo de materiais revestidos. Entretanto, o seu emprego requer que o perfil a ser investigado seja conhecido em termos de composição das microáreas, tendo-se noção também das espessuras das fases presentes. Os resultados desse tipo de análise são apresentados como uma parte (em massa ou atômica) da matéria (ou elemento). A resolução lateral dessa análise depende do diâmetro ou geometria da radiação que excita a amostra. A taxa de *sputtering* é função do elemento analisado, podendo a magnitude do passo de remoção ser fixada no avanço.

Tabela 3.2. Parâmetros técnicos de análise das principais técnicas de caracterização de superfície(EAG, 2010; Teixeira, 2005).

Parâmetro de análise		Técnica de Caracterização					
		AES	XPS	XRD	SEM/EDS/ WDS	FTIR	TEM
Fonte de excitação / sinal de detecção		Elétrons/ elétrons Auger	Raios X / fotoelétrons	Raios X difratados	Elétrons retro espalhados / elétrons secundários;	Absorção de fótons no infravermelho	Elétrons / elétrons transmitidos
Espessura analisada (resolução vertical)		2 - 20 nm	5 nm	5 - 20 μm ($> 2 \text{ nm}$, SAXRD)	μm	0,1 - 2,5 μm	50 - 100 nm
Resolução lateral		$\geq 10 \text{ nm}$	$\geq 1 \mu\text{m}$	50 μm	$\sim 3 \mu\text{m}$	15 μm	$\sim 0,2 \text{ nm}$
Limite de detecção		0,1 %-1 % atômico	0,1 % - 1 % atômico	1 % atômico	EDS - 750 ppm WDS - 1000 ppm	0,1 % p/p - 1 %p/p	ppm
Detecção	Elementos	todos, exceto H e He	todos, exceto H e He	H a U	EDS - $Z > 4$ WDS - $Z > 11$	Grupos funcionais químicos	$Z > 5$
	Isótopos	não	não	não	não	-	não
	Estado Químico	sim	sim	sim	não	-	não
Depth profile (perfil de Profundidade)	Não destrutivo	não	sim ($< 5 \text{ nm}$)	-	-	-	-
	Destrutivo	sim	sim	-	-	-	-
Imaging (visualização/ mapeamento)		sim	limitado	não	sim	não	sim

Obs.: Z = número atômico.

Tabela 3.3. Parâmetros de aplicação das principais técnicas de caracterização de superfícies (EAG, 2010; Teixeira, 2005)

Parâmetro de análise	Técnica de Caracterização					
	AES	XPS	XRD	SEM/EDS/WDS	FTIR	TEM
Principal aplicação	Análise de superfície, filmes finos, fratura, <i>depth profile</i> , mapeamento de alta resolução	Análise de superfície, filmes finos, estado químico	Análise destrutiva de filmes finos	Observação da morfologia; mapeamento elementar	Deteção de funções químicas orgânicas e inorgânicas que absorvem radiação no infravermelho	Estrutura de filmes finos com alta resolução
Observação da morfologia	sim	não	sim	sim	-	sim
Análise de micro-região	sim	sim	sim	sim	-	sim
Análise de superfície	sim	sim	sim	limitada	-	não
Análise de profundidade	sim	sim	sim	não	-	não
Análise de micro-quantidade	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Análise do estado químico	sim	sim	sim	não	-	não
Velocidade de análise	baixa	baixa	média	média	baixa	média

Em se tratando da análise de *depth profile*, a técnica XPS destaca-se na análise quantitativa de revestimentos. Outras possibilidades para a análise ao longo da espessura do material são por fratura do material ou por preparação de secções transversais. A metodologia por fratura consiste em provocar uma fratura frágil da amostra ao longo de interfaces internas, as quais podem ser estudadas através das técnicas de análise de superfície. A metodologia por secções transversais é um método de preparação apropriado para a revelação de contornos de grão, fases, porosidade e posterior visualização via SEM ou TEM (Teixeira, 2005; ASM International Handbook, 1994).

Em termos de resolução lateral e vertical (*depth resolution*), as figuras 3.9 e 3.10 apresentam um quadro comparativo desses parâmetros de algumas técnicas de análise de superfícies e interfaces. Para as técnicas com resolução de profundidade abaixo de 5 nm, essa profundidade é um parâmetro intrínseco, físico, determinado pela profundidade de fuga dos fotoelétrons em XPS e dos elétrons Auger em AES. Já a resolução lateral depende principalmente da capacidade instrumental do equipamento, como o diâmetro do feixe primário ou a facilidade de visualização ótica (ASM International Handbook, 1994).

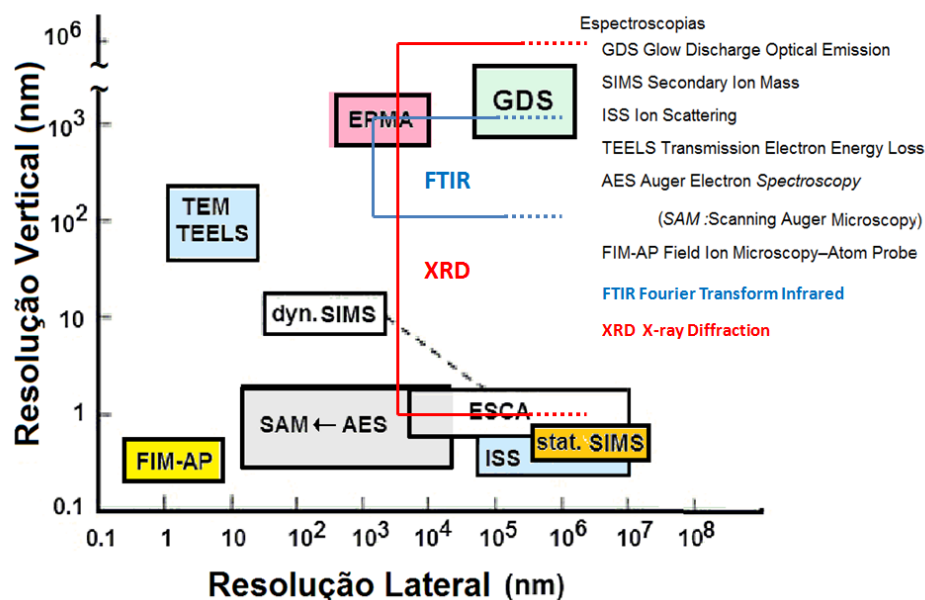


Figura 3.9. Resolução de algumas técnicas de espectroscopia (adaptado de Teixeira, 2005).

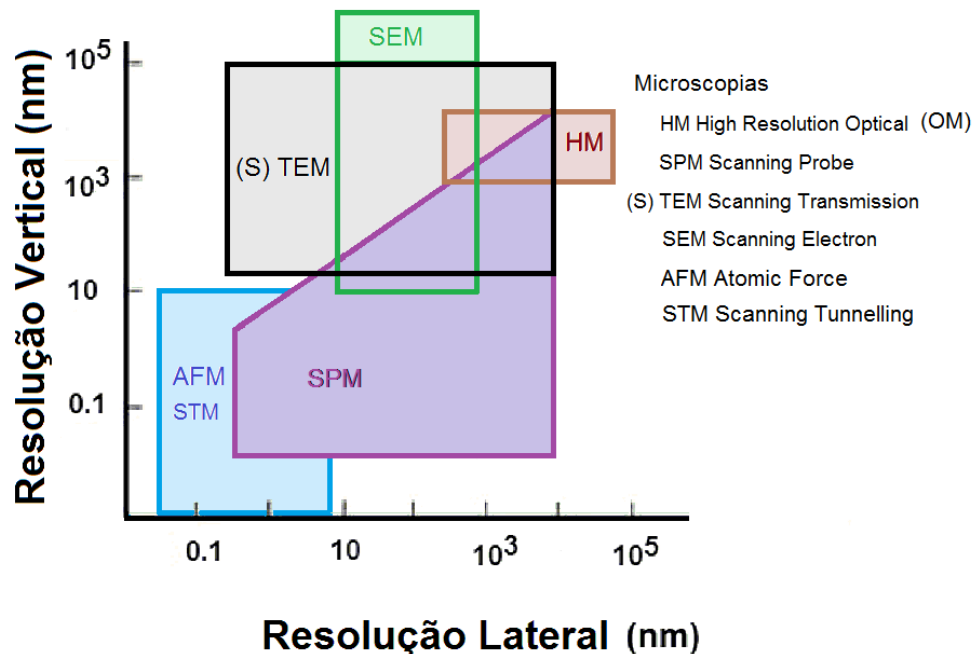


Figura 3.10. Resolução de algumas técnicas de microscopia (adaptado de Teixeira, 2005).

3.5.1. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

A XPS é uma técnica específica de superfície capaz de analisar de duas a dez camadas atômicas mais externas, embora espessuras maiores possam ser investigadas através de *sputtering*. Os resultados dessa análise são quantitativos, obtendo-se concentrações de átomos até a ordem de 0,1 % atômico de todos os elementos com exceção de H e He (Seallabs, 2006; de Almeida, 2005; Teixeira, 2005).

Entre as principais aplicações da análise de XPS tem-se:

- A análise elementar quantitativa e de composição química de filmes finos;
- A identificação dos estados de oxidação das espécies;
- O mapeamento químico de elementos e a análise de materiais condutores e não condutores.

Para uma montagem para análise por XPS, tem-se uma fonte dual de fótons de raios-X (Mg e Al) para promover o processo de fotoemissão, sendo uma utilizada de cada vez. As linhas principais de emissão desses materiais são a Mg K_{α} com energia de 1253,6 eV e a Al K_{α} com energia de 1486,6 eV. No detector (channeltron), os fotoelétrons que chegam são contados e identificados conforme a sua energia cinética, sendo então formado o espectro característico do XPS, dado pela intensidade do sinal detectado (taxa de fotoelétrons que incidem no detector) versus a energia cinética (convertida em energia de ligação e dada em eV) (Jurca, 2005).

Os picos de energia obtidos em XPS representam as energias de ligação características de cada elemento, o que possibilita a identificação de elementos, compostos, grupos funcionais e tipos de moléculas presentes na superfície do material. Para muitos metais, a XPS pode distinguir também o estado químico dos elementos. A forma do pico e a energia de ligação podem ser levemente alteradas pelo estado químico do átomo analisado. Por exemplo, átomos ligados a grupos com alta eletronegatividade apresentam energias mais altas do que estes mesmos átomos ligados a grupos de baixa eletronegatividade. Dessa forma, é possível distinguir diferentes estados de oxidação dos elementos. Essa análise pode ser aplicada a qualquer material sólido, incluindo materiais isolantes como polímeros e vidros (Teixeira, 2005).

Com relação à identificação de compostos em XPS, essa reflete no deslocamento do pico de energia em relação ao elemento puro. Um exemplo desse comportamento é quando se tem a formação de uma camada de óxido sobre um revestimento. Se as energias de ligação características forem conhecidas através de medições de amostras padrão ou de bancos de dados, a quantidade relativa dos compostos pode ser determinada pelo ajustamento dos picos nas respectivas energias e subsequente determinação das áreas dos picos. A comparação das áreas dos picos, fornece a razão entre as espessuras do óxido e do revestimento (de Almeida, 2005). Conhecendo-se o ângulo de emissão e o comprimento de atenuação de elétron pode-se calcular a espessura do filme de óxido (ASM International Handbook, 1994). Normalmente, o deslocamento químico de compostos tais como nitretos e óxidos são da ordem de alguns elétron volts (eV). Para muitos compostos, diferentes estados de valência apresentam deslocamentos característicos de energia (ASM International Handbook, 1994).

3.5.2 SEM (Scanning Electron Microscopy)

As microscopias eletrônicas são técnicas empregadas na caracterização de materiais revestidos, sendo usadas para investigar aspectos morfológicos (imagens bidimensionais), obter informações qualitativas da estrutura cristalina, da estrutura de grãos, da porosidade, entre outras características (Teixeira, 2005; ASM International Handbook, 1994).

Entre as principais aplicações da técnica SEM estão os estudos sobre fraturas (intergranular, fadiga, microcavidades, clivagens), estruturas metalográficas, microtexturas (orientação cristalográfica) e inclusões químicas. Em termos de revestimento, as principais análises realizadas são de caracterização de tamanho e forma de cristais, de determinação de composição química de fases presentes e de caracterização de defeitos em geral. Os resultados gerados via SEM podem ser apresentados na forma de imagens de elétrons secundários ou retroespalhados, através de análises qualitativa e semiquantitativa de áreas micrométricas ou através de mapas de distribuição de elementos (Teixeira, 2005).

Na análise por SEM, a amostra é irradiada por um feixe de elétrons, que pode ser estático ou varrer a superfície da amostra. Os sinais produzidos podem ser: elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios-X ou fótons de várias energias. Entre eles, os de maior interesse são os elétrons secundários cujas emissões geram contrastes topográficos e os elétrons retroespalhados cujas emissões geram contrastes de número atômico (composição química). A emissão de elétrons secundários é limitada a uma área bem próxima ao impacto do feixe de elétrons e permite a obtenção de imagens de aparência tridimensional, mostrando as características topográficas da superfície do material (ASM International Handbook, 1994).

Quanto à emissão de raios-X, a sua análise pode ser realizada através de EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*). A análise de EDS é também referida como EDX ou EDAX (*energy dispersive X-ray*). O método EDS determina elementos químicos com número atômico maior que 4 (ASM International Handbook, 1994).

A análise de SEM é aplicável a materiais condutores, pois materiais isolantes tornam-se carregados, o que rapidamente reduz a qualidade de imagem e ocasionalmente danifica o material. Entretanto, esse carregamento pode ser evitado pela deposição de um filme fino de carbono ou ouro sobre a superfície da amostra. Cabe ressaltar que esse procedimento pode reduzir a precisão da microanálise. Alternativamente, uma baixa voltagem de aceleração pode ser usada para o feixe primário, nesse caso para voltagem menor que 3 kV a soma dos elétrons secundários e retroespalhados gerados pode igualar ao número de elétrons primários, e nenhum carregamento ocorre. Tais equipamentos com baixa voltagem possuem a vantagem adicional de conseguir uma melhor resolução vertical, porém algum processamento de imagem pode ser necessário para a obtenção de melhores resultados (ASM International Handbook, 1994).

3.5.3 XRD (X-ray Diffraction)

As técnicas de difração de raios-X (XRD) permitem obter informações sobre a estrutura cristalina dos compostos presentes em uma amostra, bem como do tamanho dos cristais. Pela análise dos difratogramas de raios-X são obtidas as informações das propriedades cristalográficas (cristalografia) de uma amostra, destacando-se (Teixeira, 2005; Cullity, 1967):

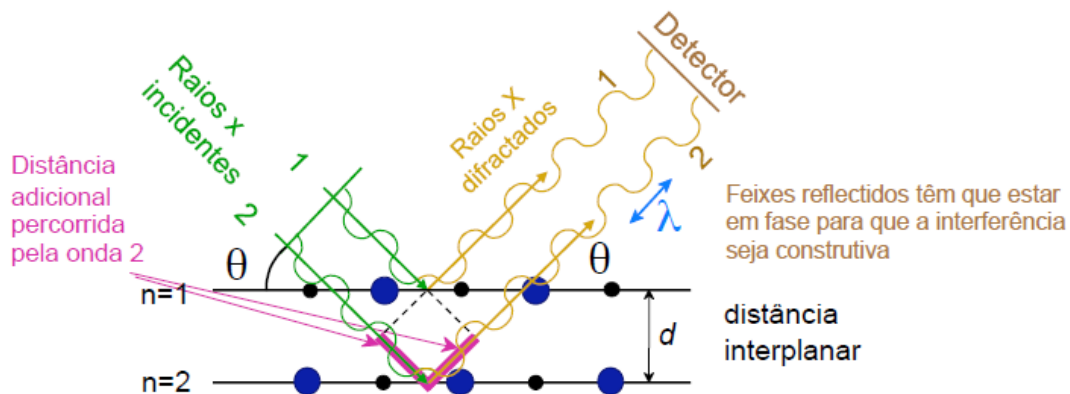
- a) Morfologia: informações dos limites externos dos cristais de uma amostra;
Estrutura: informações da estrutura espacial, do ordenamento tridimensional e de sua periodicidade dos cristais de uma amostra;
- b) Química: informações das relações da estrutura dos cristais de uma amostra com suas propriedades físico-químicas;
- c) Física: informações das relações da estrutura dos cristais de uma amostra com suas propriedades físicas.

Resumidamente a difração de raios-X fornece informações da estrutura cristalina obtida pelo arranjo dos átomos ou moléculas em uma amostra. O XRD envolve o estudo do espalhamento de raios-X incidente por um elétron excitado componente dos átomos de uma amostra, este espalhamento pode ser (Teixeira, 2005; Cullity, 1967):

- a) Coerente: a onda espalhada tem a direção definida, a mesma fase ondulatória e a mesma energia que a onda incidente, que é o único tipo capaz de ser difratado;
- b) Incoerente ou de Compton modificado: a onda espalhada não tem direção definida e não mantém a fase nem a energia.

Os átomos arranjados no cristal recebem a radiação de raios-X e esta é coerentemente espalhada e a partir de todos os átomos passa por um reforço em certas direções e se cancelam em outras direções, assim produzindo feixes difratados. Difração dos raios-X é o espalhamento coerente reforçado ou interferência construtiva das ondas espalhadas. Quando ocorre a difração o comprimento de onda λ é proporcional ao seno ângulo de incidência θ e da distância interplanar d que é a chamada Lei de Bragg, equação (3.12) e figura 3.11. Na equação 3.12, n é a ordem de difração (numero inteiro 1, 2, 3, etc.) (Cullity, 1967).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \text{ Equação 3.12 (Cullity, 1967)}$$



Lei de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

$n=1, 2, \dots$

Sistema cúbico:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Figura 3.11. Difração de raios-X em uma amostra cristalina (adaptado de IST, 2010)

Para materiais cristalinos se obtém no difratômetro o espectro dos raios-X difratados ou difratogramas nas condições em que é obedecida a Lei de Bragg. Os difratogramas fornecem, assim, informações sobre os planos cristalinos característicos dos compostos presentes em uma amostra (dos parâmetros de rede (h, k, l) e da distância interplanar) (Teixeira, 2005; Cullity, 1967); os dos parâmetros de rede ou índices de Miller encontrados no difratograma fornecem os planos cristalográficos e a projeção vetorial do plano cristalográfico a direção cristalográfica $[u, v, w]$. Estes parâmetros são importantes, pois um cristal (anisotrópico) pode variar suas propriedades físicas e químicas para cada direção cristalográfica (maior ou menor possibilidade de ligações químicas e planos preferenciais de escorregamento). Pelas informações cristalográficas dos planos cristalinos e das principais direções e composição (associado às massas e aos raios atômicos respectivos) e presentes numa amostra pode se calcular as densidades atômicas e estimar a densidade da amostra. O difratograma fornece também a intensidade relativa detectada o que é útil para se saber o tamanho do cristal (dimensões do cristalito e também sua composição). O tamanho dos cristais pode ser calculado para cristais de dimensões inferiores a $1 \mu m$. Pela equação de Scherrer (3.13), tem-se que à medida que decresce o tamanho de cristal as intensidades de difração para $2 \times \theta$ ($2 \times \theta$) tendem a diminuir e a largura de pico a aumentar (Cullity, 1967), figura 3.12. Isto se deve a um menor número de planos que difratam os raios-X. Na equação (3.4), tem-se a equação do tamanho de cristal τ onde: K é a uma constante de fator de forma (usualmente com valor de 0,9); λ comprimento de onda; θ é o ângulo de incidência de raios-X para o plano da amostra, B (radianos) é a largura observada da linha difratada a meia altura do pico ($\frac{1}{2} \times I_{\max}$, $FVHM$) e b (radianos) como a largura do pico a meia altura para a amostras padrão de referência (Cullity, 1967).

$$\tau = K \cdot \frac{\lambda}{(B - b) \cdot \cos \theta}, \text{ Equação 3.13 (Cullity, 1967)}$$

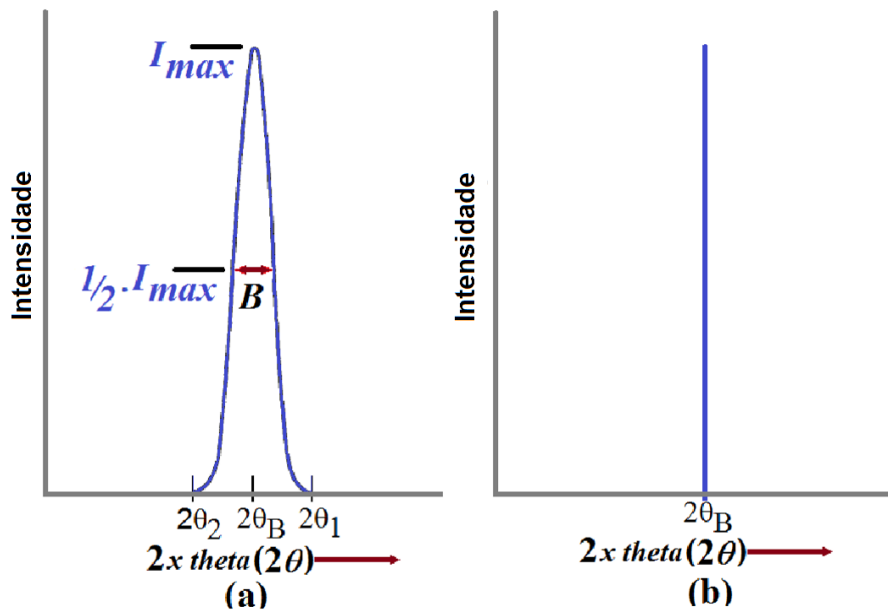


Figura 3.12. (a) Efeito do tamanho de partícula fina no difratograma (b) no ângulo exato de Bragg (adaptado de Cullity, 1967).

3.5.4 AFM (Atomic Force Microscopy)

O AFM e o STM (*Scanning Tunneling Microscope*) são técnicas do tipo SPM (*Scanning Probe Microscopy*) em que um sensor varre a superfície de uma amostra gerando imagens com magnificações elevadas sendo as resoluções inferiores a $0,1\text{ nm}$ (tabela 3.3, figuras 3.11). As técnicas de SPM envolvem grupos de instrumentos compostos de:

- Sonda sensora e cerâmicas piezelétricas para se posicionar o objeto e para fazer varreduras na superfície de uma amostra;
- Circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda;
- Computador com interface para mover as sondas (*scanners*) de varredura, para armazenar dados e os converter por processadores especiais em imagens tridimensionais e diagramas da interação da ponta da sonda com a força atômica provinda da superfície varrida (Zanette, 2007; Meyer, 2004).

A técnica de STM permite o mapeamento da posição dos átomos (resolução vertical da ordem de $0,01\text{ nm}$) da superfície de uma amostra pelo efeito de tunelamento entre a ponta e a superfície varrida. No STM o efeito quântico de tunelamento ocorre quando do início do estabelecimento de uma corrente mínima detectável (na ordem de nA) entre a ponta do STM e os átomos da superfície a uma proximidade de poucos angstroms. A corrente é gerada quando se aplica um diferencial de potencial elétrico (na ordem de mV) entre a ponta e a superfície. Considera-se que a ponta e a superfície são condutoras elétricas ou semicondutoras tendo uma condutividade elétrica que estabeleça uma corrente mínima detectável a proximidades de poucos angstroms uma da outra (Hoffman, 2004; Fukui, 1992).

As técnicas de AFM possibilitam a construção de imagens tridimensionais topográficas, de mapas e diagramas de diversas forças atuantes entre a ponta e a superfície, permitem a manipulação de estruturas moleculares, tudo isso com uma resolução de trabalho nano e subnanométrica (figuras 3.8, 3.13 e tabela 3.3). As imagens de AFM são geradas pela interação das diversas forças atômicas de uma superfície com uma sonda sensível às forças específicas que se quer mapear. A sonda no AFM consiste de um sistema de ponta com vértice (ápice) de dimensões atômicas integrada a um braço a que se impõe um movimento, figura 3.13. A ponta é aproximada da superfície até ser afetada pelas forças oriundas dos átomos na superfície o que gera a interação ponta-superfície (Sugimoto et al., 2007; Binning et al., 1986). Esta interação ponta-superfície causa uma flexão na haste de AFM que é detectada por um fotodetector sensível à posição. O fotodetector do AFM capta a mudança de direção de um feixe monocromático refletido na haste para um movimento imposto ao sistema ponta-braço do AFM, figura 3.11. O AFM, em relação ao STM (*Scanning Tunneling Microscope*), tem a vantagem de não utilizar corrente de tunelamento para a formação das imagens, prestando-se assim a praticamente qualquer tipo de material e de ambiente (em presença de ar, de líquidos, etc.) dentro da resolução de trabalho do AFM, tabela 3.4. Para o AFM e o STM, tem-se as seguintes configurações básicas que variam de acordo com o projeto (*design*) de cada modelo: a ponta permanece fixa e a superfície da amostra é movida com uso de cerâmicas piezelétricas nas direções dos três eixos ortogonais; a superfície da amostra fica fixa e a ponta se move sobre a superfície, o movimento também é por sistema de cerâmicas piezelétricas (Zanette, 2007; Meyer, 2004; Fukui, 1992).

Os três principais modos de operação do AFM são (Zanette, 2007; Hoffman, 2004; Meyer, 2004; Fukui, 1992):

a) Contacto: a ponta-haste do AFM é mantida a uma força resultante constante na condição de equilíbrio estático (DC) a distância de poucos angstroms da superfície da amostra. Nesta condição ocorre uma repulsão eletrônica das nuvens eletrônicas atômicas da amostra provocando uma deflexão repulsiva na haste. A deflexão da ponta-haste (alavanca) altera a posição do feixe no fotodiodo e essa alteração gera uma diferença entre nos sinais elétricos (potencial elétrico) que são repassados ao piezelétrico do AFM por um sistema de realimentação (retorno) que então se movimenta na direção do eixo z perpendicular à varredura da amostra. Os sinais elétricos enviados ao piezelétrico são processados em um computador e os deslocamentos nas direções x , y e z do piezelétrico são então convertidos em imagem topográfica da superfície. Este modo é utilizado usualmente em amostras rígidas onde não há risco de danificação das amostras (por riscamento, fragilização, etc.) e em amostras que apresentam fenômenos de capilaridade desprezíveis;

b) Não-contato: a ponta-haste do AFM é oscilada a uma distância da superfície superior ao modo contacto (algumas dezenas a centenas de angstroms), esta distância é tal que permite uma atração entre a ponta e a superfície da amostra. As forças atrativas na ponta-haste alteram a condição dinâmica de oscilação imposta à ponta-haste de AFM, esta alteração produz uma mudança da amplitude de vibração da haste de AFM. Esta diminuição na frequência de ressonância combinada com o sistema de realimentação que mantém uma amplitude de oscilação constante é utilizada para ajustar a distância entre a ponta e a amostra. Este ajuste de distância ponta-amostra permite ao software para AFM construir uma imagem da força atômica detectada. A resolução da imagem de topografia produzida no modo não contacto permite que se obtenha imagens de resolução atômica real de superfícies. O sistema ponta-haste oscila em uma na faixa de frequência de 100 kHz a 1 MHz , e a força total entre a ponta e a amostra é menor que 10^{-9} N . Este método também é útil para superfícies não rígidas;

c) No modo contacto intermitente a haste oscila próximo a sua frequência de ressonância por um pequeno elemento piezelétrico montado na ponta do AFM. O

sinal obtido dos foto-detectores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. Os atuadores piezelétricos controlam a altura do *cantilever* acima da amostra. Neste caso, a ponta toca suavemente a superfície da amostra, o que reduz as forças de atrito presentes no modo contacto. Esse método é utilizado para contornar as restrições presentes nos modos de contacto e de não-contato, a superfície da amostra é menos modificada neste misto de métodos. O modo de contacto intermitente é utilizado para praticamente todos os materiais, com destaque as para materiais biológicos, polímeros e amostras demasiadamente rugosas, pois estes são maleáveis e deformáveis e podem ser danificados pela ponta no modo contacto ou ter uma má definição de imagem em modo não-contacto.

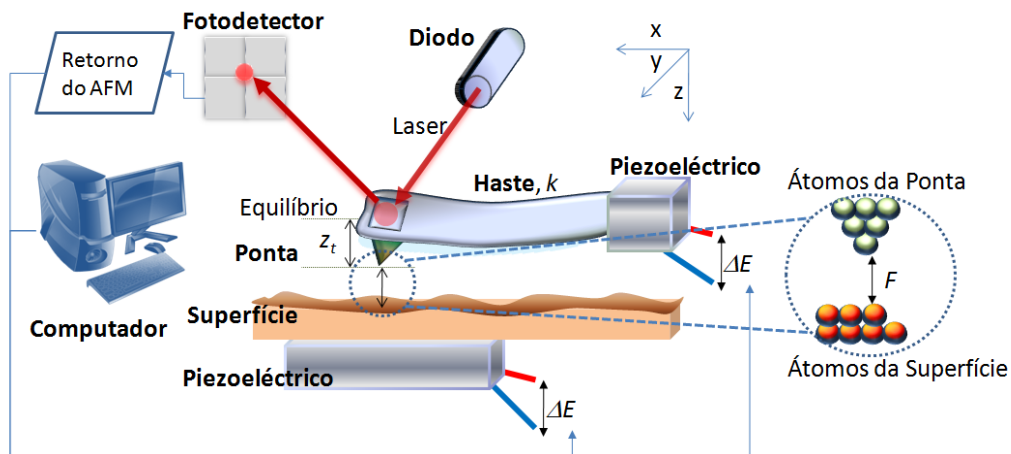


Figura 3.13. Modelo esquemático para AFM (adaptado de Wang et al., 2010).

A microscopia de contraste de fase está intimamente relacionada com um modo de operação da técnica de AFM, a técnica de origem pode ser empregada em AFM-contato intermitente ou AFM-não contato. Na microscopia de contraste de fase, a sonda, operando no modo contato intermitente ou não contato, é colocada para oscilar por meio de um atuador piezoelétrico colocado na base da alavanca que contém a sonda numa oscilação de aspecto senoidal. A sonda, ao varrer a superfície da amostra, muda a fase da oscilação ao encontrar condições diferentes de interação sonda-amostra na superfície. Existe uma série de fatores que podem modificar esta interação, tais como mudanças de material, de propriedades visco-elásticas e até mesmo de propriedades topográficas, mesmo que estas sejam praticamente imperceptíveis (Neves et al., 1998).

Para a análise de MFM, utiliza-se o modo de não-contato para que haja uma interação magnetostática dipolo-dipolo entre a ponteira e a amostra. A força magnética total que age sobre a ponteira na direção z é a resultante da soma das forças entre cada dipolo da ponteira e da amostra (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004).

As condições para uma operação não destrutiva de MFM podem ser alcançadas mais facilmente para materiais magnéticos duros com grandes campos anisotrópicos, enquanto para materiais magnéticos moles, tal como uma liga de $Ni_{80}Fe_{20}$ (*Permalloy*) (Gomes Filho et al., 2008), as variações na estrutura magnética induzida pela interação ponteira-amostra podem ser diretamente observadas durante uma operação de MFM, para a qual a distância entre a ponteira e a amostra é menor que 100 nm .

Para reduzir o campo que sai da ponteira na posição da amostra, a separação entre a ponteira e a superfície deve ser aumentada, mas isto acarreta a uma diminuição da resolução espacial em MFM (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004). O contraste observado nas imagens de MFM depende fundamentalmente da grandeza do domínio magnético na extremidade da ponteira (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004). Se o comprimento do domínio efetivo na extremidade da ponteira é suficientemente pequeno comparado com a extensão do campo que vem da superfície, a ponteira pode ser bem aproximada por um dipolo pontual com um momento magnético total (m). Neste caso, a força que age sobre a ponteira no campo (B_a) que sai da amostra e que é dado por:

$$F(\text{dipolo}) = \nabla(m \cdot B_a) = (m \cdot \nabla) \cdot B_a, \text{ Equação 3.13 (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004)}$$

Portanto, no limite de dipolo pontual, as imagens de MFM estão muito mais relacionadas à distribuição espacial do gradiente do campo magnético que emana da amostra do que ao próprio campo (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004).

As imagens de MFM refletem a distribuição espacial (B_a) da equação (3.14). Experimentalmente, têm-se algumas ponteiros, por exemplo, as de cobalto (Co), que agem efetivamente como ponteiros de dipolo pontual e sondam o gradiente de campo que emana da amostra. O contraste observado nas imagens de MFM pode depender

fortemente do sensor. Assim, o primeiro requisito para ter uma alta resolução espacial no MFM é se operar com a ponteira tão perto quanto possível da superfície da amostra.

Para o método de detecção de *ac*, no modo não-contato, requer-se uma amplitude de oscilação mínima do *cantilever*, tipicamente da ordem de *1 nm* a *10 nm* (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004). A separação ponteira-amostra obviamente deve ser escolhida maior que esta amplitude. Se a derivada da força atrativa se torna muito grande para pequenas separações, excedendo a constante de mola do *cantilever*, podem ocorrer instabilidades indesejáveis. Os *cantilevers* mais “duros” permitem operar o MFM a pequenas separações, mas à custa de se reduzir a sensibilidade (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004). A influência perturbadora do campo magnético que emana da ponteira pode tornar-se muito grande para pequenas separações, levando a uma operação destrutiva (Zannete, 2004; Meyer et al., 2004). O limite teórico de resolução em MFM para operações em condições ambiente está entre *5 nm* e *10 nm*.

Tabela 3.4. Comparação entre AFM e algumas microscopias (Buehler 2010; NREL, 2010; Russell, 2010)

	OM	SEM	AFM
Meio de operação	Ambiente, líquido e vácuo	Vácuo ou baixo vácuo	Ambiente, líquido e vácuo
Profundidade de campo	Pequeno	Grande	Médio
Profundidade de foco	Médio	Pequeno	Pequeno
Resolução lateral (x, y)	200 nm	1 nm - 5 nm	0,1 nm - 1,0 nm
Resolução vertical (z)	$> 10^3$ nm	10^3 nm - 10^7 nm	0,05 nm – 0,1 nm
Preparação da amostra	Básica: retirada da amostra, embutimento, lixamento, polimento, ataque químico	Básica, secagem e recobrimento	Mínima: retirada de sujidades. Para metais, mesma preparação que microscopia ótica.
Características da amostra	Contraste ao comprimento de onda da luz utilizada, refletividade	Superfície condutora e suportar vácuo e energia do feixe de elétrons	Rugosidade máxima dentro do limite de extensão das cerâmicas piezelétricas ($\sim 10 \mu\text{m}$)

3.6 Método Flash (NanoFlash)

Um dos métodos de avaliação qualitativa da condutividade térmica é pelo método *Flash*. Entre os equipamentos empregados para esta análise, tem-se o *Xenon Flash Apparatus* (Nanoflash LFA 447, Netzsch, Germany) a 20°C . O ajuste ótimo da curva de difusividade térmica para o LFA447 é realizado pelo programa *Netzsch LFA Analysis*. O LFA447 é usado para o cálculo da condutividade Térmica de filmes de mais de $1000 \text{ \AA}$ pelo estudo da curva de temperatura versus tempo para condições adiabáticas. A temperatura da amostra é medida por um detector de infravermelho (LnSb com resfriamento de nitrogênio líquido, 200 ml), após a irradiação pela lâmpada de xenônio (λ de 150 nm a 2000 nm , do visível ao infravermelho próximo, pulso de até 3 J/cm^3). Para uma superfície de espessura (esp) num tempo (s) para a temperatura equivalente a 50 % do valor máximo de temperatura atingida (t_{50}), a curva de temperatura por tempo que fornece a difusividade térmica (α , cm^2/s) é igual a:

$$\alpha(cm^2 / s) = 0,1388 \cdot \frac{esp^2}{t_{50}}, \text{ Equação 3.14 (ASTM E1461, 2001; ASTM C714-85, 2000; NanoFlash LF447)}$$

Na equação (3.15), tem-se o cálculo da condutividade térmica K ($W/(m.K)$). Para o cálculo de K são aplicados o valor obtido de difusividade térmica α na temperatura de trabalho à massa específica do substrato (*bulk*) D do material e ao seu calor específico C , na faixa da temperatura de trabalho também:

$$K = \alpha \cdot D \cdot C, \text{ Equação 3.15 (ASTM E1461, 2001; ASTM C714-85, 2000; NanoFlash LF447)}$$

3.7 Materiais Nanoestruturados

Materiais nanoestruturados apresentam grãos ou partículas de dimensões nanométricas distribuídos em seu volume. A estrutura de um nanomaterial determina o seu comportamento específico, como exemplo, tem-se a elevação da razão área e volume (e orientação) para se melhorar as propriedades térmicas e óticas dos coletores de energia. Assim, uma mudança nanoestrutural poderá afetar as propriedades fundamentais de um material (Siegel et al., 2009; Silva Filho, 2007; Zäch et al., 2006).

Superfícies seletivas nanoestruturadas apresentam alta absorptância para radiação solar e baixa emitância para comprimentos de onda altos, sendo produzidas a partir de metais e óxidos nanoestruturados (Lima, 2008; Zäch et al., 2006). Este efeito se deve às escalas de comprimento de onda da fonte luminosa se tornarem comparáveis às dimensões das nanoestruturas na superfície, o que permite o aprisionamento da luz entre os picos da superfície (nas estruturas tipo agulha, dendrítica, ou mesmo nos poros) e uma conseqüente elevação da absorção solar. (Siegel et al., 2009; Silva Filho, 2007, Kennedy, 2002).

Materiais nanoestruturados podem ser obtidos a partir de diversas técnicas, dentre elas a eletrodeposição. A eletrodeposição é uma técnica que apresenta algumas vantagens frente às técnicas mais tradicionais de obtenção de filmes finos como técnicas a vácuo (CVD, PVD, *Sputtering*, etc.). Dentre as vantagens da eletrodeposição para deposição por técnicas a vácuo, destacam-se (Gurrapa et al., 2008; Bosco, 2005):

- a) Baixo custo em equipamentos e produção;
- b) Relativa simplicidade dos equipamentos;
- c) Processamento a baixas temperaturas, minimizando assim, o problema da interdifusão;
- d) Controle da espessura do filme através do monitoramento da carga transferida no processo;
- e) Deposição de filmes de metais, ligas e multicamadas com espessuras extremamente finas;
- f) Não requer um sistema de vácuo;
- g) Controle da porosidade para se obter baixa ou nenhuma porosidade;
- h) Controle e ajuste de diversos parâmetros de reação como pH, composição da solução, temperatura, presença de aditivos, agitação, etc.;
- i) Possibilidade de observação do processo de recobrimento *in situ* (no sítio) ou *in loco* (no local);
- j) Tecnologia acessível para transposição para escala industrial.

Algumas limitações quanto à condutividade elétrica do substrato ainda limitam o seu uso em larga escala, porém materiais semicondutores apresentam-se suficientemente condutores elétricos para permitirem a eletrodeposição diretamente sobre eles (Bosco, 2005).

Uma ferramenta útil na caracterização morfológica dos materiais seletivos nanoestruturados são as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) no modo não contacto. Esta microscopia fornece informações das diversas forças oriundas das “fases” presentes na superfície, bem como as dimensões dos grãos, da textura e da área superficial (Lima, 2008; Gomes Filho, 2007). Através da caracterização química, por XPS, tem-se uma melhor compreensão dos elementos e compostos presentes (Lima,

2008; Gomes Filho, 2007). A caracterização ótica se dá por técnicas de medida do espectro da radiação solar na faixa de 300 nm a 2500 nm ($0,3\text{ }\mu\text{m}$ a $2,5\text{ }\mu\text{m}$) e do espectro atuando no infravermelho distante na faixa de 1700 nm a 25000 nm ($1,7\text{ }\mu\text{m}$ a $25\text{ }\mu\text{m}$) (Oelhafen et al., 2005; Kennedy, 2002).

3.8 Níquel Negro

Estudos químicos têm buscado a compreensão da pigmentação do níquel negro e a sua estabilização no filme eletrodepositado. Os principais compostos existentes e de maior contribuição para a coloração negra final são: sulfetos de níquel e zinco, óxidos de níquel e complexos de tiocianato e níquel (Shashikala et al., 2007; Ibrahim, 2005; Bogaerts et al., 1983; Mahdjuri, 1980; Rajagopalan et al., 1965; Indira et al., 1964).

Segundo estudos de Indira (Indira et al., 1964) para eletrodeposição de níquel negro, a aplicação da densidade de corrente de $0,09\text{ A/dm}^2$ definirá um recobrimento de níquel negro rico em níquel e acima de $0,12\text{ A/dm}^2$ um recobrimento rico em zinco. A presença de tiocianato ajuda na incorporação de sulfetos pelo recobrimento e na melhoria das características óticas de seletividade do recobrimento.

O trabalho de John (John, 1997) buscou a compreensão e a otimização de alguns parâmetros de eletrodeposição de níquel negro. Os parâmetros que foram avaliados foram: a composição da solução eletrolítica, as condições aplicadas de pH, a temperatura da solução e o tempo de deposição. Foi realizada também uma avaliação da integridade do recobrimento quando submetido a testes de estabilidade térmica (*thermal cycling*) e de resistência à corrosão, bem como análises topográficas. Pelo estudo de composição, tem-se um ponto ótimo de concentração de sulfato de níquel para a produção de níquel negro numa ampla faixa de densidade de corrente aplicada (de $2,5\text{ A/dm}^2$ a 8 A/dm^2) e que seu excesso ou falta produz predominantemente recobrimentos acinzentados. A presença de compostos de amônio (sulfato e acetato de amônio) prejudica a deposição, apesar do efeito tamponante. Quanto à acidez da solução, no pH de 5,8 produziu-se para uma ampla faixa de densidade de corrente aplicada (de $2,5\text{ A/dm}^2$ a 8 A/dm^2), recobrimentos de níquel negro, sendo que em pH inferiores ou superiores se obteve predominantemente depósitos acinzentados. Pelos resultados da variação da temperatura

de 20 °C a 40 °C aplicada à solução, para o sistema de produção ótimo encontrado para concentração de reagentes e de pH, o resultado foi que de 20 °C a 30 °C se tem uma maior faixa de deposição de níquel negro (de 1,8 A/dm² a 8 A/dm²); para temperaturas superiores a 30 °C somente se obteve recobrimentos acinzentados. Quanto à influência do tempo de deposição nas condições ótimas citadas, tem-se uma tendência de diminuição da seletividade com o tempo. Este efeito se dá pelo maior acréscimo da emitância em relação à absorvância com o tempo (período estudado de 15 s a 45 s). Nos testes do recobrimento de níquel negro, tem-se que a seletividade diminui em temperaturas mais elevadas (cerca de 120 °C), na condição ótima de obtenção de níquel negro, porém nos testes de corrosão (*salt spray test*), na mesma condição ótima, a seletividade se mantém estável.

Wäckelgård (Wäckelgård, 1998) produziu um depósito de níquel negro pela rota de cloreto. Em seu estudo detectou-se a presença de hidróxido de níquel no depósito por tratamento térmico a 200 °C por 24 horas. A detecção se deu pela mudança das características óticas, absorvância e pela suposta transformação de hidróxido de níquel em óxido de níquel. O depósito de níquel negro obtido mostrou-se susceptível à fragilização por condensação de umidade na superfície, o craqueamento resultante é atribuído pelo autor à existência de poros na superfície do depósito.

Estudos indicam que além dos reagentes e da faixa específica de densidade de corrente aplicada, a temperatura do banho e o tempo de deposição também são determinantes para a homogeneidade e coloração final da camada de níquel negro (John, 1997; Indira et al., 1964). Temperaturas ótimas de banho foram encontradas na faixa de 25 °C a 30 °C. Para a faixa ótima de pH, tem-se uma melhor deposição em pH de 5 a 6 para banhos com sulfato e de 3 a 5 para banhos com cloreto. O tempo de deposição está relacionado ao acabamento superficial, texturas mais finas apresentam uma deposição mais rápida. Estas superfícies mais lisas, visualizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), são obtidas para depósitos produzidos em períodos superiores a 30 segundos (John, 1997; Dennis et al., 1972), para filmes micrométricos são demandados tempos superiores a 5 minutos (Wäckelgård, 1998).

Segundo a patente de Mahdjuri (Mahdjuri, 1980), podem-se obter recobrimentos de Negros de metais da série periódica do ferro (níquel, ferro e zinco) em solução eletrolítica com tiocianato. Para o níquel negro recomenda-se 6 % de níquel de número

de oxidação “2+” em solução com tiocianato para uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A/dm}^2$ a 5 A/dm^2 , por um período de 3 s a 120 s de acordo com a espessura desejada. Bons resultados de seletividade, absorvância acima de 90 % e emitância abaixo de 10 %, podem ser obtidos segundo a patente citada e são atribuídos às camadas sobrepostas de sulfetos e complexos de tiocianato do metal da série de ferro (como o níquel).

Estudos indicam que a densidades de corrente de $0,1 \text{ A/dm}^2$ a $0,6 \text{ A/dm}^2$, o complexo de níquel tiocianato se reduz a um complexo com mais SCN^- ligado, menos hidratado, e a sulfeto de níquel (Gorenstein, 1986; Galus et al., 1967). A presença do zinco no depósito eleva o sobrepotencial de hidrogênio, facilitando a redução do tiocianato e a precipitação dos sulfetos de níquel. O sulfato de amônio no banho de níquel negro impede a precipitação de hidróxidos metálicos na superfície do eletrodo e complexa os íons de níquel e zinco, dificultando a eletrodeposição destes metais e facilitando a redução do tiocianato a sulfeto (Gorenstein, 1986; Galus et al., 1967; Indira et al., 1964).

Pelo trabalho de Moro (Moro, 1979), a deposição de filmes seletivos de níquel negro é possível sobre o substrato de cobre ao aplicar-se uma densidade de corrente entre $0,1 \text{ A/dm}^2$ e $0,5 \text{ A/dm}^2$ por 2 minutos a 5 minutos a 30°C . Nesta condição é obtido um depósito de níquel negro, porém para cada condição tem-se um tempo específico para o ponto ótimo de seletividade. Nesse trabalho obteve-se somente para uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$ por 120 s a 30°C um material realmente seletivo, seletividade em 11. Este resultado foi atribuído à maior carga aplicada no eletrodo ($C_{\text{aplicada}}/\text{cm}^2_{\text{eletrodo}}$).

Pelo estudo de Ibrahim (Ibrahim, 2006), concluiu-se que a nucleação de níquel negro é predominantemente de mecanismo de nucleação instantânea, sendo que o depósito foi produzido em regime potencioestático de -1050 mV a -1150 mV aplicado (Scharifker et al., 1983).

Pelos estudos de Saxena (Saxena et al., 2006) em níquel negro produzido por redução autocatalítica (*electroless*), a regularidade da morfologia vista por SEM e da distribuição de “fases elementares” registrada por EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X), com grânulos submicrométricos de óxidos de níquel e níquel fósforo, foram vitais para a alta absorvância obtida. Nesse trabalho variou-se a condição do acabamento superficial, as concentrações dos reagentes, o pH, as condições de temperatura e do tempo de obtenção. Os compostos mais importantes identificados foram os de óxido de

níquel (II) (NiO) e óxido de níquel (III) (Ni₂O₃) e de níquel fósforo (Ni₃P e Ni₅P₂), além de níquel e zinco metálicos.

Pelo trabalho de Sahraei (Sahraei et al., 2008), há uma melhoria na cristalinidade proveniente da presença de sulfeto de zinco (II) (ZnS) quando do tratamento térmico de 25 °C a 75 °C, isto se deve ao coalescimento e crescimento dos nanogrânulos de ZnS para uma estrutura cristalina maior (de cerca de 1 nm a 25 °C para 100 nm a 75 °C).

Pelo trabalho de Gorenstein (Gorenstein, 1986), buscou-se a identificação química e cristalográfica dos compostos que contribuem para as características óticas seletivas dos recobrimentos de níquel negro. Gorenstein atribui a seletividade do níquel negro à ligação de níquel “2+” a sulfetos ligantes de complexos de tiocianato que foi reduzido (menos água) durante a eletrodeposição, à presença de sulfetos de níquel e zinco e à presença de depósitos de metálicos de níquel e zinco (ou Ni₅Zn₂₁) associados, podendo haver precipitação de hidróxido metálico na matriz de sulfeto (não detectado). Não se conseguiu realizar um modelamento microestrutural do depósito, pois este foi considerado de alta complexidade pela presença de camadas orgânicas e inorgânicas associadas.

Pelo trabalho de Shawki (Shawki et al., 2000) a presença de sulfetos oriundos da redução do tiocianato da solução eletrolítica numa liga de Ni-Zn é a razão da coloração escura do níquel negro. Na ausência de tiocianato ocorre a deposição de Ni₃Zn₂₂ (identificado por difração de raios-X). Shawki obteve a substituição do enxofre por fósforo no sulfeto de níquel pela adição de hidrofosfito na solução eletrolítica.

A otimização das propriedades óticas dos filmes seletivos de níquel negro impulsionou trabalhos científicos, desde as décadas de 50 a 60, à busca por uma resposta para sua coloração e seletividade e, de certa forma, uma solução para uma melhor estabilidade ao meio externo e às variações desse. Nesses trabalhos, como citado nos estudos de Indira e antecessores (Indira et al., 1964; Wesley, 1957; Tabor et al., 1956), as boas características óticas de seletividade e de coloração negra foram relacionadas à presença de sulfetos e metais de zinco e de níquel distribuídos numa condição ótima, condição está relacionada à densidade de corrente aplicada, à concentração de eletrólitos reagentes, à temperatura e aos tempos aplicados. Quanto à estabilidade do recobrimento, o níquel negro foi considerado um material frágil, pouco abrasivo, com baixa aderência

(melhorada pela deposição de intermediário de níquel metálico) e que, à temperatura ambiente não se dissolve em água.

Segundo relatório de Wade (Wade et al., 1968), recobrimentos de níquel negro em simulações de ambiente espacial (fora da atmosfera) apresentam altíssima absorptância (95,9 % da radiação solar) e baixa emitância (5,98 % no infravermelho), apresentada também boa aderência (A.S.T.M, "*Free Bend Test*"), resistência a abrasão (Schuh et al., 1931) e a dano por choque térmico (aquecido até 205 °C e imerso imediatamente em frasco de Dewar com nitrogênio líquido).

Pelo trabalho de Lira-Cantú (Lira-Cantú et al., 2005), tem-se o estudo da influência do tipo de substrato de aço inoxidável AISI 316L e da temperatura de trabalho nas características do eletrorecobrimento de níquel negro recoberto com uma camada antirefletiva de TEOS (tetraetilortosilicato) pelo método Sol-Gel *dip-coating*. Pela análise dos resultados obtidos de fotoespectrometria em conjunto as análises de morfologia por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM), e das fases cristalinas por espectroscopia por difração de raios-X (XRD), a variação das características óticas está relacionada à regularidade e a forma de grânulos sobre a superfície. O recobrimento sobre o AISI 316L com nanoestruturação (recobrimento com uma distribuição topográfica nanométrica de picos e vales) apresentou melhores resultados por fotoespectrometria. A autora também apresenta um estudo sobre a contribuição da densidade de corrente aplicada e do tempo de eletrodeposição sobre os resultados das propriedades óticas. Para um período maior de tempo de deposição, tem-se a elevação da absorptância, porém se eleva a emitância térmica. A camada de TEOS melhora as características óticas do níquel negro até 200 °C, com perda das propriedades óticas pela mudança da morfologia dos grânulos em temperaturas superiores a 200 °C.

Segundo a revisão de Kennedy (Kennedy, 2000), o eletrodepósito de níquel negro é formado em presença de zinco e sulfetos (NiS e ZnS). O níquel negro degrada-se em temperaturas superiores a 200 °C e em ambientes úmidos.

Segundo revisão de Bogaerts (Bogaerts et al., 1983), vários fatores afetam o desempenho ótico de um recobrimento negro. Dentre os fatores destacam-se:

- a) As características intrínsecas do depósito, como o espalhamento da luz refletida (*scattering*) pela característica cristalina predominante no depósito, por exemplo: a presença de nitretos de metais de transição altera a curva de refletividade no ponto de transição de alta absorção de radiação solar, deslocando-a do comportamento de um corpo negro ideal;
- b) A associação de camadas com características óticas diferenciadas, por exemplo: de uma superfície de alta absortância com uma camada intermediária de baixa emitância e elevada condutividade (*absorber/reflector tandem*). Neste caso é necessária alta condutividade para o intermediário e para o substrato (*bulk*) para que haja fluxo de energia direccional ao substrato em detrimento do recobrimento da superfície;
- c) A textura do recobrimento superficial também influenciará na absortância e na interferência das ondas emitidas. Espaçamentos entre os picos dendríticos (cristais com formato de árvore e galhos) dos cristais do depósito, tipicamente entre 5 nm a 10 nm da superfície, compatíveis nos comprimentos de onda da radiação solar, permitem um incremento na eficiência de absorção pela reincidência da luz refletida no cristal para regiões internas do cristal (*quantum size effects*). Nesta mesma revisão, relatou-se a vulnerabilidade do níquel negro a temperaturas superiores a 150 °C e à alta umidade (24 h humidity testing), tal fato é atribuído à mudança de fase dos sulfetos ligados quando hidratado para hidróxidos e óxidos, alterando as propriedades óticas para não seletivo (Kumar et al., 1980).

3.9 Introdução à Termodinâmica de um Coletor Térmico: rendimento térmico

Segundo a ASHRAE (ASHRAE HVAC, 2001) e a norma portuguesa NP 12975-2 de 2007 (mais pormenorizado na norma NP 1802 de 1985) para o capítulo de determinação da curva de rendimento instantâneo de um coletor solar e pela ASHRAE *standard* 41.1 (1974) para padronização de medições de temperatura, tem-se que o rendimento térmico de um coletor solar é definido a partir do seu balanço termodinâmico ou energético e indica a fração de energia incidente que é recolhida pelo fluído de transferência. Para um coletor solar plano em regime estacionário, tem-se que o balanço energético pela potência calorífica recolhida pelo fluído de transferência (q_u) é igual à soma da potência calorífica recolhida pela superfície absorvente (q_a) com a potência calorífica perdida para o exterior (q_p). Desenvolvendo-se q_u , tem-se que q_a é função da intensidade de radiação global no coletor (I_g , W/m^2), da área de abertura ou de visão do coletor (A_a , m^2) e do fator ótico do coletor (Γ_a) e que q_p é função de um coeficiente de perdas de transferência de calor por unidade de área de abertura do coletor para o meio externo (U_L , $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$), da área de abertura ou de visão do coletor (A_a , m^2) e do diferencial de temperatura da temperatura média da superfície absorvente (T_p) e da temperatura do ar ambiente (T_a , $^\circ C$). Assim, pode-se expressar q_u como:

$$q_u = I_g \cdot A_a \cdot (\Gamma_a) - U_L \cdot A_a \cdot (T_p - T_a), \text{ Equação 3.16}$$

Considerando-se um coletor recebendo radiação solar incidente em toda sua área absorvedora, sendo a potência calorífica do fluxo incidente (q_i) função somente da função da intensidade de radiação global no coletor (I_g , W/m^2), da área de abertura ou de visão do coletor (A_a , m^2), o rendimento térmico do coletor térmico (η), tal como na equação (3.16), é expresso simplificadamente em termos de q_u por q_i como:

$$\eta = (\Gamma_a) - U_L \cdot \frac{T_p - T_a}{I_g}, \text{ Equação 3.17}$$

Para simplificação da coleta de dados de temperatura para os cálculos, a temperatura da superfície absorvente (T_p) no rendimento térmico do coletor térmico (η) é expressa em função da temperatura do fluido, que é de mais fácil tomada de medição. Tanto a temperatura de entrada como a temperatura média do fluido de transferência no coletor são usualmente empregadas como temperaturas de referência. Trata-se, em ambos os casos, de temperaturas inferiores a T_p , assim, ao considerar a temperatura do fluido (T_f) multiplica-se por fatores de correção inferiores à unidade. Estes fatores de correção são função dos aspectos construtivos do coletor denominado fator de eficiência (F' , qualidade da transferência de calor entre a superfície absorvente e o fluido de transferência) e das condições de funcionamento do coletor (vazão aplicada) denominado fator de remoção (F_r).

Pode-se expressar F' como função direta da resistência térmica entre a superfície absorvente e o exterior e como função inversa à soma da resistência térmica (R_{pa} , $m^2 \cdot ^\circ C \cdot W^{-1}$) com a resistência térmica entre a superfície absorvente e o fluido de transferência (R_{pf} , $m^2 \cdot ^\circ C \cdot W^{-1}$), assim:

$$F' = \frac{R_{pa}}{R_{pa} + R_{pf}}, \text{ Equação 3.18}$$

Pode-se relacionar o fator de remoção (F_r) com F' considerando as condições de funcionamento do coletor e nomeadamente de um fluido com calor específico (c_p , $J/(kg \cdot K)$) e de vazão (m , kg/s), por:

$$F_r = \frac{m \cdot c_p}{A_a \cdot U_L} \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{F' \cdot U_L \cdot A_a}{m \cdot c_p} \right)} \right], \text{ Equação 3.19}$$

A dependência do fator F_r em relação ao caudal (vazão) (equação (3.19)) fomenta a simplificação do modelo por um caudal constante em todos os ensaios. Portanto, quando se substitui T_p por T_f na equação (3.17) o η passa a ser expresso em F' e F_r por:

$$\eta = F' \cdot (\Gamma_\alpha) - F' \cdot U_L \cdot \frac{T_f - T_a}{I_g}, \text{ Equação 3.20}$$

$$\eta = F_r \cdot (\Gamma_\alpha) - F_r \cdot U_L \cdot \frac{T_e - T_a}{I_g}, \text{ Equação 3.21}$$

A temperatura média do fluido de transferência (T_f) é a média aritmética das temperaturas de entrada (T_e) e de saída (T_s) de fluido no coletor, sempre que o caudal de circulação imposto tenha um valor aproximadamente igual ou superior ao recomendado ($0,02 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$).

Para simplificações, pode-se considerar que o fator ótico do coletor (Γ_α) não varie com o ângulo de incidência da radiação (θ) para coletores planos com θ de 0° a 30° , que são os limites impostos.

Para o rendimento instantâneo numa gama variada de condições de incidência, torna-se necessário determinar o fator de correção do ângulo de incidência ($K\Gamma_\alpha$), ficando a equação do rendimento, na representação em F' , com a seguinte forma:

$$\eta = F' \cdot K_{\Gamma_\alpha} \cdot (\Gamma_\alpha)_n - F_r \cdot U_L \cdot \frac{T_f - T_a}{I_g}, \text{ Equação 3.22}$$

Para simplificação, em caso de incidência de radiação normal à superfície absorvedora, tem-se que $\Gamma_\alpha(\theta = 0^\circ) = 0^\circ$. Outra simplificação é considerar para os coletores planos, em primeira aproximação, o coeficiente U_L constante, sendo válida uma relação linear do rendimento com o parâmetro. Contudo, a distribuição dos pontos do ensaio indicam uma dependência linear de U_L com a temperatura com duas novas constantes U_1 e $U_2 \times (\Delta T)$. Assim, pode-se escrever η (equação (3.17)) em termos desta dependência linear de (U_L) como:

$$\eta = F' \cdot K_{\Gamma_\alpha} \cdot (\Gamma_\alpha) - F' \cdot U_1 \cdot \frac{T_f - T_a}{I_g} - F' \cdot U_2 \cdot I_g \cdot \left(\frac{T_f - T_a}{I_g} \right)^2, \text{ Equação 3.23}$$

Pela equação (3.22), tem-se uma dependência de η com I_g , produzindo curvas diferenciadas a cada I_g , dificultando a comparação de ensaios externos, assim a norma NP-1802 (1985) recomenda sempre a realização de ensaios para η em condições em que a intensidade de radiação solar global seja superior a 630 W/m^2 .

Para controle da transiência da temperatura (temperatura média de funcionamento do coletor dependências no tempo), pois o regime real apenas quase estacionário, é necessário fazer a medição dos valores do rendimento de acordo com a definição de rendimento instantâneo η entre as tomadas de tempo t inicial t_1 e final t_2 , assim:

$$\eta = \frac{m \cdot c_p \cdot \int_{t_1}^{t_2} (T_s - T_e) \cdot dt}{A_a \cdot \int_{t_1}^{t_2} I_g dt}, \text{ Equação 3.24}$$

Para simplificações no cálculo de rendimento instantâneo η para o regime real quase estacionário, tem-se que a função dependente das condições atmosféricas como a intensidade de radiação (I_g) e temperatura ambiente (T_a), podem ser consideradas aproximadamente constantes para um curto período de tempo (dt). Quanto às condições de projeto para simplificação de η , estas terão de permitir a obtenção de um caudal (vazão) m e de uma temperatura à entrada do coletor (T_e) aproximadamente constantes. A estabilidade de T_e poderá ser conseguida de várias formas, o que dependerá do circuito de ensaio, fechado ou aberto, que for utilizado. Em qualquer dos casos a regulação é alcançada pela variação da potência dissipada num reaquecedor colocado em série no circuito; este incluirá, obrigatoriamente, um permutador de calor sempre que as perdas térmicas no total do circuito forem inferiores ao ganho térmico resultante da passagem do fluído pelo coletor.

Segundo a norma NP 12975-2 (2007), as variações da radiação térmica ao ar livre não são normalmente levadas em conta no ensaio de coletores. No entanto, poderá ser montado um pirgeômetro no plano da abertura do coletor, ao seu lado e a meia altura, para determinar a radiação térmica na abertura do coletor. Para ensaio dentro do laboratório, a radiação térmica deve ser determinada com uma incerteza padrão de $10 \text{ W} \times \text{m}^{-2}$. Considerando todas as fontes e captadores da radiação térmica no campo de visão do coletor, a radiação térmica na abertura de um coletor pode ser calculada usando medições de temperatura, medições da Emitância da superfície e fatores de forma da radiação. A radiação térmica incidente numa superfície dum coletor (1), vinda de uma superfície mais quente (2), é dada pela equação (3.25). Considerando a radiação térmica adicional (comparada com aquela que estaria presente se a superfície 2 fosse um corpo negro perfeito à temperatura ambiente), tem-se a equação (3.26).

$$\sigma \cdot \varepsilon_2 \cdot F_{12} \cdot T_2^4, \text{ Equação 3.25}$$

$$\sigma \cdot F_{12} \cdot (\varepsilon_2 \cdot T_2^4 - T_2^4), \text{ Equação 3.26}$$

Os fatores de forma da radiação F_{12} são tabelados e disponíveis em livros de texto sobre transferência de calor por radiação. A radiação térmica na abertura do coletor pode ser também calculada a partir de uma série de medições feitas para ângulos sólidos pequenos no campo de visão. Tais medições podem ser feitas utilizando um pireliômetro com ou sem um filtro de vidro para identificar a componente térmica da radiação global (NP 12975-2).

As medições de temperatura seguem recomendações da ASHRAE 41.1 (2006), sendo requeridas a temperatura do fluido na entrada do coletor, a temperatura do fluido na saída do coletor e a temperatura ambiente do ar.

4. Metodologia

4.1 Resumo Introdutório

Os substratos de cobre foram preparados por polimento mecânico com lixas de granulação até P1200 antes do eletropolimento. Após o polimento mecânico foi realizado um polimento eletrolítico, que forma uma camada fina de óxido na superfície com posterior remoção. O processo de eletropolimento do cobre é uma anodização eletroquímica por técnica potenciostática utilizando o substrato de cobre como eletrodo de trabalho e a platina como contra-eléctrodo em solução de H_3PO_4 (Chang et al., 2004; ASM, 1994). O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano na análise do ponto ótimo de eletropolimento pelo método do AutolabTM de varredura linear de potencial (*linear sweep voltametry*). Após a anodização foram realizadas duas caracterizações. A primeira foi a caracterização morfológica por técnica de AFM e de SEM, onde se pôde ter informações sobre a topografia e morfologia do substrato.

Filmes seletivos finos de níquel negro foram depositados numa camada intermediária de níquel fosco (*the nickel Watts underlayer* produzida por método Watts) sobre cobre nanoestruturado conforme procedimento de Fishlock (Dennis et al., 1972), e outros modificados a partir dos procedimentos de Fishlock. Os filmes sobre o cobre nanoestruturado foram depositados pelos métodos Watts para o níquel fosco e de Fishlock para o níquel negro, a técnica empregada em ambos os métodos é galvanostática (Dennis et al., 1972). As amostras obtidas foram inicialmente consideradas como sistemas de níquel negro (níquel negro/níquel/cobre) nomeados para cada condição de obtenção e tratamento térmico, estas amostras foram produzidas em triplicatas. Para a caracterização morfológica dos sistemas de níquel negro foram utilizadas as técnicas de microscopia SEM-EDS e AFM no modo não contacto (modo não contato utilizou agulhas Micromasch NSC 16 com constante de mola igual a 5 N/m, também utilizadas em modo contato para a superfície de cobre, e para MFM agulhas Micromasch NSC 18 de Co/Cr com constante de mola de 3,5 N/m). O software que acompanha o equipamento de AFM JPK fornece automaticamente, para cada mapa de AFM, a média dos valores de rugosidade e o erro. O SEM-EDS possibilita a análise da

espessura e da composição elementar ao longo da secção transversal do sistema de níquel negro. O AFM possibilita a análise da superfície, das “fases presentes”, dos tamanhos dos grãos presentes e da rugosidade. Para a caracterização química e cristalográfica dos sistemas de níquel negro, utilizou-se as técnicas de espectroscopia por XRD, FTIR e XPS, para melhor compreensão dos processos envolvidos durante a nucleação e crescimento do filme, as estruturas formadas e os elementos presentes em cada camada da amostra. A caracterização química por XPS permite uma melhor compreensão quantitativa dos elementos e compostos presentes na superfície e no corpo do níquel negro eletrodepositado. A caracterização ótica para os sistemas de níquel negro obtidos foi realizada por técnicas de fotoespectrometria no UV-VIS-nIR para a faixa do espectro de radiação solar (300 nm a 2500 nm) e do espectro atuando no infravermelho distante (1700 nm a 25000 nm). Análises complementares de MFM serão utilizadas, em conjunto com as informações obtidas de XPS e de seletividade por fotoespectrometria no UV-VIS-nIR, para a verificação se o tipo de sistema de níquel negro pode ser descrito como um Cermet ou uma superfície tipo negra (Kennedy, 2002).

4.2 Polimento Mecânico

Chapas (amostras) de cobre C81100 e de cobre comercial de $1 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$ foram inicialmente lixadas na seqüência #200, #400, #600, P1200 e P2500. As amostras lixadas foram, então, desengraxadas em banho de detergente “Merck's ExtranTM” a 10 %v/v em água corrente com movimentos giratórios. Após o desengraxe, as amostras foram lavadas com jato de água deionizada. As amostras foram secas com jato moderado de nitrogênio da White MartinsTM (pureza mínima superior à 99 %).

4.3 Polimento Eletrolítico

As amostras de cobre polidas mecanicamente, desengraxadas e secas, foram decapadas em solução a 1 %v/v de H₂SO₄ por cerca de 30 s. Após a decapagem as amostras foram limpas imediatamente em jato abundante de água deionizada, sendo imerso em béquer de

50 ml com água deionizada, descartada após a limpeza de cada amostra (ASM, 1994). As amostras, assim lixadas, desengraxadas e decapadas, foram polidas eletroliticamente em solução de ácido fosfórico a 85 %v/v com cátodo de platina a uma temperatura (T) de cerca de 23 °C, mantida por condicionamento de ar do ambiente. As amostras de cobre são os ânodos da célula eletrolítica a qual se aplicou um potencial de 1750 mV aplicado (por um período de 3 minutos) conforme procedimento de Chang (Chang et al., 2004; ASM, 1994), no qual se considera 5 tomadas de tempo (tiragens ou períodos) de 60 segundos de imersão da amostra, seguida da secagem e reinserção na solução de polimento eletrolítico (procedimento *multistep*). Pela fonte estabilizada AutoLab tipo III em modo de galvanometria, tem-se o monitoramento de corrente elétrica para o potencial elétrico de 1750 mV por 3 minutos, conforme modelo esquemático da figura 4.1. Após esta decapagem eletrolítica, as amostras foram lavadas com jato vigoroso de água deionizada, sendo imerso em béquer de 50 ml com água deionizada nova, descartada após a limpeza de cada amostra. As amostras limpas foram secas imediatamente em jato de ar comprimido.

O polimento expõe a superfície de cobre que rapidamente se oxida no ambiente externo ao final do processo, assim todo cuidado na manipulação e armazenamento devem ser tomados para que se evite a corrosão e a formação de compostos insolúveis que modificariam o comportamento do eletrodo para não condutor elétrico em sua superfície, bem como suas características óticas de baixa emitância (cerca de 8 % a 10 %) (Kreith, 1991).

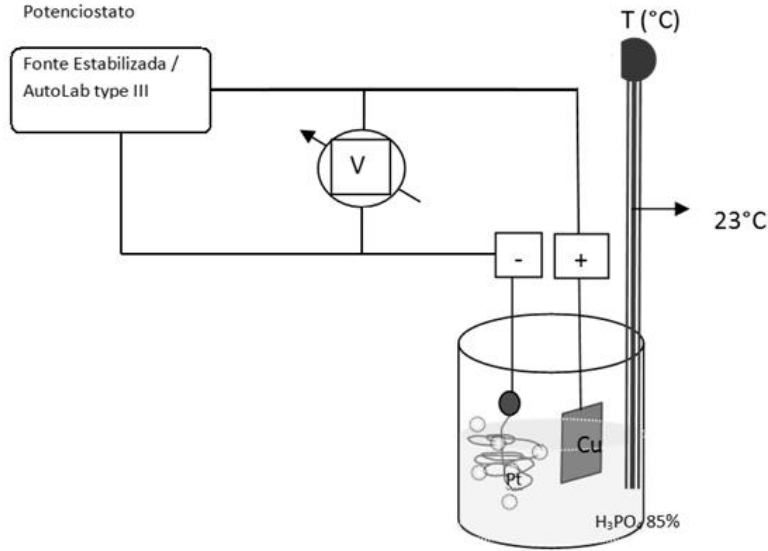


Figura 4.1. Montagem esquemática para polimento eletrolítico

A taxa de dissolução do ânodo durante o eletropolimento pode ser prevista pela equação (4.1) oriunda da Lei de Faraday modificada por Huo (Huo et al., 2004). Considerando-se as cotas (l e b) da sessão esquemática dos elétrodos na figura, R é a taxa de dissolução do cobre, MM é a massa atômica ($63,5 \text{ g/mol}$ para o Cu), D é a massa específica do ânodo ($8,96 \text{ g/cm}^3$ para o Cu), V é o potencial eletroquímico aplicado do ânodo e V_o no cátodo, ρ_e é a resistividade da solução (cerca de $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ para solução de 85 %v/v de H_3PO_4), P é a região de pico e Q é a região de vale (figura 4.2) e t é o período de tempo em que foi aplicado o potencial, tem-se:

$$\Delta R = R(P) - R(Q) = \frac{MM \cdot (V - V_o)}{n \cdot F \cdot D} \cdot \frac{2 \cdot b}{\rho_e \cdot (l^2 - b^2)}, \text{ Equação 4.1 (Huo et al., 2004)}$$

$$b_{\text{estimado}} = b - \Delta R \cdot t, \text{ Equação 4.2}$$

Na equação (4.1) e figura 4.1, ΔR corresponde à diferença entre a taxa de corrosão do pico e da superfície. Na equação (4.2), b é a rugosidade média do cobre antes do eletropolimento e b_{estimado} é a rugosidade estimada da superfície de cobre após a dissolução da superfície de cobre pela equação (4.1).

Tabela 4.1. Parâmetros de dissolução do ânodo de cobre (equação 4.1)

L (cm)	1,5 – 2,0
MM (u)	63,5
D (g/cm ³)	8,92 (Matweb, 2010)
F (C)	96485
ρ_e (Ω.cm)	10 (Huo et al., 2004).
N (e ⁻)	2
Cu C81100 (Matweb, 2010)	≥ 99,7% de Cu

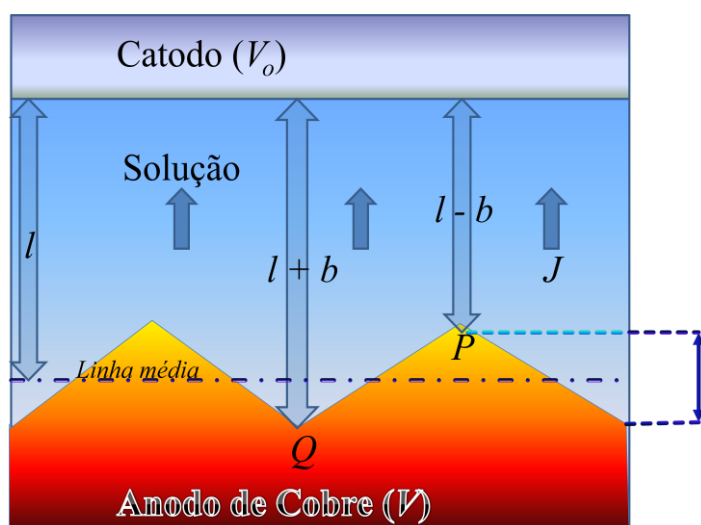


Figura 4.2. Perfil esquemático do efeito rugosidade (adaptado de Huo et al., 2004)

4.4 Eletrodeposição do Filme de Níquel Fosco, Solução de Watts

A um béquer adicionou-se 50 ml de água deionizada com agitação contínua e lenta, usando-se o conjunto de agitador magnético. Adicionou-se 24,0 g de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,0 g de cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 2,0 g de ácido bórico (H_2BO_3), levando-se em conta a pureza dos reagentes. Completou-se o volume, com água deionizada, para 100 ml em balão volumétrico devidamente identificado. Ajustou-se o pH da solução com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 N para um pH de 4,0. Submeteu-se a amostra polida eletroliticamente com H_3PO_4 à potenciometria para deposição galvanostática de níquel metálico, sendo o cátodo a amostra de cobre C81100

polida eletroliticamente, o ânodo a platina e o elétrodo de referência o calomelano. Aplicou-se ao sistema uma densidade de corrente elétrica de $0,2 A/dm^2$ e um tempo total de imersão de 5 minutos conforme procedimento de Watts (Graves, 2009; Dennis et al., 1972), o modelo esquemático está na figura 4.3. O substrato com filme fosco de níquel metálico obtido foi lavado gentilmente com jato de água de uma pisseta, sendo reservado em um béquer com $100 ml$ de água deionizada para imersão posterior na solução de níquel negro. Algumas amostras foram reservadas para estudo, sendo secas imediatamente em jato de ar comprimido limpo.

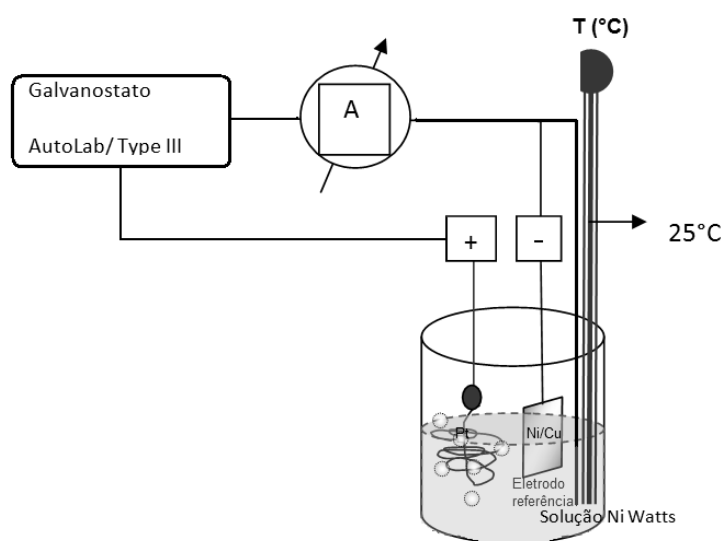


Figura 4.3. Montagem esquemática para eletrodeposição de níquel fosco (níquel Watts).

4.5 Obtenção da Camada Seletiva de Níquel Negro

A eletrodeposição do níquel é obtida numa solução aquosa com sais de níquel pela aplicação de corrente direta entre um ânodo e a peça eletropolida. Películas de níquel negro foram obtidas segundo o método proposto por Fishlock (Dennis et al., 1972) sobre os substratos de cobre eletropolido recobertos por níquel fosco (níquel Watts).

A um béquer de $150 ml$ adicionou-se $50 ml$ de água deionizada e agitou-se contínua e lentamente com o conjunto de agitador magnético. Adicionou-se $10 g$ de sulfato de níquel hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), $1,5 g$ sulfato amônio ($(NH_4)_2SO_4$), $2,2 g$ de sulfato

de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 1,5 g tiocianato de sódio (NaCNS). Completou-se o volume, com água deionizada, para balão volumétrico de 100 ml. Ajustou-se o pH da solução com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 M para $\text{pH} = 6,0$. Sobre a amostra recoberta com níquel metálico fosco foi depositado galvanostaticamente o níquel negro. Inicialmente, ativou-se a superfície metálica com a imersão por cerca de 0,5 s num béquer com solução de limpeza (solução 1 %v/v de H_2SO_4). A superfície foi limpa imediatamente em jato de água deionizada, sendo imerso em béquer de 50 ml com água deionizada nova, descartada após a limpeza de cada amostra. A amostra de cobre recoberto de níquel metálico fosco ativada foi disposta como o cátodo e o ânodo como a platina. Aplicou-se uma densidade de corrente elétrica de $0,2 \text{ A/dm}^2$ e um tempo de imersão de 15 minutos, conforme procedimento de Fishlock (Dennis et al., 1972), para temperatura ambiente de cerca de 23°C , com agitação suave, o modelo esquemático está na figura 4.4. A amostra duplamente recoberta foi então limpa com jato de água de uma pisseta e seca imediatamente em jato de $\text{N}_2(\text{g})$.

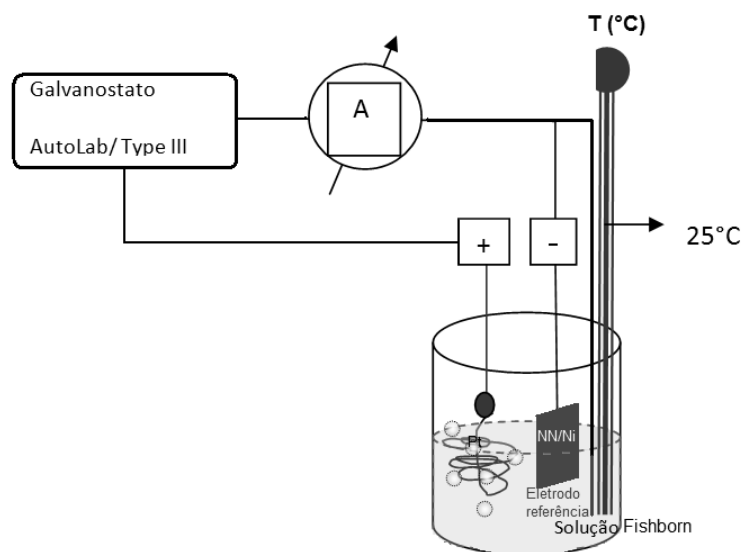


Figura 4.4. Montagem esquemática para eletrodeposição de níquel negro (Dennis et al., 1972).

Com o objetivo de avaliar a influência das diferentes condições de deposição nas propriedades óticas do níquel negro, modificaram-se as condições de deposição de níquel negro aplicando uma variação de concentração dos reagentes e da densidade de corrente de deposição recomendada por Fishlock (Dennis et al., 1972). Para uma melhoria na análise dos resultados de composição química e da degradação do níquel negro, foi realizado, em algumas amostras um tratamento térmico (recozimento contínuo a uma taxa de 50 °C/hora até 200 °C e até 600 °C perfazendo um total de 8 horas e de 24 horas, respectivamente), figura 4.5. Tal tratamento teve como objetivo propiciar o crescimento dos grãos obtidos de níquel negro a 200 °C e o estudo da modificação do recobrimento a 600 °C (Gorenstein, 1986). Podem-se resumir os diferentes parâmetros e as condições usadas varridos isoladamente na obtenção das amostras de níquel negro, em relação aos parâmetros originais descritos por Fishlock (Dennis et al., 1972), no fluxograma da figura 4.5.

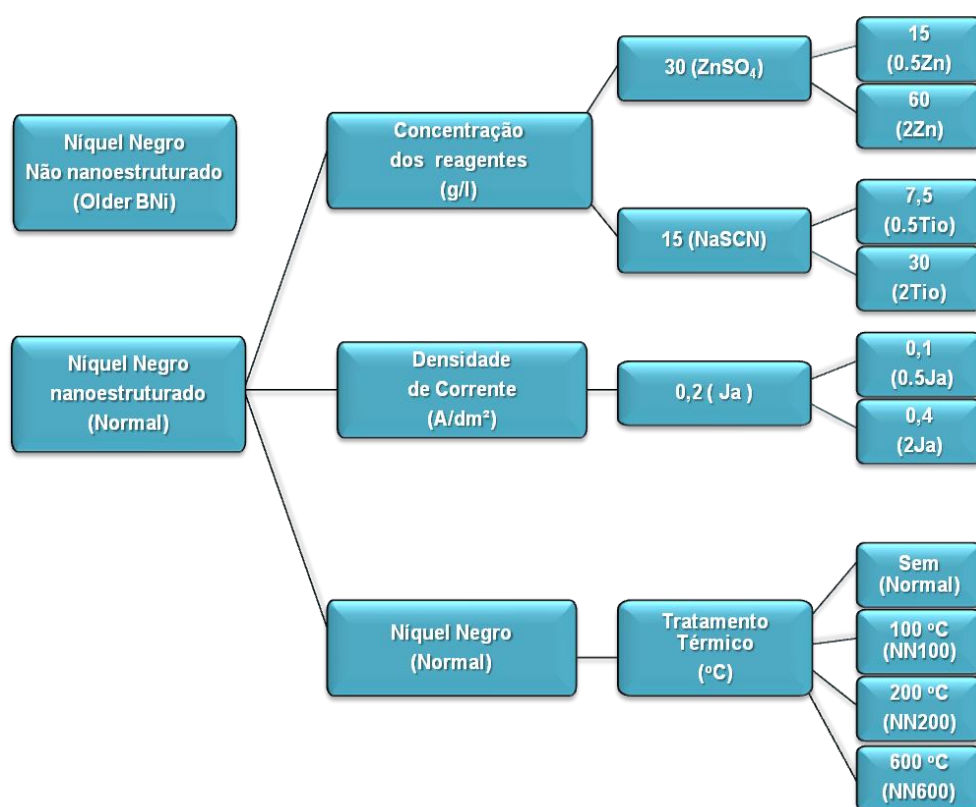


Figura 4.5. Fluxograma para obtenção das amostras de níquel negro.

4.6 Técnicas de caracterização e análises

Um resumo das técnicas de caracterização empregadas nas análises se encontra no capítulo 3.5. Podem-se esquematizar as caracterizações das amostras produzidas pelos fluxogramas das figuras 4.6 e 4.7 para o níquel Watts e níquel negro, respectivamente.

As amostras de cobre seguem o roteiro de deposição de filme de níquel negro. Todas as amostras foram produzidas em triplicata (teste, prova e contra prova) com variação dos parâmetros conforme o fluxograma da figura 4.7.

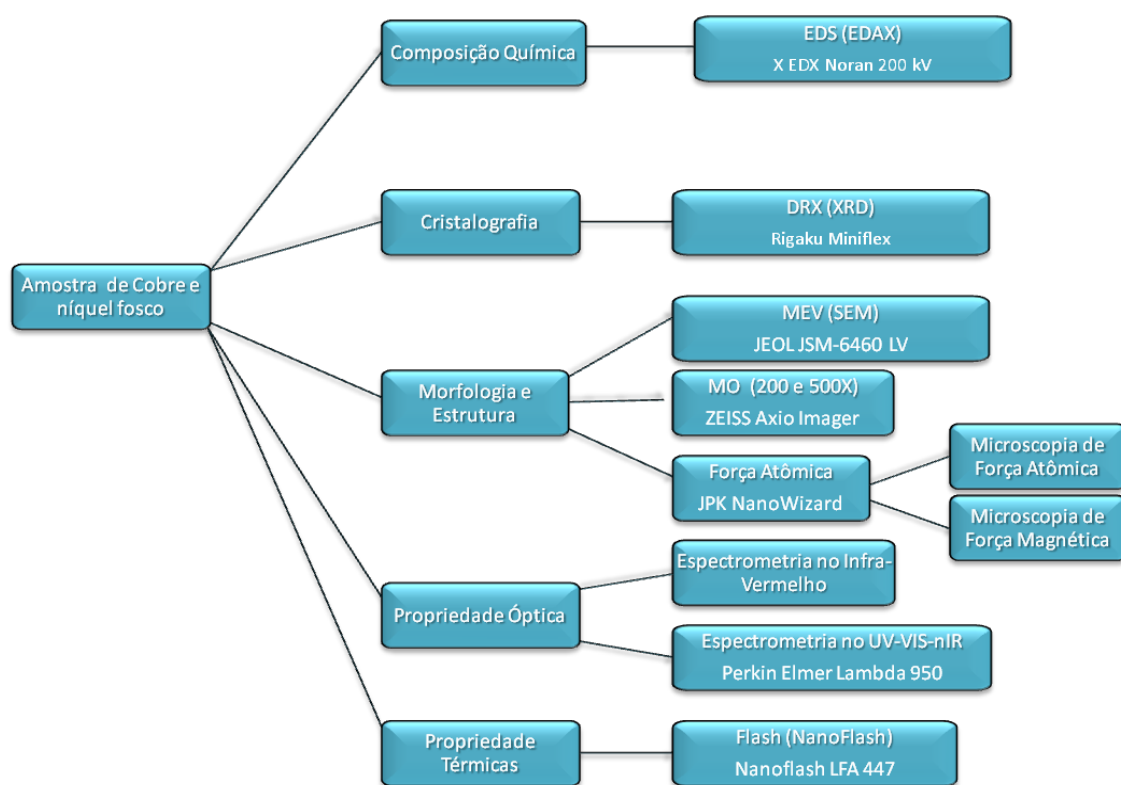


Figura 4.6. Fluxograma esquemático das caracterizações das amostras de cobre e de cobre recobertas com níquel Watts.

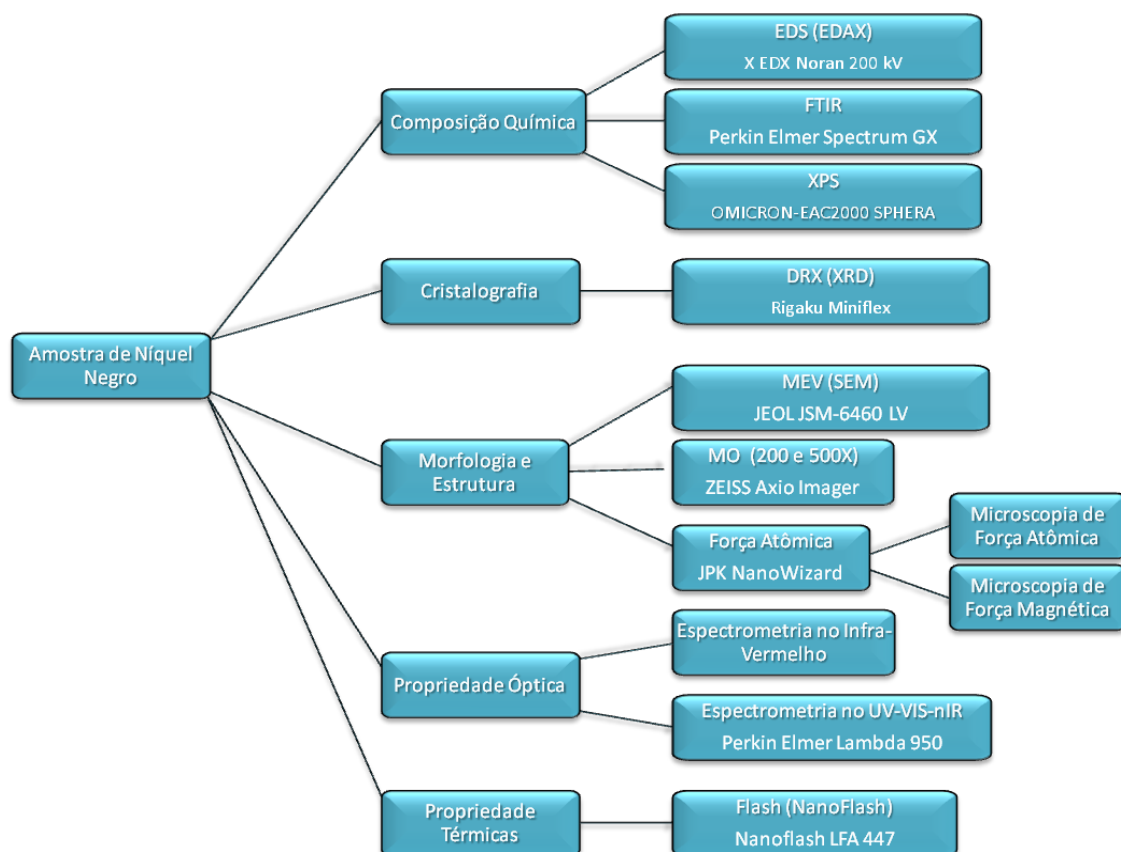


Figura 4.7. Fluxograma esquemático das caracterizações das amostras recobertas de níquel negro.

As análises por microscopia ótica foram realizadas nos microscópios óticos (ZEISS Axio Imager) com estações de trabalho com softwares de aquisição e processamento e análise de imagens (AxioVision 7.4 e Image Pro 6.2) para magnificação de $200\times$ e de $500\times$ de amostras de níquel negro pelo método Fishlock nanoestruturado sem tratamento térmico (Normal) (Dennis et al., 1972).

As fotomicrografias para análise morfológica foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) no equipamento JEOL JSM-6460 LV com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X EDX Noran operado a 200 kV (EDS). A EDS foi utilizada para a análise de composição da superfície e do perfil do sistema de níquel negro (sessão transversal).

Os espectros de FTIR foram obtidos no equipamento Perkin Elmer Spectrum GX para bandas de absorção na faixa de número de onda de 370 cm^{-1} à 7800 cm^{-1} . Foi utilizada uma amostra de níquel polido (refletância superior a 99 %) no equipamento de FTIR como referência de alta refletância no infravermelho para contraste de absorção (Teodoresco et al, 2008).

A análise química quantitativa dos elementos e dos compostos presentes no níquel negro foi realizada por XPS usando uma estação de análise de superfícies da OMICRON e um analisador hemisférico EAC2000 *SPHERA* e uma fonte de raios-X DAR400. A pressão de trabalho durante as medidas foi inferior a $2 \times 10^{-9}\text{ mbar}$. As análises foram realizadas pelo procedimento descrito a seguir:

- a) Obtenção dos espectros de XPS a partir de ânodo de magnésio ($1253,6\text{ eV}$);
- b) Utilização de uma energia de passagem (E_{pass}) dos fotoelétrons pelo analisador (conjunto para se obter a seleção de íons com energia pré-definida consistindo de electrostáticas e de duas calotas semicalotas concêntricas onde se aplica o potencial elétrico específico) de 50 eV na obtenção do espectro geral (*survey*), enquanto que 20 eV foi usada no espectro de alta resolução;
- c) *Sputtering* da superfície da amostra com Ar^+ (1 kV , $1 \times 10^{-8}\text{ mbar}$) por 5 minutos para limpeza superficial. Os dados para a região de alta resolução foram analisados e tratados com o programa CasaXPS (Casa Software Ltd., www.casaxps.com, 2010), tomando-se como linha de base o tipo Shirley e os picos foram ajustados com background tipo Gaussian-Lorentzian;
- d) Considerou-se o pico do C1s ($284,6\text{ eV}$) como referência para a calibração dos espectros das amostras.

As medidas de absorptância ótica no ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-nIR) foram realizadas no equipamento Perkin ElmerTM Lambda 950[®] para o comprimento de onda de 175 nm a 2500 nm com branco de contraste de *Labsphere's Spectralon[®] reflectance material* (refletância > 95 %, absorptância < 5 %). Medidas de emitância térmica foram realizadas no infravermelho térmico (mIR) no equipamento Perkin ElmerTM GX[®] utilizando como referências de emitância dados obtidos pelo grupo da professora Renata Antoun Simão para a amostra de níquel negro (Older BNi) para o

comprimento de onda de 2500 nm a 20000 nm com branco de contraste de níquel metálico espelhado (refletância > 95 %, emitância < 5 %). As amostras foram analisadas, assim, por espectrofotometria no ultravioleta e no visível para dados de absorvância e no espectrômetro de infravermelho para emitância termal. As condições em que a absorvância foram inferiores a 80 % e a emitância superiores a 10 % foram desconsideradas para este trabalho por não serem consideradas como superfícies de alta seletividade ótica.

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para se obter informações da morfologia e da topografia da superfície do substrato e dos filmes eletrodepositados, bem como informações de nanoestruturação e complementares das fases presentes. As imagens de topografia e de contraste de fase foram obtidas através do equipamento JPK NanoWizard® (JPK, JPK Instruments) usando a ponta de não contacto NSC16 (AlBs Micromasch cantilever) sobre uma mesa estabilizada. O software utilizado para tratamento inicial das imagens obtidas no equipamento JPK foi o JPK Image Processing™ versão 2.

O equipamento empregado para análise da condutividade térmica foi o *Xenon Flash Apparatus* (Nanoflash LFA 447, Netzsch, Germany) a 20 °C. O ajuste ótimo da curva de difusividade térmica foi realizado pelo programa *Netzsch LFA Analysis*. O LFA447 é usado para o cálculo da condutividade térmica de filmes de mais de 1000 Ångströms pelo estudo da curva de temperatura tempo para condições adiabáticas. A temperatura da amostra é medida por um detector de infravermelho (LnSb com resfriamento de nitrogênio líquido, 200 ml), após a irradiação pela lâmpada de xenônio (λ de 150 nm a 2000 nm, do visível ao infravermelho próximo, pulso de até 3 J/cm³). A curva de temperatura por tempo fornece a difusividade térmica a (cm²/s) que é igual a $0,1388 \times [espessura(cm)^2]/(tempo(s) \text{ para a temperatura de } 50\% \text{ do valor máximo atingido})$. Para o cálculo da condutividade foram multiplicados ao valor obtido de difusividade térmica na temperatura de trabalho a densidade do substrato (*bulk*) do material e o seu calor específico na faixa da temperatura de trabalho (Parker et al., 1961; Kreith, 1991; .ASTM C714-85, 2000; ASTM E1461-1; NanoFlash LF447).

5. Resultados e Discussão

5.1 Curvas de Voltametria de varredura linear (LSV), Cronopotenciometria , Voltametria Cíclica Catódica (CCV)

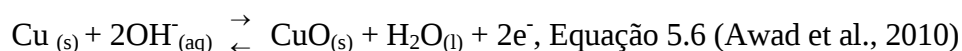
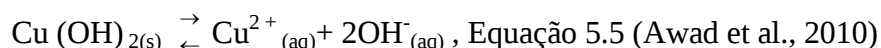
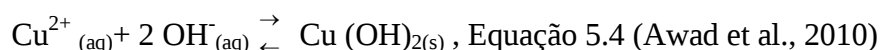
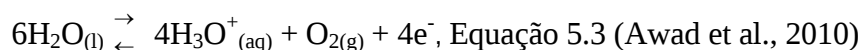
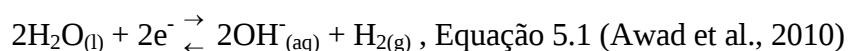
Os trabalhos de eletroquímica foram realizados utilizando a montagem do Autolab™ tipo III para análise potencioestática e galvanostática. O trabalho objetiva a nanoestruturação dos filmes depositados resultante do nivelamento nanométrico ou nanotexturização da superfície do substrato (topografia de dimensões nanométricas) por um polimento eletrolítico do ânodo de cobre em ácido fosfórico (85 %v/v) com contra-elétrodo de platina, em condição potencioestática de 1750 mV, conforme procedimento proposto por Chang (Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004). A nanoestruturação se torna importante, pois acarreta melhora nas propriedades óticas do recobrimento que se torna sucessor da nanoestruturação. O recobrimento ao se apresentar nanoestruturado não possui acréscimo de seletividade por aprisionamento do feixe de luz por efeito de textura mas garantirá uma seletividade intrínseca e característica do material do depósito, relacionada às condições de deposição (Kennedy, 2002).

Para os trabalhos em condições galvanostáticas para a deposição da camada de níquel Watts e de níquel negro, utilizou-se eletrodo de referência de calomelano e cátodo de cobre eletropolido para as eletrodeposições conforme recomendado por Dennis (Dennis et al., 1972). A deposição de níquel metálico sobre o cobre possibilita uma melhor aderência do posterior recobrimento de níquel negro, além de uma proteção à corrosão do cobre (Ibrahim et al., 2006; Dennis et al., 1972).

As reações que acontecem durante o eletropolimento para a nanoestruturação do substrato são:

- a) No cátodo de platina é a eletrólise da água com a produção de gás hidrogênio, equação (5.1);

b) No ânodo ocorrem várias reações que objetivam expor uma superfície lisa de cobre, equações de (5.2) a (5.6). As principais são: a oxidação do cobre e transferência do cátion ao seio da solução, a formação de uma camada passivante de hidróxido de cobre (II) na superfície e a evolução de gás oxigênio ($O_{2(g)}$).



O polimento eletroquímico do substrato de cobre (ânodo) de área $(1,0 \pm 0,3) \text{ cm}^2$ em ácido ortofosfórico 85 %v/v foi realizado por técnica potenciostática sob um potencial de 1750 mV a partir das informações fornecidas pela voltametria de varredura linear (LSV). No estudo da curva de LSV para o ânodo, a corrente de trabalho é monitorada enquanto o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência varia a uma velocidade constante de 1 mV/s de 0 mV a 4000 mV. Na curva de LSV da figura 5.1, detectou-se como região de melhor eletropolimento a correspondente na figura a região C a potenciais eletroquímicos próximos à 1750 mV, que apresenta baixa corrente e baixa geração de gás O_2 . Resumidamente, tem-se:

- 1) Em (A), de 0 mV até 420 mV: Sem alteração detectável (Awad et al., 2010; Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004);
 - 2) Em (A-B), de 420 mV a 865 mV: Formação de pontos (*pits*) de corrosão, equações de (5.2) e (5.3). Etapa da ativação ou decapagem onde a corrente se eleva devido à oxidação da superfície de cobre e a ionização da água com produção de gás O₂ (Awad et al., 2010; Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004);
 - 3) Em (B), tem-se a 865 mV a formação e nucleação de Cu(OH)₂, equação (5.4) (Awad et al., 2010);
 - 4) Em (B-C), tem-se de 865 mV a 1025 mV o decréscimo de corrente pelo crescimento da camada de Cu(OH)₂ de coloração mais escura, equação (5.4) (Awad et al., 2010);
 - 5) Em (C-D), tem-se de 1025 mV a 1230 mV o eletropolimento. Na etapa (C-D), tem-se um lento aumento da corrente elétrica acompanhado de uma lenta decomposição de Cu(OH)₂ (camada escura). Esta de composição da camada de Cu(OH)₂ expõe uma superfície de cobre lisa e brilhante (Awad et al., 2010; Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004);
 - 6) Em (D-E), tem-se de 1230 mV a 1750 mV uma estabilidade do potencial elétrico, um platô devido à presença ao equilíbrio de duas reações, equações (5.4) e (5.5). As reações em equilíbrio dinâmico são as de produção de Cu(OH)₂ e a de decomposição de Cu(OH)₂ em cátions Cu²⁺ e gás O₂ (Awad et al., 2010; Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004);
 - 7) Em (E), tem-se a 1750 mV o melhor ponto de eletropolimento, onde a superfície de cobre está toda exposta e brilhante e há pouca geração de gás O₂ (Awad et al., 2010; Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004);
- Acima de (D), tem-se em potenciais eletroquímicos mais elevados que 1750 mV a formação mais intensa de gás (O₂) e alvéolos de corrosão decorrentes desta maior geração de O₂, equações (5.3) e (5.6) (Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004). Esta região é caracterizada por um aumento da densidade de corrente elétrica, reação intensa de oxidação da superfície do cobre e uma perda elevada de massa da superfície de cobre (Awad et al., 2010; Gomes Filho et al., 2008; Chang et al., 2004).

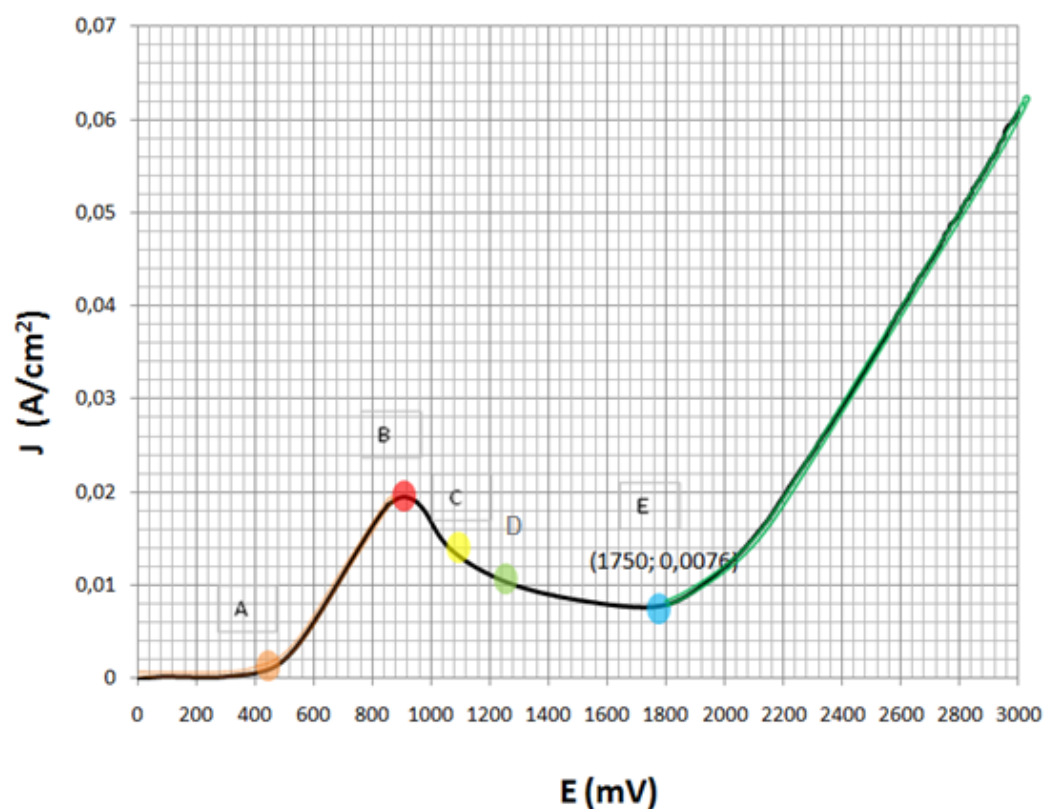


Figura 5.1. Voltamograma de varredura linear para o cobre C81100.

A presença de componentes de liga no substrato de cobre pode afetar o valor do potencial eletroquímico de eletropolimento devido a reações diferenciadas, assim se convém fazer a LSV do substrato de cobre para uma sondagem melhor do ponto de eletropolimento. Na figura 5.2, tem-se um LSV de uma liga de cobre comercial que apresenta os mesmos pontos que o cobre da figura 5.1, porém com o deslocamento dos pontos de 1750 mV para 2200 mV (C81100 em montagem idêntica de polimento eletroquímico ao cobre comercial) atribuído à presença de elementos de liga.

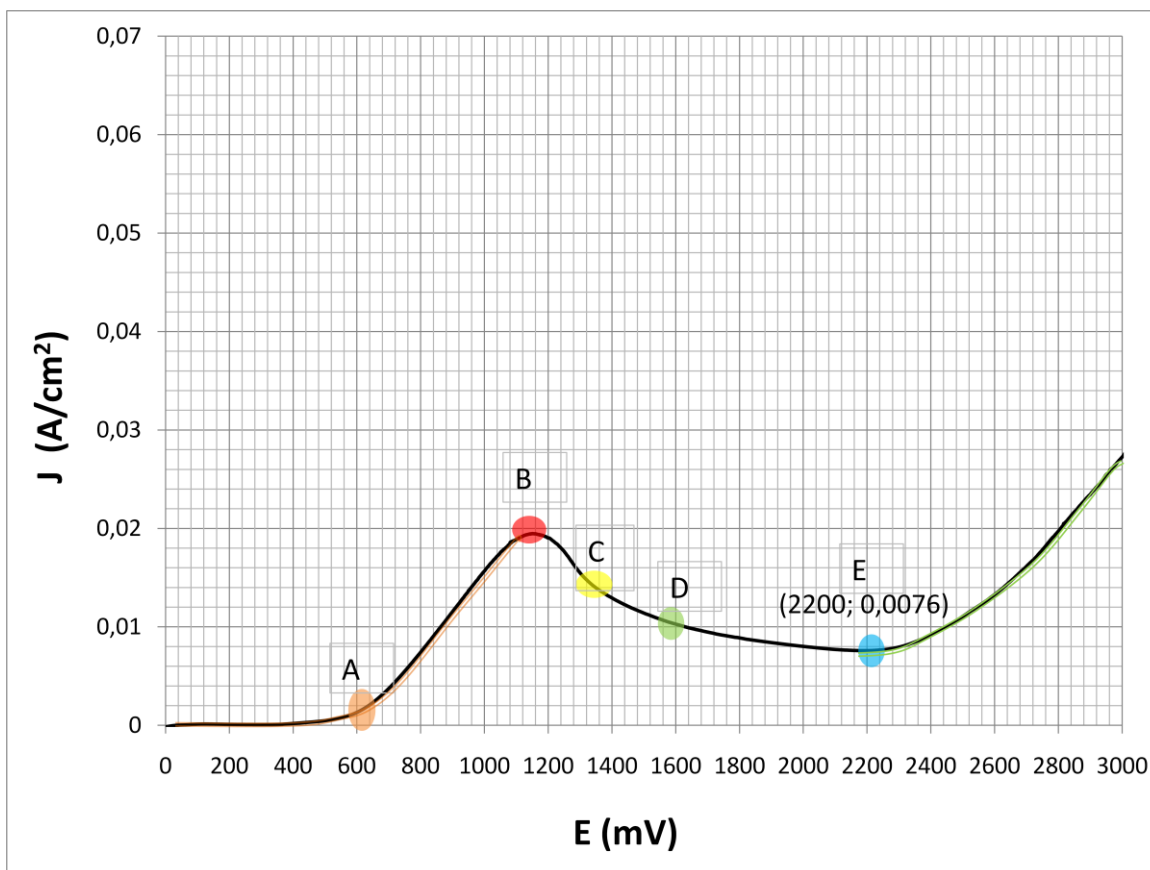


Figura 5.2. Voltamograma de varredura linear para o cobre comercial testado para comparação com o cobre C81100.

A taxa de dissolução estimada para o eletropolimento de cobre C81100 está apresentada na tabela como resultados das equações (4.1) e (4.2), a considerar uma distância entre elétrodos entre 1,6 cm a 2,0 cm, b como aproximadamente a rugosidade média JPKTM da superfície antes do eletropolimento, $(V-V_0) = 1750 \text{ mV}$ para um potencial eletroquímico aplicado de um tempo t de 18 s. Espera-se pela tabela 5.1 e equações (4.1) e (4.2), assim, um perfil nanoestruturado entre 9 nm e 45 nm.

Tabela 5.1. Estimativa da taxa de dissolução e rugosidade final de cobre C81100 eletropolido pelas equações (4.1) e (4.2).

l	1,6 – 2,0	cm
b	0,107	μm
V-Vo	1,750	V
F	96485	C
MM	63,5	u
D	8,92	g/cm ³
n(e ⁻)	2	-
ρ	10	Ω.cm
ΔR (equação (4.1))	3,46 - 5,42	10 ⁻⁷ μm/s
T	180	s
x* (equação 4.2)	0,062 - 0,098	μm
b* (equação 4.2)	9 - 45	nm

As curvas de cronopotenciometria das figuras de 5.3 (a) a 5.3 (d) mostra que o comportamento da curva do níquel negro nanoestruturado é similar ao não estruturado. Em ambas as curvas detecta-se a presença de inflexões, são elas:

- a) A formação de uma dupla camada, entre 0 s e 0,6 s (figura 5.3 (a));
- b) A nucleação de 0,6 s a 3 s, como apresentadas (figura 5.3 (b));
- c) Além de 3 segundos da segunda abertura do potencial, a densidade atual da dissolução ativa elevou-se lentamente, este comportamento foi atribuído a um crescimento contínuo e uniforme do filme, controlado basicamente por difusão, no caso galvanostática (figuras 5.3 (b) e 5.3 (c));
- d) Uma terceira abertura apareceu após 10 s e 30 s. Esta abertura sugere a queda de potencial devido à incorporação dos sulfetos resultando em um segundo platô em torno de -1650 mV após 30 s (figura 5.3 (d)).

Nas figuras 5.3 (a) a 5.3 (d) há uma diferença nos potenciais para os platôs de passivação e nas inflexões das curvas de cronopotenciometria, apesar do comportamento das curvas

das condições de nanoestruturação e de não nanoestruturação serem semelhantes. Na condição de não nanoestruturação, que é a de topografia mais elevada e de rugosidade maior, obteve-se um potencial eletroquímico mais intenso. Este potencial eletroquímico mais intenso na condição de não estruturação sugere uma maior taxa de deposição devido a maior quantidade de cargas disponíveis para a eletrodeposição por área do cátodo devido ao efeito da rugosidade. Segundo Ponte (Ponte, 2010), as razões para a deposição mais rápida devido ao efeito rugosidade são:

- a) Uma menor região difusional entre a superfície onde a deposição ocorre e o plano externo da camada de difusão que no caso de uma reentrância;
- b) Nas elevações há um maior campo difusional.

A figura 5.4 apresenta as curvas características da eletrodeposição de níquel negro em condições de nanoestruturação e de variação da concentração de zinco utilizada na solução eletrolítica a partir do procedimento de Fishlock (Dennis et al., 1974). Pelas figuras de 5.4 (a) a 5.4 (d), as curvas de cronopotenciometria para os filmes de níquel negro apresentam inflexões que denotam o processo de deposição nos intervalos:

- a) No intervalo de tempo de 0 s a $0,200\text{ s}$ ($0\text{ s} < t < \sim 0.200\text{ s}$), tem-se uma primeira polarização que foi atribuída à formação de uma dupla camada (figura 5.4 (a));
- b) No intervalo de tempo de $0,500\text{ s}$ a $2,000\text{ s}$, as curvas de potencial apresentam algum processo de nucleação e crescimento individual dos grãos (figuras 5.4 (a) e 5.4 (b));
- c) O intervalo superior a 2 s foi atribuído a um crescimento contínuo e uniforme do filme, controlado basicamente por difusão, no caso galvanostática. A continuidade esperada desta região do gráfico para $t \gg 2\text{ s}$ é um decaimento do potencial pelo consumo total dos cátions metálicos (Ni^{2+} e Zn^{2+}) (figuras de 5.4 (b) a 5.4 (d)) existentes na superfície próxima ao eletrodo (camada de difusão). Pelas figuras 5.4 (c) e 5.4 (d), observa-se que o potencial de deposição,

para a mesma corrente, é fortemente dependente da concentração de zinco (Zn^{2+}), apresentando-se menos catódico para maiores concentrações de zinco na solução (Indira et al., 1967).

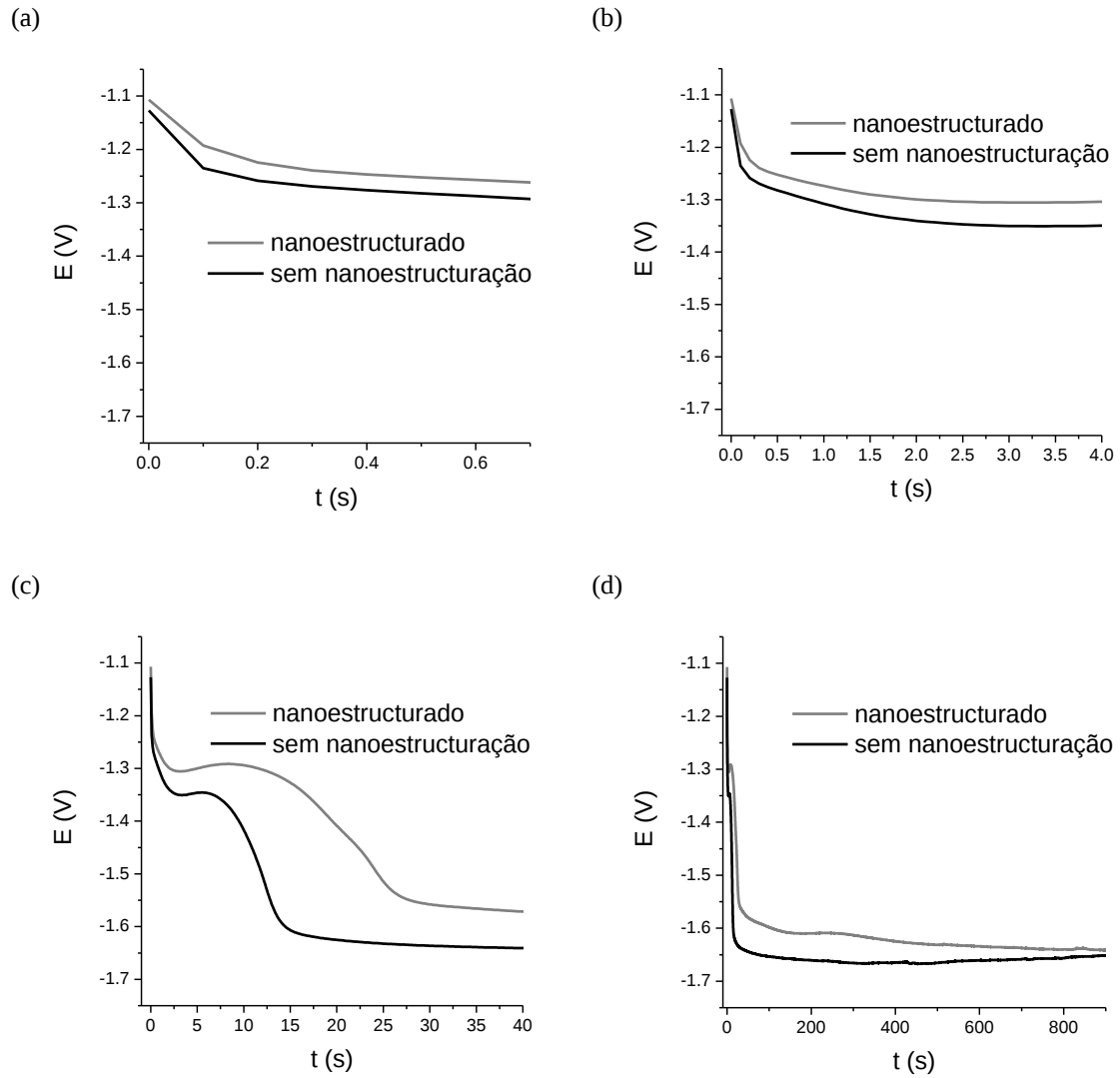


Figura 5.3. Cronopotenciometria para obtenção de níquel negro nas condições de nanoestruturação e de não nanoestruturação a $t = 0.7$ s (a), a $t = 4.0$ s (b), $t = 40$ s (c) e a $t = 900$ s (d), eletrodo de referência de Calomelano.

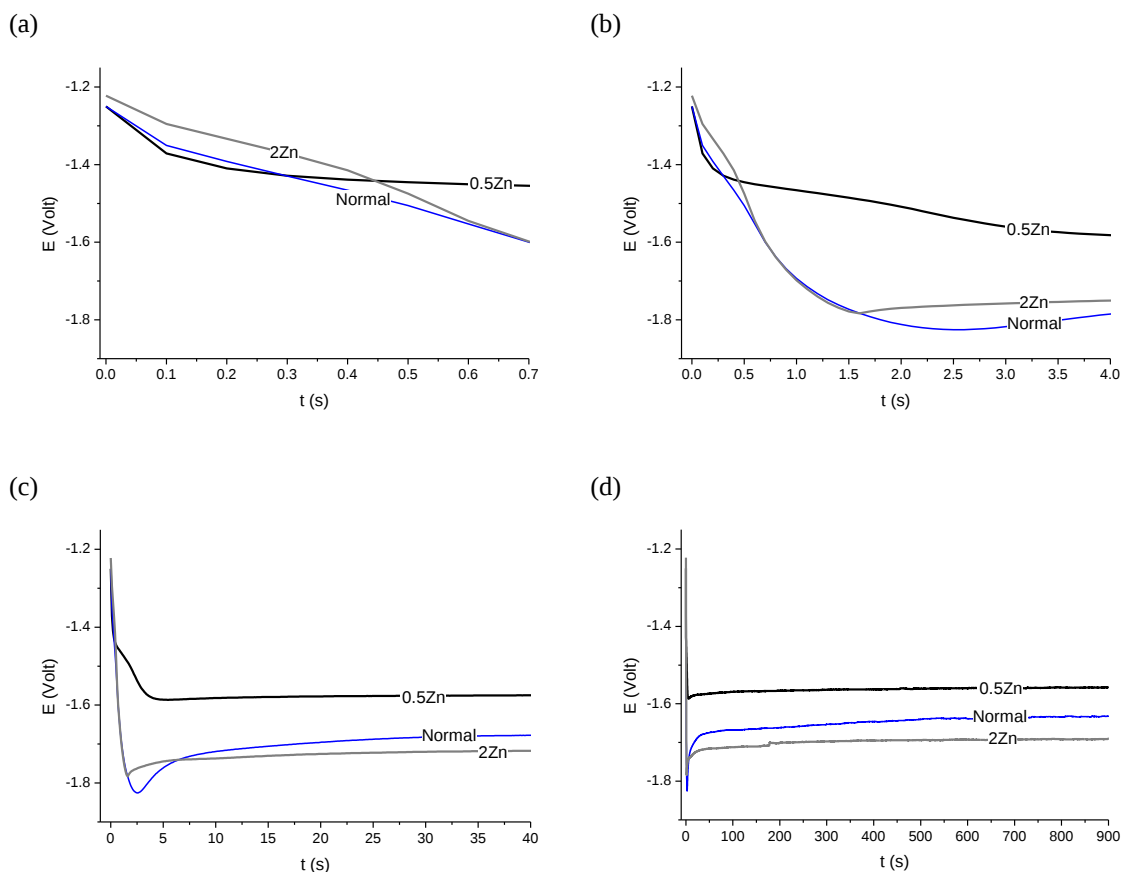


Figura 5.4. Cronopotenciometria para obtenção de níquel negro nas condições de variações na concentração de sulfato de zinco para os $t = 0,7$ s (a), $t = 4$ s (b), $t = 40$ s (c) e a $t = 900$ s (d), eletrodo de referência de Calomelano.

A voltametria cíclica catódica (CCV) para as condições de níquel negro nanoestruturado e sem nanoestruturação estão na figura 5.5 (a) e 5.5 (b), respectivamente. A faixa de potencial de 500 mV a -1500 mV foi escolhida para se evitar a formação de óxido de níquel ao potencial eletroquímico $E^0 < -1500$ mV na faixa de pH de 5 a 6 durante a polarização anódica.

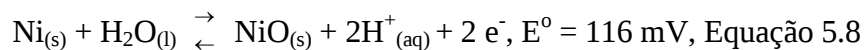
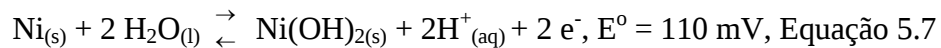
A curva de CCV para níquel negro nanoestruturado na figura 5.5 (a) apresentou três picos, são eles:

- a) -908 mV ($-0,022$ A/ cm^2) para níquel metálico e sulfetos de níquel e de zinco e evolução do hidrogênio a acima de -1000 mV;

- b) 10 mV (- 0,002 A/cm²) na varredura mais baixa da redução para a redução do tiocianato a sulfeto;
- c) -17 mV (0,014 A/cm²) na varredura da oxidação.

Pelas figuras 5.5 (a) e 5.5 (b), o níquel negro nanoestruturado e sem nanoestruturação apresentam-se como uma eletrodeposição de duas etapas predominantes, sendo que a nanoestruturação na figura 5.5 (a) acarreta num a diminuição no potencial eletroquímico durante a etapa de passivação e também a uma diminuição da taxa de deposição em relação à condição sem nanoestruturação na figura 5.5 (b).

O níquel negro nas condições de nanoestruturação e sem nanoestruturação não apresenta sinais de formação de óxido e hidróxido de níquel (II) como nas equações (5.7) e (5.8)



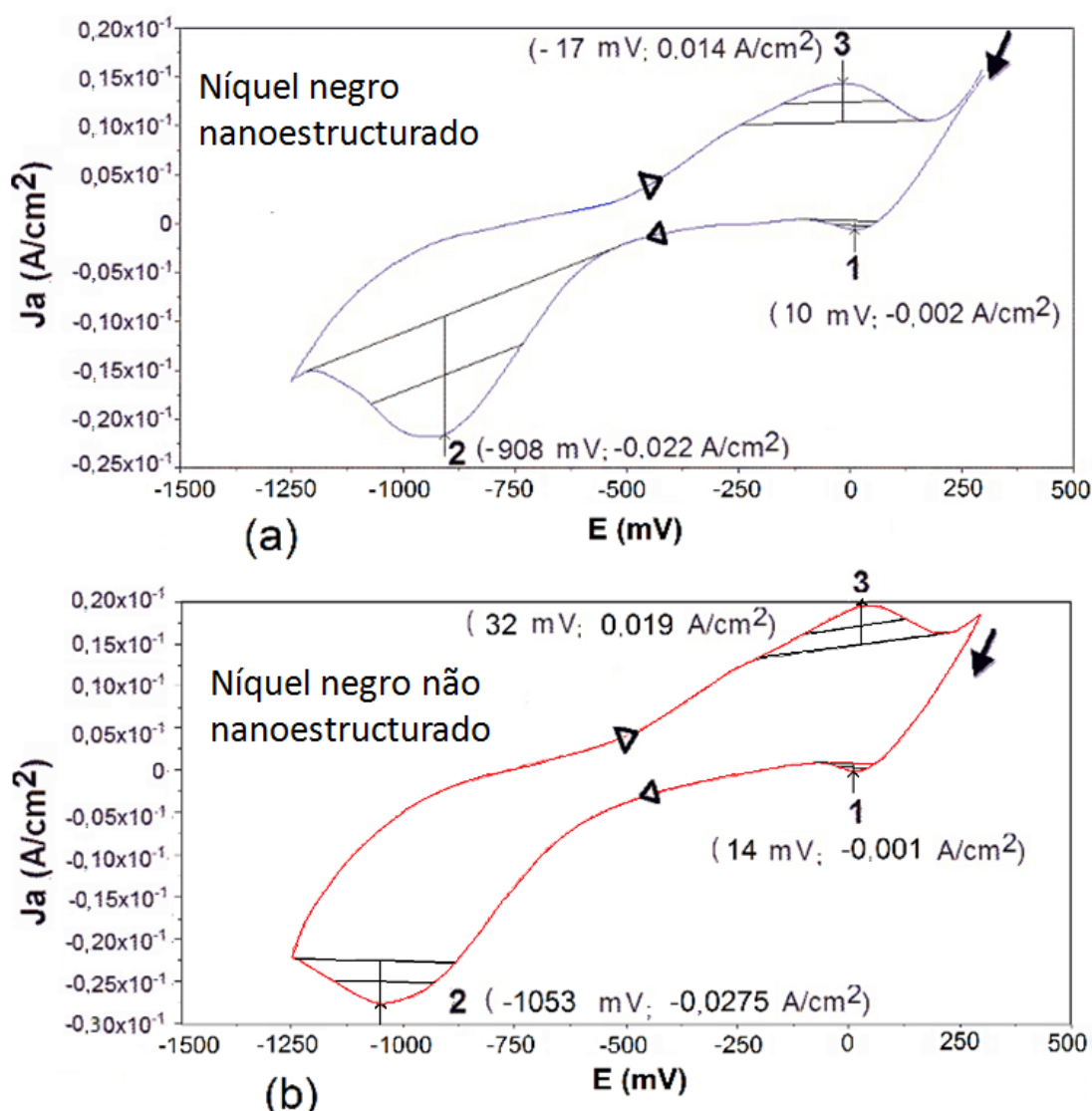
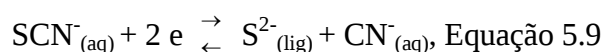


Figura 5.5 Voltamograma cíclico para o níquel negro nanoestruturado (a) e níquel negro sem nanoestruturação (b).

Na figura 5.3, tem-se curvas cronopotenciometrias diferenciadas entre as condições com nanoestruturação (Normal) e sem nanoestruturação (Older BNi) que indicam que há modificações nas condições que levam à nucleação, ao mecanismo do crescimento e ao potencial de passivação com a alteração de topografia na condição Normal que possui topografia nanométrica, a condição sem nanoestruturação produz potenciais eletroquímicos mais elevados e alguns pontos diferenciados na inflexão das curvas de cronopotenciometria em relação a condição Normal. Na figura 5.5, assim como ocorreu

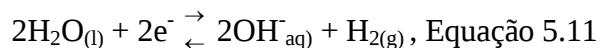
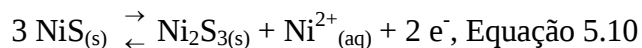
na figura 5.3, a topografia mais elevada na condição sem nanoestruturação (figura 5.5(b)) produziu potenciais eletroquímicos mais elevados que na condição com nanoestruturação o que significa uma taxa deposição mais elevada.

Para figura 5.5 (b), bem como para a figura 5.5 (a), o primeiro pico (1) foi atribuído por Gorenstein à formação de complexos de tiocianato de níquel-zinco e à redução do tiocianato a sulfeto, equação 5.9 (Gorenstein, 1986).



O segundo pico (2) foi atribuído por Indira, por Gorenstein e por Pesic (Pesic et al., 2006) à formação de sulfetos de níquel - zinco (e da evolução do hidrogênio) e a redução a níquel metálico, mas o NiS não é reduzido completamente a níquel metálico. O terceiro pico (3) foi atribuído à formação de uma camada passiva e à degradação de compostos de níquel negro, tais como a seguinte oxidação do sulfeto de níquel. O Ni_2S_3 (equação (5.10)) depositado em (3) não se reduz a níquel metálico formando uma camada passiva crescente para cada ciclo e para cada novo ciclo de redução formando uma mistura de NiS, de Ni_2S_3 e de níquel metálico (Valiulienė et al., 2005). Comparando os picos (1), (2) e (3) da condição de níquel nanoestruturado com a condição de não nanoestruturação das figuras 5.5 (a) e 5.5 (b), atribui-se também à presença de Ni_2S_3 a densidade de corrente mais baixa e o módulo potencial eletroquímico mais elevado. O crescimento mais elevado de uma camada estável e de passivação não reversível de Ni_2S_3 acarreta numa menor quantidade de cargas disponíveis na superfície, isto acarreta na queda da densidade de corrente e na elevação do potencial eletroquímico. Resumindo, o crescimento contínuo da camada de passivação insolúvel de Ni_2S_3 faz com que o processo se torne a cada novo ciclo mais irreversível.

A formação de $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ no cátodo (equação (5.11)) eleva o pH na superfície durante a reação catódica torna o processo mais propenso à formação de hidróxidos insolúveis de níquel, apesar de não terem sido detectados sinais de hidróxidos ou óxidos de níquel.



Na tabela 5.2, tem-se a eficiência de corrente (*CE*) calculada para a eletrodeposição de níquel Watts bem como os parâmetros utilizados no cálculo. Para o cálculo de *CE*, considerou-se na tabela 5.2:

- a) Para a eficiência de corrente (*CE*) pela lei de Faraday na produção de níquel Watts se considerou que a reação de eletrodeposição que se processa em *pH* de 5,6 a 5,8;
- b) Uma área de deposição (*A*) de $(1,0 \pm 0,3) \text{ cm}^2$ com a redução dos íons níquel ($\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$) na solução eletroquímica para níquel metálico, esta reação envolve dois elétrons ($n_{e^-} = 2$);
- c) Para os cálculos de *m* e *l_h*, considerou-se também a camada de níquel metálico depositada (ρ_e) e detectada pelo espectro de EDS para o níquel Watts;
- d) Para o cálculo da massa depositada real, fez-se a análise das imagens de secção transversal de SEM-EDS para a camada de níquel Watts. Pelas imagens de SEM-EDS a espessura real da camada depositada (*l_h*^{*}) é de $(1,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$, levando-se em *l_h*^{*} e o massa específico do níquel metálico (ρ_e) para o níquel Watts, tem-se a massa real depositada (*m*^{*});
- e) Para a razão entre *m* e *m*^{*}, tem-se que a eficiência de corrente na produção de níquel Watts é de 69 %.

Tabela 5.2. Eficiência de corrente e estimativa da espessura para camada de níquel Watts eletrodepositada em 5 *minutos*.

Ni	MM (u)	58,695
Ni	ρ_e (kg/m ³)	8800
i	0,2	A/dm ²
ne-	2	nox
F	26,8	A×h
t	5	min
m	0,00183	g
lh	2,07	μm
m*	0,0013	g
lh*	1,4	μm
CE	69	%

Na tabela 5.3, tem-se a eficiência de corrente (*CE*) pela lei de Faraday na produção de níquel negro bem como os parâmetros utilizados no cálculo. Para o cálculo de *CE* pelas equações de 5.12 a 5.14, considerou-se na tabela 5.3:

- a) As reações eletroquímicas de eletrodeposição se processam de pH 5,5 a 6 para uma área de deposição (*A*) de $(1,0 \pm 0,3) \text{ cm}^2$. As reações nas quais se tem a redução dos íons níquel e da produção de íons sulfeto de níquel e de zinco, bem como a produção de níquel metálico. No caso das reações de óxido-redução nos elétrodos, tem-se a reação mais representativa a reação de redução para o níquel metálico;
- b) Para os cálculos de *m* e *l_h* “reais” (estimados), considerou-se os resultados de XPS para o níquel negro nanoestruturado no cálculo ponderal da massa específica (ρ_e) e da massa molecular (MM) de níquel negro. Também se considerou e a espessura do filme detectada por SEM ($l_h^* = 2,9 \text{ } \mu\text{m}$) em comparação ao teórico;
- c) Para a razão entre *m* e *m**, tem-se que a *CE* na produção de níquel negro é de 70 %, bem semelhante a de produção de níquel Watts que é de 69%.

Os resultados de XPS apontam uma estequiometria de dois átomos de níquel metálico para cada sulfeto de níquel e de zinco produzido, assim:

- a) Para a massa molecular do níquel negro (equação (5.12)), fez-se a soma das massas moleculares de níquel metálico, sulfeto de níquel e sulfeto de zinco conforme a estequiometria;
- b) Para o peso específico de níquel negro (equação (5.13)), fez-se a média ponderal conforme a estequiometria considerando que o níquel negro é um composto de dois átomos de níquel metálico para cada sulfeto de níquel e de zinco produzido.

$$MM^* = 2 \cdot MM(Ni) + MM(NiS) + MM(ZnS), \text{ Equação 5.12}$$

$$\rho_e^* = \frac{[2 \cdot \rho_e(Ni) + \rho_e(NiS) + \rho_e(ZnS)]}{4}, \text{ Equação 5.13}$$

Pela análise das imagens de SEM-EDS a espessura para a camada de níquel negro (l_h^*) é de $(2,9 \pm 0,1) \mu m$, levando-se em conta l_h^* , a massa molecular estimada (equação (5.12)) e o peso específico ponderado (ρ_e^* , equação (5.13)) para o níquel negro, tem-se que a massa depositada m^* é:

$$m^* = \rho_e^* \cdot l_h^* \cdot A, \text{ Equação 5.14}$$

A eficiência de corrente na produção de níquel negro na tabela 5.3 é de 70 %, bem semelhante a de produção de níquel Watts da tabela 5.2 que é de 69 %. Tal semelhança de *CE* era esperada, pois como citado por Dennis os processos são semelhantes, o que indica uma origem semelhante de perda de correntes para as electrodeposições de níquel negro e de níquel Watts (Dennis et al., 1974).

Tabela 5.3. Eficiência de corrente e estimativa da espessura para camada de níquel negro nanoestruturada eletrodepositada após 15 minutos.

-	NiS*	Ni*	ZnS*
MM (u)	90,759	58,695	97,460
ρ_e (kg/m ³)	5500	8800	4090
MM* (u)	305.6098	-	-
ρ_e^* (kg/m ³)	6797,5	-	-
1ª Lei de Faraday			
i	0,2	A/dm ²	-
ne ⁻	2	e ⁻	nox (Ni)
F	26,8	A×h	
t	15	min	-
A	1	cm ²	-
m	0,0028508	g	-
l _h	4,1939503	μm	-
m*	0,001755915		-
l _h *	2,94	μm	SEM/EDS
CE (%)	70,1	%	-

5.2 Microscopia Ótica (MO)

Verificou-se a presença de trincas no recobrimento na condição Normal ao utilizar uma lixa água P2500 mais abrasiva para polimento que a lixa água P1200. Conforme figuras 5.6 e 5.7, obteve-se a visualização de trincas na superfície recoberta por níquel negro na condição Normal sobre o substrato com textura mais fina com lixa P2500, estas trincas indicam a presença de tensão superficial ocasionada por ligações como a do níquel e zinco. Tais trincas não afetaram a aderência do filme de níquel negro eletrodepositado quando o filme foi submetido a um riscamento manual com arame liso de aço inoxidável. Apesar de não visualizado por MO, na condição Normal com lixa P1200 também há presença de trincas como visualizado na figura 5.10 na resolução de MEV (SEM) 10 000 ×.

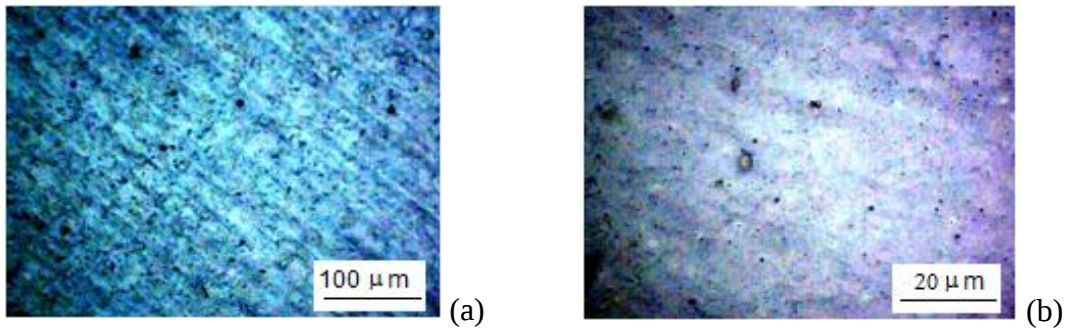


Figura 5.6. Fotomicrografias de níquel negro em condição “Normal” a 200× (a) e 500× (b) obtida sobre substrato lixado a P1200 eletropolido.

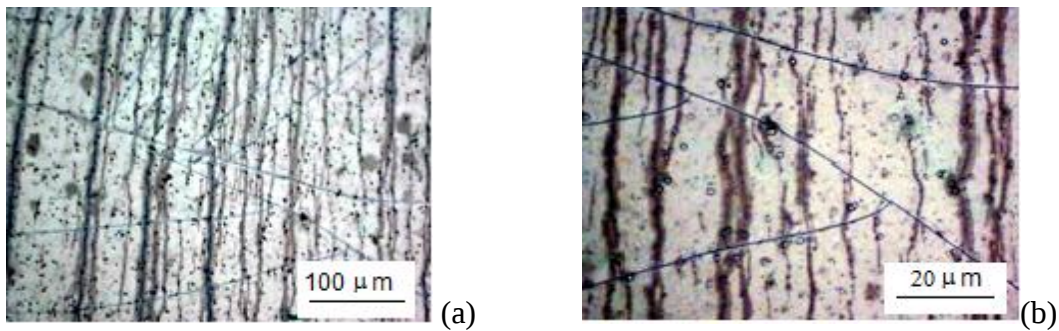
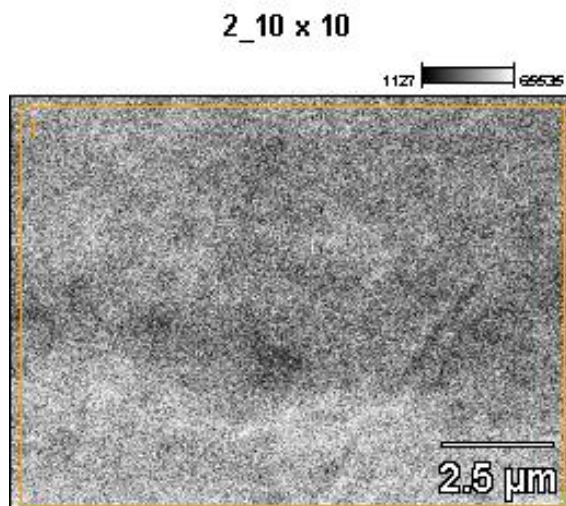


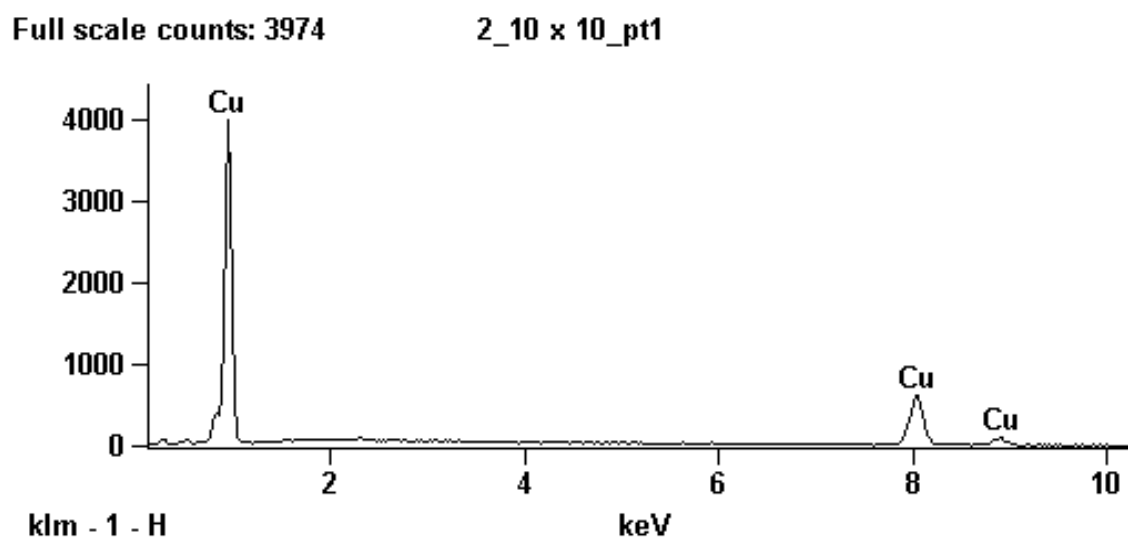
Figura 5.7. Fotomicrografias de níquel negro em condição “Normal” a 200× (a) e 500× (b) obtida sobre substrato lixado a P2500 eletropolido.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Pela figura 5.8 (a), tem-se a fotomicrografia que apresenta uma estrutura homogênea do substrato de cobre C81100 metálico. A EDS somente identifica o cobre presente, figura 5.8 (b).



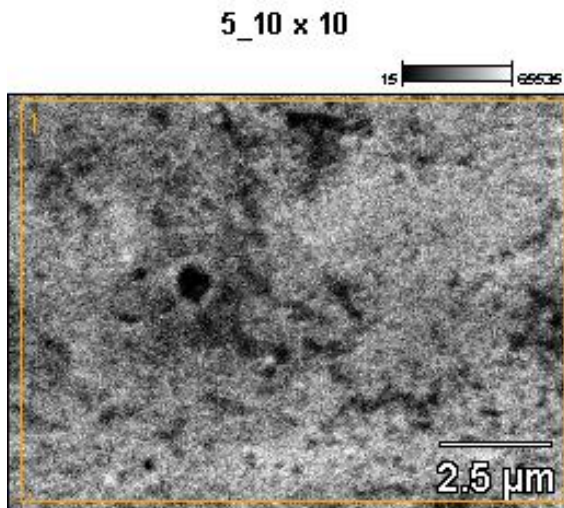
(a)



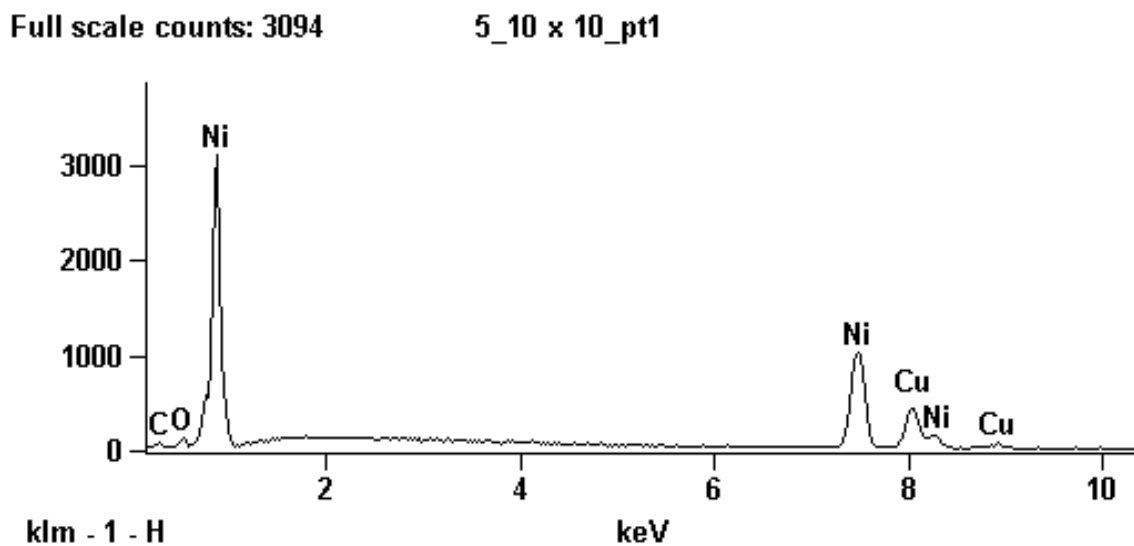
(b)

Figura 5.8: SEM 10.000× (a) e espectro de EDS (b) de amostra de cobre eletropolido.

Pela figura 5.9 (a), obteve-se a fotomicrografia de níquel fosco (níquel Watts) com pequenas marcas de eletrodeposição ao longo de uma superfície homogênea, o recobrimento sem trincas ou falhas. Pela análise de EDS, figura 5.9 (b), tem-se a presença não representativa de carbono e picos de maior intensidade de níquel e cobre.



(a)



(b)

Figura 5.9. (a) SEM 10.000× e (b) Espectro de EDS de amostra de níquel fosco.

Pela figura 5.10, obteve-se a fotomicrografia de níquel negro com algumas marcas de trincas ao longo da superfície, parecido com o visualizado na figura 5.7 por MO, com amostras de textura mais fina. Nas análises de SEM foi possível visualizar as trincas pelo melhor contraste e resolução obtidos (500× para MO e 10.000× para SEM). Pelas figuras 5.11 (a) e 5.11 (b), as regiões com e sem trinca apresentaram mesma composição por

EDS, indicando que houve a coalescência e a formação de grandes grãos no período de 3 s a 900 s. Pela análise de EDS, tem-se a presença de zinco e carbono e picos de maior intensidade de níquel e enxofre. A presença mais intensa de níquel, oxigênio e enxofre e a não solubilidade do recobrimento em água indica a presença de compostos insolúveis com as duas substâncias com ou sem zinco. Pelos estudos de Gorenstein (Gorenstein, 1986) é esperada a formação de compostos de sulfetos de níquel e de zinco, a presença de oxigênio indica a presença de óxidos insolúveis como óxido de níquel (2+) (Sade et al., 2009).

Pelas figuras 5.12 (a) e 5.12 (b), tem-se uma avaliação da espessura dos filmes produzidos de níquel negro e de níquel fosco, respectivamente. Pela figura 5.12 (a), houve um acréscimo de $2\ \mu\text{m}$ a $3\ \mu\text{m}$ na espessura por conta do níquel negro, sendo que cerca de $1\ \mu\text{m}$ a $2\ \mu\text{m}$ são de níquel fosco. A medida da espessura é semiquantitativa devido à fragilização da camada de níquel negro durante o preparo, o que não permitiu visualizá-la homogeneamente ao longo do perfil de varredura.

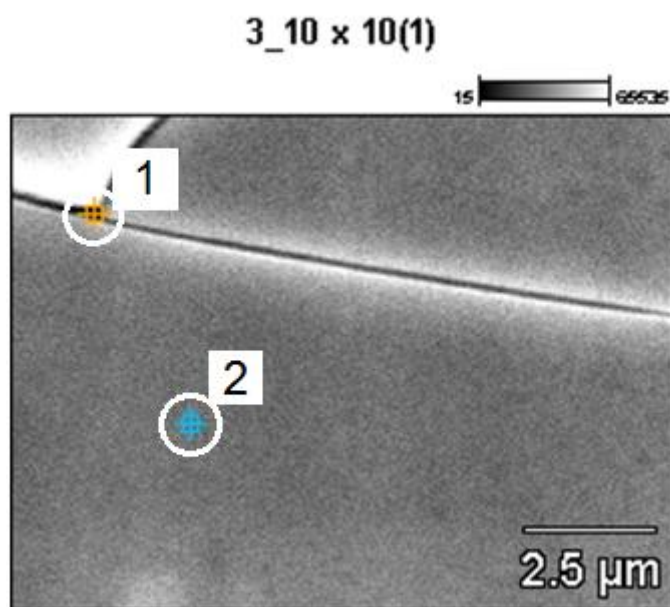
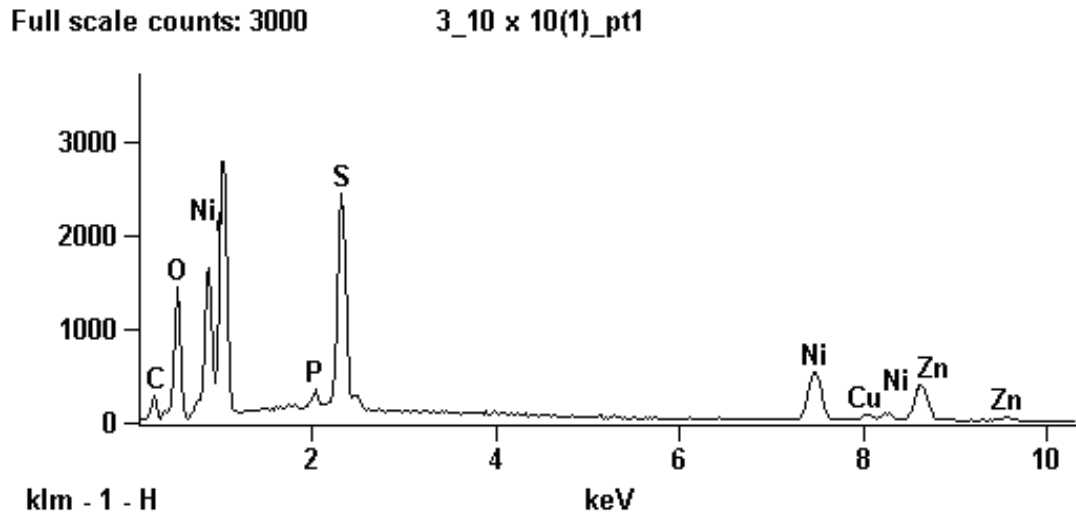
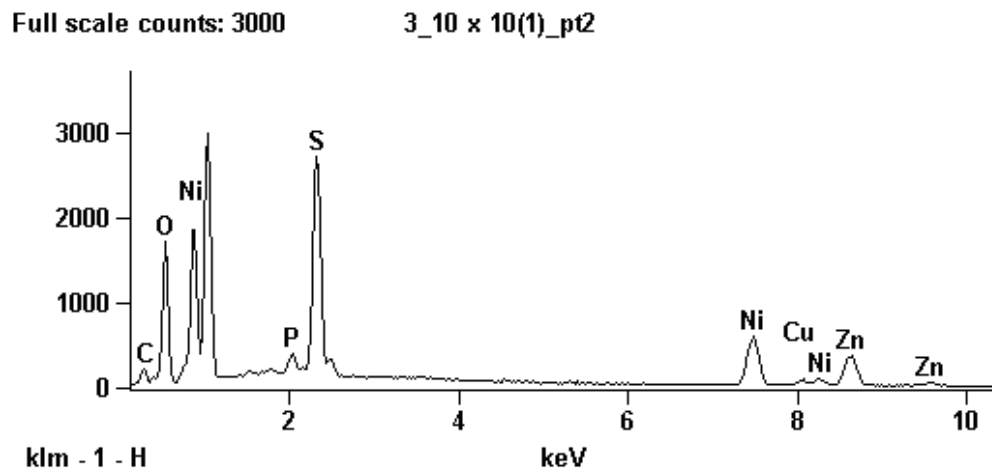


Figura 5.10. SEM 10.000× (a) com pontos selecionados de trinca (1) e de grânulo (2) para amostra de níquel negro nanoestruturado.

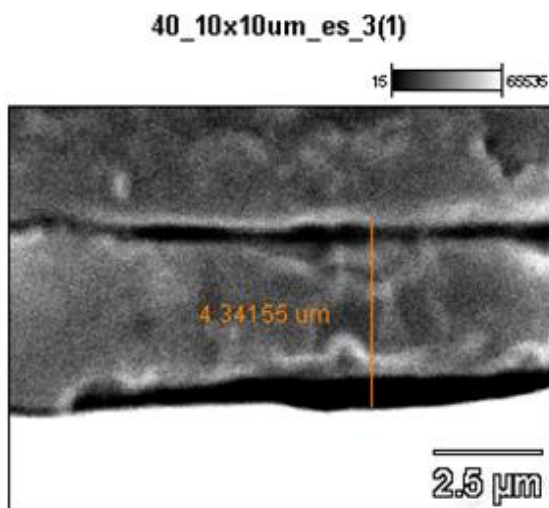


(a) Região na trinca (1)

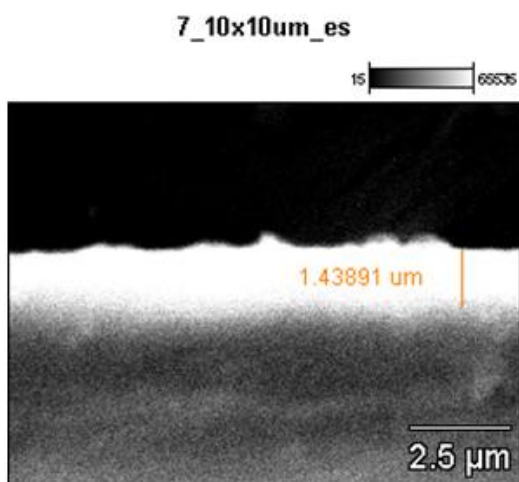


(b) Região no grânulo (2)

Figura 5.11. Espectro de EDS para SEM-EDS: 10.000× de amostra de níquel negro nanoestruturado em dois pontos distintos: 1 (trinca) e 2 (grânulo) na superfície (figura 5.10).



(a) Níquel negro



(b) Níquel fosco (níquel Watts)

Figura 5.12. Análise da Espessura por secção transversal SEM-EDS:10.000× para amostra (a) de níquel negro nanoestruturado e de amostra (b) de níquel fosco.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Tratamento Térmico

Para a análise das principais funções químicas e compostos presentes na camada de níquel negro, utilizou-se a espectroscopia no infravermelho para as amostras de níquel

negro obtidas seguindo o procedimento de Fishlock com eletropolimento (“Normal”, sem tratamento térmico) (Dennis et al., 1972) e submetidas a tratamento térmico contínuo a 200 °C (NN200) para intensificação de sinais de absorção dos compostos presentes e a 600 °C (NN600) para detecção de produtos de oxidação como realizado por Gorenstein (Gorenstein, 1986). As amostras NN200 e NN600 foram, assim, submetidas ao tratamento térmico para melhor análise dos compostos obtidos na produção de níquel negro “Normal” e também para se obter informações sobre a “deteorização” do níquel negro. Os espectros obtidos foram comparados com os padrões fornecidos pelo programa Spectrum (Spectrum, 2005).

Pela figura 5.13 e tabela 5.4, tem-se alguns compostos e funções químicas detectadas pelo FTIR. Pela figura 5.13, recobrimento de níquel negro mostrou uma variação de absorção em intensidade e forma de acordo com o tratamento térmico a 200 °C com uma maior intensidade das bandas de absorção, porém para o níquel negro a 600 °C ocorre o desaparecimento e o surgimento de algumas bandas para o níquel negro seja pela oxidação dos compostos seja pela produção de novos. Pela figura 5.13, detectou-se uma banda bem definida de absorção para o tiocianato para o recobrimento de níquel negro “Normal” e tratado a 200 °C. Na condição “Normal” a banda de absorção do tiocianato é de 2050 cm^{-1} a 2090 cm^{-1} , sendo menos intensa e definida de absorção para tiocianato em comparação ao tratado a 200 °C (Rhamya et al, 2008, Dreesen et al., 2006, Awadhia et al., 2007, Spectrum, 2005). Para o níquel negro a 600 °C o sinal de absorção de tiocianato desaparece. Esta diferença de sinal para o tiocianato para o níquel negro “Normal” para o níquel negro tratado a 200 °C são indicativos de uma cristalização ou crescimento dos grãos, porém a 600 °C ocorre o desaparecimento deste composto por oxidação. Pela tabela 5.4 e figura 5.13, na condição de níquel negro “Normal” e a 200°C foram detectadas a presença de compostos de tiocianato, ZnO e ZnS (Sun et al., 2008; Ghule et al., 2006; Bhattacharya et al., 2005). A 600 °C somente se conseguiu visualizar picos de metal oxidado com indicativos da existência de compostos de sulfeto como obtido por Gorenstein (Gorenstein, 1986). Conseguiu-se detectar a presença de níquel oxidado (Ni^{2+}), porém não foram detectados óxidos ou hidróxidos de níquel

Tabela 5.4. Bandas de absorção de FTIR detectadas nas amostras de níquel negro com e sem tratamento térmico.

Identificação	Banda de Absorção	Intensidade de Absorção - referência (%)
Óxido metálico (Spectrum, 2005)	600-680 cm^{-1}	3
	830-930 cm^{-1}	70
	1000-1130 cm^{-1}	10
Óxido de níquel (Sade et al., 2009; Dharmaraj et al, 2006; Biju et al., 2003)	420-440 cm^{-1} , 475-480 cm^{-1} , 445-490 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} e 3470 cm^{-1}	-
Zinco (2+) (Sun et al., 2008)	870-900 cm^{-1} e 1047-1050 cm^{-1}	-
Óxido de zinco (Ghule et al., 2006; Bhattacharya et al., 2005)	450-460 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} , 1600-1630 cm^{-1} e 3410-3420 cm^{-1}	-
Sulfeto de zinco (Bhattacharya et al., 2005);	440-460 cm^{-1} e 2800-2920 cm^{-1}	-
Tiocinato (Awadhia et al., 2007, Rhamya et al, 2008, Dreesen et al., 2006, Spectrum, 2005)	1490-1595 cm^{-1} e	10
	2050-2090 cm^{-1}	65 - 90

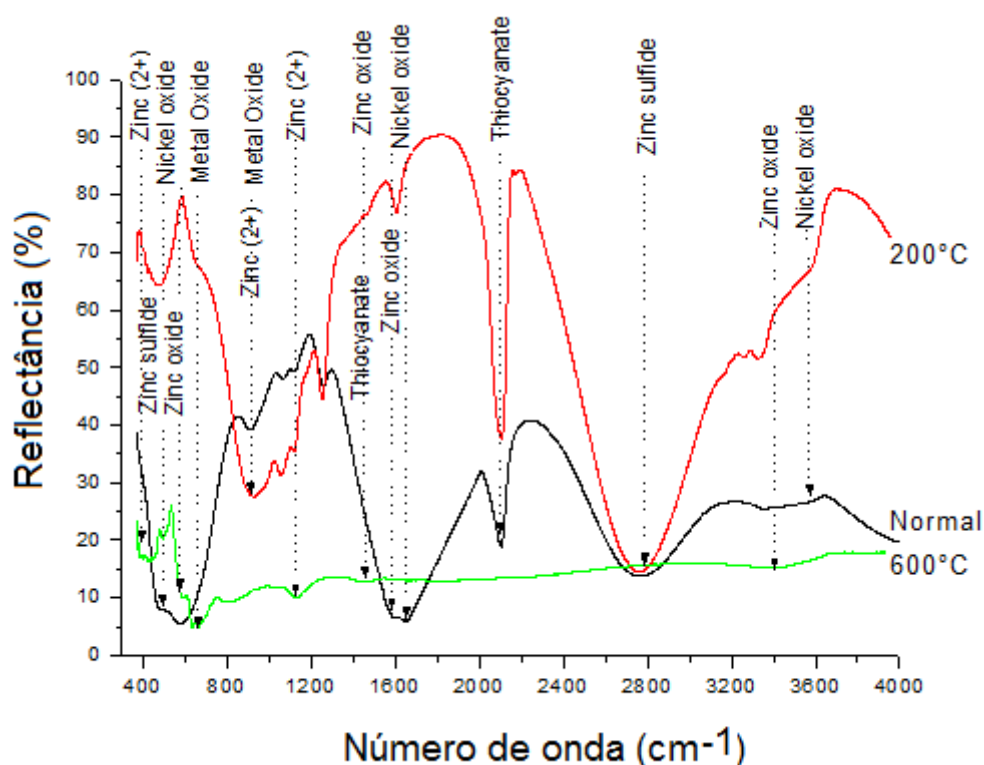


Figura 5.13. Espectrograma FTIR para amostras de níquel negro: “Normal” (não submetida a recozimento), submetida a recozimento a 200 °C (NN200) e submetida a recozimento a 600 °C (NN600).

5.5 Difração de Raios X (XRD)

A análise das fases cristalinas presentes nas amostras de níquel negro e níquel Watts foi realizada no limite inferior da melhor região de detecção vertical (de $20\ \mu\text{m}$ a $\sim 1\ \mu\text{m}$) em teste padrão para difração de raios-X no equipamento Rigaku MiniflexTM com goniômetro em $30\ \text{keV}$ e $15\ \text{mA}$ ($\text{Cu } K_{\alpha}$) e filtro de níquel, $2\times\theta$ ($2\times\text{teta}$) de 10° a 100° com passo de $0,05^{\circ}$ utilizando um suporte tipo vazado (*back filled holder*), figura 5.14. O suporte tipo vazado (*back filled holder*) utilizado nas amostras nanoestruturadas permite simular um pó compactado e de superfície lisa (*top loading holder* preenchido de material para o XRD), isto permite aos raios-X difratarem conforme condições de operação para o equipamento, figura 3.9. A superfície lisa das amostras para XRD (nanoestruturada topograficamente) foram produzidas por eletropolimento e eletrodeposição, a topografia das amostras foi confirmada por AFM, tanto para o substrato de cobre eletropolido quanto os recobrimentos nanoestruturados de níquel Watts e de níquel negro (todos apresentaram topografia nanométrica por AFM). A faixa de θ de 10° a 100° foi escolhida por apresentar os picos Lattice das fases já detectadas em literatura científica para o níquel negro do tipo NiS-ZnS (Shashikala et al., 2007; Ibrahim, 2006; Lira-Cantú et al., 2005). Os picos de maior intensidade observados para o níquel negro (NiS-ZnS) são de níquel nos planos cristalinos Ni (111) e Ni (220). O óxido de níquel não foi estudado neste trabalho, porém em estudo recente de Sade confirma a presença tanto de níquel cristalino com a o surgimento claro do pico do óxido de níquel (Sade et al., 2009). Pelo XRD, também, buscou-se a verificação da presença de picos de compostos cristalinos de sulfeto, de tiocianato, de níquel e de zinco citados por Gorenstein (Gorenstein, 1986). O fato de se trabalhar no limite de detecção do aparelho para filmes finos micrométricos de níquel Watts e níquel negro significa que os picos relacionados ao substrato dominam o espectro. As amostras de níquel negro “Normal” (amostras conforme o procedimento de Fishlock com acréscimo da nanoestruturação fornecido pelo eletropolimento do substrato) foram tratadas termicamente para melhor análise dos picos correspondentes às fases cristalinas presentes na superfície. Espera-se pela equação (3.4) que o tratamento térmico contribua para uma melhor definição dos

picos do difratograma para cada amostra, seja pelo crescimento dos cristais formados, seja pelas mudanças do níquel negro quando submetido a tratamento térmico (200 °C, coalescimento e crescimento dos cristais) e pela deterioração dos grãos formados de níquel negro (600 °C) (Gorenstein, 1986). Pela equação (3.4) é esperado que o crescimento dos cristais na amostra de níquel negro induzido pelo tratamento térmico aumente a intensidade (altura do pico de difração) e diminua sua largura para cada cristal no difratograma (melhor definição dos picos). O tratamento térmico foi realizado para revelar picos e melhorar a definição dos picos do difratograma de raios-X. Os difratogramas produzidos foram comparados com os padrões fornecidos pelo programa Jade (Jade, 2004).

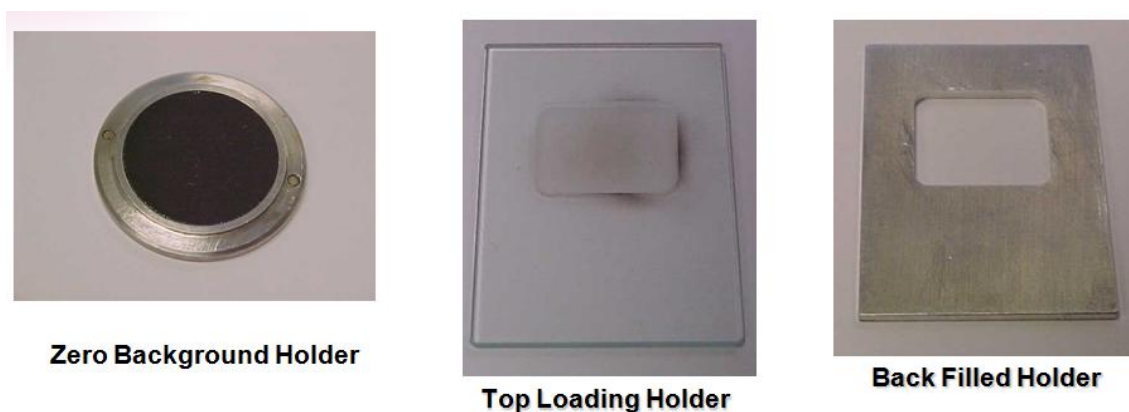


Figura 5.14. Suportes de amostra (*holders*) do MiniflexTM Rigaku (Rigaku, 2009).

Pela figura 5.15, tem-se o espectro comparativo entre o substrato, a camada intermediária de níquel Watts e o recobrimento de níquel negro. Para o substrato de cobre eletropolido detectou-se a presença do cobre metálico observado pela presença dos picos relativos às difrações dos planos (111), (200), (220), (311) e (222) do Cu, não há indicativos da formação de óxidos de cobre. Era esperada a detecção no substrato de uma camada de óxido de cobre (II) (CuO) devido a oxidação natural em contacto com o ar, porém o óxido de cobre não foi detectado no difratograma (figura 5.15). Acredita-se que a camada seja submicrométrica e abaixo do limite de detecção vertical do equipamento para a técnica de difração de raios-X empregada (tabelas 3.2 e 3.3). Pela figura 5.15 e

tabela 5.5, tem-se no difratograma para níquel Watts a identificação de níquel metálico sintético. Pela figura 5.15 e tabela 5.5, não se tem indicativos de óxidos e hidróxidos de níquel para os filmes de níquel negro depositados sobre o níquel Watts. Os difratogramas de níquel negro conseguiram detectar o pico Ni(111), Ni (220) e Ni (311) citado por Shashikala, Lira-Cantú, e por Ibrahim (Shashikala et al., 2007; Ibrahim, 2006; Lira-Cantú et al., 2005; Wäckelgård, 1998; John, 1997; Gorenstein, 1986). Nota-se o aparecimento de uma região não muito definida no difratograma para ângulos de difração $2 \times \theta$ ($2 \times \textit{teta}$) acima de 60° com a presença de picos de ZnS, ZnO e NiS, esta região indica a presença de cristais diminutos ou nanocristais ao longo do filme de níquel negro Normal que produzem o alargamento da linha difratada, como descrito no capítulo 3.5.3 e expresso na equação (3.7) e figura 3.12. O níquel metálico ainda é visível e pode ser proveniente tanto do filme de níquel Watts quanto do níquel presente no filme de níquel negro. O formato não muito definido dos picos de níquel, ZnS, ZnO e NiS acima de 60° se deve a formação de cristais com tamanhos nanométricos detectados como produto da eletrodeposição (tabela 5.6). Pela figura 5.15, tem-se a identificação de um pico de isotiocianato entre 60° a 70° de isotiocianato de níquel $\text{Ni}(\text{SCN})_2$. Compostos similares ao isotiocianato de níquel foram detectados por Ray, Kapoor e Pariya (Ray et al., 2009; Kappor et al., 2005; Pariya et al., 2004). Entretanto, não se detectou outros picos devido a presença de ruídos, isto indica que poderá haver a presença de traços de compostos de tiocianato no níquel negro. A cor negra do níquel negro foi atribuída por diferentes autores ao sulfeto incorporado no níquel negro nas formas de sulfeto de níquel e de sulfeto de zinco durante a eletrodeposição quando é aplicado uma corrente elétrica de 1 mA/cm^2 a 2 mA/cm^2 (Shashikala et al., 2007; Gorenstein, 1986), equação (5.15). Em termos de tamanho de cristal segundo as tabelas 5.5 e 5.6, a deposição de níquel negro Normal produziu o efeito da diminuição dos cristais de níquel depositados para a deposição de níquel Watts quando observados os picos relativos aos planos (111) e (220) do Ni. Pelas tabelas 5.5 e 5.6, utilizando a média dos valores obtidos de largura de linha para os diferentes picos encontrados, tem-se uma diminuição de tamanho médio de cristal de níquel de $32,9 \text{ nm}$ (25 nm a 44 nm) para o níquel Watts para $25,9 \text{ nm}$ (27 nm a 39 nm) para o níquel negro. A diferença de tamanhos de cristais de níquel encontrados para o níquel negro pode ser atribuído à característica de eletrodeposição de níquel negro em relação ao níquel Watts. No caso do níquel Watts, tem-se a basicamente redução de

cátions de níquel em solução, porém no caso de níquel negro ocorre a redução de cátion de níquel e de zinco e a produção por redução de sulfeto pelo tiocianato (equação 5.15). As reações que ocorrem no níquel negro pode estar afetando a nucleação e crescimento dos cristais de níquel com uma tendência de diminuição destes cristais em relação à deposição níquel Watts.

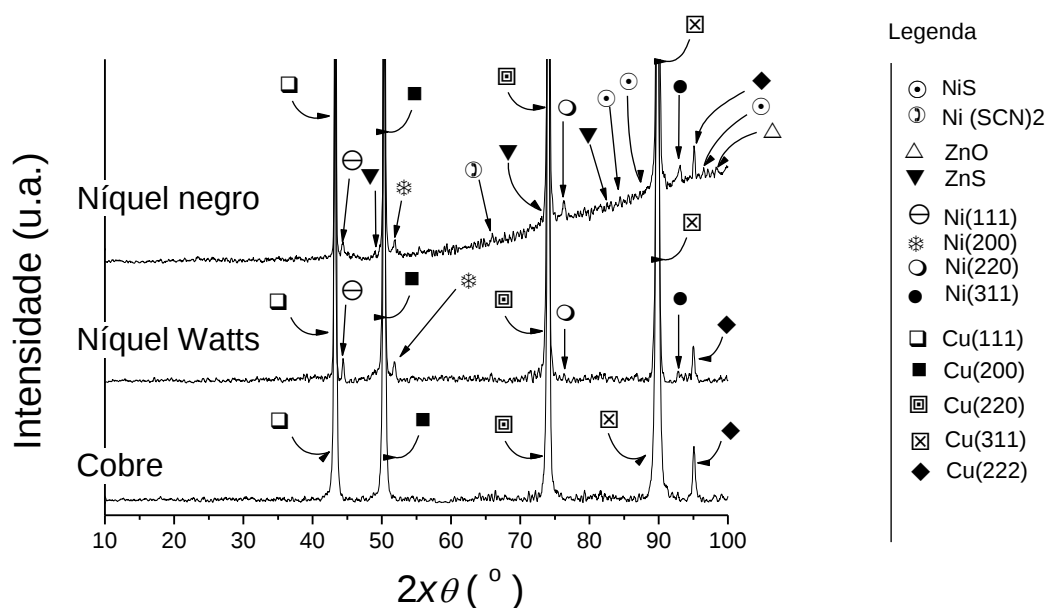
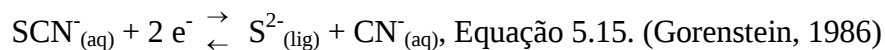


Figura 5.15. Digratogramas comparativos para as amostras do substrato de cobre metálico eletropolido, de níquel Watts e de níquel negro.

Pela figura 5.16 e tabela 5.7, tem-se, na condição de tratamento térmico à 200 °C (NN200), a detecção dos picos do substrato de cobre e a definição de alguns picos do difratograma encontrados para o níquel negro da figura 5.15. Pelo difratograma da figura 5.16, tem-se três picos de ZnS e de NiS, dois picos relativos ao ZnO, bem como um de pico de isotiocianato de níquel entre 60 ° e 70 °. Em termos de tamanho de cristal (τ) segundo as tabelas 5.6 e 5.7, o tratamento térmico produziu o crescimento dos cristais na condição Normal, houve uma elevação do tamanho de grão τ do níquel de 25,9 nm na condição Normal para 52,6 nm na condição NN200 e também houve a detecção de

$\text{Ni}(\text{SCN})_2$ com tamanho de 82 nm na condição NN200 (neste caso, considerou-se que na condição Normal o cristal era diminuto e abaixo da resolução da técnica) .

Pela figura 5.16 e tabela 5.8, tem-se na condição de níquel negro tratado à 600°C (NN600) detectado os picos de cobre, porém com menor intensidade principalmente no pico relativo a difração do plano (222) do Cu. Em termos de tamanho de cristal segundo as tabelas 5.6 e 5.8, o tratamento térmico não foi conclusivo, pois produziu novos produtos de oxidação. Detectou-se pela tabela 5.8 para NN600 em relação aos compostos de níquel os picos de: NiS , NiS_2 , Ni_3S_2 , e $\text{Ni}(\text{SCN})_2$. Detectou-se também para NN600 em relação aos compostos de zinco os picos de ZnS , de ZnO (como produto direto da oxidação de ZnS) e subprodutos de oxidação de ZnS como ZnSO_3 e $\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_4)$ (Gorenstein, 1986). Compostos de níquel metálico e de óxido níquel não tiveram picos detectados por XRD para NN600. A presença de picos bem definidos para ZnS e ZnO para o níquel negro tratado à 600°C no difratograma da figura 5.16 confirma a presença do ZnS no níquel negro pela sua oxidação à ZnO , pois o ZnS oxida a ZnO em temperaturas acima de 450°C (e o tratamento térmico foi a 600°C) e cristaliza em estruturas hexagonais (Dedova et al., 2005; Li et al., 2004), equação (5.16). A presença de picos de NiS_2 é atribuída à oxidação de NiS , pois NiS oxida lentamente a NiS_2 a temperaturas superiores a 170°C (Viljoen, 2001). A presença de Ni_2S_3 é atribuída a oxidação de NiS em temperaturas superiores à 400°C (Viljoen, 2001).

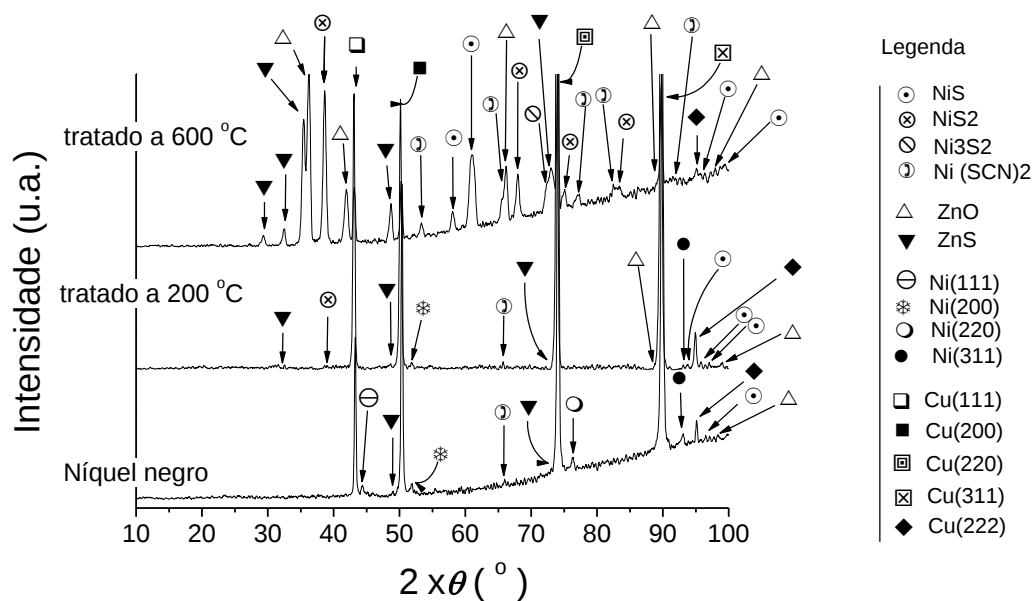


Figura 5.16. Digratogramas comparativos para as amostras de níquel negro sem tratamento térmico, de níquel negro tratado a 200 °C e de níquel negro tratado a 600 °C.

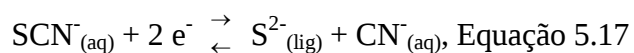
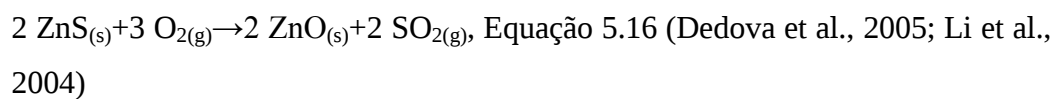


Tabela 5.5. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa JadeTM para os picos de maior intensidade para as amostras recobertas de níquel Watts.

Níquel Watts	2xθ (°)	d(nm)	K _{Scherrer}	λ (nm)	FWHM (°)	B (FWHM, rad)	θ _B (°)	τ (nm)
Ni (111)	44,43	0,20347	0,90	0,154	0,218	0,00380	0,102	36,6
Ni (200)	51,93	0,17574	0,90	0,154	0,365	0,00637	0,0879	21,8
Ni (220)	76,33	0,1245	0,90	0,154	0,184	0,00321	0,0623	43,2
Níquel (tamanho médio)								33,9

Tabela 5.6. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa JadeTM para os picos de maior intensidade para as amostras recobertas de níquel negro sem tratamento térmico (Normal).

Níquel negro	$2\times\theta$ (°)	d(nm)	K_{Scherrer}	λ (nm)	FWHM (°)	B (FWHM, rad)	θ_B (°)	τ (nm)
Ni (111)	44,47	0,203	0,90	0,154	0,325	0,00567	0,102	24,6
Ni (200)	51,96	0,176	0,90	0,154	0,243	0,00424	0,0879	32,8
Ni (220)	76,37	0,125	0,90	0,154	0,337	0,00588	0,0623	23,6
Ni (311)	93,00	0,106	0,90	0,154	0,352	0,00614	0,0531	22,6
Níquel (tamanho médio)								25,9

Tabela 5.7. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa JadeTM para os picos de maior intensidade para as amostras recobertas de NN200.

Níquel negro tratado a 200 °C	$2\times\theta$ (°)	d(nm)	K_{Scherrer}	λ (nm)	FWHM (°)	B (FWHM, rad)	θ_B (°)	τ (nm)
Ni (200)	51,85	0,176	0,90	0,154	0,119	0,00208	0,0881	67,0
Ni (311)	89,9	0,109	0,90	0,154	0,208	0,00363	0,0545	38,2
Níquel (tamanho médio)								52,6
Ni(SCN) ₂	65,83	0,142	0,90	0,154	0,10	0,00169	0,0709	82,0
ZnO	89,71	0,109	0,90	0,154	0,358	0,00625	0,0546	22,2

Tabela 5.8. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa Jade™ para as amostras recobertas de NN600.

Níquel negro tratado a 600 °C	$2\times\theta$ (°)	d(nm)	K Scherrer	λ (nm)	FWHM (°)	B (FWHM, rad)	θ_B (°)	τ (nm)
Ni(SCN)2 (020)	50,248	0,1716	0,90	0,154	0,445	0,00777	0,0858	17,9
Ni(SCN)2 (60-3)	61,047	0,1517	0,90	0,154	0,832	0,0145	0,0758	9,57
Ni(SCN) ₂ (422)	78,733	0,1214	0,90	0,154	0,347	0,00605	0,0607	22,9
Ni(SCN) ₂ tamanho médio								20,7
Ni ₃ S ₂	72,506	0,1303	0,90	0,154	0,951	0,0166	0,0651	8,4
NiS	58,078	0,1587	0,90	0,154	0,513	0,00895	0,0793	15,5
NiS	59,531	0,1552	0,90	0,154	0,152	0,00265	0,0776	52,4
NiS tamanho médio								25,5
NiS ₂	38,638	0,2328	0,90	0,154	0,465	0,00812	0,116	17,2
NiS ₂	67,974	0,1378	0,90	0,154	0,494	0,00862	0,0689	16,1
NiS ₂	75,032	0,1265	0,90	0,154	0,35	0,00611	0,0632	22,7
NiS ₂	83,346	0,1158	0,90	0,154	0,834	0,0145	0,0579	9,5
NiS ₂ tamanho médio								16,4
ZnO (101)	36,217	0,2478	0,90	0,154	0,505	0,00881	0,1239 1	15,85
ZnO	41,953	0,2152	0,90	0,154	0,538	0,00939	0,108	14,8
ZnO (200)	66,168	0,1411	0,90	0,154	0,56	0,009773844	0,0705	14,22
ZnO (114)	98,794	0,1021	0,90	0,154	0,506	0,00883	0,0510	15,7
ZnO tamanho médio								15,1
ZnS	29,35	0,3041	0,90	0,154	0,472	0,008237954	0,152	17,02
ZnS	32,46	0,2756	0,90	0,154	0,39	0,00674	0,138	20,8
ZnS	35,49	0,2527	0,90	0,154	0,55	0,00960	0,126	14,5
ZnS	48,684	0,1869	0,90	0,154	0,405	0,00707	0,0934	19,7
ZnS (203)	72,982	0,1279	0,90	0,154	0,742	0,0130	0,0640	10,7
ZnS tamanho médio								16,5

Pela tabela 5.9, tem-se alguns sinais e algumas informações completas de destaque detectados por XRD e processadas pelo JadeTM para o níquel negro sem tratamento térmico. Um indício da presença do NiS foi detectado com um tamanho de cristal estimado de 65 nm a 100 nm. Na tabela 5.9 para o zinco, detectou-se a presença de ZnS com um tamanho de cristal estimado de 13 nm a 39 nm. A presença na tabela 5.9 de algum composto de tiocianato no níquel negro do tipo Ni (SCN)₂ com um tamanho de cristal estimado superior a 100 nm foi detectado, isto está de acordo com complexos similares de tiocianato de níquel e de zinco citados por Ray, por Kapoor, e por Pariya (Ray et al., 2009; Kapoor et al., 2005; Pariya et al., 1994).

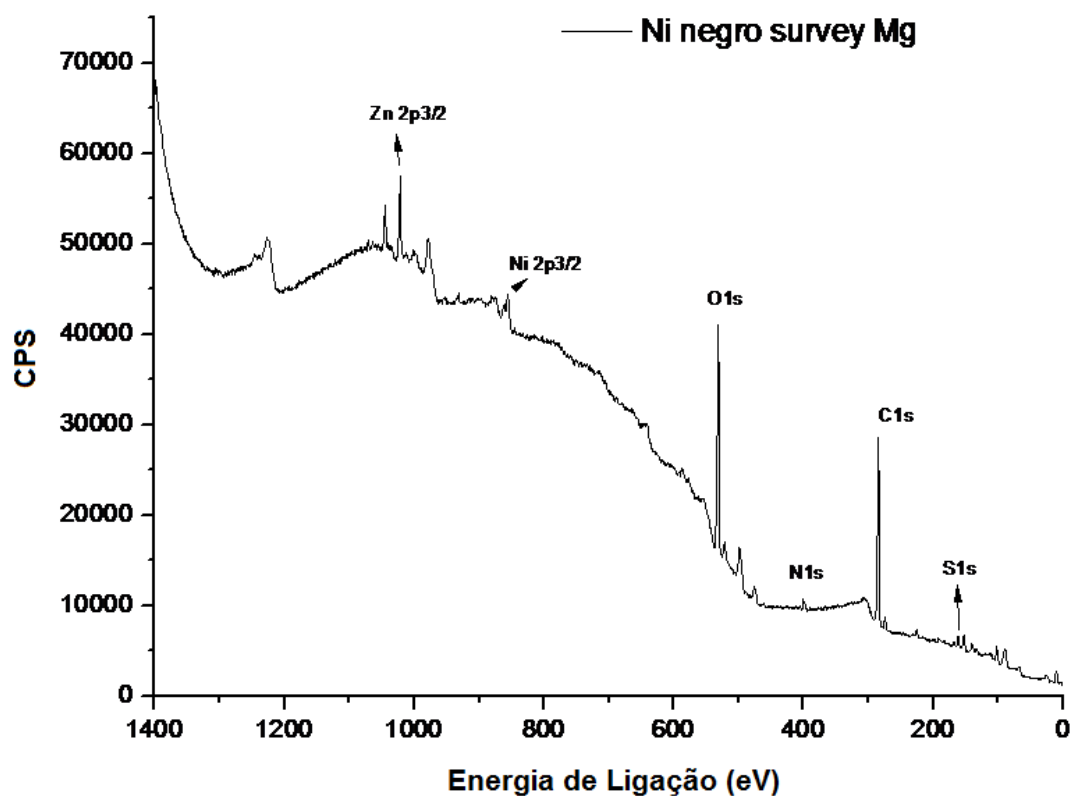
Tabela 5. 9. Principais compostos detectados no difratograma de níquel negro Normal.

2×θ (°)	d (nm)	I (%)	Composto	d _{referência} (nm)	I _{referência} (%)	h	k	l	τ (nm)
43,3	0,2086	29,4	Cu	0,2088	100	1	1	1	-
44,47	0,2036	1,2	Ni	0,203	100	1	1	1	27
44,47	0,2036	1,2	Ni ₃ S ₂	0,204	31	2	0	2	27
50,44	0,1808	54,9	Cu	0,1808	46	2	0	0	-
51,97	0,1758	1,5	Ni(SCN) ₂	0,1758	42	5	1	0	>100
70,61	0,1333	0,8	NiS	0,133	4	5	2	0	>100
74,13	0,1278	100	Cu	0,128	20	2	2	0	-
76,37	0,1246	2,1	Ni	0,125	21	2	2	0	31
79,77	0,1201	0,9	NiS	0,120	6	4	4	0	67
83,14	0,1161	0,8	ZnS	0,116	6	2	1	2	36
84,43	0,1146	0,8	NiS	0,115	6	5	0	2	92
84,92	0,1141	0,8	ZnO	0,114	10				
85,64	0,1133	0,7	Ni	0,113	7	1	1	2	>100
86,20	0,1127	0,9	Ni ₃ S ₂	0,113	4	3	2	1	80
86,98	0,1119	2,5	NiS	0,112	10				
89,9	0,109	70,6	Cu	0,109	17	3	1	1	-
93,0	0,1062	1,8	Ni	0,106	20	3	1	1	34
95,18	0,1043	2,9	Cu	0,104	5	2	2	2	-
96,56	0,1032	1,3	NiS	0,103	12	3	4	2	65

referência: Banco de dados do programa Jade versão 5.0.37 para difração de raios-X.

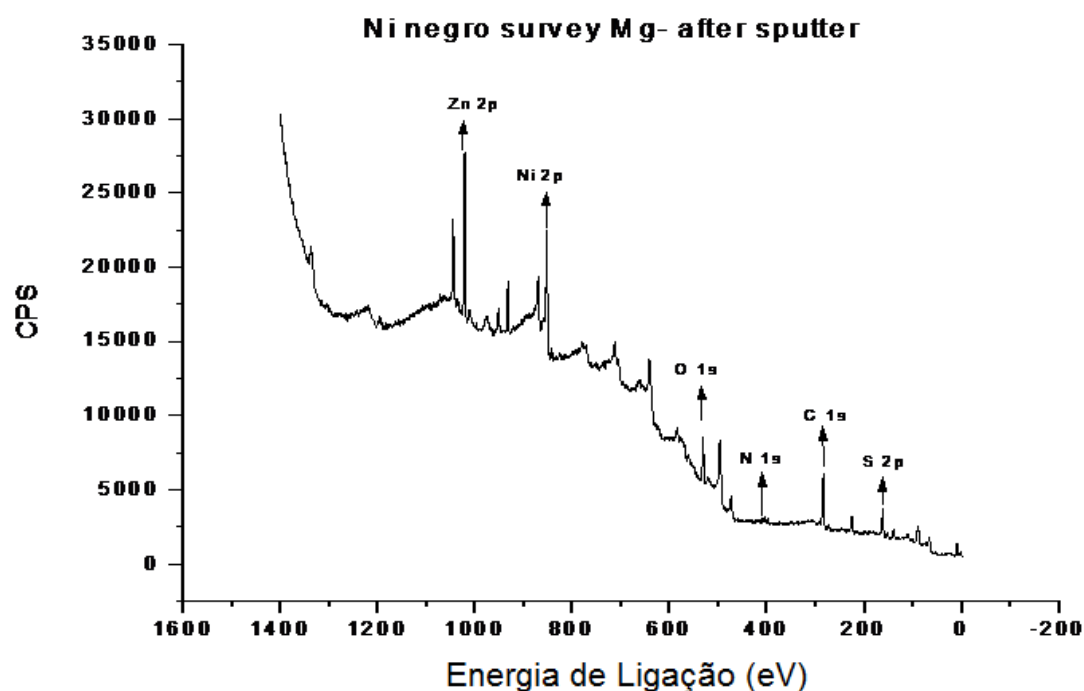
5.6 Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Pelas figuras 5.17 e 5.18, tem-se a varredura da amostra por XPS e a percentagem dos elementos principais encontrados para o níquel negro sem *Sputtering* e após *Sputtering* de 5 minutos. Comparando as tabelas de composição das figuras 5.17 e 5.18, tem-se que a amostra com *sputtering* apresentou uma menor quantidade percentual de carbono (de 65,05 %_{atômica} para 40,65 %_{atômica}) e oxigênio (27,35 %_{atômica} para 13,08 %_{atômica}) e um aumento significativo de nitrogênio (de 2,06 %_{atômica} para 2,59 %_{atômica}), enxofre (de 2,15 %_{atômica} para 14,78 %_{atômica}), níquel (de 1,76 %_{atômica} para 21,57 %_{atômica}) e zinco (de 1,63 %_{atômica} para 21,57 %_{atômica}). Tal variação da condição sem *sputtering* para a condição com *sputtering* é justificada pelo contacto mais direto da superfície com o meio externo, mais rico em oxigênio e em contaminações diversas.



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
O 1s	531,61	2,8	75617,5	27,35 %
C 1s	284,502	2,7	61391,4	65,05 %
N 1s	400,002	3,1	3492,3	2,06 %
S 2p	161,302	2,7	3406,2	2,15 %
Zn 2p3/2	1021,6	2,8	29175,3	1,63 %
Ni 2p3/2	855,703	3,8	24319,4	1,76 %

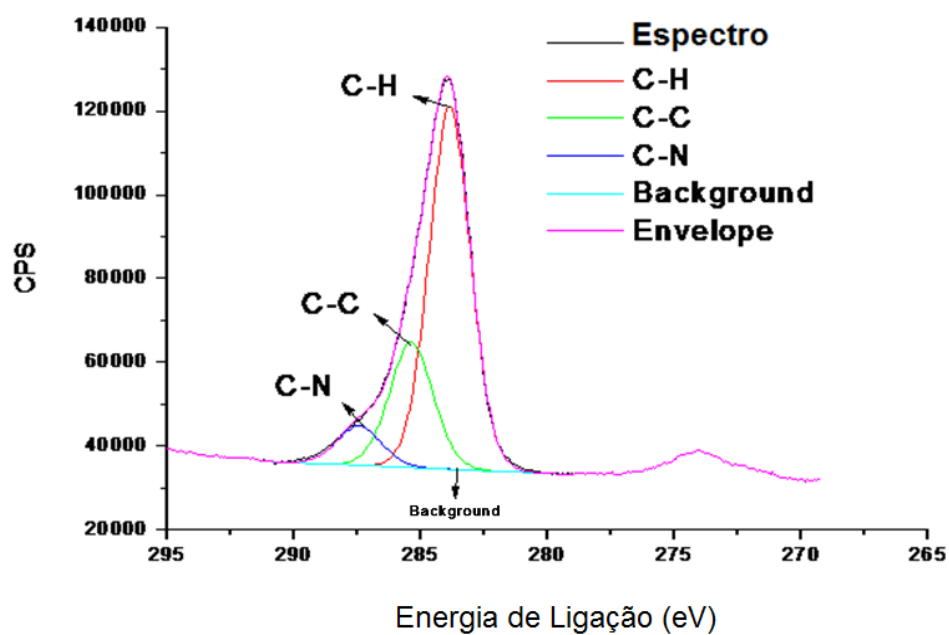
Figura 5.17. Espectrograma obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
O 1s	531,609	3,1	10536,8	13,08 %
C 1s	284,509	2,6	11172,7	40,65 %
N 1s	397,909	3,5	1280,6	2,59 %
S 2p	162,709	3,2	6811,0	14,78 %
Zn 2p _{3/2}	1021,61	2,5	57853,9	7,33 %
Ni 2p _{3/2}	852,909	3,1	131527,4	21,57 %

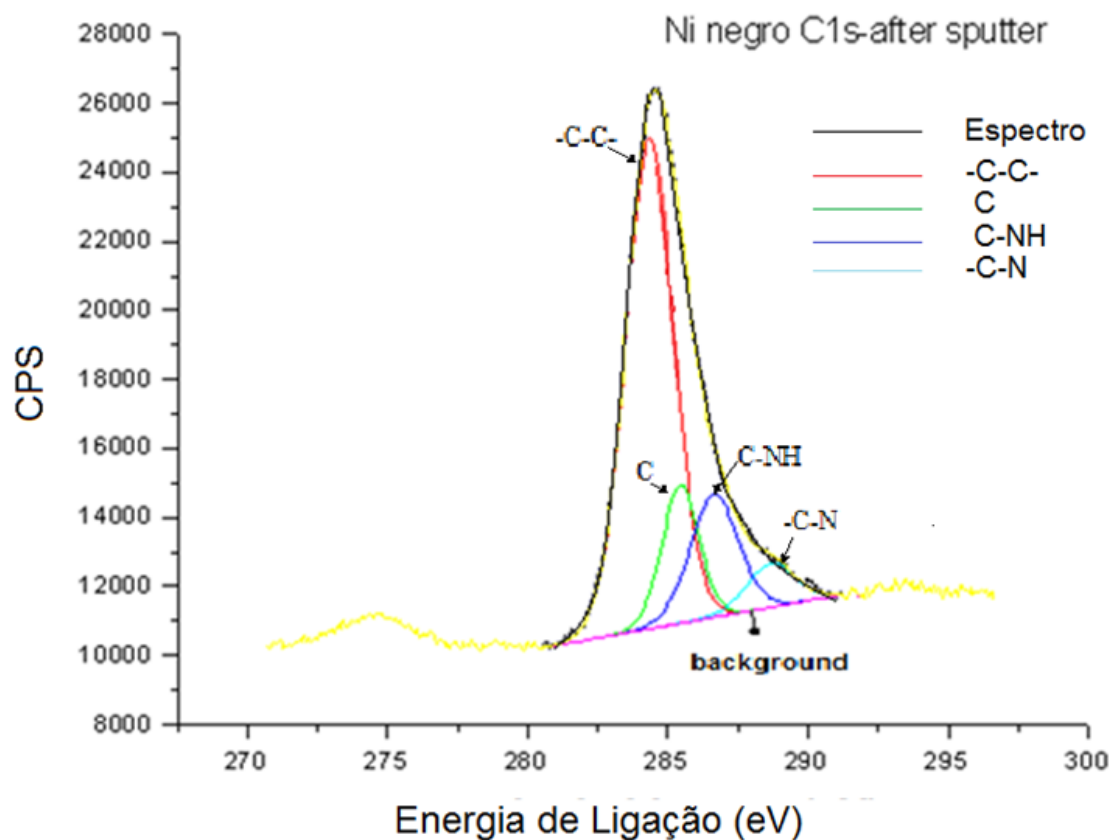
Figura 5.18. Espectrograma obtido por XPS para a amostra de níquel negro após *sputtering*.

Pelas figuras 5.19 e 5.20, tem-se os espectrogramas de alta resolução para o carbono obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem e com *sputtering*. Pela tabela da figura 5.20, tem-se uma participação maior da ligação do carbono com o nitrogênio com *sputtering* do que o sem *sputtering*. Pelo FTIR, figura 5.13 e tabela 5.4, detectou-se a presença de tiocianato, apesar de não detectado significativamente por XRD (figura 5.16 e tabela 5.9), o que explica a elevação de ligação com o nitrogênio, fato este confirmado na análise de XPS do enxofre com o nitrogênio (Walton, 1979). Considerando que nenhum outro composto nitrogenado foi encontrado, pode inferir que a concentração de tiocianato é inferior a 5,75 %_{atômica}.



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Percentagem
C-H	283,861	1,8	1,7	67,67 %
C-C	285,374	1,8	6,5	24,59 %
C-N	287,431	1,8	2,1	7,74 %

Figura 5.19. Espectrograma de alta resolução para o carbono obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.



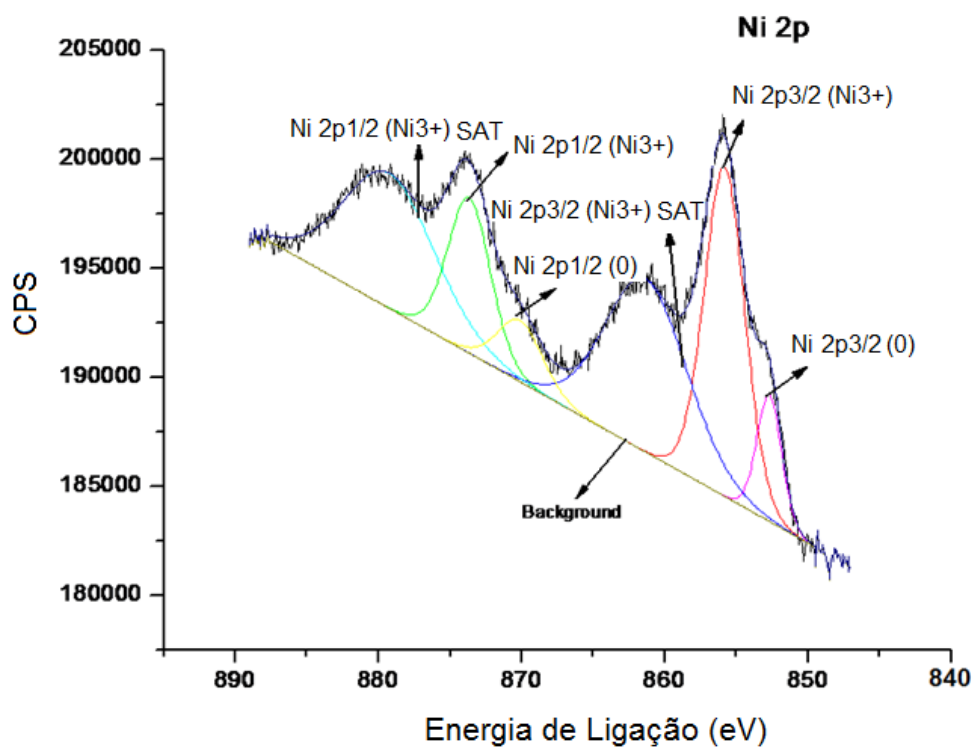
Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
-C-C-	284,349	2,0	30799,3	64,14 %
C	285,452	1,5	6707,0	13,97 %
C-NH	286,652	2,0	7751,3	16,14 %
-C-N	288,675	2,0	2760,0	5,75 %

Figura 5.20. Espectrograma de alta resolução para o carbono obtido por XPS para a amostra de níquel negro com *sputtering*.

Pelas figuras 5.21 e 5.22, tem-se os espectrogramas de alta resolução para o níquel obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem e com *sputtering*. Pela figura 5.21, tem-se a o níquel nos estados de oxidação (3+) com 88,76 %*atômica* e (0, níquel metálico) com 11,24 %*atômica*. Pela figura 5.22, detectou-se para a amostra com *sputtering* a presença de níquel em dois estados de oxidação, sendo que 60,77 %*atômica* é de níquel metálico (nox igual a 0) e apenas 39,23 %*atômica* tem nox igual a (2+). A presença do níquel com nox (2+) para a amostra com *sputtering*, atribuiu-se ao contacto com o gás oxigênio e a formação de compostos com tiocianato e enxofre (Nesbitt et al., 2000), porém não tão acentuado que propicie uma formação de níquel de nox (3+) como o ocorrido na superfície rica em oxigênio, figura 5.21 (sem *sputtering*). Sinais da presença de tiocianato foram também detectados por FTIR e por XRD (figuras 5.13 e 5.16). Há de se observar que apesar da maior relativa quantidade de níquel oxidado na amostra sem *sputtering*, a percentagem de níquel varrida na superfície é bem menor (tabela da figura 5.17 e 5.18) o que torna difícil uma comparação final para o níquel.

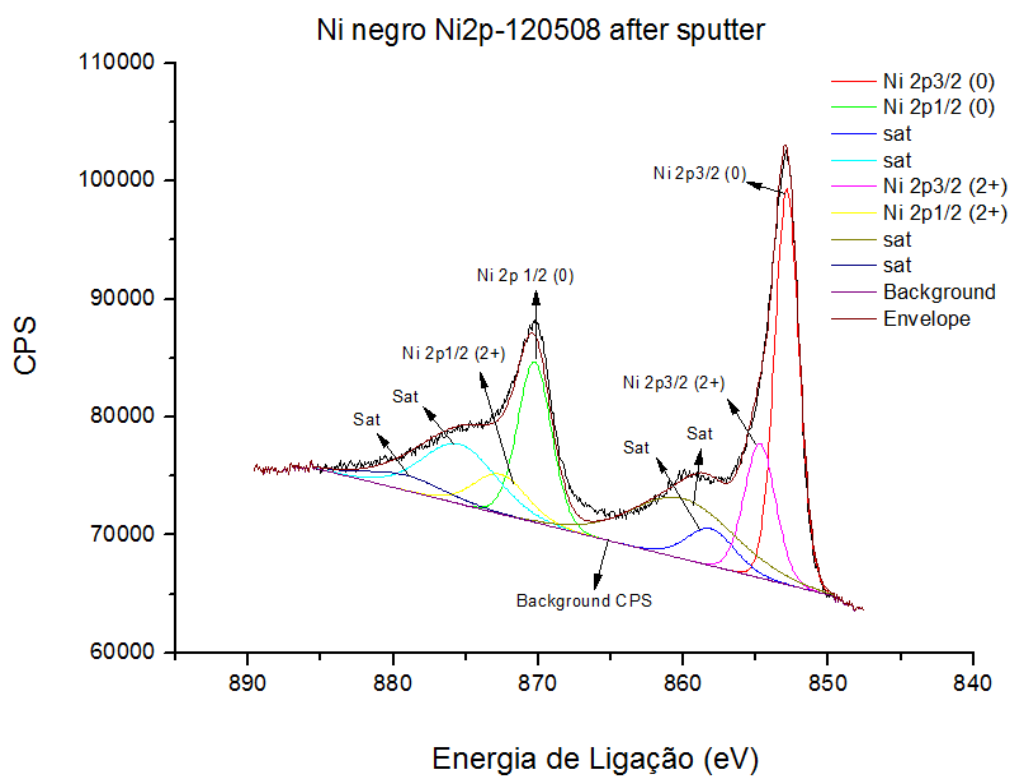
Pelas figuras 5.23 e 5.24, tem-se os espectrogramas de alta resolução para o oxigênio obtido por XPS. Na figura 5.23, detectou-se a presença de oxigênio que foi ajustado para o valor de referência para XPS. Pela figura 5.24, detectou-se a presença de O^{2-} ou ligado a algum composto de cadeia carbônica, tal ligação pode ser originária de água adsorvida pelo composto ou pela presença de pontes de hidrogênio em algum composto de cadeia carbônica, como o tiocianato e óxidos metálicos, detectados no FTIR e XRD (figuras 5.13 e 5.16).

Pela figura 5.25 e 5.26, tem-se nos espectrogramas de alta resolução para o enxofre obtido por XPS detectada a presença de compostos de sulfeto no níquel negro. Em contraste com o espectro da figura 5.25, onde se encontrou somente sulfeto de níquel, o espectro da figura 5.26 possui indicativo de polissulfetos com energia própria de compostos de tiocianato (N1s-S2p) (Walton, 1979), o que não descarta a presença de sulfetos metálicos de níquel e zinco já encontrados por FTIR e XRD (figuras 5.13 e 5.16).



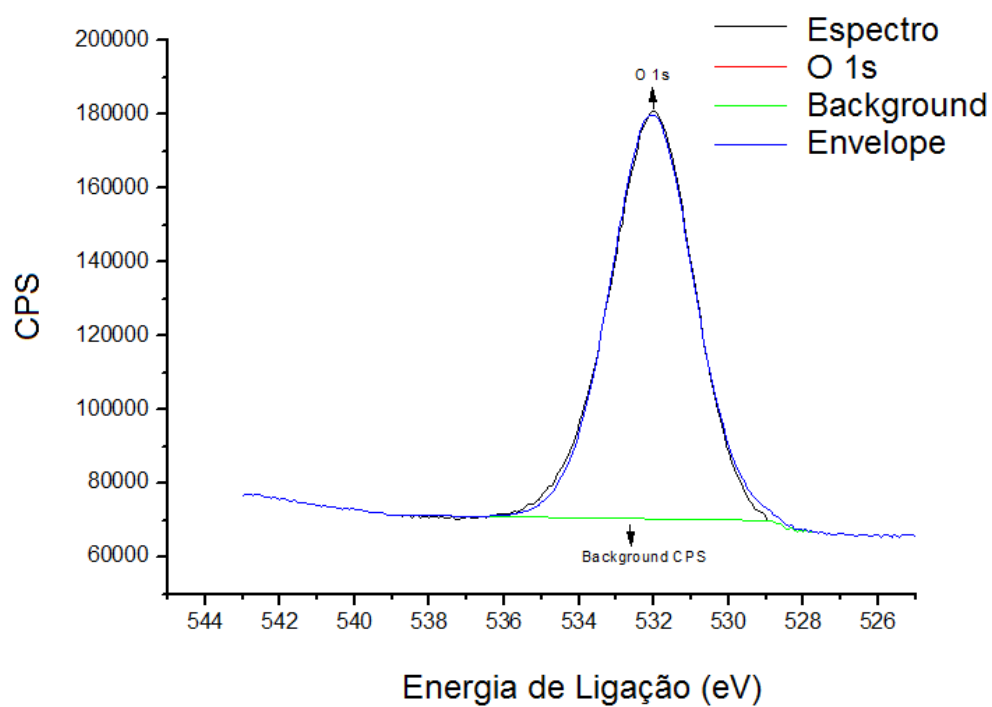
Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Percentagem
Ni 2p _{3/2} (Ni ³⁺)	855,84	3,3	54147,7	25,32 %
Ni 2p _{1/2} (Ni ³⁺)	873,67	3,5	27073,9	12,66 %
Ni 2p _{3/2} (Ni ³⁺) SAT	861,32	6,7	58103,2	27,17 %
Ni 2p _{1/2} (Ni ³⁺) SAT	879,27	7,5	50449,3	23,59 %
Ni 2p _{3/2} (Ni ⁰)	852,72	2,1	12701,7	5,94 %
Ni 2p _{1/2} (Ni ⁰)	870,12	3,7	11339,3	5,30 %

Figura 5.21. Espectrograma de alta resolução para o níquel obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.



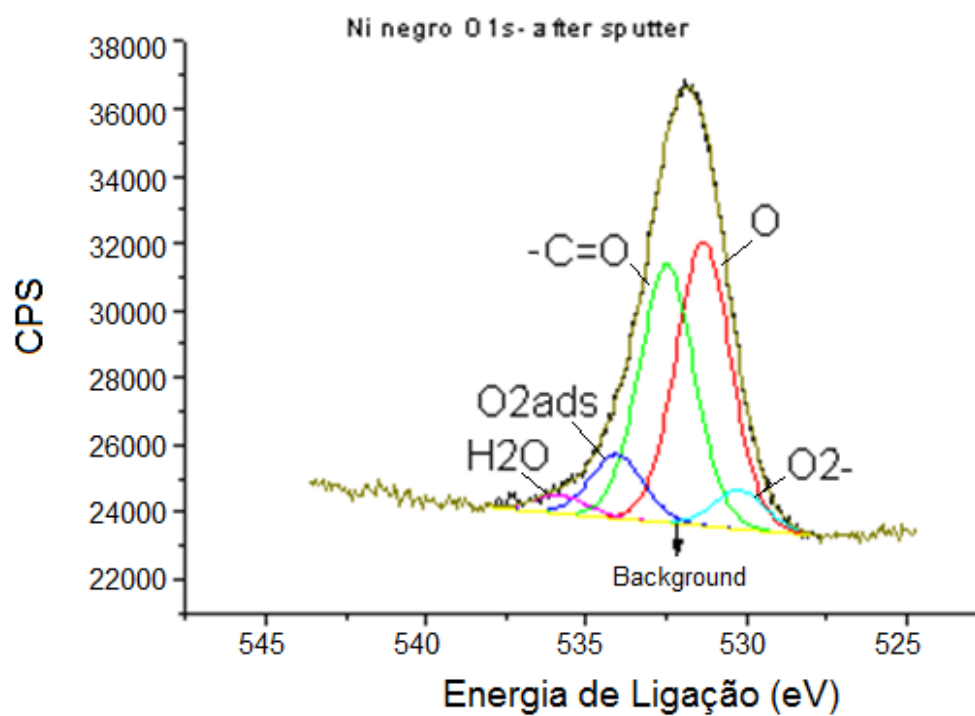
Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
Ni 2p _{3/2} (Ni ⁰)	852,864	1,9	71875,8	27,60 %
Ni 2p _{1/2} (Ni ⁰)	870,264	2,7	40250,5	15,46 %
SAT (Ni ⁰)	858,116	3,8	13218,9	5,08 %
SAT (Ni ⁰)	875,464	6	32910,5	12,64 %
Ni 2p _{3/2} (Ni ²⁺)	854,716	2,5	31242,7	12,00 %
Ni 2p _{1/2} (Ni ²⁺)	872,616	4,2	15621,3	6,00 %
SAT (Ni ²⁺)	860,064	8,3	46126,4	17,71 %
SAT (Ni ²⁺)	879,216	6,5	9166,8	3,52 %

Figura 5.22. Espectrograma de alta resolução para o níquel obtido por XPS para a amostra de níquel negro com *sputtering*.



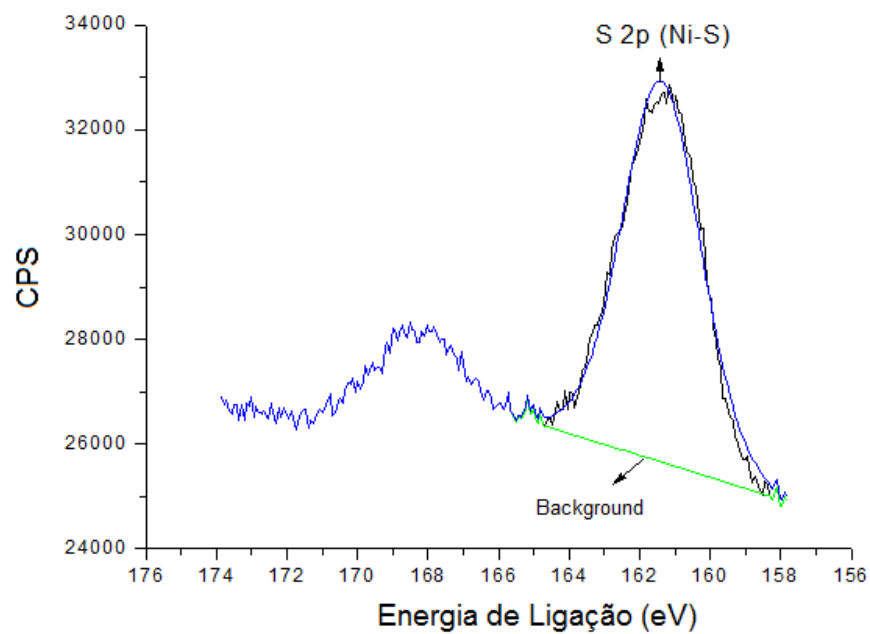
Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
O 1s	532,036	2,6	315837,2	100,00 %

Figura 5.23. Espectrograma de alta resolução para o oxigênio obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.



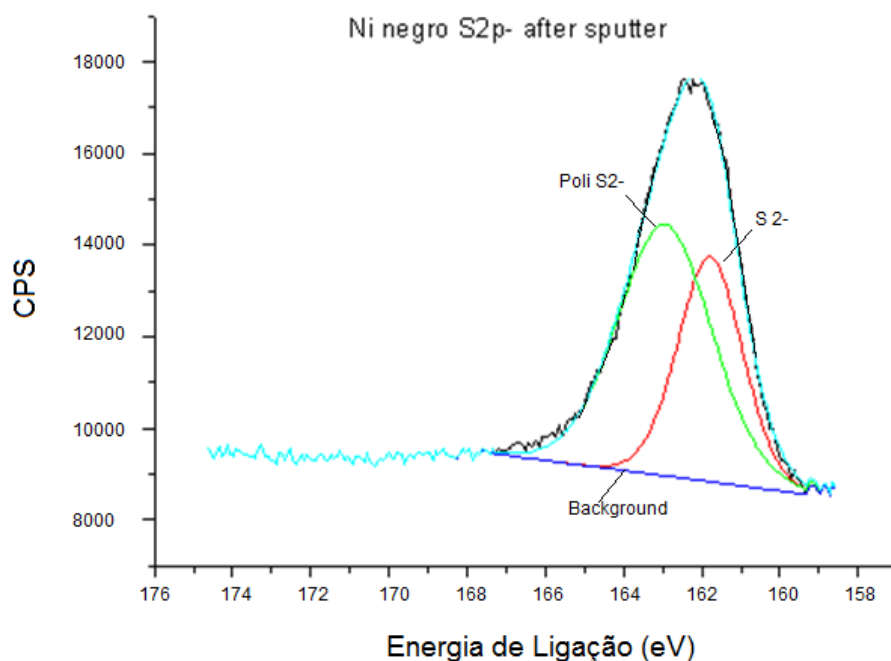
Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
O 1s	531,342	1,9	18191,2	42,93 %
-C=O	532,485	2	16652,2	39,29 %
O ₂ ads	534,048	1,9	3993,2	9,42 %
O ²⁻	530,215	1,8	2364,1	5,58 %
H ₂ O	535,836	2	1177,3	2,78 %

Figura 5.24. Espectrograma de alta resolução para o oxigênio obtido por XPS para a Amostra de níquel negro com *sputtering*.



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Percentagem
S 2p (Ni-S)	161,391	2,6	20717,3	100,00 %

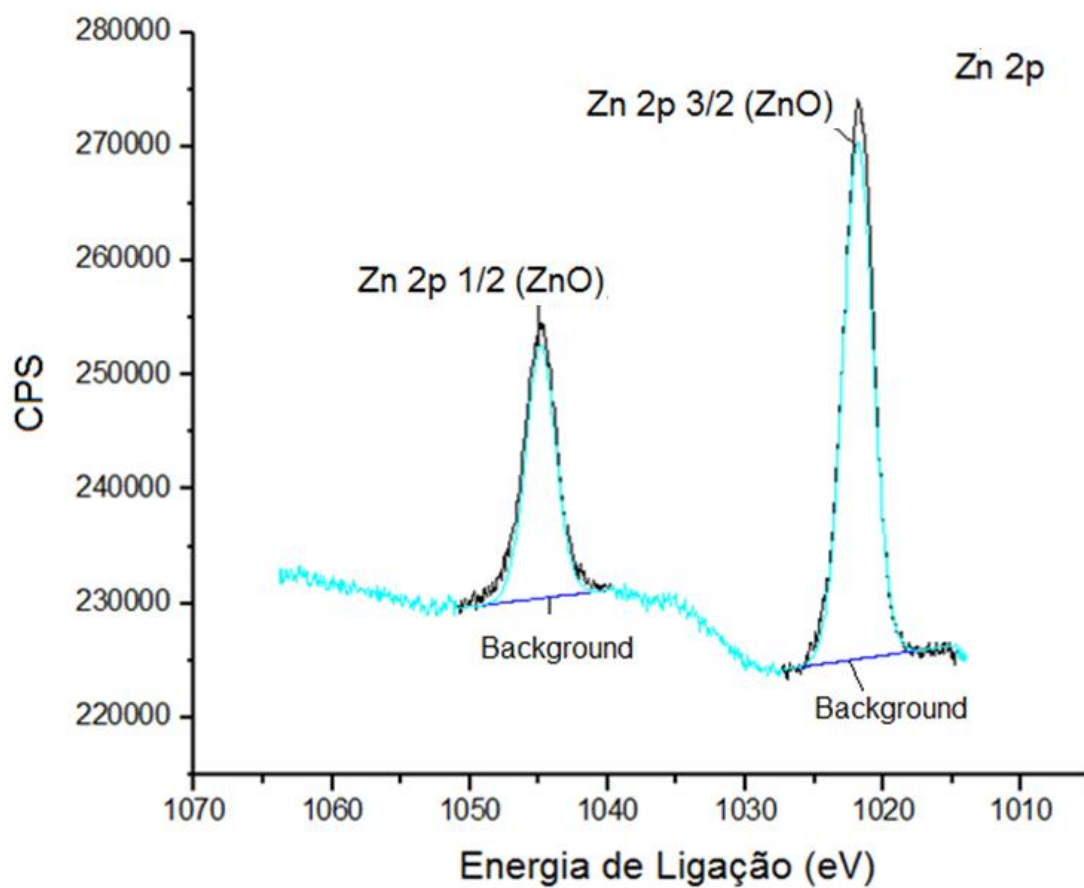
Figura 5.25. Espectrograma de alta resolução para o enxofre obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Percentagem
S ²⁻	161,781	1,9	10371,8	38,13 %
Poli S ²⁻	162,939	2,8	16832,7	61,87 %

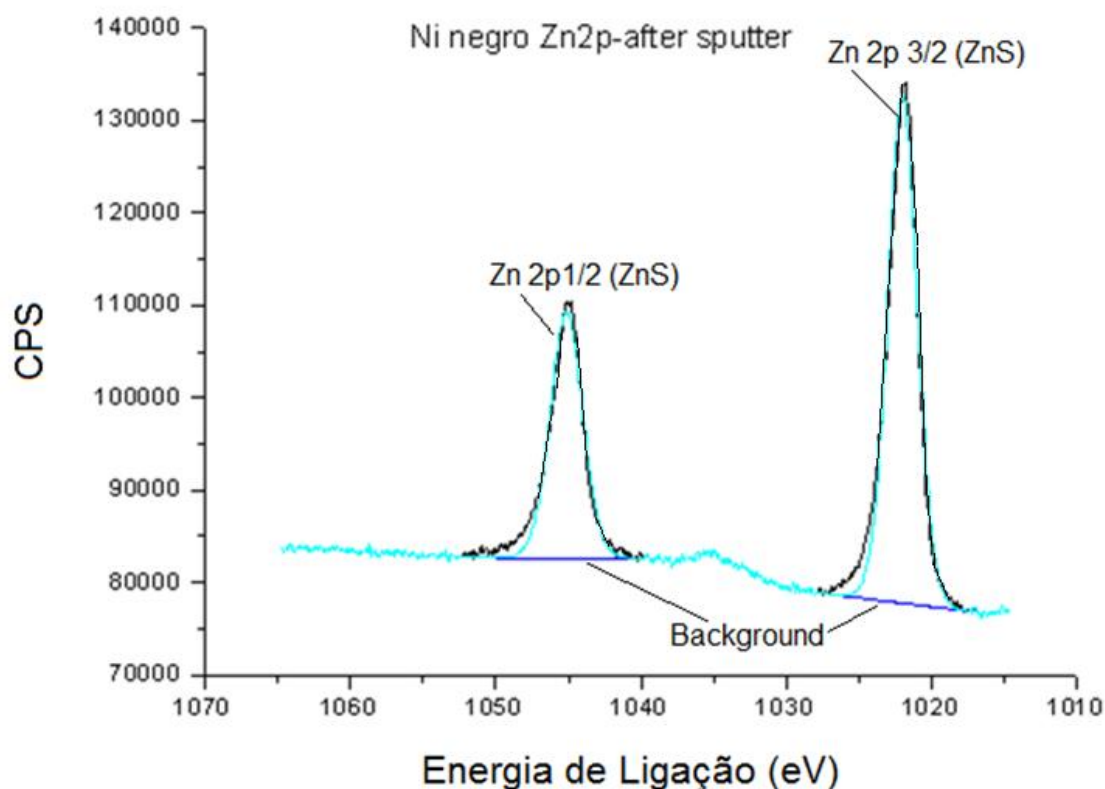
Figura 5.26. Espectrograma de alta resolução para o enxofre obtido por XPS para a amostra de níquel negro com *sputtering*.

Pela figura 5.27 e 5.28, detectou-se a presença de zinco no estado de oxidação (2+) tanto para a varredura sem *sputtering* quanto para a com *sputtering* (Fernández et al., 2008). A presença predominante do ZnS, figura 5.28, com nox (2+) para a amostra submetida ao *sputtering* é atribuída ao menor contacto com o gás oxigênio externo do ar, não propiciando assim a completa formação de ZnO com o Zn²⁺ presente (Peng et al., 2005).



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
Zn 2p1/2 (ZnO)	1044,87	2,5	123738,2	67,08 %
Zn 2p3/2 (ZnO)	1021,87	2,5	60736,4	32,92 %

Figura 5.27. Espectrograma de alta resolução para o zinco obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.



Nome	Posição (eV)	Largura (eV)	Área	Porcentagem
Zn 2p _{1/2} (ZnS)	1022,22	2,3	140388,3	63,31 %
Zn 2p _{3/2} (ZnS)	1045,11	2,5	74556,6	34,69 %

Figura 5.28. Espectrograma de alta resolução para o zinco obtido por XPS para a amostra de níquel negro com *sputtering*.

Nas tabelas 5.9 e 5.10, têm-se um resumo dos compostos detectados pelo XPS de alta resolução para a amostra de níquel negro sem *sputtering* e com *sputtering*, respectivamente a composição da superfície e do volume (core) de níquel negro. Pela tabela 5.9 e figura 5.17, a composição química do níquel negro na superfície (sem *sputtering*) é de uma grande quantidade de Ni_2S_3 e ZnO e aproximadamente 0,2 %_{atômica} de níquel metálico numa proporção estequiométrica de 0,1 Ni^0 : 0,5 Ni_2S_3 : ZnO . A existência de complexos de tiocianato (figuras 5.18 e 5.26) tornou-se essencial para a estabilidade do sistema ótico, devido à sua ação como doadora de sulfeto de níquel e zinco, como citado. Pela tabela 5.9 e figura 5.18, a composição química do níquel negro (após *sputtering*) é de uma grande quantidade de NIS e ZnS , aproximadamente 13

%_{atômica} de níquel metálico e vestígios de tiocianato. Portanto pela tabela 5.9 e figura 5.18, o níquel negro talvez possa ser considerado um Cermet com uma matriz cerâmica composta principalmente de NiS-ZnS e de 13 %_{atômica} de níquel metálico numa proporção estequiométrica de NiS: ZnS: 2 Ni⁰. Na figura 5.29, tem-se o perfil composicional químico do sistema de níquel negro depositado sobre o substratado de cobre.

Tabela 5.9. XPS de alta resolução para níquel, zinco e enxofre para a amostra de níquel negro sem *sputtering*.

XPS alta resolução	Nome	Posição (eV)	% Átomos
Níquel	Ni 2p _{3/2} (Ni ³⁺)	855,84	25,32 %
	Ni 2p _{1/2} (Ni ³⁺)	873,67	12,66 %
	Ni 2p _{3/2} (Ni ³⁺) SAT	861,32	27,17 %
	Ni 2p _{1/2} (Ni ³⁺) SAT	879,27	23,59 %
	Ni 2p _{3/2} (Ni ⁰)	852,72	5,94 %
	Ni 2p _{1/2} (Ni ⁰)	870,12	5,30 %
Zinco	Zn 2p _{1/2} (ZnO)	1044,87	67,08 %
	Zn 2p _{3/2} (ZnO)	1021,87	32,92 %
Enxofre	S 2p (Ni-S)	161,391	100,00 %

Tabela 5.10. XPS de alta resolução para níquel, zinco e enxofre para a amostra de níquel negro com *sputtering*.

XPS resolução	alta	Nome	Posição (eV)	FWHM	Área	% Átomos
Níquel		Ni 2p3/2 (Ni ⁰)	852,86	1,9	71876	27,60%
		Ni 2p1/2 (Ni ⁰)	870,26	2,7	40251	15,46%
		SAT (Ni ⁰)	858,12	3,8	13219	5,08%
		SAT (Ni ⁰)	875,46	6	32911	12,64%
		Ni 2p3/2 (Ni ²⁺)	854,72	2,5	31243	12,00%
		Ni 2p1/2 (Ni ²⁺)	870,12	4,2	15621	6,00%
		Sat (Ni ²⁺)	860,06	8,3	46126	17,71%
		Sat (Ni ²⁺)	879,22	6,5	9166,8	3,52%
Zinco		Zn 2p1/2 (ZnS)	1022	2,3	140338	63,31%
		Zn 2p3/2 (ZnS)	1045,1	2,5	74557	34,69%
Enxofre		S ²⁻ (sulfeto)	161,78	1,9	10372	38,13%
		Poli S ²⁻	161,94	2,8	16833	61,87%

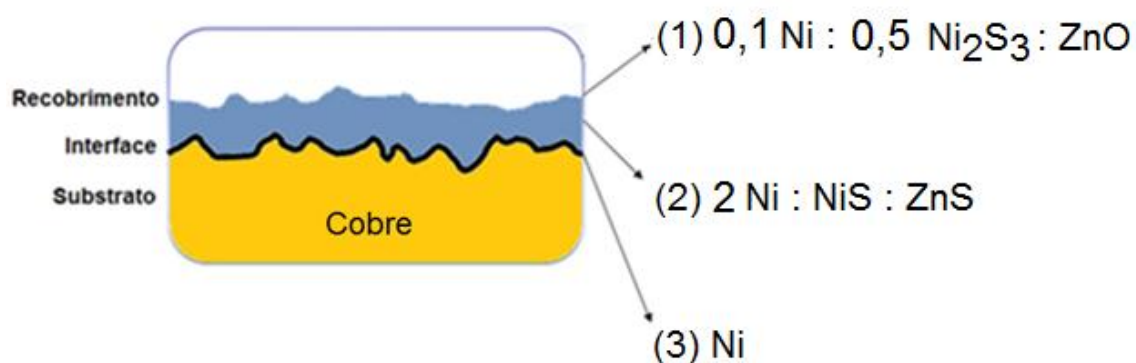
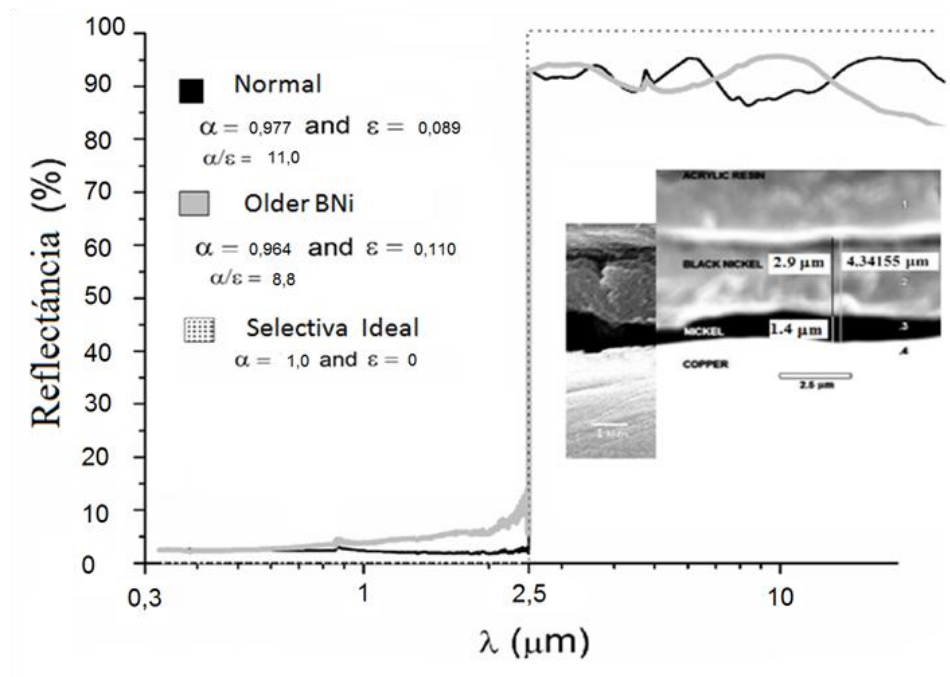


Figura 5.29. Perfil esquemático de composição para o níquel negro depositado sobre o cobre.

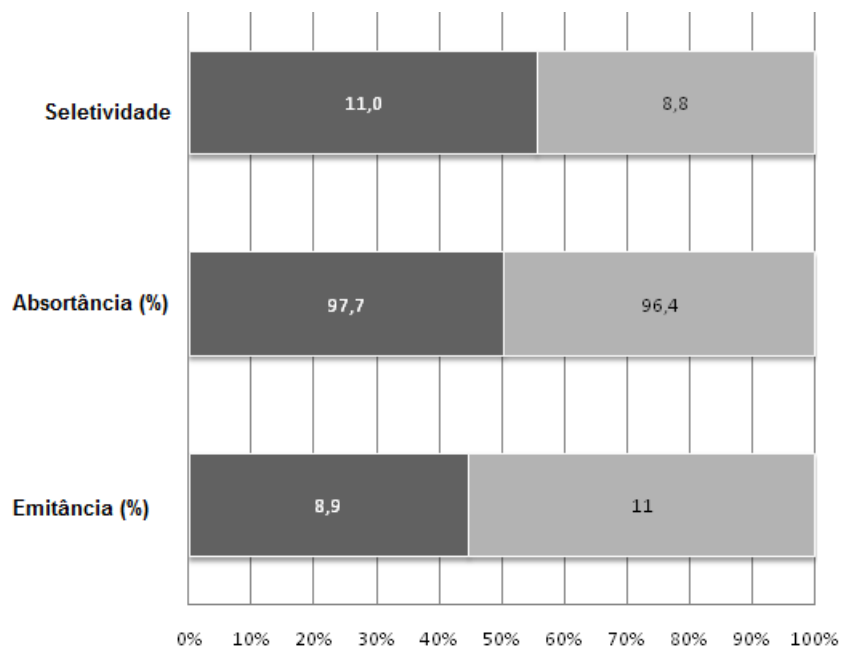
5.7 Absortância e Emitância Térmica

Na figura 5.30, tem-se o comparativo dos fotoespectrogramas de níquel negro nas condições de nanoestruturação (Normal), sem nanoestruturação (Older BNi) e o que se esperaria para uma superfície seletiva ideal. Pela figura 5.30 (a), ambas as condições de estruturação de níquel negro apresentam comportamento próximo de um material seletivo ideal. O gráfico de barras (*stack bar graph*) na figura 5.30 (b) foi usado para comparar o peso relativo das propriedades óticas do níquel negro pelas condições de nanoestruturação. Pela figura 5.30 (a), a absortância do níquel negro nas duas condições de nanoestruturação para λ de 300 nm a 2500 nm (450 K) são equivalentes em peso relativo no gráfico de barras (~50 %). Contudo para emitância, as condições de nanoestruturação de níquel negro apresentaram um peso relativo diferenciado para λ de 2500 nm a 25000 nm (300 K), assim, a emitância será o fator diferenciador no resultado de seletividade. Pela figura 5.30 (b), a emitância diminui de 11 % (300 K), na condição de não nanoestruturados para 8,9 % (300 K) na condição de nanoestruturado, isto acarreta a elevação da seletividade do níquel negro nanoestruturado de 8,8 em *Older BNi* para 11 em *Normal*.

(a)



(b)



/	Emitância (%)	Absortância (%)	Seletividade
Normal	8,9	97,7	11,0
Older BNi	11,0	96,4	8,8

Figura 5.30. (a) Fotoespectrograma comparativo para refletâncias entre as superfícies de níquel negro nanoestruturada (Normal) e sem nanoestruturação (Older BNi), (b) gráfico de barras comparativo das propriedades óticas entre a superfície de níquel negro nanoestruturada (Normal) e sem nanoestruturação (Older BNi).

Na tabela 5.10, tem-se um quadro comparativo da absorvância (ABS, %), emitância (EMIT, %) e seletividade (Selet, ABS/EMIT) para as diversas amostras variações de concentração de sulfato de zinco e de tiocianato, de densidade de corrente e de tratamento térmico conforme fluxogramas das figuras 4.5 e 4.7. Pela tabela 5.11 e figura 5.30 (a) e 5.30 (b), ocorreu uma melhoria na seletividade do níquel negro com a nanoestruturação e a elevação da concentração de sulfato de zinco, tem-se, assim, que a condição sem nanoestruturação (Older BNi) apresentou com 8,8 de seletividade contra 11,0 de seletividade na condição de nanoestruturação (Normal) e de 27,3 para duas vezes a concentração de sulfato de zinco (2Zn). A amostra com o dobro da densidade de corrente (2Ja) também apresentou alta seletividade, porém foi descartada para esta análise inicial, pois apresentou baixa absorvância (inferior a 80 %), apesar da alta seletividade ótica e baixa emitância.

Tabela 5.11. Quadro comparativo de absorvância (α , %), emitância térmica (ε , %) e seletividade (Selet, α/ε) para as diversas amostras variações de concentração de sulfato de zinco e de tiocianato, de densidade de corrente e de tratamento térmico.

Condição	α (%)	ε (%)	Seletividade	Coloração
0,5Zn	97,3	15,9	6,1	Cinza
“Normal”	97,7	8,9	11,0	Negra
2Zn	99,2	3,6	27,3	Negra
Older BNi	96,4	11,0	8,8	Negra
0,5Ja	60,0	10,5	5,7	Negra
2Ja	63,7	5,0	12,8	Negra
0,5Tio	63,7	10,5	6,1	Cinza
2Tio	53,3	13,1	4,1	Negra
NN200	88,0	14,7	6,0	Negra
NN600	74,3	15,5	4,8	Cinza

5.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nas figuras 5.31 e 5.32, tem-se a o efeito topográfico (análises utilizando o programa JPK) do eletropolimento no substrato de cobre com lixamento mecânico fino até P1200. Pela figura 5.31, o cobre eletropolido possui uma topografia com rugosidade submicrométrica, porém após o polimento eletroquímico de cobre em 85 % v/v H_3PO_4 uns 1750 mV (C.C.) por 180 segundos (3×60 s), a topografia do cobre lixado se torna nanometricamente nivelada e, assim, o cobre se torna nanoestruturado (figura 5.32).

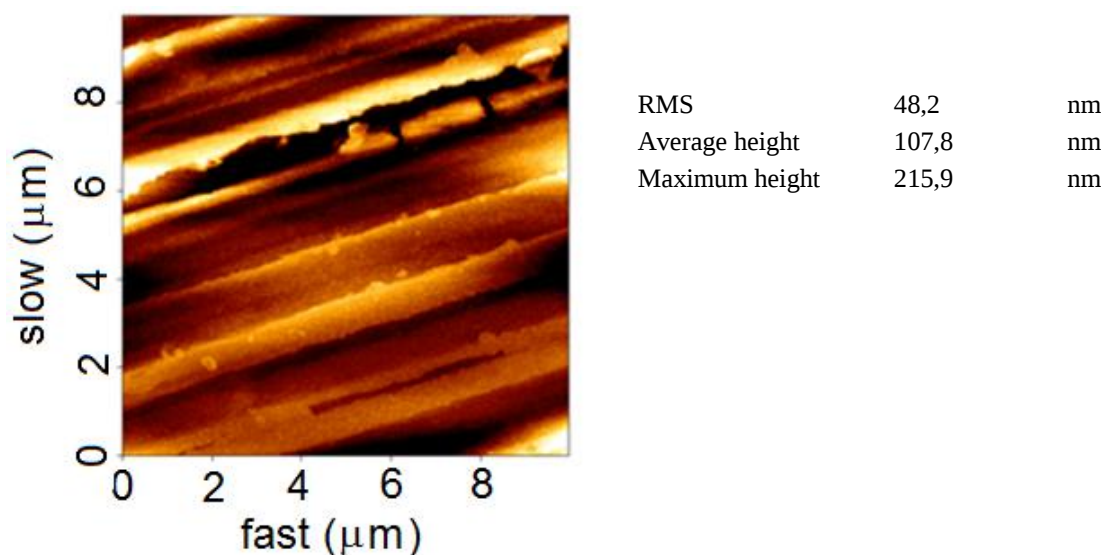


Figura 5.31. AFM por contacto do substrato de cobre lixado até 1200P (Cu), $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

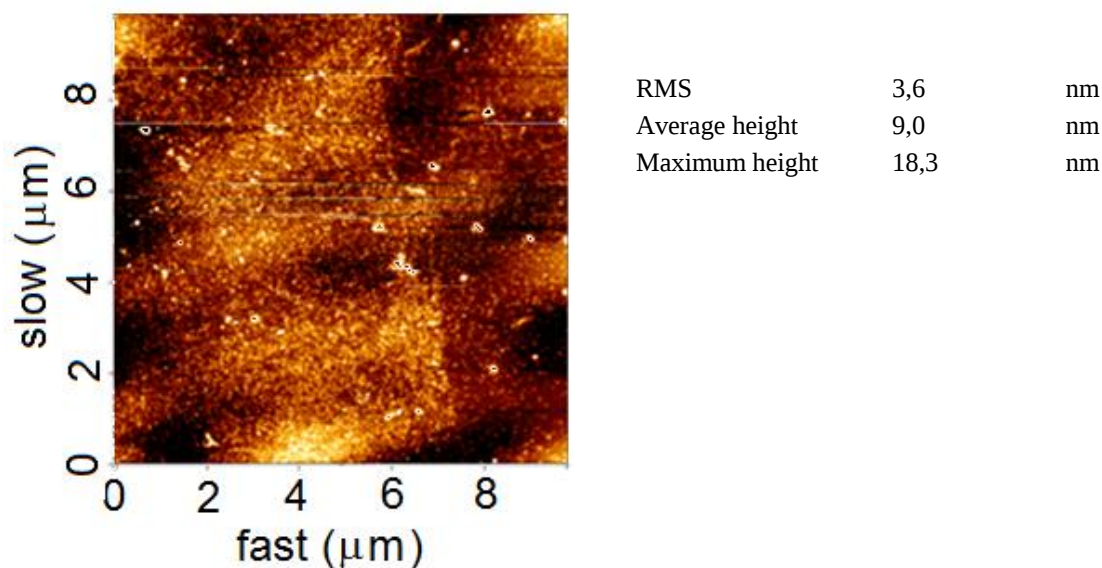
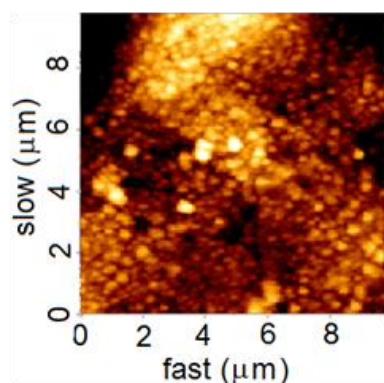


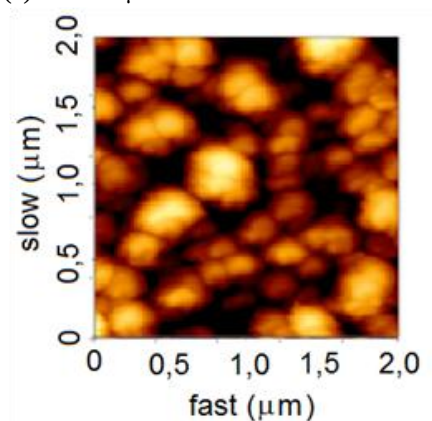
Figura 5.32. AFM por contacto do cobre polido eletroliticamente (Cu pol) em H_3PO_4 por 180 s a 1750 mV, $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.

Pelas figuras 5.33 (a) e (b), tem-se o níquel metálico com uma topografia nanométrica e de baixa variação de contraste de fase (imagem monótona, figura 5.33 (c)), o que indica que não há grandes variações na interação da sonda-amostra na superfície. Esta contraste de fase mótono indica que não há grandes mudanças de material e de propriedades visco-elásticas para a superfície de níquel Watts varrida pelo AFM não contato. O níquel eletrodepositado segue a topografia da superfície eletropolida de cobre (figura 5.32) com pequeno acréscimo na topografia final. Comparando as topografias do cobre eletropolido com a do níquel Watts eletrodepositado, tem-se que a topografia permanece nanométrica com elevação dos valores de rugosidade: o RMS de 4 nm para 8 nm, a altura média de 9 nm para 16 nm e a altura máxima de 18 nm para 33 nm.



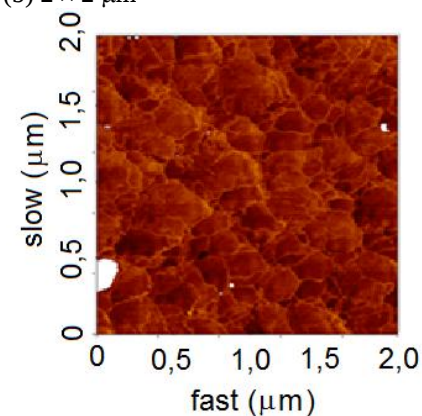
(a) $10 \times 10 \mu\text{m}$

RMS	7,7	nm
Average height	16,4	nm
Maximum height	33,1	nm



(b) $2 \times 2 \mu\text{m}$

RMS	4,8	nm
Average height	9,8	nm
Maximum height	19,6	nm



(c) $2 \times 2 \mu\text{m}$

Maximum phase	27,6	graus
---------------	------	-------

Figura 5.33. AFM modo não contacto de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (a) e de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (b) com imagem de contraste de fase (c) para amostras recobertas por níquel Watts (Ni/Cu pol).

Pela figura 5.34, tem-se que para imagem para o níquel negro “Normal” não há uma modificação considerável na rugosidade da superfície, assim como foi com o níquel Watts. Comparando as topografias do níquel Watts (figura 5.33) com a do níquel negro eletrodepositados (figura 5.34), tem-se que uma rugosidade mais baixa: o RMS de 8 nm

para 11 nm, a altura média de 16 nm para 0,161 fm (0,000161 nm) e a altura máxima de 33 nm para 48 nm. Análises da imagem da figura 5.34 (b) de AFM para contraste de fase da condição Normal por programa AFM SPIP™ para diâmetro de partícula estimado indicam a presença de grãos nanométricos de moda de diâmetro estimado em 24 nm (figura 5.35). Encontra-se, contudo, uma modificação na morfologia com o aparecimento de pequenos grânulos nanométricos e neste diferentes “fases” visualizadas no contraste de fase a 2 μm × 2 μm, como já detectado por FTIR e confirmado por XRD e XPS. A distribuição do Níquel metálico, detectado por XPS, será mostrada no estudo da varredura da amostra de níquel negro por Microscopia de Força Magnética no capítulo 5.10, pois o níquel possui característica ferromagnética.

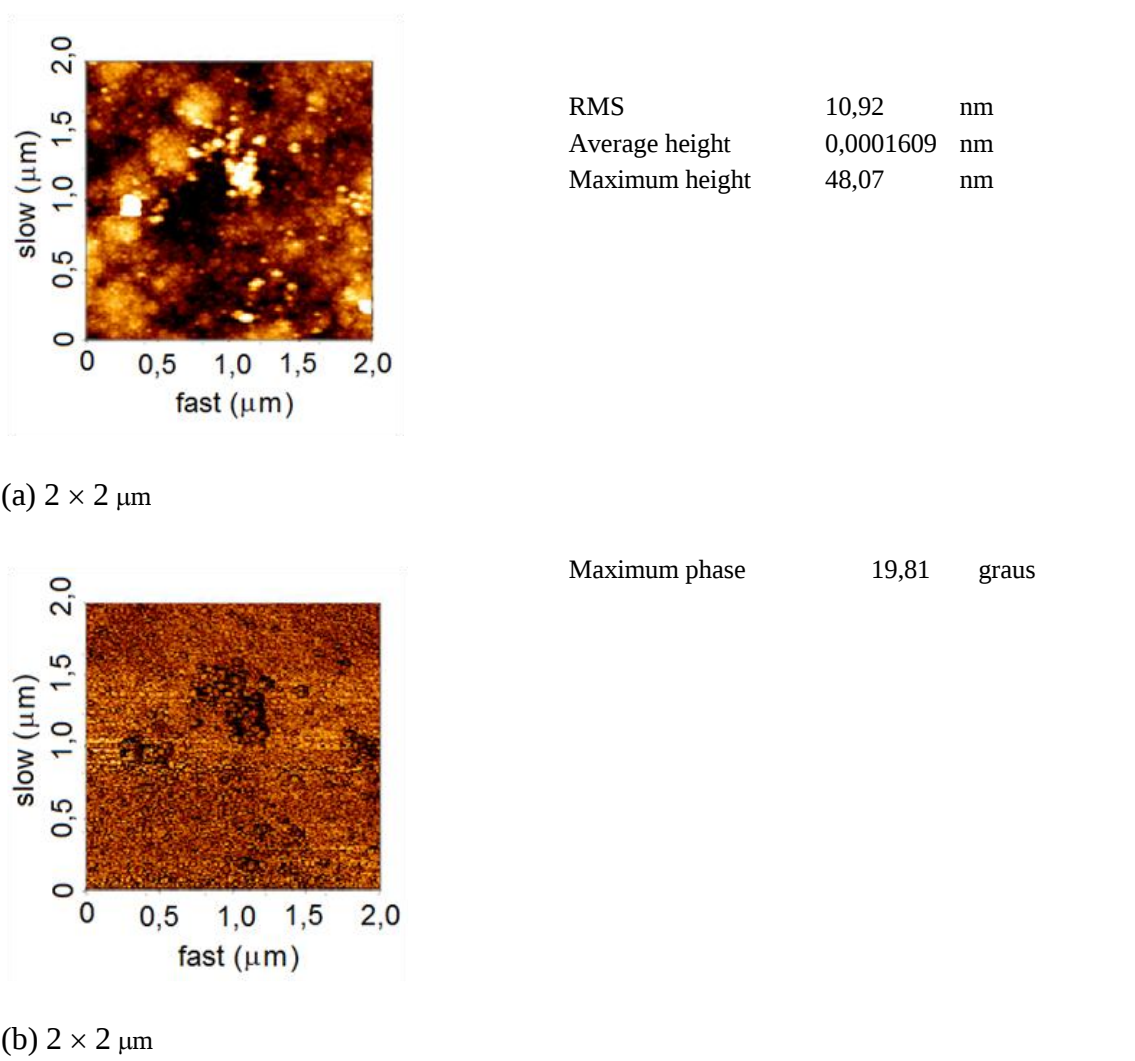


Figura 5.34. AFM modo não contacto de 2 μm × 2 μm (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição Normal.

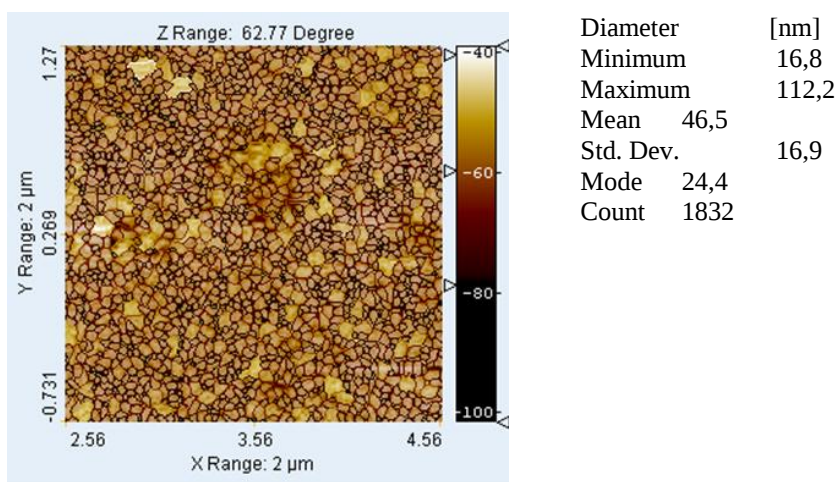
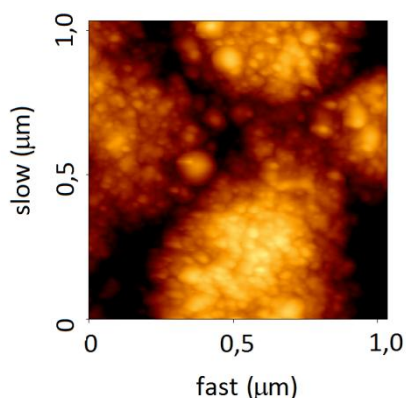


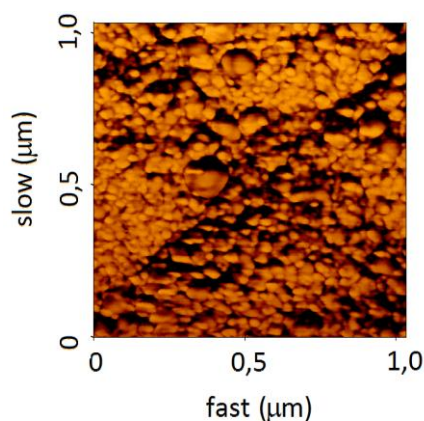
Figura 5.35. AFM SPM image $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ e cálculo estimado de diâmetro de partícula para amostras recobertas por níquel negro Normal.

Pela figura 5.36, tem-se as imagens de AFM da condição de metade da concentração de sulfato de zinco para produção de níquel negro (Normal) na aproximação de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Visualiza-se na figura 5.36 o aparecimento de pequenos grânulos nanométricos (a) e nestes diferentes “fases” visualizadas no contraste de fase a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (b). Pela figura 5.36, tem-se uma modificação considerável na rugosidade da superfície e na morfologia em relação ao níquel Watts, figura 5.33. Comparando as topografias do níquel Watts (figura 5.33) com a do 0,5Zn (figura 5.36), tem-se que há uma elevação de rugosidade da amostra 0,5Zn para o níquel Watts, onde o valor do RMS varia de $4,8\ \text{nm}$ para $17,2\ \text{nm}$, a altura média de $16\ \text{nm}$ para $7,9\ \text{nm}$ e a altura máxima de $33\ \text{nm}$ para $74,1\ \text{nm}$.



RMS	17,2	nm
Average height	7,9	nm
Maximum height	74,1	nm

(a) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

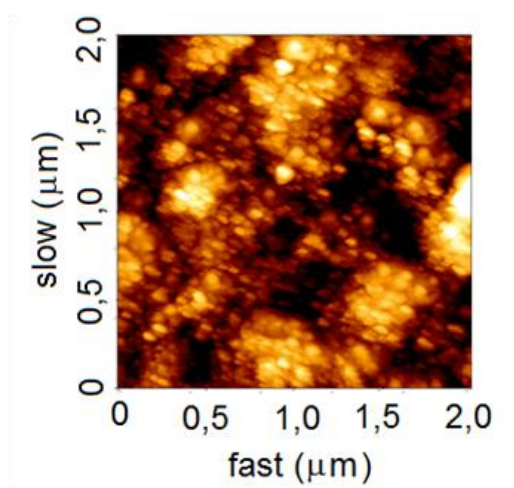


Maximum phase	20,75	graus
---------------	-------	-------

(b) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

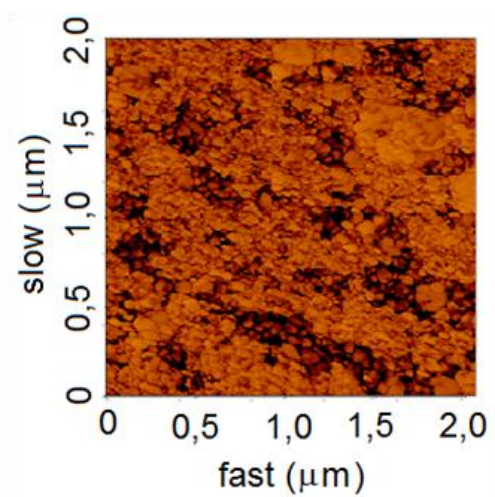
Figura 5.36. AFM modo não contacto de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição de $0,5\text{Zn}$ ($0,5\times$ concentração de sulfato de zinco).

Pela figura 5.37, não se observa uma modificação considerável na rugosidade da superfície em relação ao níquel Watts (figura 5.33), porém existe uma modificação na morfologia com o aparecimento de grânulos nanométricos e neste diferentes “fases” são fracamente visualizadas no contraste de fase a $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (a variação no contraste de fase na imagem da figura 5.37 (b) é pequena). Comparando as topografias do níquel Watts (figura 5.33) com a do 2Zn (figura 5.37), tem-se que uma topografia mais suave (lisa) na condição de 2Zn : o RMS de $8\ \text{nm}$ para $3,3\ \text{nm}$, a altura média de $16\ \text{nm}$ para $6,9\ \text{nm}$ e a altura máxima de $33\ \text{nm}$ para $13,9\ \text{nm}$. Os grânulos aparentam ser mais definidos nesta condição de variação de concentração de sulfeto de zinco.



RMS	3,3	nm
Average height	6,9	nm
Maximum height	13,9	nm

(a) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$



Maximum phase	11,27	graus
---------------	-------	-------

(b) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$

Figura 5.37. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição de 2Zn (2× concentração de sulfato de zinco)

Pela figura 5.38 e 5.39, tem-se uma modificação na rugosidade da superfície em relação ao níquel Watts (figura 5.33) e uma modificação na morfologia com o aparecimento de grânulos definidos e submicrométricos para NN200 e grânulos micrométricos para NN600. Apesar na pouca qualidade da imagem da amostra NN600 é possível observar o crescimento dos grãos. Comparando as topografias do níquel Watts (figura 5.33) com a do NN200 e do NN600 (figuras 5.38 e 5.39), tem-se que uma alteração de topografia: o

RMS de 8 nm para 3,8 nm (NN200) e 9,1 nm (NN600), a altura média de 16 nm para 13 am (NN200) e 844 zm (NN600) e a altura máxima de 33 nm para 17 nm (NN200) e 40 nm (NN600). A 200 °C as “fases” presentes nos grânulos são ainda visualizadas no contraste de fase a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ tendo certa regularidade de distribuição, porém a 600 °C surgem indícios de fases nos grânulos não bem definidas e sem regularidade dimensional, apresentando regiões micro e submicrométricas. Atribui-se a isto a reação dos sulfetos metálicos para óxidos metálicos de zinco e níquel e também da degradação dos compostos de tiocianato (Peng et al., 2005; Gorenstein, 1986).

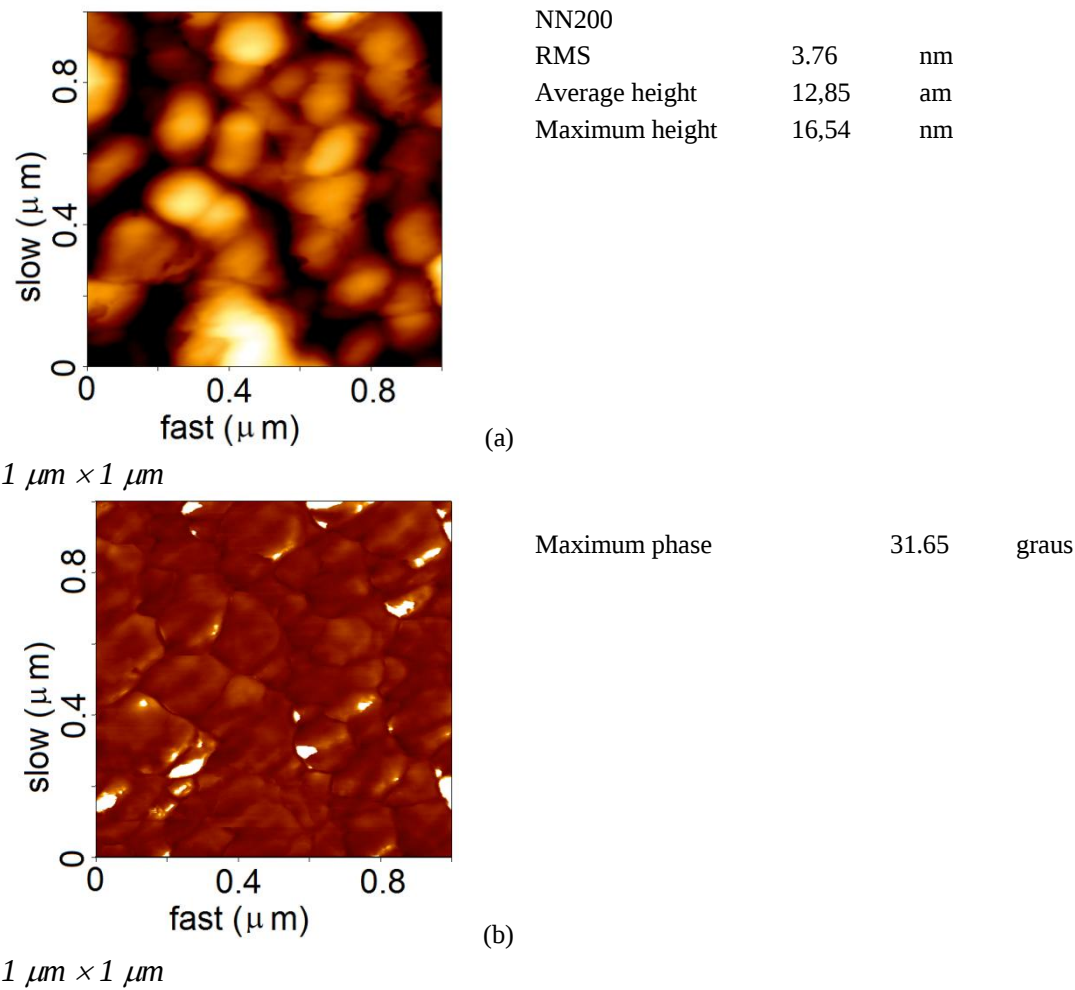
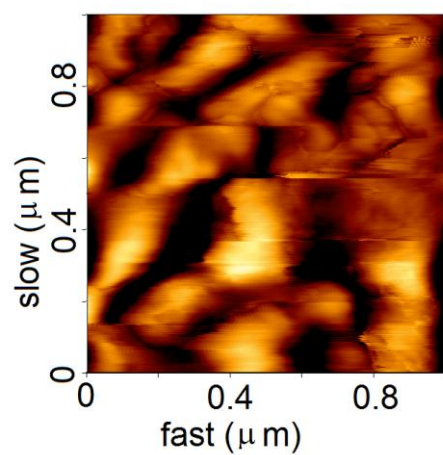


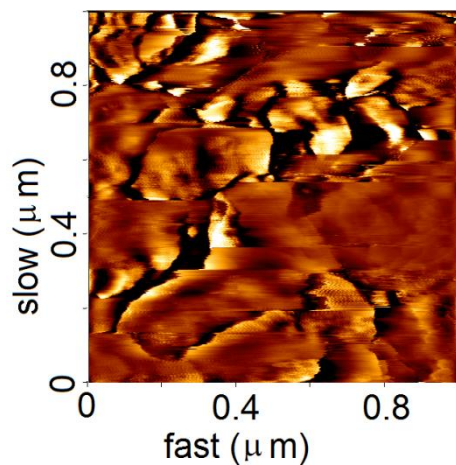
Figura 5.38 AFM modo não contacto de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição de NN200 (recozimento a 200 °C).



NN600		
RMS	9,08	nm
Average height	843,7	zm
Maximum height	39,93	nm

(a)

$1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$



Maximum phase	53,71	graus
---------------	-------	-------

(b) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

Figura 5.39 AFM modo não contacto de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ com imagem de contraste de fase para amostras recobertas por níquel negro na condição de NN600 (recozimento a $600\ ^\circ\text{C}$).

5.9 Análise da Microestruturação

A análise da microestruturação foi realizada para as amostras de cobre lixado, cobre eletropolido e das “condições” de produção de níquel negro que alcançaram alta seletividade pelos resultados da tabela 5.10. Para a determinação do tamanho de grão (*diameter particle size*) foi utilizado o programa SPIP™ versão 5.0.1.0 (*Image Metrology A/S, Denmark*). Assim, foi construída uma imagem de perfil da superfície ($3000\times$ no eixo “normal” à superfície) com o JPK™ *Image Processing* dando destaque às regiões com cristas com altura inferior a 50 nm (região nanométrica). Pelos resultados da tabela 5.10, selecionou-se os procedimentos “Normal” e 2Zn para análise de nanoestruturação, pois ambas as superfícies apresentaram ótimos resultados de seletividade (> 10). Para a análise, fez-se o perfil topográfico e de “fases” da condição “Normal” e de “2Zn” de obtenção de níquel negro.

Pelas figuras 5.40 (a) e 5.40 (b), tem-se a visualização da mudança topográfica de submicrométrica para o cobre lixado a P1200 (figura 5.40 (a)) para o perfil nanoestruturado na figura 5.40 (b) pela utilização do eletropolimento. Observa-se que a rugosidade abaixa com o eletropolimento para a escala nanométrica: o RMS varia de 114,6 nm para 24,5 nm e a altura máxima de 504 nm para 40 nm.

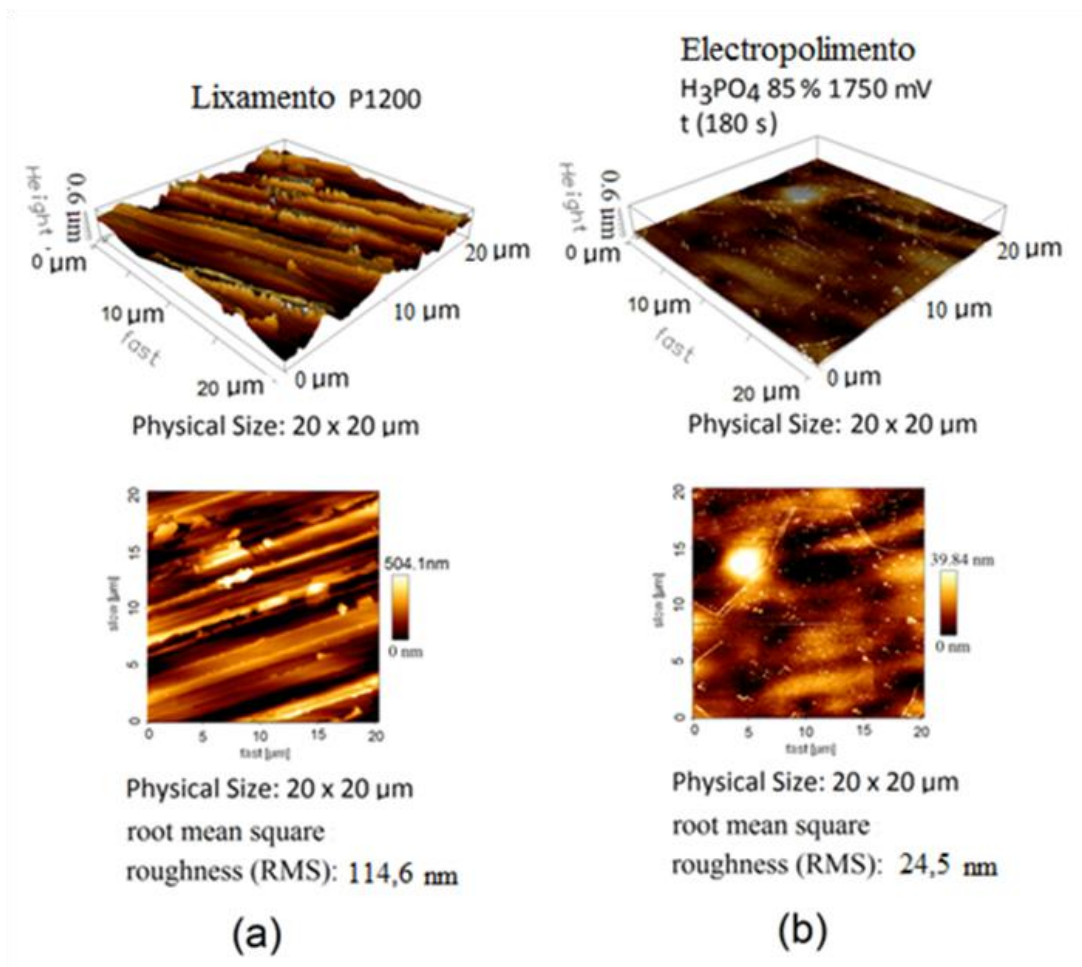


Figura 5.40. AFM modo contacto de 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$: (a) amostra de cobre lixada até P1200 e (b) amostra eletropolida de cobre.

Já para os filmes de níquel negro depositados sobre o substrato eletropolido se observa, pelas imagens de AFM, figura 5.41 e figura 5.42, que a condição “Normal” apresentou uma distribuição de “fases” nanométrica (Fig. 5.42) e grânulos sobre a superfície (Fig. 5.45). Os filmes depositados sobre o substrato de cobre lixado até P1200 serão denominados “OlderBNi” e os resultados para ele serão utilizados para comparação. A outra condição de ótima seletividade foi a com o dobro da concentração de sulfato de zinco (“2Zn”, figuras 5.47 e 5.48) e com o dobro da densidade de corrente indicada para o procedimento “Normal”, porém a grande rugosidade superficial (maior que 5 μm para varreduras de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$). No caso de com o dobro da concentração de sulfato de zinco (2Zn) também foi detectada uma distribuição de “fases” nanométrica (Fig. 5.40) e grânulos sobre a superfície (Fig. 5.40).

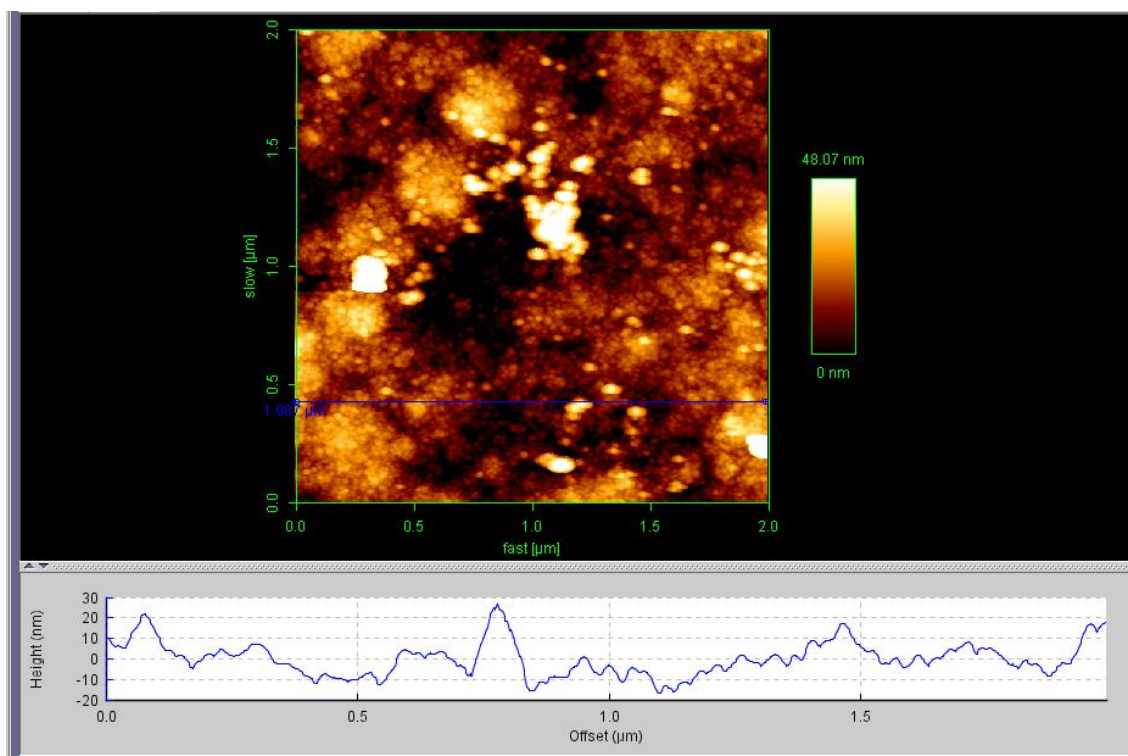
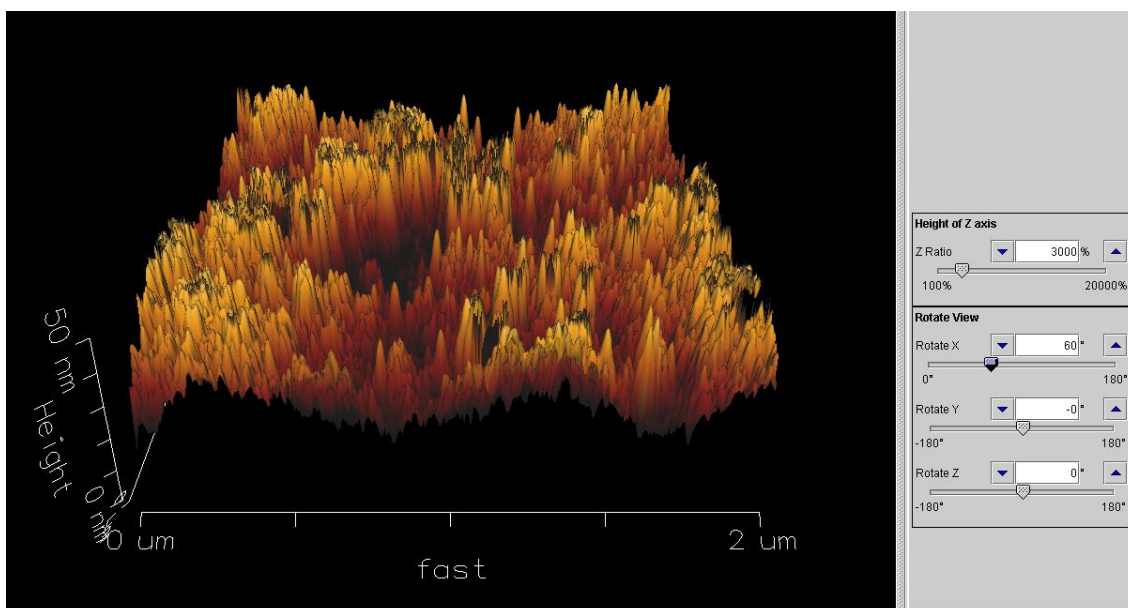


Figura 5.41. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ para varredura topográfica de amostras recobertas por níquel negro “Normal” (níquel negro nanoestruturado, NN/ Ni/ Cu).

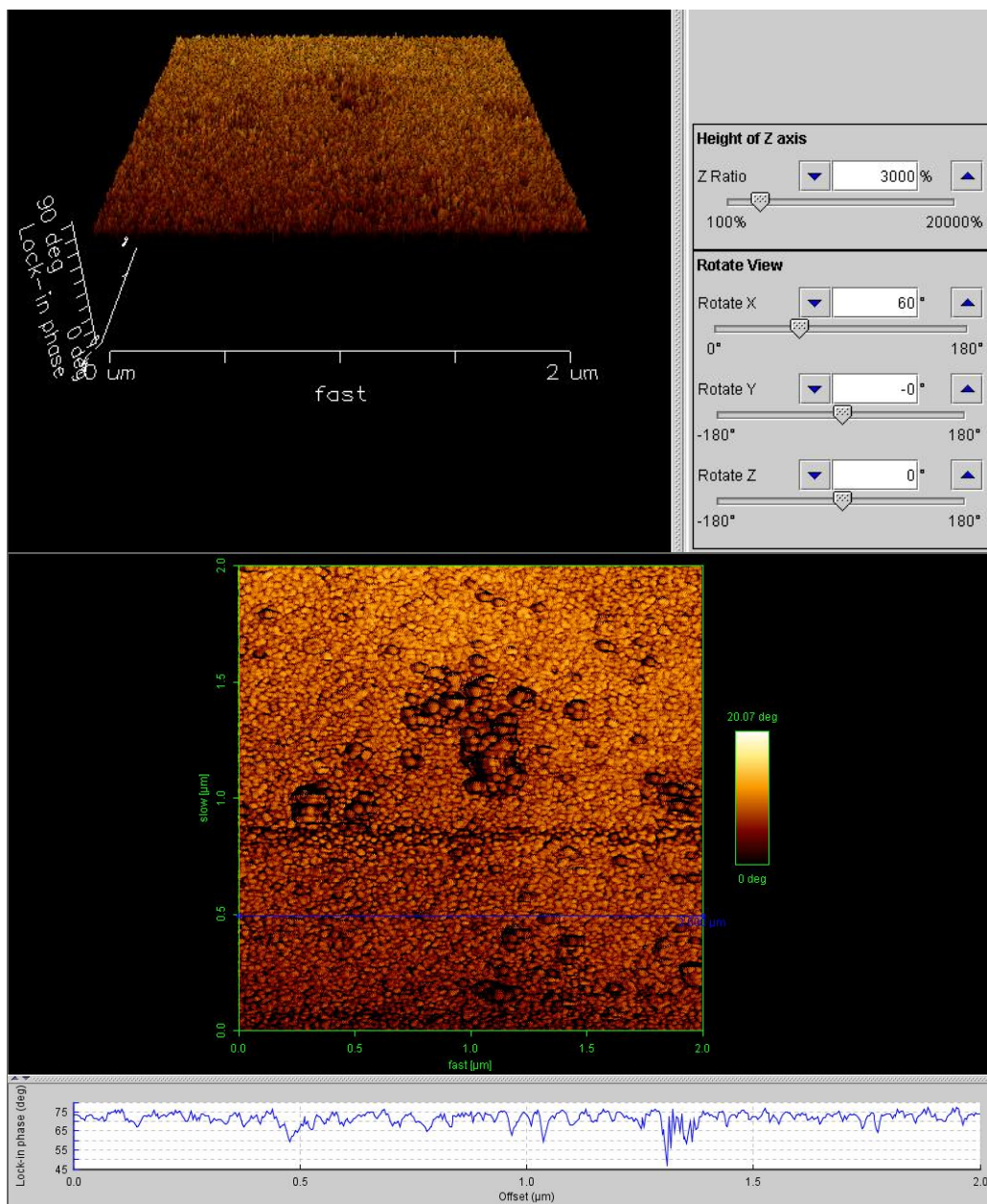


Figura 5.42. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ com imagem de contraste de fase para amostras recobertas por níquel negro “Normal” (NN/ Ni/Cu).

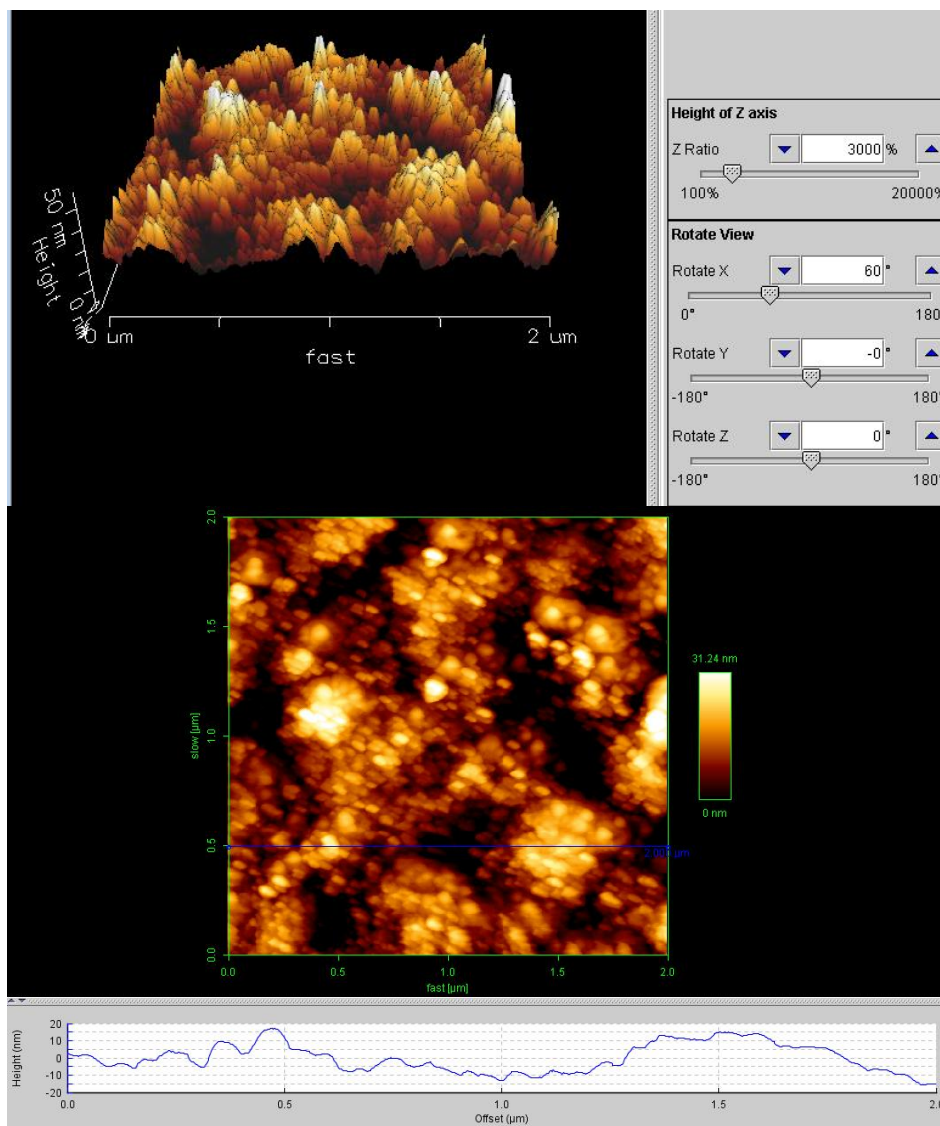


Figura 5.43. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ para varredura topográfica de amostras recobertas por níquel negro no procedimento “2Zn” (2× concentração de zinco).

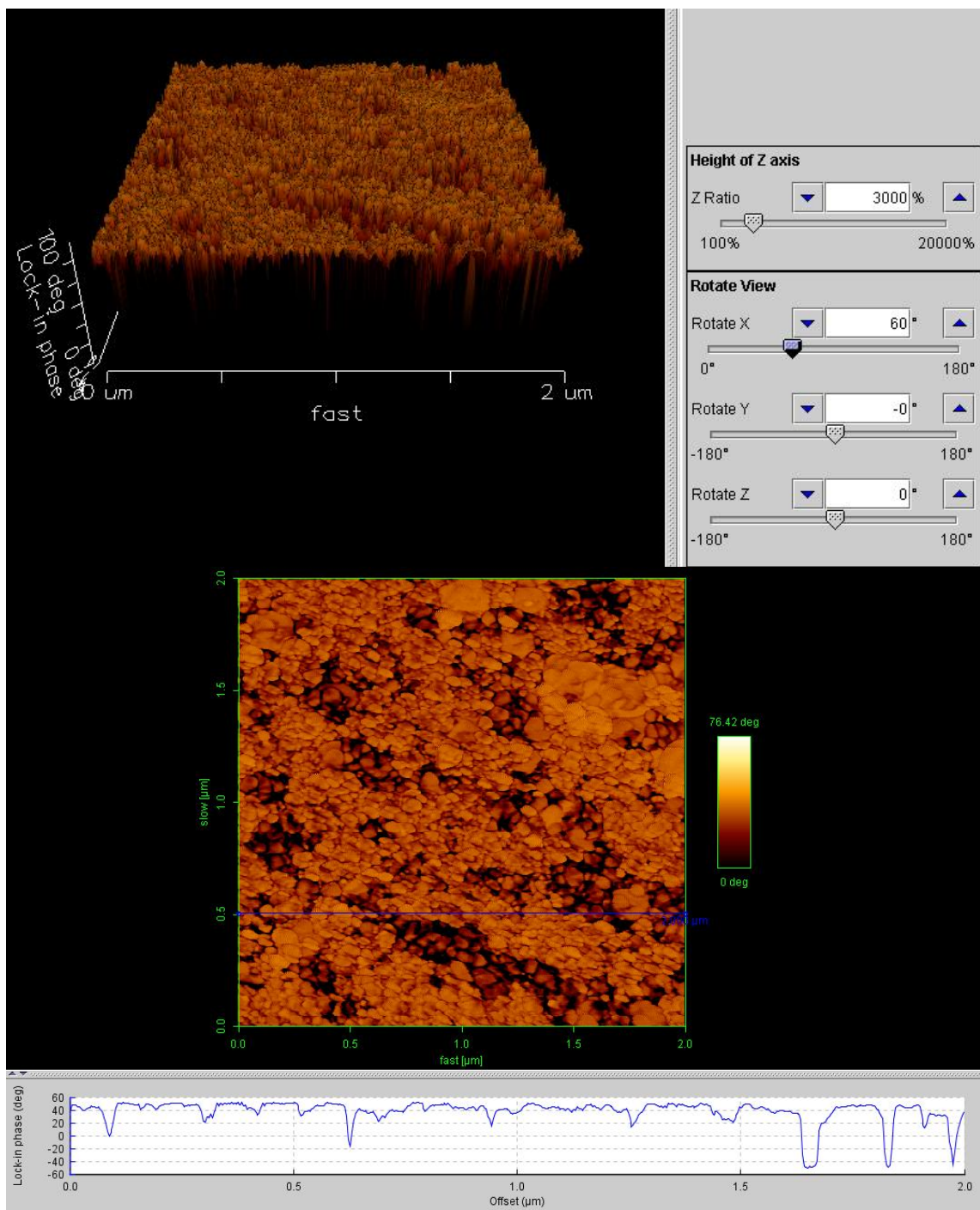


Figura 5.44. AFM modo não contacto de 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ com imagem de contraste de fase para amostras recobertas por níquel negro “2Zn”.

Pelas figuras 5.45 (a) a 5.45 (f), tem-se que houve uma leve modificação na rugosidade e no tamanho dos grânulos (*diameter size*) da superfície de níquel negro “Normal” e da superfície de níquel negro “2Zn” em relação ao níquel negro sem nanoestruturação (Older BNi). Comparando as topografias do “Older BNi” (figura 5.45 (a)) com a do “Normal” (figura 5.45 (c)) e do “2Zn” (figura 5.45 (e)), tem-se que uma alteração de topografia: o RMS de 15 nm para 11 nm (Normal) e 8 nm (2Zn) e a altura máxima de 65 nm para 48 nm (Normal) e 36 nm (2Zn). Comparando os tamanhos de grânulos do “Older BNi” (figura 5.45 (b)) com a do “Normal” (figura 5.45 (d)) e do “2Zn” (figura 5.45 (f)), tem-se que uma pequena alteração de diâmetro de grânulos: a moda (estatística) do diâmetro de 25 nm (Older BNi) para 24 nm (Normal) e 8 nm (2Zn), a média aritmética dos diâmetros de 94 nm (Older BNi) para 46 nm (Normal) e 26 nm (2Zn) e o desvio padrão para os diâmetros de grânulos de 42 nm (Older BNi) para 17 nm (Normal) e 25 nm (2Zn). Atribui-se a esta diminuição da topografia e da dimensão dos grânulos ao efeito da nanoestruturação do cobre (figura 5.44) que permitiu uma melhor distribuição de cargas na superfície durante a eletrodeposição produzindo uma superfície mais lisa e de grânulos menores e nanométricos.

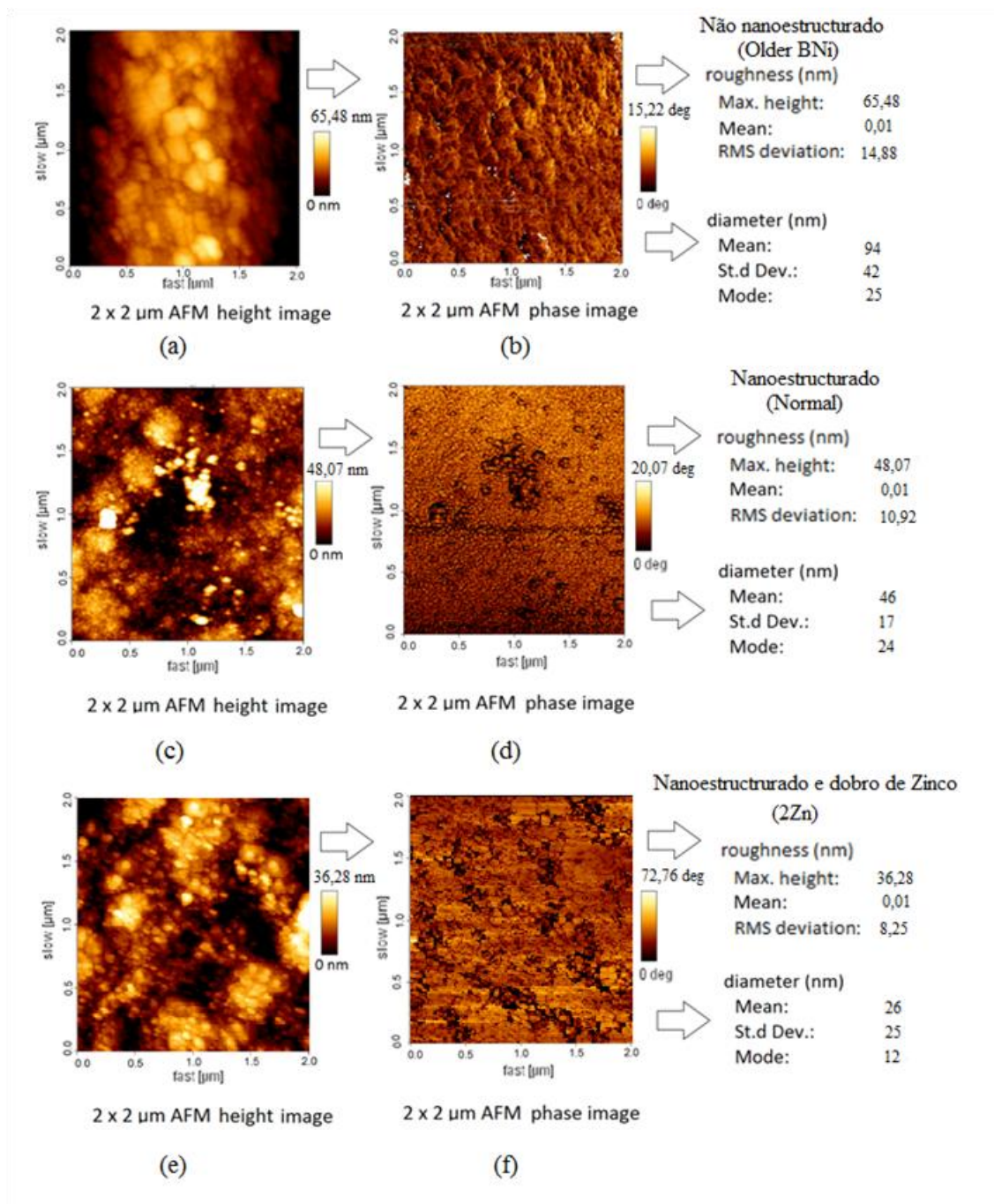


Figura 5.45. Imagens de AFM $2 \times 2 \mu\text{m}$ e AFM SPIPTM estimativa de diâmetro de grão para níquel negro “Older BNi” ((a) e (b)), níquel negro “Normal” ((c) e (d)) e níquel negro “2Zn” ((e) e (f)).

5.10 Microscopia de Força Magnética (MFM)

Para se analisar se o tipo de sistema seletivo é um “Cermet” ou uma superfície absorvedora tipo corpo negro foi realizada uma nova varredura pelo JPK da superfície por MFM para complementar as informações fornecidas pelo XPS e XRD da presença de partículas metálicas de níquel (ferromagnético) no recobrimento de níquel negro. Pelos resultados da tabela 5.10, selecionou-se o procedimento “Normal” para esta análise, pois apresentou uma ótima seletividade (seletividade > 10) e uma melhor distribuição de grânulos na superfície (figura 5.45), uma melhor distribuição de grãos melhora a definição da imagem de MFM. Assim, amostras de níquel negro “Normal” foram varridas no JPKTM na montagem MFM, sendo utilizada uma ponta magnética NSC 18 Co-Cr (fabricante *Nanosensors*, ponta sensível ao *stray magnetic field* oriundo da amostra com partículas ferromagnéticas) em modo não contacto (*intermittent-air*) para uma elevação da ponta-haste no eixo z (*lifting in*) de 0 nm a 150 nm .

Nas imagens da figura 5.46, tem-se a imagem ampliada para uma superfície de $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$ da varredura por MFM da amostra de níquel negro na condição Older BNi. As imagens das figuras 5.46 de MFM do níquel negro sem nanoestruturação (Older BNi) obtidas de topografia com as imagens de contraste de fase do trace e do retrace para os diversos afastamentos verticais da ponta da superfície apresentou um ponto ótimo a um *lifting in* a 150 nm da superfície. Para distanciamento ponta-superfície diferentes de 150 nm para Older BNi não se produziu imagens de presença domínios magnéticos. Para o *lifting in* abaixo de 150 nm as imagens obtidas de MFM se confundem com as de topografia e a fase de trace coincide com a de retrace. Os sinais não coincidentes que apresentam coloração em claro e preto encontrados ao longo das cristas (picos da imagem de topografia) encontrados nas imagens de fase (trace e retrace) foram atribuídos a detecção pelo sistema de MFM da presença de sinal força de longo alcance magnética oriunda de níquel metálico ferromagnético na camada de níquel negro para a condição Older BNi.

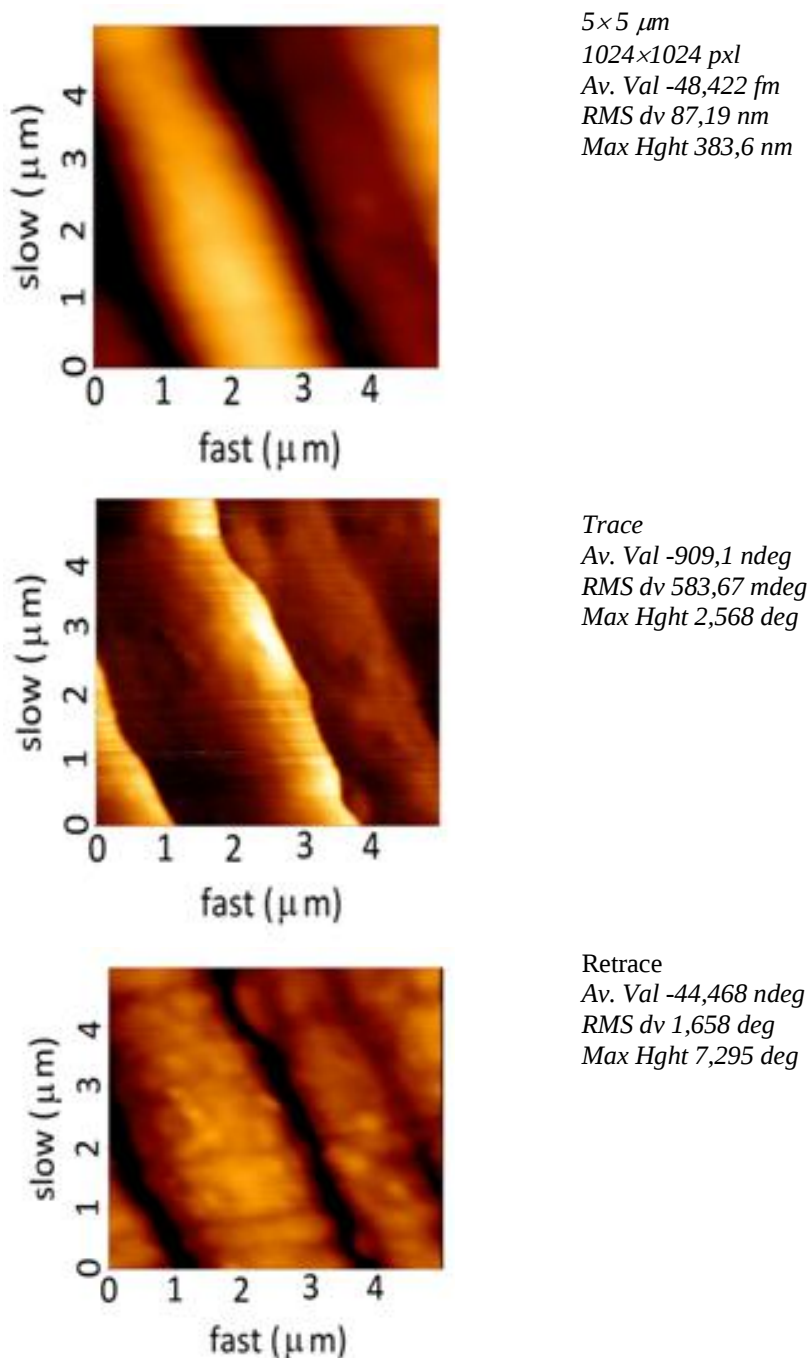


Figura 5.46. Imagem de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de MFM para níquel negro “Older BNi” (*lifting in de 150 nm*).

Pelos resultados de MFM para a condição Older BNi na figura 5.46, considerou-se que há presença de níquel metálico (como detectado no níquel negro na condição Normal por XPS) para condição Older BNi. A presença de sinais de níquel metálico no MFM nas

cristas das imagens de fase na figura 5.46 pode ter sido influenciado pelo modo de deposição eletroquímico de maior sobrepotencial eletroquímico na condição de níquel negro Older BNi que na condição Normal. Este maior sobrepotencial eletroquímico na condição Older BNi possibilita maior quantidade de eletrodeposito, maiores grânulos de níquel negro e mais níquel metálico a ser depositado nas cristas (picos).

Nas imagens da figura 5.47, tem-se a varredura por MFM da amostra de níquel negro na condição Normal numa superfície de $5 \times 5 \mu m^2$. As imagens da figura 5.47 de MFM do níquel negro com nanoestruturação (Normal) obtidas de topografia com as imagens de contraste de fase do trace e do retrace para os diversos afastamentos verticais da ponta da superfície apresentou um ponto ótimo a um *lifting in* a 35 nm da superfície. Para distanciamento ponta-superfície diferentes de 35 nm para Normal não se produziu imagens de presença domínios magnéticos. Para o *lifting in* abaixo de 35 nm as imagens obtidas de MFM se confundem com as de topografia e a fase de trace coincide com a de retrace. Os sinais não coincidentes que apresentam coloração em claro e preto encontrados ao longo das cristas (picos da imagem de topografia) encontrados nas imagens de fase (trace e retrace) foram atribuídos a detecção pelo sistema de MFM da presença de sinal força de longo alcance magnética oriunda de níquel metálico ferromagnético na camada de níquel negro como detectado por XPS para a condição Normal.

Pelos resultados de MFM para a condição Normal na figura 5.47, considerou-se que a presença de níquel metálico (como detectado no níquel negro na condição Normal por XPS) se encontra diferenciada da condição Older BNi (figura 5.46). Na figura 5.47 para condição Normal apresenta sinais de MFM pela presença de níquel metálico ferromagnético mais dispersa que na condição Older BNi da figura 5.46. Esta maior dispersão de níquel metálico na condição Normal detectado no MFM como sinais de níquel ferromagnético (figura 5.47) pode também ter sido influenciada pelo modo de deposição eletroquímico. O menor sobrepotencial eletroquímico na condição Normal em relação à condição Older BNi (figura 5.3) possibilita uma melhor distribuição de cargas na superfície de eletrodeposição e a uma eletrodeposição de níquel negro mais uniforme. A eletrodeposição de uma camada mais uniforme na condição Normal em relação a Older BNi possibilita também a formação e dispersão mais uniforme de níquel metálico na camada depositada (figura 5.47), assim, os possíveis sinais de níquel metálico por

MFM na condição Normal apresenta melhor distribuído que na condição Older BNi (figura 5.46).

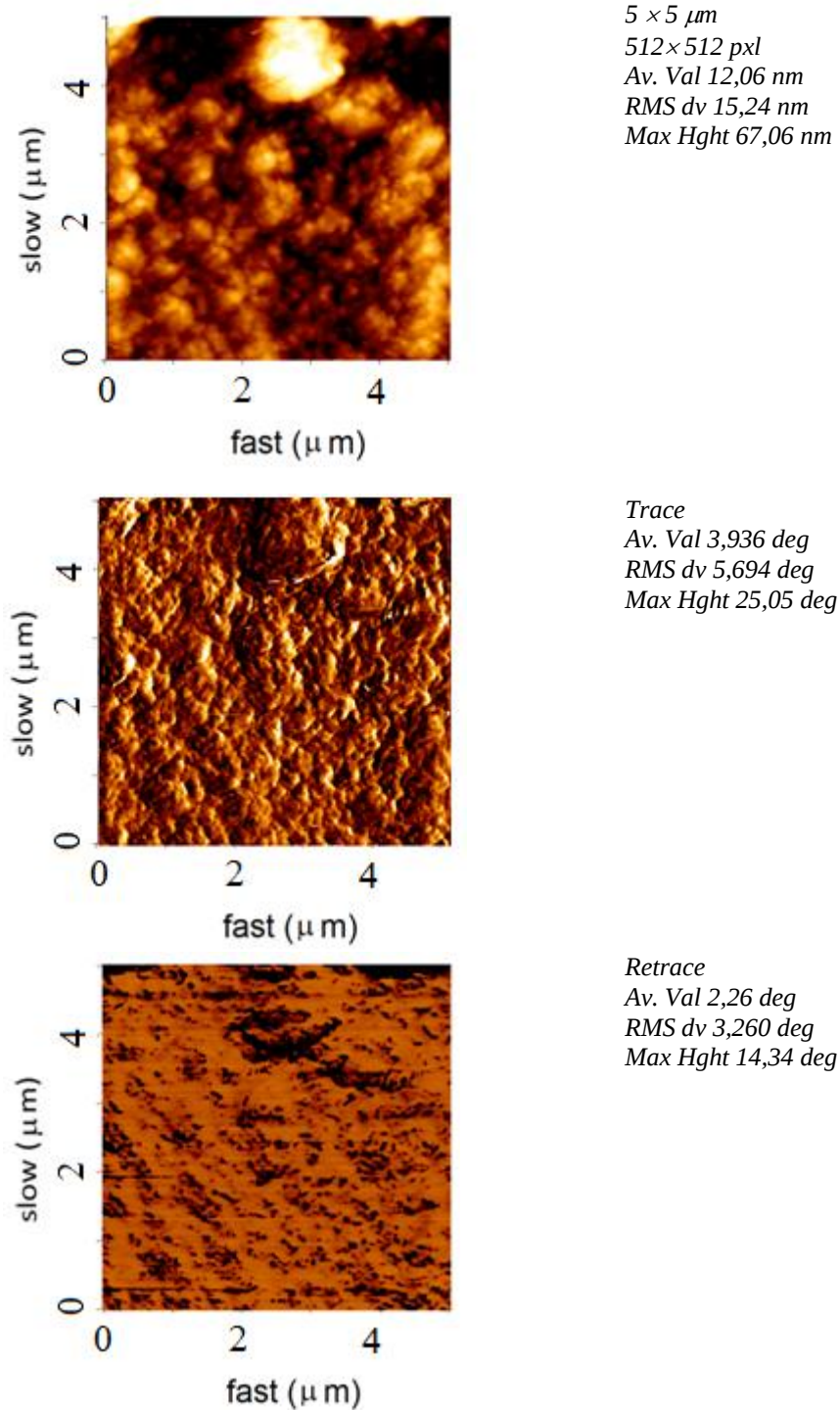


Figura 5.47. Imagem de 5 μm × 5 μm de MFM para níquel negro “Normal” (*lifting in de 35 nm*).

5.11 Condutividade Térmica

A avaliação qualitativa da condutividade térmica pelo método *Flash* foi usada para avaliar a eficiência do sistema de níquel negro para um fluxo de energia na forma de calor até um fluido de trabalho. Nesta análise, tem-se a informação se o sistema com uma camada de níquel negro de $2\ \mu\text{m}$ tem uma boa condutividade térmica quando comparado a um bom condutor como o cobre. Para as amostras para análise, utilizou-se de uma amostra de níquel negro “Normal” ($2\ \mu\text{m}$ de níquel negro, $2\ \mu\text{m}$ de níquel metálico e cerca de $2\ \text{mm}$ de cobre C81100), uma amostra de níquel Watts ($2\ \mu\text{m}$ de níquel metálico e cerca de $2\ \text{mm}$ de cobre C81100) e uma amostra de cobre C81100 ($2\ \text{mm}$).

Os resultados de Nanoflash estão dispostos na figura 5.48. Pela figura 5.48, o sistema de níquel negro (Níquel Negro/Níquel/Cobre) apresenta-se com uma condutividade térmica comparável aos dos metais bons condutores como o cobre (Kreith, 1991) e é superior, inclusive, ao de níquel metálico sobre cobre (Níquel/Cobre).

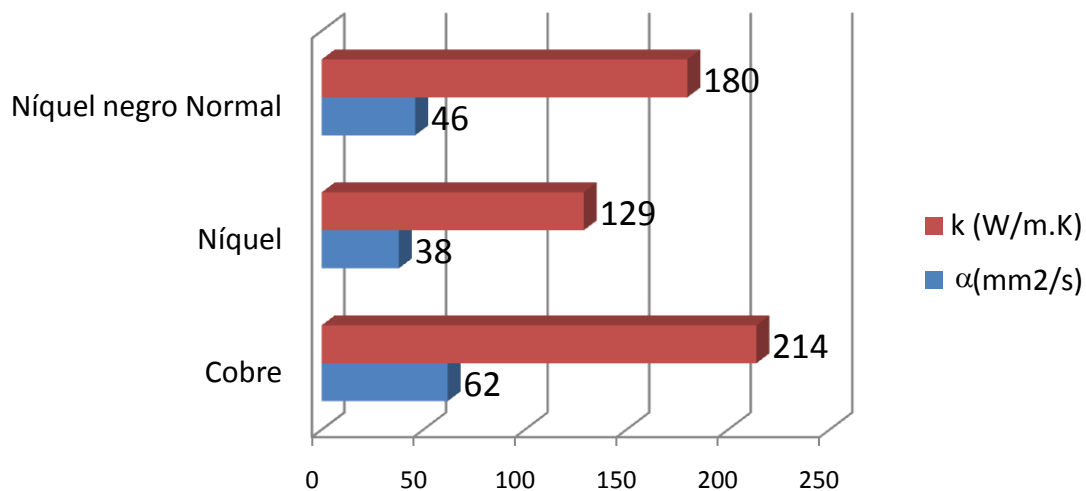


Figura 5.48. Gráfico de barras de condutibilidade e difusividade térmica do sistema de níquel negro/níquel/cobre em comparação ao material condutor de cobre C81100 e ao sistema níquel/cobre.

O modelo de Cernuschi (Cernuschi et al., 2002) para duas camadas diferentes permite estimar a condutividade térmica da camada de níquel Watts utilizando as propriedades

termodinâmicas conhecidas do cobre e para a camada de níquel negro foi utilizada as propriedades termodinâmicas obtidas por nanoflash para o sistema níquel Watts/cobre. A contribuição de cada propriedade termodinâmica para o método de estimação por Cernuschi estão na tabela 5.12. Pela diferença dos perfis de temperatura da efusividade térmica, pode-se obter a difusividade total (α_T) e a diferença de difusividade entre α_T obtida no Nanoflash e os valores estimados pela equação de Cernuschi. Pela tabela 5.12, tem-se os resultados de difusividade térmica obtidos pelo método *Flash* para os sistemas níquel negro/níquel/cobre, níquel/cobre e cobre. O fator f oriundo do modelo de Cernuschi mostrou-se dependente dos valores de condutividade térmica total, das espessuras das camadas e das propriedades do material. Obteve-se, assim, um f_c que é a função correlação presente como fator que afeta a resistência térmica total.

Para a estimação das propriedades térmicas pelo modelo de Cernuschi foi necessário também se estimar o calor específico para a camada de níquel negro. Para se estimar o calor específico da camada de níquel negro foi utilizada a equação (5.18). Pela equação (5.18), x_n é a fração molar dos compostos no níquel negro levando-se em conta que foram detectados X (%*atômica*) de compostos através de XPS (2 Ni⁰ : NiS: ZnS). O MM na equação (5.18) corresponde a massa molecular (u) necessária para o cálculo de x_n e cp_n é o calor específico para cada composto químico (n) detectado por XPS.

$$cp_{black_nickel} = \sum_{n=Ni, NiS, ZnS} x_n \cdot cp_n = \frac{\sum_{n=Ni, NiS, ZnS} X_n \cdot MM(u)_n \cdot cp_n}{\sum_{n=Ni, NiS, ZnS} X_n \cdot MM(u)_n}, \text{ Equação 5.18}$$

Obteve-se pelo modelo de Cernuschi, a estimativa das propriedades termodinâmicas da camada de níquel negro: calor específico de 390 J/(kg.K) , condutividade térmica de 105.1 W/(m.K) e difusividade térmica de $39.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Para a camada de níquel Watts, tem-se pelos resultados de AFM e EDS que esta camada é composta por níquel metálico eletrodepositado, assim, obteve-se as propriedades termodinâmicas da camada de níquel Watts por nanoflash e se comparou com as propriedades termodinâmicas do níquel metálico eletrodepositado. O erro estimado % entre o valor obtido por nanoflash e o previsto pelas equações de Cernuschi para a difusividade foi de 5 % para os cálculos envolvendo a camada de níquel Watts e de 9 % para os cálculos envolvendo a camada de

níquel negro, tabela 5.12. Os valores altos de condutividade térmica e as espessuras micrométricas das camadas de níquel negro e níquel Watts afetaram a incerteza da análise entre os valores obtidos por *Nanoflash*. A diferença relativa de difusividade total por *Nanoflash* e pelo método de Cernuschi é inferior a 10 %, isto implica que a curva de incerteza prevista na obtenção da difusividade térmica do níquel negro também é inferior a 10 %:

Tabela 5.12. Propriedades termodinâmicas do níquel negro e do níquel Watts obtidas por Nanoflash e estimadas pelo método de Cernuschi.

Camada	L	ρ	MM	α	Diferença de Difusividade Total	k	c_p	f
	(mm)	(kg/m ³)	(μ)	($\times 10^{-6}$ m ² /s)	(%)	(W/(m.K))	(J/(kg.K))	f_c (L, ρ , k)
Cu (o)	1,200 $\pm$ 0,002*	8920	63,5	102	-	214	380	-
Ni (i)	0,0014 **	8880	58,7	14,9***	5	61,1***	485	0,587***
Níquel negro (ii)	0,0029 **	6837,5	305,6	39,4***	9	105,1***	380	0,771***

*: micrômetro digital, **: SEM: secção transversal (figura 5.12), ***modelo de Cernuschi

5.12 Estudo comparativo das propriedades óticas das amostras seletivas tratadas termicamente e produzidas por evaporação por feixe de elétrons

Pela tabela 5.13, tem-se a análise de absorptância do níquel negro nanoestruturado (Normal) realizado no DEQ-FEUP na faixa de comprimentos de onda de 300 nm a 2500 nm. Para uma complementação da análise da variação das propriedades óticas do níquel negro, foi aplicado um novo tratamento térmico (recozimento contínuo) a uma taxa de 50 °C/hora até 100 °C (NN100) perfazendo um total de 4 horas. O tratamento térmico foi realizado em um forno resistivo moderno com uma taxa de recozimento contínuo referencial de 50 °C/h. Para o tratamento térmico das amostras de níquel negro nanoestruturado à 100 °C (NN100) o patamar ocorreu às 2 horas de tratamento, após o

patamar fez-se imediatamente um lento resfriamento no forno por um período de cerca de 2 horas ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) até a temperatura local (cerca de $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultando num total de 4 horas de tratamento. O tratamento térmico do níquel negro nanoestruturado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NN100) objetiva também propiciar uma melhoria da absorptância pelo crescimento dos grãos obtidos de níquel negro e assim modificando a superfície para provocar um efeito de “aprisionamento” da luz solar como descrito por Kennedy (Kennedy, 2002; Gorenstein, 1986). As novas análises de absorptância do níquel negro nanoestruturado (Normal) foram realizadas em 5 amostras diferentes (réplicas) e em 2 amostras diferentes (réplicas) para o níquel negro nanoestruturado tratado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tabela 5.17). Após a deposição, as amostras Normal receberam uma camada de sílica-gel (recobrimento de tetraetilortosilicato como precursor em meio ácido com esperada espessura de cerca de $1\text{ }\mu\text{m}$ com porosidade esperada na escala nanométrica) obtida pela técnica de recobrimento rotatório de Sol-Gel (*spin coating*). Devido à limitação do tamanho da amostra, não foi realizado a análise da emitância, sendo está considerada inferior a 5 % devido a camada anti-refletiva de sílica sol-gel, neste caso se considerou a camada anti-refletiva com as propriedades de um vidro liso (*smooth glass*) (Welty et al., 1984; Kreith et al., 1977). Para a análise estatística dos resultados das novas amostras de níquel negro na tabela 5.13, utilizou-se o método de Tukey para os valores médios obtidos e para estimativa do erro.

Pelos valores da tabela 5.13 e figura 5.49, tem-se que o níquel negro nanoestruturado (Normal) apresenta uma absorptância (α) elevada de $(0,9703 \pm 0,0007)$, este valor de α_{Normal} é coerente com os resultados apresentados tabela 5.11 ($\alpha_{\text{Normal}} = 0,977$). Análises complementares em um equipamento FilmetricsTM F20 na figura 5.50, confirmou que o níquel negro nanoestruturado tem uma absorptância (α_{Normal}) de 0,973 e uma espessura de camada de $(2.1 \pm 0.1)\text{ }\mu\text{m}$ (λ de 500 nm a 1700 nm), o que é coerente com o encontrado por SEM-EDS na figura 5.12 e na tabela 5.11. Pela tabela 5.13 e figura 5.49, o tratamento térmico do níquel negro nanoestruturado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ elevou a absorptância de $(0,9703 \pm 0,0003)$ para $(0,983 \pm 0,002)$, como previsto por Kennedy (Kennedy, 2002).

Tabela 5.13. Valores de reflectância e da absorptância (α) para as amostras de níquel negro Normal com tratamento térmico a 100 °C e sem tratamento térmico.

	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)
	Níquel Negro	Níquel Negro	Níquel Negro	Níquel Negro	Níquel Negro	N.N. trat. 100 °C	N. N. trat. 100 °C
λ_{mid} (μm)	24-eletrouímica	14-eletrouímica	18-eletrouímica	21-eletrouímica	25-eletrouímica	16-eletrouímica 100 oC	23-eletrouímica 100 oC
0,434	0,6689	3,4882	3,4057	3,3109	3,3368	2,7967	2,5603
0,517	0,6976	3,1994	3,0750	3,1259	3,0946	2,3018	2,2100
0,595	0,6004	3,1994	3,0750	3,1370	3,0946	2,3018	1,9305
0,67	0,6004	3,1395	3,0042	3,1370	3,0821	1,9974	1,9305
0,752	0,4319	3,1440	3,0156	3,2015	3,1610	1,7788	1,7321
0,845	0,2907	3,1238	3,0455	3,1077	3,1058	1,6004	1,5652
0,975	0,2355	2,8788	2,8107	3,0893	3,1144	1,2306	1,4181
1,101	0,1855	3,0577	3,0771	3,1424	3,1267	1,3326	1,2973
1,31	0,0617	2,6929	2,8215	3,0555	2,9801	1,0700	1,2973
2,049	-0,0464	1,7169	1,9168	1,6749	1,7809	0,5922	0,5670
	0,0373	0,2964	0,2925	0,2998	0,2988	0,1700	0,1651
absortância	0,9963	0,9704	0,9708	0,9700	0,9701	0,9830	0,9835
α		0,9703				α	0,983
erro (Tukey)		0,0007				erro (Tukey)	0,002

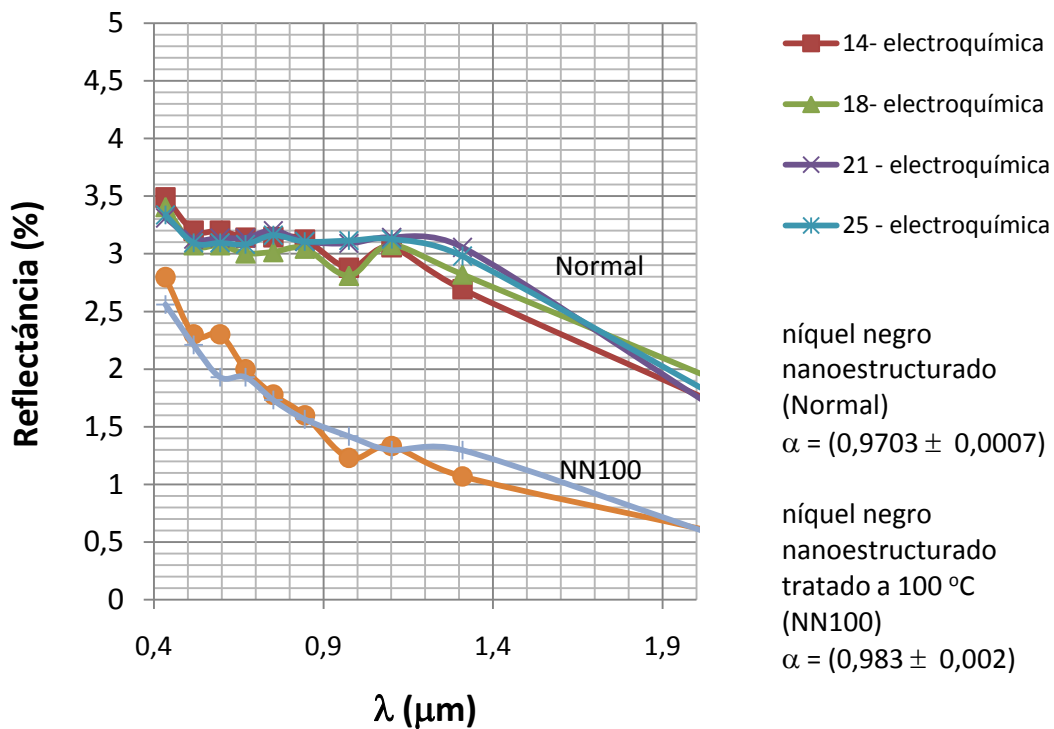


Figura 5.49. Curvas de refletância para a absorptância para as amostras de Normal e de NN100.

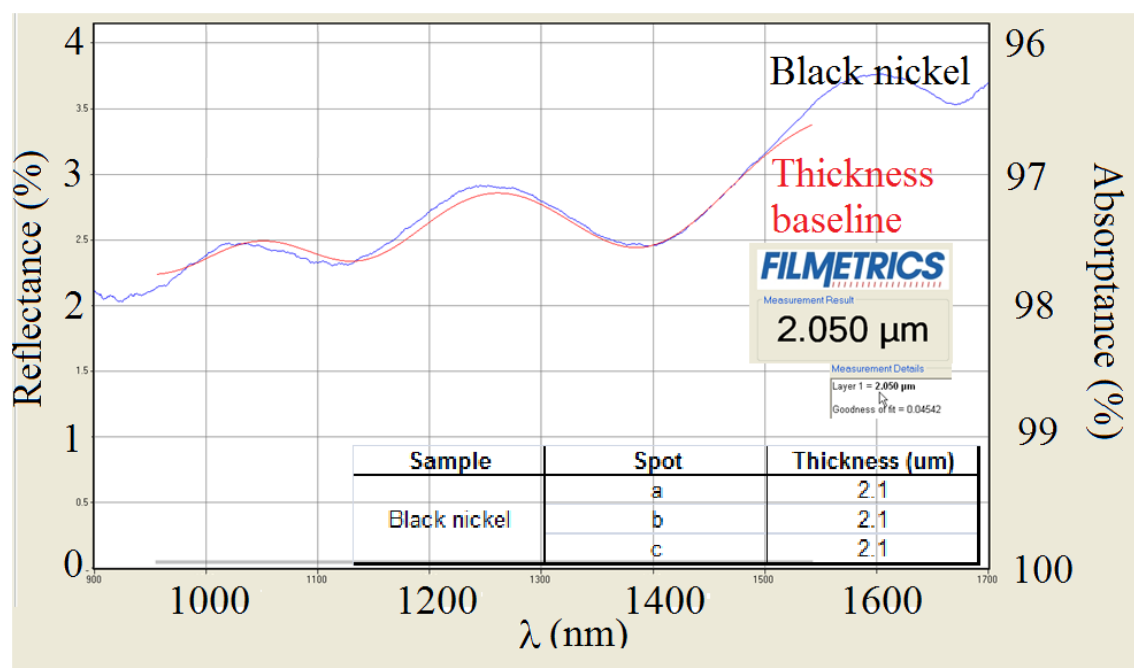


Figura 5.50. Curvas de refletância para a absorptância para as amostras de Normal.

Assim, as amostras de níquel-óxido de zinco foram preparadas para deposição à vácuo por feixe de elétrons. Pastilhas prensadas hidraulicamente até 4000 kgf/cm^2 apresentaram alta absorptância e baixa emitância (absorptância $> 80 \%$ e emitância $< 10 \%$). Os valores de emitância para o níquel negro podem ser compensados com o uso de uma superfície com o uso de uma camada anti-refletiva metálica ou de silício (e sílica) por alguma técnica sol-gel ou a vácuo. Amostras de níquel negro normal, assim, foram recobertas por uma camada de sílica-gel (TEOS, tetraetilortosilicato) por recobrimento sol-gel rotativo (*spin-coating*) e avaliadas quanto às propriedades óticas (recobrimento de tetraetilortosilicato como precursor em meio ácido com esperada espessura de cerca de 200 nm). Devido à limitação do tamanho da amostra, não se realizou a análise da emitância do níquel negro, considerou-se a emitância como inferior a 5% devido a camada anti-refletiva de sílica sol-gel, neste caso se atribuiu à camada anti-refletiva possui as propriedades de emitância de um vidro liso (*smooth glass*) (Welty et al., 1984; Kreith et al., 1977).

Produziu-se amostras por técnica de deposição em fase vapor por feixe de elétrons com uma relação atômica de composição semelhante a do níquel negro, considerou-se a relação atômica por XPS do níquel negro $2\text{Ni}:\text{NiS}:\text{ZnS}$ semelhante a $3\text{Ni}:\text{ZnO}$ (tabela

5.14). O composto ZnS do níquel negro nesta deposição foi substituído por ZnO para se evitar a contaminação da câmara por enxofre. Na tabela 5.14, tem-se a composição para o níquel negro encontrado por XPS e a massa específica e o peso molecular esperado para o níquel negro como um todo. Para a amostra por evaporação (PVD) feixe de elétrons tem-se valores bem próximos de massa específica e de massa molecular esperada, sendo que em termos de potencial energético o ZnS (3,51 eV estrutura cúbica e 3,91 eV estrutura hexagonal, 300 K) é bem próximo do ZnO (3.3 eV, 300 K) (Matweb, 2010). Para a produção das pastilhas de alvo foram misturadas as proporções de pó de níquel metálico e de ZnO (conforme tabela 5.14) e depois o pó da mistura foi prensado em forma de disco de $0,5 \times 0,25 \text{ cm}^2$ até a força máxima de 4000 kgf em prensa hidráulica. As pastilhas produzidas foram tratadas por 15 minutos em estufa a 150 °C para a retirada de gases e contaminantes orgânicos leves. As pastilhas foram então evaporadas por cerca de 15 minutos a 20 minutos em montagem PVD por feixe de elétrons numa pressão de vácuo de 10^{-5} torr (cerca de $1,3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) com ambiente contaminado de $\text{O}_{2(g)}$ e depositadas sobre substrato de alumínio e cobre. Após a deposição, as amostras por feixe de elétrons receberam uma camada de sílica-gel (recobrimento de tetraetilortosilicato como precursor em meio ácido com esperada espessura de cerca de 1 μm com porosidade esperada na escala nanométrica) obtida pela técnica de recobrimento rotatório de Sol-Gel (*spin coating*). Pelas tabela 5.15 e 5.16 e a figura 5.51, tem-se que os resultados obtidos para absorvância foram superiores ao do níquel negro nanoestruturado Normal e semelhante ao do níquel negro nanoestruturado 2Zn. Devido à limitação do tamanho da amostra, não foi realizado a análise da emitância, sendo está considerada inferior a 5 % devido a camada anti-refletiva de sílica sol-gel, neste caso se considerou a camada anti-refletiva com as propriedades de emitância de um vidro liso (*smooth glass*) (Welty et al., 1984; Kreith et al., 1977).

Pelas tabelas 5.14 e 5.15 e figura 5.51, tem-se que foram produzidas amostras por evaporação (PVD) por feixe de elétrons com altíssima absorvância, independente do tratamento térmico a 100 °C. O tratamento térmico das amostras obtidas por feixe de elétrons não afetou a absorvância, assim não se foi detectado para as amostras por feixe de elétrons até 100 °C o efeito de aprisionamento do feixe de luz (Kennedy, 2002). Na tabela 5.15, tem-se a varredura por AFM das amostras de níquel negro nanoestruturado (Normal, eletroquímica) e a amostra por feixe de elétrons. Pela tabela 5.16 e figura 5.52, tem-se uma topografia mais “lisa” e nanométrica para a amostra obtida por PVD por

feixe de elétrons do que o níquel negro nanoestruturado Normal. Para considerar a amostra PVD por feixe de elétrons mais lisa que a amostra Normal, comparou-se o decréscimo da rugosidade média de $3,2 \text{ nm}$ na condição Normal para 71 fm ($0,071 \text{ nm}$) para a amostra depositada por PVD por feixe de elétrons (tabela 5.16). Portanto, deduz-se que o tratamento térmico a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra por feixe de elétrons não foi suficiente para que o crescimento dos grânulos na superfície produzisse o efeito de aprisionamento da luz descrito por Kennedy (Kennedy, 2002).

Tabela 5.14. Massa molecular e massa específica esperada para o níquel negro na relação $2\text{Ni}^0:\text{NiS}:\text{ZnS}$ e para amostra por PVD por feixe de elétrons com a relação $3\text{Ni}^0:\text{ZnO}$.

relação	2Ni ⁰ :NiS:ZnS (XPS)		
	NiS	Ni	ZnS
ρ (g/cm ³)	5,5	8,8	4,09
MM (u)	91	59	97,46
ρ (g/cm ³)	6,7975	(média ponderada)	
ΣMM (u)	305,6	(Somatório)	
relação	3Ni ⁰ :ZnO		
	Ni	ZnO	
ρ (g/cm ³)	8,8	5,061	
MM (u)	59	81,408	
ρ (g/cm ³)	7,86515	(média ponderada)	
MM (u)	257.5	(Somatório)	

Tabela 5.15. Valores da refletância e da absorptância (α) para as amostras obtidas por PVD por feixe de elétrons com tratamento térmico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sem tratamento térmico.

/	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)	ρ (%)
	Níquel Negro	Níquel Negro	Níquel Negro	N. N. trat. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	N. N. trat. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
λ_{mid} (μm)	13 - PVD por feixe elétrons	17 - PVD por feixe elétrons	20 - PVD por feixe elétrons	15 - PVD por feixe elétrons $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	22 - PVD por feixe elétrons $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
0,434	0,6874	0,6446	0,3642	0,6706	0,6038
0,517	0,7439	0,6840	0,2969	0,5235	0,4966
0,595	0,6484	0,6840	0,2932	0,5235	0,4658
0,67	0,6484	0,5947	0,2932	0,4500	0,4658
0,752	0,4830	0,4334	0,2775	0,4403	0,5058
0,845	0,3416	0,2974	0,2358	0,4044	0,4880
0,975	0,1183	0,0347	0,2416	0,1312	0,5137
1,101	0,2412	0,1875	0,2783	0,3737	0,5605
1,31	0,2412	0,0350	0,3768	0,3231	0,5418
2,049	0,0743	-0,0065	0,1937	0,2306	0,5124
	0,0423	0,0359	0,0285	0,0407	0,0515
absortância	0,9958	0,9964	0,9971	0,9959	0,9948
α	0,996		α	0,995	
erro (Tukey)	0,001		erro (Tukey)	0,005	

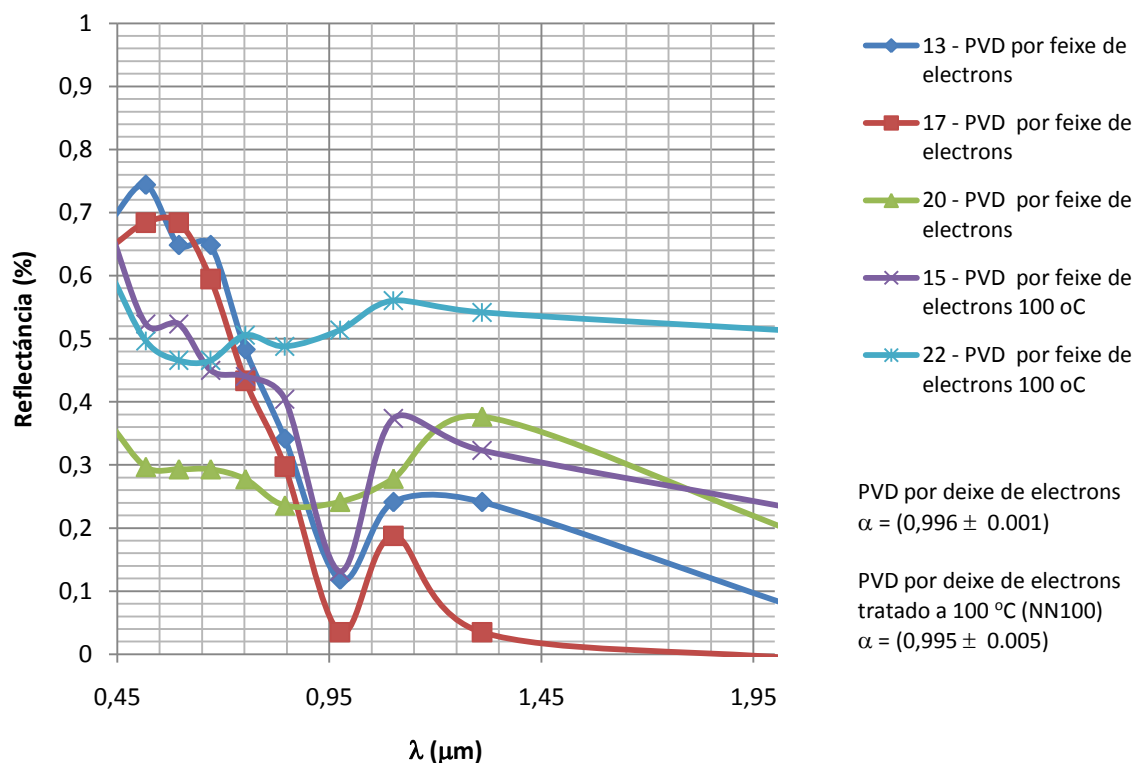


Figura 5.51. Curvas de refletância para a absorptância para as obtidas por PVD por feixe de elétrons com tratamento térmico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sem tratamento térmico.

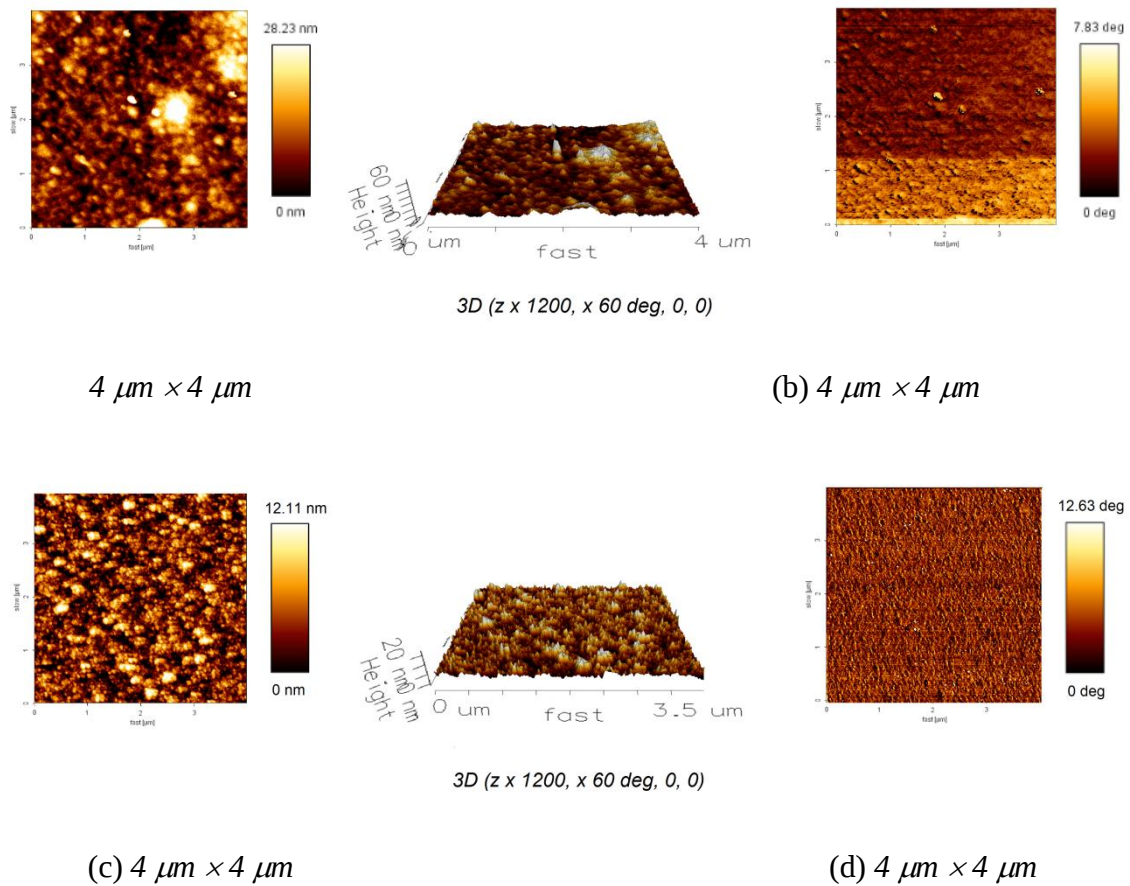


Figura 5.52. AFM modo não contacto de 4 $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ (a) topografia (b) contraste de fase de para níquel negro "Normal" com projecção em 3D de topografia e (c) topografia (d) contraste de fase para amostra obtida por PVD por feixe de elétrons com projecção em 3D de topografia.

Tabela 5.16. Resultados da análise JPKTM para topografia para amostra Normal e depositada por PVD por feixe de elétrons (figura 5.64).

Normal			PVD por feixe de elétrons		
JPK TM topografia e contraste de fase			JPK TM topografia e contraste de fase		
RMS	6,4	nm	RMS	2,7	nm
Average height	3,2	nm	Average height	71,0	fm
Maximum height	28,3	nm	Maximum height	12,1	nm
Maximum phase	7,8	graus	Maximum phase	12,6	graus

Obs. 1 nm = 10^{-9} m, 1 fm = 10^{-15} m.

Pela tabela 5.17, tem-se que se produziu amostras de níquel negro e por PVD por feixe de elétrons com propriedades óticas semelhante e superiores as encontradas no mercado para técnicas semelhantes de produção ou não. A presença de uma camada anti-refletiva de sílica-gel possibilitou uma melhora na seletividade do níquel negro normal, apesar da pequena queda da absorvância de 97,7 % na condição Normal para 97,0 % na condição Normal com revestimento de sílica-gel. Pela tabela 5.17, a amostra produzida por PVD por feixe de elétrons apesar de não ter uma seletividade como a do 2Zn pode ser considerada como uma superfície seletiva de alta absorvância, pois a seletividade da amostra por feixe de elétrons é superior a 10.

Tabela 5.17. Propriedades óticas das amostras produzidas Normal, 2Zn, PVD por feixe de elétrons e amostras comerciais.

Material	Substrato	Método	α	ϵ	Seletividade (α/ϵ)	Origem/Produção
Normal	Cobre	Eletroquímico, cobre eletropolido	$0,977 \pm 0,006$	0,089	11,0	Produzido neste trabalho
2Zn	Cobre	Eletroquímico, cobre eletropolido	$0,992 \pm 0,006$	0,034	29,2	Produzido neste trabalho
Normal recobrimento sílica gel *	+Cobre	Eletroquímico, cobre eletropolido	$0,9703 \pm 0,007$	0,05*	19,4	Produzido neste trabalho
NN100 recobrimento sílica gel *	+Cobre	Eletroquímico, cobre eletropolido	$0,983 \pm 0,02$	0,05*	19,7	Produzido neste trabalho
PVD por feixe de elétrons recobrimento sílica gel *	Alumínio, +cobre	Evaporação por feixe de elétrons em ambiente de O ₂	$0,996 \pm 0,001$	0,05*	19,9	Produzido neste trabalho
PVD por feixe de elétrons tratamento a 100 °C + recobrimento sílica gel *	Alumínio, +Cobre	Evaporação por feixe de elétrons em ambiente de O ₂	$0,995 \pm 0,005$	0,05*	19,9	Produzido neste trabalho
Older BNi	Cobre	Eletroquímico	$0,964 \pm 0,008$	0,11	8,8	Produzido neste trabalho
Tinox**	Alumínio	PVD sputtering reativo, eletropolimento com anodização	0,94 (0,95**)	0,19 (0,05**)	4,9 (19**)	Produzido por Almeco Tinox – Solar**
níquel negro tipo NiS-ZnS (Kennedy, 2002)	aço, aço recoberto de níquel	Eletrodeposição	0,88 - 0,96	0,03 0,10	-8,8-12,0	Produzido por Maxorb
Níquel negro tipo óxido de níquel: Ni-NiOx (Kennedy, 2002)	Al	PVD - sputtering reativo	0,96	0,10	9,6	Produzido por Sunstrip

* considerado o revestimento como um vidro liso (Welty et al., 1984; Kreith et al., 1977); ** Informações obtidas pelo http://www.almeco-tinox.com/en;*** Informações obtidas pelo <http://www.ecosolinc.com/solar.html>

5.13 Eficiência térmica do coletor solar

A comparação entre o rendimento teórico e experimental para o coletor solar com superfície de níquel negro nanoestruturado Normal e uma superfície recoberta por Tinox foram realizados em um coletor solar do tipo com tubos de calor em placa segundo montagem de Facão (Facão, 2004), considerou-se o coletor como um coletor tipo plano. Na tabela 5.18 tem-se as propriedades do coletor. Segundo Facão, o vidro duplo do coletor apresenta uma transmissividade de 0,49 e baixo coeficiente global de perdas, (1,1 W/(m².K)).

Tabela 5.18: Propriedades do coletor (Facão, 2004).

transmissibilidade do vidro duplo r_v	0,49
emissividade da placa e_p	0,05
coef. absorção da placa a_p	0,97
resist. tubo calor - tubo cobre	0,012 W/°C ^a
resist. tubo cobre – canal	0,102 W/°C ^b

^acoef. de transf. calor de 6500 W/(m².K).

^b2,5 mm de pasta com condutividade de 0,73 W/(m.K).

O coletor foi testado em circuito e ambiente aberto. As figuras 5.53 e 5.54 apresentam o esquema técnico e a montagem do coletor solar com tubos de calor em placa utilizado no ensaio de eficiência térmica. A vazão foi controlada por válvula de controle com controle por caudalímetro e conferida por pesagem e medida de volume pelo tempo para que a vazão (o caudal) se mantivesse dentro de 0,01898 kg/s, valor de caudal recomendado pela norma Portuguesa NP 1802 de 1985, figura 5.54. Para o controle da vazão foi realizada 5 medidas de volume de água de em proveta graduada durante quatro períodos do dia (9 AM, 11 AM, 3 PM e 5 PM). Foram desconsideradas as flutuações de pressão que conduziram a variações bruscas de vazão pela constância do caudal durante as verificações diárias de vazão (9 AM, 11 AM, 3 PM e 5 PM). As temperaturas de entrada e

saída foram medidas com termopares calibrados do tipo *R* (para sondagens iniciais foi utilizado o tipo *T*). Foram registradas as temperaturas na superfície da placa coletora. A radiação solar foi medida com um piranômetro da marca Kipp & Zonen, com sensibilidade de $13,20/(i.V) (W.m^2)$ e um erro de $\pm 5 \%$. A temperatura do ar e a umidade relativa foi medida com um sensor Testo 175-H1 com um erro de $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ para temperatura e de $0,1 \%$ para valores de umidade relativa. A figura 5.53 apresenta um esquema da instalação experimental. A aquisição de dados foi efetuada por um sistema de aquisição HP 34970A em conjunto com um computador TOSHIBA 310CDS por programa HP VEE 5.0 (programa para simulação e processamento de dados para laboratório de engenharia, figura 5.54) conforme montagem de Facão (Facão et al., 2006).

Os testes experimentais do coletor solar foram efetuados segundo a Norma Portuguesa NP – 1802 (1985). A determinação da curva de rendimento instantâneo considerou a radiação local perpendicular à cobertura do coletor (máxima radiação na cobertura) e radiações globais superiores a 630 W/m^2 para a cidade do Porto em Portugal (Oporto/Porto, $41^\circ 08' N$ e $08^\circ 40' W$). Nos ensaios considerou-se o regime quase estacionário durante o período de ensaio, bem como no período precedendo ao ensaio. Os ensaios foram feitos preferencialmente em tempo aberto (com o céu limpo) nos meses de Maio e de Junho de 2010 nas dependências da FEUP na cidade do Porto, Portugal. O intervalo entre registro das variáveis pelo sistema de aquisição de dados foi inicialmente de *10 segundos* para temperatura de entrada e saída de fluido no coletor (T_e e T_s) e de *5 minutos* para temperatura ambiente e umidade relativa (T_a e *HR*). Para o cálculo da eficiência foram avaliadas as medidas durante o período das *10 AM* as *2 PM* (das *11 AM* as *3 PM* em horário local de verão), período onde a irradiância apresentaram valores superiores a 630 W/m^2 .

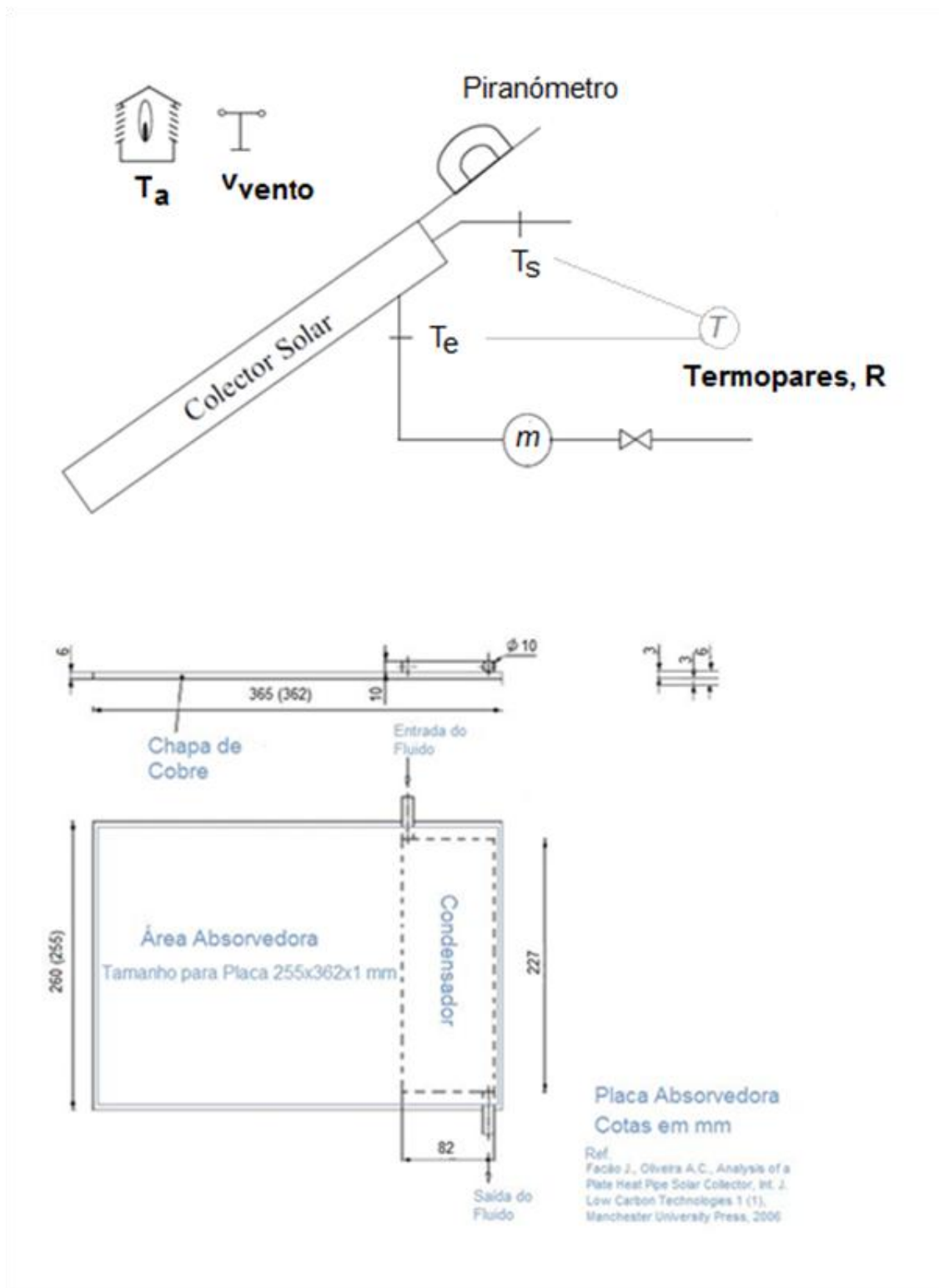


Figura 5.53: Instalação experimental esquemática de ensaio do coletor solar com tubos de calor em placa (adaptado de Facão, 2004 e Facão et al., 2006).



Figura 5.54. Instalação experimental com sistema de aquisição para o coletor solar com tubos de calor em placa.

5.14 Curva de rendimento instantâneo

A eficiência de térmica do coletor solar possibilita a avaliação comparativa da viabilidade econômica de um sistema de coletores solares (NREL, 2010; Smith et al., 1997). Para a comparação da eficiência térmica do níquel negro nanoestruturado (Normal) com as superfícies seletivas comerciais foi escolhido o Tinox. O Tinox é uma superfície seletiva comercial produzida por deposição física em fase vapor (PVD) pela técnica de *sputtering* reativo. O Tinox se apresenta como um *tandem* de TiC_2/TiN , TiO e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com uma alta seletividade de 19 ($\alpha/\varepsilon = 0,95/0,05$) (Tinox, 2010).

A figura 5.55 apresenta os rendimentos experimentais instantâneos por área da superfície do coletor (A_{placa}) pelo modelo rendimento teórico (η) desenvolvido por Facão (Facão, 2004) para o coletor solar com tubos de calor em placa considerando uma superfície absorvedora de níquel negro nanoestruturado e uma superfície de Tinox. Segundo o modelo de Facão o erro da eficiência térmica teórica (η) é de no máximo 17 % (Facão, 2004). Como possíveis causas para o erro de η , apontam-se: o comportamento não ideal do tubo de calor e as perdas térmicas na ligação da placa à estrutura do coletor, que não são

contabilizadas no modelo teórico. A temperatura do fluido escolhida foi a média aritmética entre a temperatura de entrada e de saída (T_f). Realizou-se a análise da eficiência teórica pela área de superfície absorvedora seletiva de níquel negro Normal de área de $0,0196 \text{ m}^2$ e de Tinox de área de $0,0630 \text{ m}^2$ sobre uma superfície de cobre de área (A) de $0,0787 \text{ m}^2$. As medidas foram realizadas em três dias diferenciados de céu limpo (tempo aberto) entre Maio e Junho de 2010 nas dependências da FEUP na cidade do Porto em Portugal, resultados na figura 5.55. Para as propriedades óticas de absorptância e da emitância da placa do coletor solar considerou-se a parte coberta por níquel negro Normal e Tinox conforme equações de (5.19) a (5.21) e os valores de absorptância (α) e emitância (ε) da tabela 5.16, para o cobre se considerou $\alpha_{\text{Cobre}} = 0,406$ (tabela 5.14) e $\varepsilon_{\text{Cobre}} = 0,05$ (Kreith, 1977). Realizou-se a análise da eficiência teórica pelo programa EESTM (*Engineering Equation Solver* versão 8.400 3D) pelo modelo desenvolvido por Facão (Facão, 2004) levando em conta as propriedades óticas pela $A_{\text{placa Normal}}$ e $A_{\text{placa Tinox}}$ em três dias diferenciados entre os meses de Maio e Junho de 2010 nas dependências da FEUP na cidade do Porto em Portugal, resultados na figura 5.55.

$$\alpha_{\text{Placa Tinox}} = \alpha_{\text{Tinox}} \cdot \frac{A_{\text{Tinox}}}{A} + \alpha_{\text{Cobre}} \cdot \frac{(A - A_{\text{Tinox}})}{A}, \text{ Equação 5.19}$$

$$\varepsilon_{\text{Placa Tinox}} = \varepsilon_{\text{Tinox}} \cdot \frac{A_{\text{Tinox}}}{A} + \varepsilon_{\text{Cobre}} \cdot \frac{(A - A_{\text{Tinox}})}{A}, \text{ Equação 5.20}$$

$$\alpha_{\text{Placa Normal}} = \alpha_{\text{Normal}} \cdot \frac{A_{\text{Normal}}}{A} + \alpha_{\text{Cobre}} \cdot \frac{(A - A_{\text{Normal}})}{A}, \text{ Equação 5.21}$$

$$\varepsilon_{\text{Placa Normal}} = \varepsilon_{\text{Normal}} \cdot \frac{A_{\text{Normal}}}{A} + \varepsilon_{\text{Cobre}} \cdot \frac{(A - A_{\text{Normal}})}{A}, \text{ Equação 5.22}$$

Avaliou-se na figura 5.62 a diferença entre a temperatura de saída do coletor (T_s) e a obtida pelo modelo de Facão ($T_{s \text{ modelo}}$) levando em conta a área de níquel negro “Normal” de área de $0,0196 \text{ m}^2$ e de Tinox de área de $0,0630 \text{ m}^2$. Pela figura 5.68, as temperaturas de T_s e $T_{s \text{ modelo}}$ são bem próximas, com erro estimado de menos de 10 % para a faixa de temperatura de 34°C a 52°C para a temperatura de saída do coletor solar.

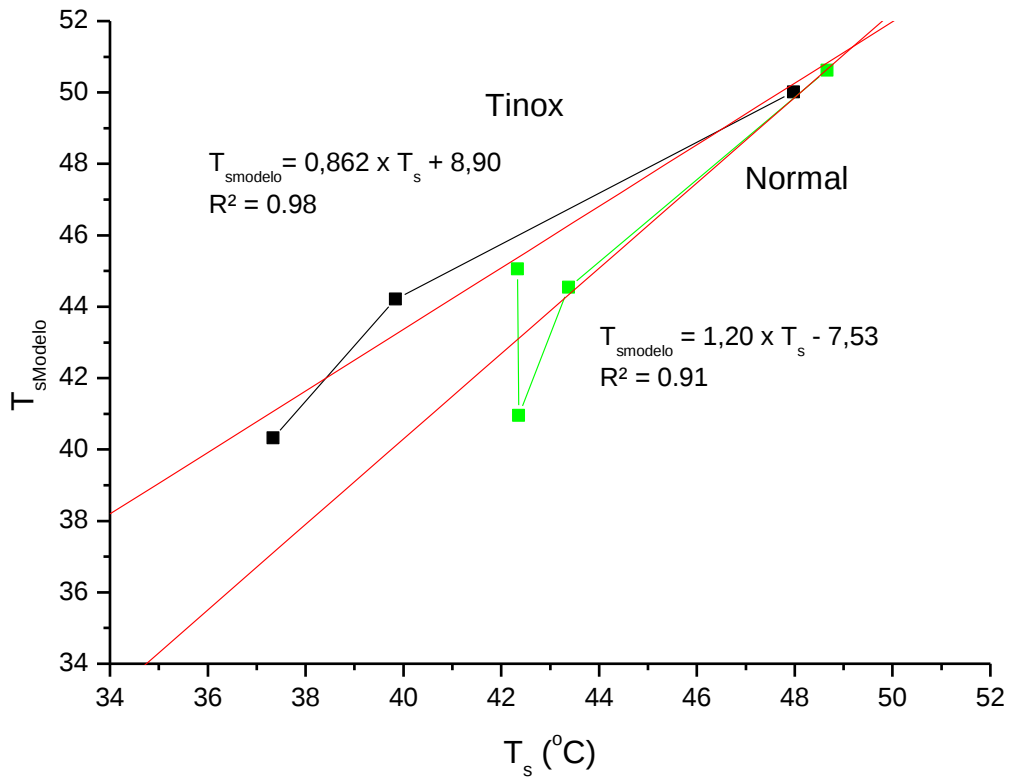


Figura 5.55. Temperatura de saída do coletor solar com tubos de calor em placa (T_s) e a temperatura obtida pelo modelo de Facão ($T_{s\text{modelo}}$).

Pela figura 5.56, tem-se que a eficiência térmica por área de superfície seletiva para o níquel negro Normal é superior a do Tinox. Portanto, o níquel negro possui melhor eficiência térmica por área absorvedora para o coletor solar com tubos de calor em placa.

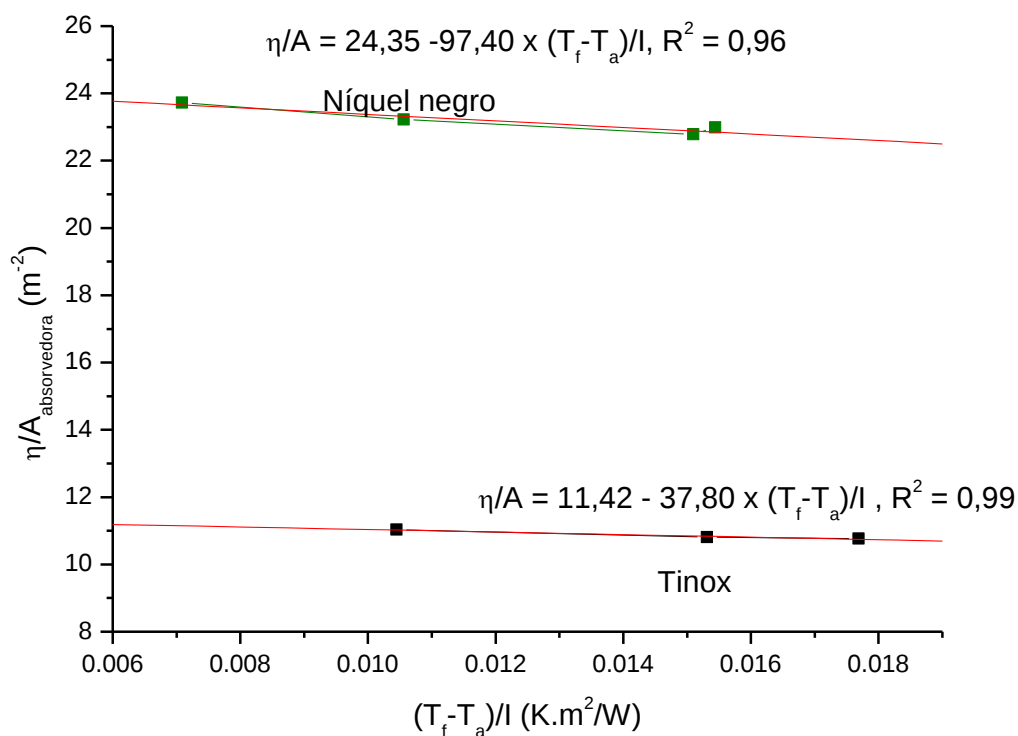


Figura 5.56. Comparação entre rendimento térmico por área de superfície absorvedora entre o Tinox e o níquel negro para o coletor solar com tubos de calor em placa.

Na figura 5.57, tem-se uma estimativa da eficiência térmica das superfícies de Tinox e de níquel negro Normal (nanoestruturado) pela área de cobertura total da superfície absorvedora no coletor solar, isto é, a eficiência térmica para uma A_{total} de $0,0786 \text{ m}^2$. Pelo gráfico 5.57, tem-se que a eficiência térmica para o níquel negro Normal é sobre escala superior a do Tinox. A sobre escala apresentada no gráfico 5.57 indica que os erros nos dados de entrada, principalmente os de temperatura, em relação ao previsto pela simulação não são desprezíveis. No caso da simulação com o Tinox, tem-se valores mais coerentes de eficiência térmicas que sempre seriam inferiores a 90 %. No caso do níquel negro Normal, tem-se que para as condições válidas pela norma portuguesa (e da União Européia) de medição de temperatura e irradiância para o cálculo de eficiência térmica para coletores solares térmicos (NP EN 12975 de 2007 e NP-1802 de 1985) que a temperatura de saída do coletor solar (T_s) seria de no mínimo $T_a + [(0,92/7,67) \times 630] \text{ }^\circ\text{C}$. Assim, considerando T_a como a da temperatura do ar ambiente, tem-se pelo cálculo de T_s (a partir da figura 5.57 para o níquel negro “Normal”) valores esperados altíssimos

de temperatura, o que indica influência de erros na simulação ou nos dados fornecidos à simulação. Os erros nos dados fornecidos para simulação no caso do níquel negro não são desprezíveis, erros estes detectados quando na maior variância para temperatura do níquel negro Normal no gráfico da figura 5.55. Outro erro a se considerar foi a proporção coberta com níquel negro “Normal” da face absorvedora do coletor ser inferior à área da superfície disponível no coletor solar ($0,0786 \text{ m}^2$), o subdimensionamento pode conduzir a sobre estimativa de erro. Para acautelar o erro de subdimensionamento para o níquel negro Normal e o tornar comparável ao do Tinox, faz-se necessário também superfícies de níquel negro Normal e de Tinox de igual área e que abranjam toda área disponível do coletor solar (A_{total} de $0,0786 \text{ m}^2$). As superfícies de níquel negro Normal e de Tinox com A_{total} , possibilitam, assim, melhores condições para o estudo do efeito de cada tipo de área absorvedora na eficiência térmica do coletor solar. Contudo, levando-se em conta a simulação desenvolvida por Facão (Facão et al., 2006; Facão, 2004) de incremento na eficiência térmica pela melhoria da seletividade ótica, espera-se uma melhora correspondente na eficiência térmica e esta melhora foi detectada nos gráficos de eficiência térmica das figuras 5.55 e 5.56. Portanto, o níquel negro possui melhor eficiência térmica para o coletor solar com tubos de calor em placa.

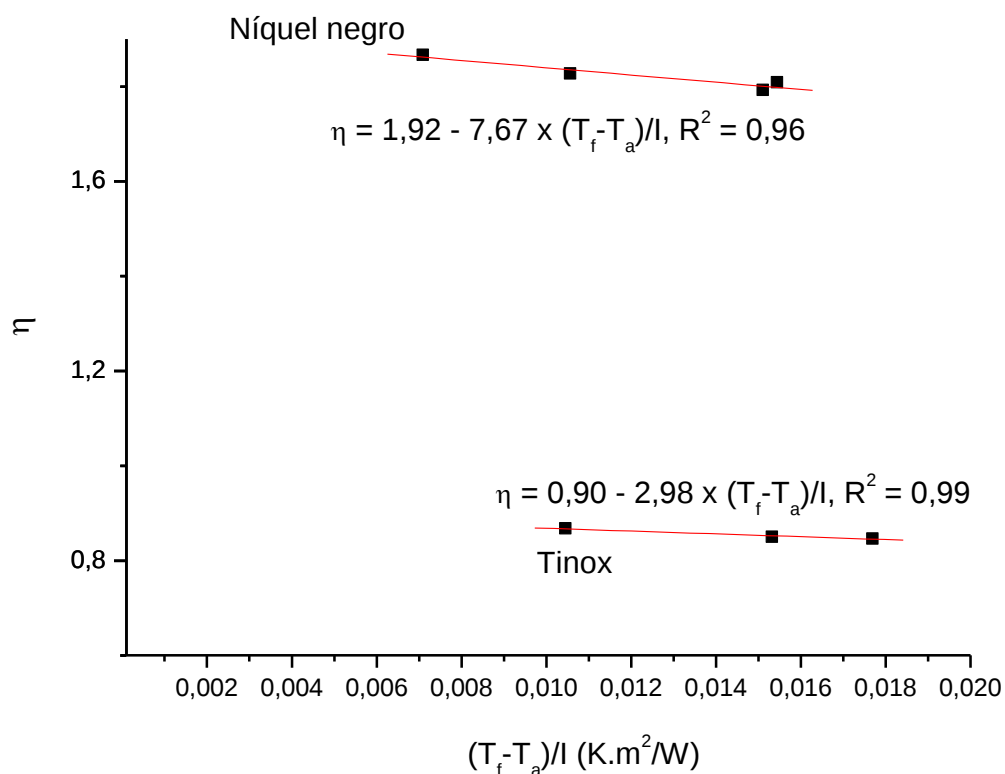


Figura 5.57. Comparação entre rendimento térmico entre o Tinox e o níquel negro para o coletor solar com tubos de calor em placa.

Os custos efetivos de produção de coletores solares comerciais são geralmente confidenciais, porém se tem o custo estimado por área de coletor solar tipo plano de 100,00 € a 200,00 € por m^2 (cerca de R\$ 220,00 a R\$ 440,00 por m^2 , cotação do Euro/Real de € 1,00 para R\$ 2,20 por Thomson Reuters, Junho de 2010) e de cerca de 400 € a 600 € por m^2 (cerca de R\$ 880,00 a R\$ 1320,00 por m^2) para tubos evacuados (Alibaba, 2010) e o custo dos equipamentos do coletor de cerca de 490 € a 970 € (cerca de R\$ 1078,00 a R\$ 2134,00), os custos de instalação em cerca de 430 € (cerca de R\$ 946,00) e finalmente um acréscimo de 20 % a 100 % do valor final como custos de propaganda, de venda e de impostos (ESIF, 1995). A Procobre (Procobre, 2003) realizou uma avaliação comparativa do retorno do investimento para o aquecimento de água doméstica e hospitalar utilizando sistemas de aquecimento elétrico, sistema de gás e por coletores solares térmicos. Pelos resultados da Procobre, o retorno do investimento utilizando coletores solares é para a realidade brasileira em torno de 3 anos. Em médio

prazo o aquecimento de água utilizando energia solar não é somente vantajoso em termos econômicos, a energia solar uma opção também vantajosa para se atenuar as emissões de gases poluentes na produção de energia; as emissões de poluentes produzidas pelas fontes de energia convencionais (Miranda, 2006).

O preço de venda para coletores solares planos de uma superfície seletiva comercial de Tinox está em cerca de 60 € a 80 € por m^2 (cerca de R\$ 132,00 a R\$ 176,00 por m^2 , cotação do Euro/Real de € 1,00 para R\$ 2,20 por Thomson Reuters, Junho de 2010) (Tinox, 2010; Alibaba, 2010) e para uma superfície seletiva com níquel negro eletrodepositado de cerca de 20 € a 40 € por m^2 (cerca de R\$ 44,00 a R\$ 88,00 por m^2) com preço estimada para a camada micrométrica de níquel negro eletrodepositado de cerca de 4 € a 7 € por m^2 (valor estimado atual de R\$ 10,00 a R\$ 20,00 por m^2) (Alibaba, 2010; SEA, 2001; Lampert, 1983; Judkoff et al., 1981). Considerando o preço de venda das superfícies seletivas com níquel negro eletrodepositado e de Tinox e os resultados encontrados na figura 5.56 e na tabela 5.16, tem-se que o níquel negro Normal e 2Zn são superfícies seletivas viáveis para coletores térmico planos com ótimas propriedades óticas em relação as amostras comerciais disponíveis no mercado.

6. Conclusões

Pelos resultados das propriedades óticas, obteve-se amostras de níquel negro de alta seletividade, com destaque para a condição de 2Zn (o dobro da concentração de sulfato de zinco) e “Normal” (conforme recomendado por Fishlock em amostras eletropolidas de cobre). A contribuição para a seletividade se deve à presença de diversos compostos como sulfeto de níquel e de zinco e níquel metálico e, também, de compostos de tiocianato que foram detectados por FTIR, XRD e XPS. Além disso, a distribuição e a morfologia dos compostos dispersos nanometricamente sobre a superfície também afetou os resultados de seletividade, fato este manifesto quando se associam os resultados de seletividade e as imagens obtidas por AFM para topografia e para contraste de fase.

Pelos resultados de AFM, pode-se assinalar que as amostras com melhor distribuição de componentes de fase apresentam uma melhor característica ótica de seletividade, assim, os melhores valores obtidos de absorvância e emitância foram para os procedimentos para níquel negro nanoestruturado “Normal” e 2Zn. Uma elevação da densidade de corrente (2Ja), aparentemente além de gerar grânulos maiores melhorou a distribuição das fases, algo semelhante aconteceu com 2Zn. Tal característica comum deve ser observada como constituindo da soma de três fatores principais para uma melhor seletividade: a composição, a morfologia e a topografia do recobrimento obtido. Para o caso do tratamento térmico houve uma diminuição da absorvância do sistema, tal aconteceu pela elevação das dimensões dos grãos nas fases, pela mudança da morfologia dos grãos e também da distribuição das fases presentes. No tratamento térmico a 600 °C (NN600) praticamente somente se encontra óxido de zinco coalescidos, o que se pode observar por FTIR, tal resultado era esperado e contribuiu para constatar a presença de ZnS antes do tratamento térmico, confirmando os resultados obtidos de XPS.

Pelos resultados de XRD e MFM, tem-se que o níquel negro é um Cermet constituído de partículas ferromagnéticas de níquel metálico no níquel negro, Cermet de Ni-S ZnS (ZnO e complexos de níquel tiocianato) com níquel metálico de 13 % atômico. O níquel metálico participa como nanopartículas de metal nanometricamente distribuídas na matriz dielétrica de NiS-ZnS. A junção matriz cerâmica e as partículas nanométricas de níquel metálico permite ao níquel negro ser transparente na região térmica (mIR) e

possuir elevada absorptância na região do espectro solar. Pela física e ótica, tem-se que as características de nanoestruturação níquel metálico e semi-conductor de ZnS-NiS no filme de níquel negro permitem que ocorram transições entre as bandas de condução e de valência (*interband*) no dielétrico e da ressonância (do tipo eletromagnética) nas pequenas partículas de níquel e, assim, se obtenha alta seletividade.

O filme de níquel negro nanoestruturado (Normal) apresenta propriedades óticas e eficiência térmica por área comparável aos melhores filmes absorvedores no mercado, inclusive com uma melhor eficiência térmica por área de coletor que o Tinox para a faixa de temperatura de 20°C a 60°C .

7. Contribuições Originais ao conhecimento

Descrição química quantitativa com estequiometria adequada da camada de níquel negro em $2\text{Ni}:\text{NiS}:\text{ZnS}$ e da superfície de níquel negro em $0,1 \text{ Ni}^0 : 0,5\text{Ni}_2\text{S}_3 : \text{ZnO}$.

Desenvolvimento e obtenção de um novo procedimento eletroquímico para a produção de níquel negro com seletividade altíssima (de 27 a 32) pela utilização de nivelamento nanométrico do substrato associado à modificação na concentração dos reagente eletroquímico $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (duas vezes a concentração proposta por Fishlock, 2Zn).

Obtenção das propriedades térmicas de condutividade, difusividade e calor específico da camada produzida de níquel negro Normal. A camada de níquel negro apresentou valores de propriedades térmicas dentro dos materiais bons condutores como os metais.

Desenvolvimento e obtenção de um novo procedimento por evaporação por feixe de elétrons (PVD E-beam) para a produção de níquel negro com seletividade altíssima de 19,9 com uso de pastilhas alvos de $3\text{Ni}:\text{ZnO}$, evaporação em ambiente com $\text{O}_2(\text{g})$ e posterior selagem por camada de sílica sol-gel. A amostra de níquel negro PVD E-beam apresenta indicativos de nanoparticulado de óxidos de níquel e zinco o que leva a crer em uma estabilidade térmica superior à do níquel negro Normal. Esta estabilidade potencial do níquel negro PVD-E beam possibilita o seu uso em temperatura superiores a 200°C (temperatura de estabilidade térmica do níquel negro Normal).

O níquel negro Normal tem fortes argumentos que leva a crer em sua grande viabilidade de produção em larga escala, pois apresenta boa condutividade, boa eficiência térmica e baixo custo de produção.

Os resultados obtidos ao longo desta tese deram origem às seguintes publicações:

- Teixeira, R. L. P., Raniero, L., Simao, R. A., Coelho, B., Oliveira, A. C., Temperature Influence on the Thermal and Structural Properties of Eletrodeposited Nanostructured Black Nickel Cermet on High Conductive C81100 Copper, International Journal of Low Carbon Technologies, Vol.6, pp.-, 2011.
- Teixeira, R. L. P., Simao, R.A., Coelho, B., Oliveira, A.C., Nanometric leveling and optical selectivity enhancement of black nickel eletrodeposited on C81100 high conductive copper, International Journal of Energy and Enviroment, Issue 2, Volume 5, 2011.
- Teixeira, R. L. P.; Simao, R. A. ; Coelho, B. ; Oliveira, A. C., Nanostructuration of black nickel low cost solar absorbing eletrodeposited on c81100 high conductive copper. In: The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science (Materials '10), 2010, Faro, Algarve, Portugal. The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science (Materials '10), 2010.
- Teixeira, R. L. P.; de Lima, L. C.; Simao, R. A.; Coelho, B.; Oliveira, A. C., Efeito Da Nanoestrucuração Nas Propriedades Óticas Do Cermet De Níquel Negro Eletrodepositado Sobre Cobre C81100, In: Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas ENMEC 2010, 2010, Porto, Portugal.
- Teixeira, R. L. P.; Gomes Filho, J. ; Simao, R. A.; Coelho, B.; Oliveira, A. C., Análise química do revestimento seletivo para coletores solares térmicos de níquel negro cermet nano-estruturado em liga de cobre c81100, In: Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas ENMEC 2010, 2010, Porto, Portugal.
- Teixeira, R. L. P.; Gomes Filho, J. ; de Lima, L. C.; SIMAO, R. A., Effects of Nanostructuration on Optical Proprieties of Black Nickel Low Cost Solar Absorbing Coating on Copper. In: IX Brazilian MRS Meeting 2010, 2010, Ouro Preto, Brasil. IX Brazilian MRS Meeting 2010. Ouro Preto, Brasil: SBPMAT - Brazil MRS, 2010.
- Gomes Filho, J.S; Simao, R. A.; Teixeira, R. L. P.; Guimarães, A. P.; Sommer, R.L., Changes in Aspect Ratio and Geometric Axis Orientation

of Crystalline Grains of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ Eletrodeposited on Nanostructured Copper Cathodes, Journal of Materials Science, 2008.

- Gomes Filho, J.S; Teixeira, R. L. P.; Simao, R. A., Improvement of Copper Electropolishing Using a Multistep Method: Study by Atomic Force Microscopy. Acta Microscópica, 2007.

8. Propostas de Trabalho

01- Produção de novas amostras para aprofundamento do estudo:

- Definição do mecanismo predominante de nucleação do níquel negro;
- Avaliação cristalográfica em XRD rasante (0° a 10°) dos eletrodepósitos;
- Testes de aderência (*test tape* ou riscamento);
- Avaliação da resistência a corrosão por teste em câmara salina (*salt spray test*);
- Reavaliação dos parâmetros óticos obtidos por equivalência com novo aparelho adquirido pelo PEMM-UFRJ (*Filmetrics F20 Thin Film Measurement System*);
- Identificação das fases nanométricas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

02- Selamento das amostras por polissilicato por sol-gel (*spin coating*) para se evitar a oxidação do níquel de nox “2+ ” para nox “3+ ” e o craqueamento superficial por ataque da umidade:

- Testes de aderência (*test tape*, nanoindentação ou riscamento) das amostras seladas.

03- Comparações das amostras seletivas obtidas com o que tem disponível no mercado (Kennedy, 2000):

- Produção de recobrimentos sobre aço carbono, aço revestido (galvanizado) e alumínio e ligas;
- Verificação da variação do desempenho de seletividade, condutibilidade e aderência dos recobrimentos sobre os diversos substratos.

9. Referências Bibliográficas

- ABNT NBR 6405:1988 (Cancelada, consultar ABNT NBR ISO 4287:2002).
- ABNT NBR 8404:1984 (Cancelada, consultar ABNT NBR ISO 4287:2002).
- ABNT NBR ISO 4287:2002; Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade Substituída, 2002.
- Abreu, S. L.; Introdução ao Aquecimento Solar, II Forum Pró-Sustentabilidade, UFSC, 2008
- Absi, J., Smith, D. S., Naït-Ali, B., Grandjean, S., Berjonnau, J.; Thermal response of two-layer systems: Numerical simulation and experimental validation, J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25:367-373.
- Adhesion Testing, <http://www.calpoly.edu/~kamclaug/#1>, 2001.
- Alibaba; Thermal solar collector:search, <http://www.alibaba.com>, 2010.
- Almeida, D.S.; Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica, Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, 2005.
- Amer, E. H., Nayak, J. K., Sharma, G. K.; Transient method for testing flat-plate solar collectors, Energy Convers. Manage. 1998; 39:549-558.
- Amin, N., Lim, V., Seng, F. C., Razid, R., Ahmad, I.; Practical investigation on nickel plated copper heat spreader with different catalytic activation processes for flip-chip ball grid array packages, Microelectron. Reliab., 2009; 49: 537-543.
- Anderson. T. N., Duke, M., Morrison, G.L., Carson, J. K.; Performance of a building integrated photovoltaic/thermal (BIPVT) solar collector, Sol Energy, 2009;83:445-455.
- ANSI/ASHRAE 41.1-1986 (RA01);“Standard Method for Temperature Measurement”, 1986.
- ANSI/ASHRAE Standard 93-2003; Methods of Testing to Determine the Thermal Performance of Solar Collectors, 2003.

ANSI/ASHRAE Standard 94.1-2002 (RA 2006); Method of Testing Active Latent-Heat Storage Devices Based on Thermal Performance, 2006.

ANSI/ASHRAE Standard 94.2-1981 (RA 2006); Method of Testing Thermal Storage Devices with Electrical Input and Thermal Output Based on Thermal Performance, 2006.

ANSI/ASHRAE Standard 94.3-1986 (RA 2006), Method of Testing Active Sensible Thermal Energy Devices Based on Thermal Performance, 2006.

ASHRAE Handbook Fundamentals; ASHRAE pbl., 2005.

ASHRAE Handbook HVAC Applications; ASHRAE pbl., 2003.

ASHRAE HVAC; Systems & Equipment Handbook 2008, IP Edition, ASHRAE pbl., ISBN: 193374233X, 2008.

ASHRAE Standard 41.1 (RA2006); Standard Method for Temperature Measurement (ANSI Approved), ASHRAE pb., 2006.

Asif, M. e Muneer, T.; Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 11, Issue 7, Setembro, 2007, pp. 1388-1413.

ASM Handbook; Surface Engineering. 2 ed. Ohio: ASM International, 1996. Vol.5. pp. 1039.

ASM International Handbook, 1994.

ASM Metals Reference Book, Third edition, Michael Baucchio, Ed. ASM International, Materials Park, OH, 1993.

ASM Specialty Handbook - Copper and Copper Alloys, edited by Joseph R. Davis, Davis & Associates, ASM International, Metals Park, OH, 2001.

ASME B46.1-2002; Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay), an American National Standard, 2002.

ASME PTC 19.3-1974 (RA04) Temperature Measurement; ASHRAE pbl., 2005.

ASMI's Metals Handbook, Vol. 5, Electropolishing of Copper, 10ª edição, 1994.

ASTM C1470 – 00; Standard Guide for Testing the Thermal Properties of Advanced Ceramics, 2000.

ASTM C1470 -06; Standard Guide for Testing the Thermal Properties of Advanced Ceramics, 2006.

ASTM C714 -05(2010) Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Carbon and Graphite by Thermal Pulse Method, 2010.

ASTM C714-85, 2000, Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Carbon and Graphite by thermal Pulse Method.

ASTM C714-85, 2000; Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Carbon and Graphite by thermal Pulse Method, 2000.

ASTM D907, Standard Terminology of Adhesives, Copyright 2001 American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. All rights reserved, 2001, D907-70.

ASTM E1084 -86(2009); Standard Test Method for Solar Transmittance (Terrestrial) of Sheet Materials Using Sunlight, 2009.

ASTM E1461 – 01; Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method, 2001.

ASTM E1461 -07; Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method, 2007.

ASTM E1461-1, 2001, Standard Test Method for Thermal Diffusivity by NanoFlash, 2001.

ASTM E903-96; Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres (Withdrawn 2005), 2005.

ASTM E971 -88(2003); Standard Practice for Calculation of Photometric Transmittance and Reflectance of Materials to Solar Radiation, 2003.

ASTM E972 -96(2007); Standard Test Method for Solar Photometric Transmittance of Sheet Materials Using Sunlight, 2007.

Athey, R. D.; Testing Coatings for adhesion to substrate, Athey Technologies, El Cerrito, California, 2001.

Awad, A.M., Abd-El - Rahman, A. M. E., Rafea, M. A.; Characterization of nano/micro size copper powder by product of electropolishing process, Journal of American Science, 6(9), 2010, pp. 137-143.

Awadhia, A., Agrawal, S. L.; Structural, thermal and electrical characterizations of PVA:DMSO:NH₄SCN gel electrolytes, Solid State Ionics, Volume 178, Issues 13-14, 2007, pp. 951-958.

Baba, T., Ono, A.; Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements, Meas. Sci. Technol., 2001, 12:2046-2057.

Batista, J. C.A.; Análise de Desempenho de Sistemas Conjugados Processados por Spray a Plasma Atmosférico, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Da Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

Batista, J. C.A.; Promising duplex coatings for tribological applications at elevated temperatures, Doctoral thesis, Post-graduation course in Metallurgical and Mining Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, 2001.

Beltzung, F.; Zambelli, G.; Lopes, E.; Nicoll, A. R.; Thin Solid Films, 181, 1989, pp.407.

Bertrand-Lambotte, P.; Loubet, J.L.; Verpy, C.; Pavan, S; Nano-indentation, scratching and atomic force microscopy for evaluating the mar resistance of automotive clearcoats: study of the ductile scratches, Thin Solid Films 398 –399, 2001, pp. 306–312.

Binning, G., Quate, C. F; Atomic Force Microscope, Physical Review Letters, 56:9, 1986.

Biotecnologia, Cimentos de Fosfatos de Cálcio - Uma Nova Alternativa para Remodelação e Reconstrução Óssea, http://www.biotecnologia.com.br/bio/10_h.htm, 2001.

Bird, R. B.; Stewart, E. W.; Lightfoot, E. N.; Fenômenos de Transporte, Editora LTC; 2004.

Blees, M.H.; Winkelman, G.B., Balkenende, A.R.; den Toonder, J.M.J.; The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol-gel coating on polypropylene, Thin Solid Films, 359, 2000, pp. 1-13.

Bogaerts, W. F., Lampert, C. M.; Review Materials for Photothermal Solar Energy Conversion, Journal of Materials Science, v.18, 1983, pp. 2847-2875.

Bosco, T. T. M.; Eletrodeposição de Co sobre n-Si(100) e caracterização dos depósitos formados, dissertação de mestrado, PPGEM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

Boström, T., Wäckelgård, E., Westin, G.; Solution-chemical derived nickel-alumina coatings for thermal solar absorbers, *Solar Energy*, v. 74, pp. 497-503, 2003.

Buehler; BuehlerTM technical_information: Light Optical Microscopy, http://www.buehler.com/technical_information/Buehler%20Book/light_optical_microscopy.pdf, 2010.

Bull, S. J.; Rickerby, D. S.; Matthews, A.; Pace, A. R.; e Leyland, A.; Proc. 1st. Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, September 19-23, 1988.

Bull, S.J.; Microstructural Characterization of Coatings and Thin Films. In: *ASM Handbook; Surface Engineering*. 2 ed. Ohio: ASM International, 1996, pp.660-668.

Burnett, P.J., Rickerby, D.S. The Relationship Between Hardness and Scratch Adhesion, *Thin Solid Films*, Amsterdam, v .154, p.403-416, 1987.

Camargo Jr., S.A.S.; 2 – Fase Gasosa: Evaporação, Recobrimentos Metalúrgicos, Programa de Eng. Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2007.

Carvalho, M.J., Collares Pereira, M., Correia de Oliveira, J., Farinha Mendes, J., Haberle, A. e Wittwer, V., Optical and thermal testing of a new 1.12X CPC solar collector, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 37 (1995), pp. 175-190.

CasaXPS, Processing Software for XPS, Copyright © 2005 Casa Software Ltda, 2005.

CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, <http://www.cbpf.br>, 2001.

Cernuschi, F., Lorenzoni, L., Bianchi, P., Figari, A.; The effects of sample surface treatments on laser flash thermal diffusivity measurements, *INFRARED PHYS TECHN*, 2002, 43:133-138.

Chalker, P. R.; Bull, S. J.; e Rickerby, D. S.; A Review of the Methods for the Evaluation of Coating-Substrate Adhesion; *Materials Science and Engineering*, A140, 1991, pp. 583-592.

Chang T., Chiu C.; What proportion of renewable energy supplies is needed to initially mitigate CO₂ emissions in OECD member countries?, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 13, Issues 6-7, August-September 2009, pp. 1669-1674.

Chang, S. C., Wang, Y. L.; Effects of applied voltages on planarization efficiency of Cu electropolishing, J. Vac. Sci. Technol. B, 2004; 22:2754-2757.

Chiang, S. S.; Marshall, D. B; Evans A. G.; Pask J.; Evans A. G.; Surfaces and Interfaces in Ceramic-Metal Systems, Plenum, New York, 1981, pp.603.

Chien, T., Hu J.; Renewable energy and macroeconomic efficiency of OECD and non-OECD economies, Energy Policy, 35, 2007, pp. 3606-3615.

Cidade, G.A.G.; Microscopia de Força Atômica (AFM), 2ª Escola de Nanociência e Nanotecnologia da UFRJ, 2007, http://www.metalmat.ufrj.br/escolanano/AFM_Geraldo_Cidade.pdf, 2010.

Cienfuegos, F., Vaitsman D.; Análise Instrumental, Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro, 2000, PP. 1-20, 40-45, 55-117.

com Aplicação em Ciclos Motores, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004.

Cotton, J.; Grant, J.W.; Jensen, M.K.; e Love, B.J. Analytical Solutions to the Shear Strength of Interfaces Failing under Flexure Loading Conditions, International Journal of Adhesion & Adhesives, 21, 2001, pp. 65-70.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, Ed. 80th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, Robert C. Weast, Ed. 62 Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.

Cullity, B D.; Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing, Inc., Reading Massachusetts, London, 1978, Chapter 3.

Cullity, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. – Reading, Massachusetts; Menlo Park, California; London; Amsterdam; Don Mills, Ontario; Sidney. – 1956 - Third Printing, 1967.

Dauskardt, R.H. e Ritchie, R.O., "Cyclic Fatigue Crack Growth Behavior in Ceramic", Colloid Loop, 17, 1989, pp.7-17.

David, M. V., Simão, R. A.; Eletrodeposition of ultrathin polypyrrole films on Au(111): morphology dependence on the electrolyte composition. In: Third Latin American

Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto. Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005.

Dharmaraj,N., Prabu, P., Nagarajand, S., Kim, C.H., Park, J.H., Kim, H.Y.; Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor, Materials Science and Engineering: B, Volume 128, Issues 1-3, 2006, pp. 111-114.

de Almeida, C. M. S.; Análise por XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHB, dissertação de mestrado em Física, PUCRJ, 2005.

de Lima, L.C.; Produção e caracterização de estruturas magnéticas eletrodepositadas sobre substratos nanoestruturados., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

Dedova, T., Krunks, M., Volobujeva, O., Oja, I. ; ZnS thin films deposited by spray pyrolysis technique, PHYS. STAT. SOL. (C) 2, n^o. 3, 2005, 2, pp. 1161– 1166 / DOI 10.1002/pssc.200460651.

Demarecaux P.; Adherence et Proprietes Tribologiques de Revêtements Obtenus par Projection Termique Hipersonique. Lille : Universite des Sciences et Technologies.1993, pp. 177, Tese (Doutorado em Mécanique) -Institut Universitaire de Technologie A: Universite des Sciences et Technologies de Lille. 1993.

Denissen, H. W ., Mangano, C., Cenini, G ., "Hydroxylapatite Implants", India:Piccin Nuova Libreria, S.P.A, 1985.

Dennis, J. K. e Such, T. E.; "Nickel Chromium Plating, Butterworth & Co. (Publishers) Ltda, 1^a Edição, 1972, Table 4.3, pg. 57-74.

Dennis, J. K., Such, T. E.; in: Nickel chromium plating, Butterworth & Co. (Publishers) Ltda, London, 1972, Ch. 4 and 5.

Duarte, F. C.; Microscópio de tunelamento com varredura (STM) e microscópio de força atômica (AFM), Matéria: Ie 607 A - Medidas para caracterização e análise de matérias, FEEC / UNICAMP, 2000, http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf, 2009.

Duffie, J. A., Beckman, W. A.; Solar Engineering of Thermal Processes, second edition, John Wiley & Sons, Inc, 1991.

Dutra, A. J. B.; Fundamentos de Electrometalurgia, Apotila do Curso de Electrometalurgia do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFRJ, 2004.

EAG; Techniques & RTP Services: Evans Analytical GroupTM(EAG), <http://www.eaglabs.com/techniques>, 2010.

ESIF, The solar thermal market in the united kingdom, ESIF - Solar thermal strategy study - Sun in action, 1995.

EUR 15178 EN: K. J. Stout, P. J. Sullivan, W. P. Dong, E. Mainsah, N. Lou, T. Mathia and H. Zahouani; The Development of Methods for The Characterisation of Roughness in Three Dimensions, Report EUR 15178 EN. EC Brussels, 1993.

Facão, J. M. R. V.; Estudo de Coletores Solares Incorporando Tubos de Calor Incorporando Tubos de Calor com Aplicação em Ciclos Motores, tese de doutoramento em Engenharia Mecânica, IDMEC-Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2004.

Facão, J. M. R. V.; Estudo de Coletores Solares Incorporando Tubos de Calor, 2004.

Facão, J., Oliveira, A. C.; Analysis of a Plate Heat Pipe Solar Collector, Int. J. Low Carbon Technologies 1 (1), Manchester University Press, 2006.

Farooq, M., Raja, I. A.; Optimisation of metal sputtered and electroplated substrates for solar selective coatings, Renewable Energy, 2008, 33:1275-1285.

Feng, Q.L.; Cui, F.Z; Wang, H.; Kim, T.N.; e Kim, J.O.; Influence of Solution Conditions on Deposition of Calcium Phosphate on Titanium by NaOH-Treatment; journal of crystal growth 210, 2000, pp. 735-740

Fernández, C. de Julián, Manera, M.G. Pellegrini, G. Bersani, M. Mattei, Rella, G. R. Vasanelli, L. Mazzoldi; P. Surface plasmon resonance optical gas sensing of nanostructured ZnO films, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 130, Issue 1, 14 March 2008, pp. 531-537.

Ferreira, J.C. E.; Rugosidade, GRIMA-UFSC, <http://www.grima.ufsc.br/capp/rugosidade/>, 2006.

Ferri, F.A., Síntese e caracterização de filmes à base de Si e Ge dopados com espécies magnéticas, tese de doutoramento, para o grau de doutor em ciências, Instituto de Física da Universidade de São Carlos, 2010.

Fraidenraich, N., Tiba, C., Brandão, Bráulio B., Vilela, Olga C.; Analytic solutions for the geometric and optical properties of stationary compound parabolic concentrators with fully illuminated inverted V receiver, *Solar Energy*, Vol. 82, 2008, pp. 132–143.

Fukanama, H. e Ohmori, A., Behavior of Molten Droplets Impinging on Flat Surfaces in Thermal Spray Industrial Applications, C.C. Bemdt e S. Sampath (eds.), *ASM International*, Ohio, 2001, pp. 563-568.

Fukui, M.; Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante, BAE/22623, T/UNICAMP, 1992.

Future-Tech, Table for Vickers Hardness Number, Equilam Equipamentos para Laboratórios, Equilam Indústria e Comércio Ltda.

Galus, Z., Jeftic L. J.; Investigation of the kinetics and mechanism of the electroreduction of nickel(II) in thiocyanate and thiocyanato-pyridine media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 14, Issue 4, August 1967, pp. 415-422.

Gentil, V., Corrosão, LTC-Livros Técnicos e Científicos, ed. 2a, 1996, 152, pp. 220-222 e pp. 325-327.

Ghosh, S.K.; Refolding by Flexural Flow, *J. Structural Geology*, vol.18, 8, 1996, pp.1079-1087.

Ghule, K., Ghule, A.V., Chen, B., Ling, Y.; Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study, *Green Chem.*, 2006, vol. 8, pp. 1034-1041.

Gier, J. T., Dunkle, R. V.; Selective spectral characteristics as an important factor in the efficiency of solar collectors, in *Transactions of the Conference on the Use of Solar Energy*, The Scientific Basis, Tucson, October 31-November 1, 1955.

Gnanamoorthy, R.; Mutoh, Y.; e Mizuhara, Y.; Flexural Strength of Gamma Base Titanium Aluminides at Room and Elevated Temperatures, *Materials Science and Engineering*, A197, 1995, pp. 69-77.

Gnecco, C., Mariano, R., Fernandes, F.; Tratamento de Superfície e Pintura, Instituto Brasileiro de Siderurgia/ Centro Brasileiro de Construção em Aço, IBS/CSBCA, Rio de Janeiro, 2003, Chapter 1.

Godoy, C. G. D.; Batista, J.C.; Adhesion Evaluation of Plasma Sprayed Coatings Using Piecewise Linear Regression Analysis, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 8, Issue 4, Dezembro, 1999, pp. 531-536.

Goldstein R J, Ibele W E, Patankar S V, Simon T W, Kuehn T H, Strykowski P J, et al. Heat transfer-A review of 2003 literature, *J. HEAT MASS TRANSFER*, 2006, 49:451-534.

Gomes Filho, J., Teixeira, R L P, Simão, R. A.; Improvement of Copper Electropolishing Using a Multistep Method, *Congress of Brazilian Society of Microscopy e Microanalysis*, Búzios, 2007.

Gomes Filho, J.; Nanoestruturação de catodos de cobre com aplicações na engenharia de filmes finos de ligas de Ni-Fe, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

Gomes Filho, J.; Nanofabricação – Aula 4, VII Escola do CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2008.

Gorenstein, A.; Contribuição ao estudo do eletrodepósito de níquel negro, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física, Maio, 1986.

Graves, Bev, ed. "Plater Tries New Bright Nickel Plating System." *Products Finishing Online*, [http:// www.pfonline.com/articles/099502.html](http://www.pfonline.com/articles/099502.html), 2009.

Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Fletcher, D. e Robinson, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1985.

Gross, K.A.; Phillips, M.; Ben-Nissan, B.; e Berndt, C.C.; Identification of the Amorphous Phase in Sprayed Apatite Coatings, *Bioceramics*, Volume 11, edited by LeGeros, R, Z.; LeGeros J.P; (Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine), New York, NY, USA, November 1998, pp. 177-180.

Guesdon, C., Sturzenegger, M.; "Solar thermal extraction of copper and zinc from sulfides", *PSI Scientific Report 2001 - Volume V*, 2001, pp. 37-38. The Paul Scherrer Institute, http://solar.web.psi.ch/data/publications/pdf2/sulfores_Annex2001.pdf.

Gurrappa I., Binder L.; Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization - a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, 2008, pp. 043001.

Hakuto - click the future,
http://www.hakutokorea.com/kor/src/product_01_01.htm?prod_num=9, 2007.

He, G. H., Guo, J. D., Zhang, Y. Y., Wang, B. Q., Zhou, B. L.; Measurement of Thermal Diffusivity of Thermal Control Coatings by the Flash Method Using Two-Layer Composite Sample, *Int. J. Thermophys.*, 2000, 21:535-542.

Herrmann, P. S. P., Silva, M. A. P. da, Bernardes Filho, r., Job, A. E., Colnago, L.A., Frommer, J.E., Mattoso, L. H. C.; Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, p.51-61, out./dez. 1997.

Hirse Korn, S; Nonlinear Transfer of Ultrasound by Adhesive Joints - a theoretical description; *Ultrasonics* 39, 2001, pp. 57-68.

Hoffman, P. M.; Small Amplitude Atomic Force Microscopy, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vols. 1-5. Edited by James A. Schwarz, Cristian I. Contescu, Karol Putyera. New York, NY, Marcel Dekker, 2004, ISBN 0-8247-5055-1, pp. 3641-3652.

Huo, J., Solanki, R., McAndrew, J.; Electrochemical Polishing of Patterned Copper Films, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 34, Number 3, March 2004 , pp. 305-314(10).

Ibrahim, M. A. M.; Black nickel eletrodeposition from a modified Watts bath, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 36, 2006, pp. 295-301.

Indira, K. S., Rajagopalan, S. R., Siddiqi, M. I. A., Doss, K. S. G.; Black nickel plating, *Electrochim. Acta*, Vol. 9, 1964, pp. 1301-1317.

INM, Schmidt, H., Mennig, M; Wet Coating Technologies for Glass (INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany),
<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, 2007.

ISO 10308:2006, Metallic coatings -- Review of porosity tests, 2006.

ISO 11562; Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Metrological characteristics of phase correct filters, International Organization for Standardization, 1996.

ISO 3274; Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -
- Nominal characteristics of contact (stylus) instruments, International Organization for Standardization, 1996.

ISO 4287; Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -
- Terms, definitions and surface texture parameters, International Organization for Standardization, 1997.

ISO 4288; Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -
- Rules and procedures for the assessment of surface texture, International Organization for Standardization, 1996.

ISO 5436-2; Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method; Measurement standards. Part 2: Software measurement standards, International Organization for Standardization, Geneva, 2001.

ISO 9050:2003; Glass in building -- Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing factors, 2003.

ISO 9060:1990; Solar energy -- Specification and classification of instruments for measuring hemispherical solar and direct solar radiation, 1990.

ISO 9488:1999; Solar energy – Vocabulary, 1999.

ISO 9845-1:1992; Solar energy -- Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions -- Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1,5, 1992.

ISO 9846:1993; Solar energy -- Calibration of a pyranometer using a pyrliometer, 1993.

ISO/TR 10217:1989; Solar energy -- Water heating systems -- Guide to material selection with regard to internal corrosion, 1989.

ISO/TR 9901:1990; Solar energy -- Field pyranometers -- Recommended practice for use, 1990.

IST; Aula 3 – Estrutura eletrônica e cristalográfica, Núcleo de Engenharia Biomédica: Instituto Superior Técnico -Portugal, <http://nebm.ist.utl.pt/repositorio/download/1669>.

IWT, Stiftung Institut für Werkstofftechnik, Sol-Gel-Verfahren, http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren_en.php, 2007.

Jade, Materials Data, XRD pattern processing, Materials Data, Inc., (MDI), release 5.037, 04/21/04.

Jansen, J.A., van der Waerden, J.P. e de Groot, K., "Development of a New Percutaneous Access Device for Implantation in Soft Tissues", *J Biomed. Mater. Res.*, 25 (12), 1991, pp.1535-1545.

Jarcho, M., "Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline forms", *J. Mat. Sci.*, 11,1976, pp.2027-2035.

Jindal, P.C.; Quinto, D. T.; e Wolfe, G.J.; *Thin Solid Films*, 154, 1987, pp. 361.

John, S.; Eletrodeposition of nickel black solar absorber coatings, *Metal Finishing*, Vol. 95, 1997, pp. 84-86.

Johnston Jr. E., B F.; *Mechanics of Materials*, ed. 2a, New York:, McGraw-Hill, 1992.

Judkoff, R., Sokol, F.; Performance of a selective surface trombe wall in a small commercial building, AS- IES annual meeting, Solar Energy Research Institute, 1981.

Jurca, H. F., Fabricação e Caracterização de Nanoaglomerados Magnéticos sobre Superfícies Auto-estruturadas de Alumina Anodizada, Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, UFPR, Curitiba, 2005.

Kapoor, R., Kataria, A., Pathak, A., Venugopalan, P., Hundal, G., Kapoor, P.; X-ray diffraction, spectral and magnetic studies of the nickel(II) thiocyanate complexes with tridentate 2,6-dithiocarboxamidopyridine SNS and 2,6-dicarboxamidopyridine ONO ligands: Influence of donor atoms on the coordination geometry of nickel, *Polyhedron* 24 , 2005, pp. 1221-1231.

Katumba, G., Olumekor, L., Forbes, A., Makiwa, G., Mwakikunga, B., Lu, J., Wäckelgård, E.; Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, 92:1285-1292.

Kennedy, C. E; Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials, NREL National Renewable Energy Laboratory, 2002.

Kenneth H.; Matthews A.; Coating Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Amsterdam: Elsevier, 1994, pp. 442.

Kim, C. Doh, S. J., Lee, S. G., Lee, S. J., Kim, H. Y.; Visible-light absorptivity of a zinc oxysulfide ($\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$) composite semiconductor and its photocatalytic activities for degradation of organic pollutants under visible-light irradiation, Applied Catalysis A: General, Volume 330, 10 October 2007, pp. 127-133.

Kim, H.M.; Sasaki, Y.; Suzuki, J., Fujibayashi, S.; Kokubo, T.; Matsushita, T.; e Nakamura, T.; Mechanical Properties of Bioactive Titanium Metal Prepared by Chemical Treatment; Key Engineering Materials, Vols 192-195, (2001), pp.227-230, Proceedings of the 13th Int. Symp. on Ceramics in Medicine, Bologna, Italy, 22-26 Nov (2000), pp.227-230.

Kim, S., Kim, Y.; Improvement of specific heat measurement by the flash method, THERMOCHIM ACTA, 2007, 455: 30-33.

Konttinen, P. P., Lund, D.; Microstructural optimization and extended durability studies of low-cost rough graphite–aluminum solar absorber surfaces, Renewable Energy, 2004, 29:823-839.

Kreith, F., Goswami, D. Y.; Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, CRC Press, 2007, Chapter 20-23. [ISBN 0849317304], 2007.

Kreith, F.; Princípios da Transmissão de Calor, Edgard Blücher Ltda Ed., 3ª. ed, São Paulo, 1977, pp. 174-246.

Kreith, F.; Princípios de Transmissão de Calor, Edgar Blüdger Ltda Ed., 3ª.ed., 1991, p. 23-34, 129-133.

Kreith, F.; Principles of Heat Transfer, Intext Educational Publishers, 3rd ed., New York, 1973, Ch. 5.

Kriese, M.D.; Boismier, D.A.; Moody, N.R; Gerberich, W.W.; Nanomechanical fracture-testing of thin films, Engineering Fracture Mechanics, 61, 1998, pp. 1-20.

Lampert, A. C.; Optical films for solar energy applications, in Proceedings of SPIE Conference, 1983.

Laugier M. J.; J. Mater. Sci. 21, 1986, pp. 2269.

Laugier, M.J.; Thin.Solid Films, 117, 1984, pp. 243.

Lawn, B.R., Evans, A.G., Marshall, D.B. Elastic / plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system. Journal of The American Ceramic Society, v.63, n.9-10, 1980, pp.574-581.

Lawn, B.R., Marshall, D.B. Hardness, Toughness, and Brittleness: in Indentation Analysis. Journal of The American Ceramic Society, v.62, n.7-8, 1979, pp.347-381.

Lawn, B.R.; Evans, A.G.; Marshall, D.B.; Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 63, No9-10, 1980, pp.574-581.

Lee, S.P.; Katoh, Y.; e Kohyama, A.; Evaluation of Reaction Sintered SiC/SiC Composites, Scripta mater., 44, 2001, pp. 153–157.

Leigh, M.B.E.; Surface Texture Analysis - the Handbook, Hommelwerke GmbH, 1992, pp. 9-57.

Lennard-Jones, J. E.; Cohesion, Proceedings of the Physical Society, 43, 1931, pp. 461-482.

Lenza, R. F. S., Costa, R. O. R., Vasconcelos, W. L.; Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel, Cerâmica 48 (306) Abr/Mai/Jun 2002.

Lesage, J. et al. Adhesion Properties of thermal Sprayed Coatings A8M, deduced from Interface Indentation Test. In: 49° Congresso Anual da A8M, 1994, São Paulo, V.9, pp.475-483.

Lesage, J., et al. Détermination de l'adhérence de revêtements par le teste d'indentation in terfaciale. Le Revue de Métallurgie-CIT I Science at Génie des Matériaux, 1993, pp. 167.

Li, Y., You, L., Duan, R., Shi, P., Qin; G.; Oxidation of a ZnS nanobelt into a ZnO nanotwin belt or double single-crystalline ZnO nanobelts, Solid State Commun., 129, 2004, pp. 233-238.

Lira-Cantú, M., Sabio, A. M., Brustenga, Gómez-Romero, A. P.; Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 87, 2005, pp. 685-694.

Liu, X., Meridor, U., Zhao, P., Song, G., Frydman, A., Gedanken, A.; The synthesis and magnetic properties of monodispersed single-domain nickel nanospheres and highly globular nanostructures of Ni@NiO shell, *J MAGN MAGN MATER*, 2006, 301:13-21.

Loeffler, F., *Methods to Investigate Mechanical Properties of Coatings*, *Thin Solid Films*, 339, 1999, pp. 181-186

Mahdjuri, F. S.; Selective layer for absorbing compartment of solar collectors, US Patent 4239604, 1980.

Mansur, S. H.; *Análise e Caracterização de Superfícies*, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas- Universidade Federal de Minas Gerais <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>, 2009.

Matthews; A., Leyland; A., Holmberg, K.; Ronkainen, H.; Design aspects for advanced tribological surface coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.100-101, 1998 pp.1-6.

Mattox, D. M.; Adhesion and Surface Preparation, In: Bunshah, R. F. (ed.), *Deposition Technologies for Films and Coatings - Developments and Applications*, New Jersey: Noyes Publication, 1982, pp.63-82.

Metallic Materials Specification Handbook, Fourth Ed., Robert B. Ross, Chapman & Hall, London, 1992.

Metals Handbook, Vol.2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International 10th Ed. 1990.

Meyer, E., Hug, H.J, Bennerwitz, R.; *Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha, 2004, pp. 97-126.

Micro Materials, Measuring Nanotechnology, Hydroxylapatite Scratch Testing, <http://www.micromaterials.co.uk/NewWelcome.htm>, 2002.

Milliken J., Joseck, F., Wang, M., Yuzugullu, E.; The Advanced Energy Initiative, *Journal of Power Sources*, Volume 172, Issue 1, 11, Outubro, 2007, pp. 121-131.

Min, S., Blumm, J., Lindemann, A.; A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties, *THERMOCHIM ACTA*, 2007, 455:46-49.

Miranda, M. A. C.; *Otimização de sistemas solares térmicos*, dissertação de mestrado de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.

Monroe, Z.A., Votawa, W., Bass, D.B., McMullen, J., "New Calcium Phosphate Ceramic Material for Bone and Tooth Implants", *J. Dental Res.*, 50, 1971, pp.860-862.

Monteiro, J. M. B. M.; Aplicações de energia solar em meio urbano, dissertação de mestrado de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

Moran, M. J., Shapiro, H. N.; *Fundamentals of engineering thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 5th ed., Great Britain, 2006.

Moro, J. R.; *Preparação e Medidas de Filmes Seletivos Eletrodepositados para Conversão Térmica de Energia Solar*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Agosto, Instituto de Física, 1979.

NACE Coating inspector Training and Certification Manual, NACE International 1998.

Nagata, F.; e Kameyama, T.; Porous Calcium Phosphate Coating over Phosphorylated Chitosan Film by a Biomimetic Method; *Biomaterials* 20, 1999, pp. 879-884.

NanoFlash LF447, Instruction Manual, p.9-20.

Nasehzadeh, A. Mohseni, M., Azizi K.; The effect of temperature on the Lennard–Jones (6–12) pair potential function, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volumes 589-590, 16, 2002, pp.329-335.

Nejati, M. R., Fathollahi, V.; Solar collector materials, State of the art and further development, *Solar Energy State of the art*, Nordic Energy Research, 2003, <http://www.alumne.dtu.dk/upload/institutter/byg/publications/rapporter/byg-sr0314.pdf>, 2009.

NEMO, New Materials for Optoelectronics, Rome at the Department of Physics-University of Rome "Tor Vergata", <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel/>, 2007.

Nesbitt, H.W., Legrand, D. Bancroft, G.M.; Interpretation of Ni 2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators, *Phys Chem Minerals*, 2000, 27, pp. 357-366.

NETZSCH; NETZSCH Instruments Inc., Burlington, MA, USA: Instruction Manual LFA 447 NanoflashTM, 12/2002, pp. 9-20.

Neves, B. R. A., Vilela, J. M. C., Andrade, M. S., *Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução*, *Cerâmica*, 44, n.290, 1998.

NP EN 12975-1; Instalações solares térmicas e seus componentes, Coletores solares. Parte 1: Requisitos gerais, 2007.

NP EN 12975-2; Instalações solares térmicas e seus componentes, Coletores solares. Parte 2: Métodos de ensaio, 2007.

NP EN 12976-1; Instalações solares térmicas e seus componentes, Instalações prefabricadas. Parte 1: Requisitos gerais, 2007.

NP EN 12976-2; Instalações solares térmicas e seus componentes, Instalações prefabricadas. Parte 2: Métodos de ensaio, 2007.

NP-1802; Coletores Solares, Determinação da Curva de rendimento Instantâneo, 1985.

NP-1803; Coletores Solares, Segurança nas instalações solares de aquecimento de água, 1985.

NREL; Measurements and Characterization, National Renewable Energy Laboratory: Measurements and Characterization is a division of the National Center for Photovoltaics at NREL, 2000, <http://www.nrel.gov/docs/fy00osti/22211.pdf>, 2010.

Oelhafen, P. e Schülerb, Nanostructured materials for solar energy conversion, A. Solar Energy, Volume 79, Issue 2, August 2005, pp. 110-121.

Oliveira, A. C., Fernandes, E. O.; Temperatura da água em um coletor solar plano em período noturno – Estudo Numérico, in Proceedings of 1º Congresso Ibérico de Energia Solar, 1982.

Oliveira, A. C., The energy shift: towards a renewable future, Int. J. Low Carbon Technol., Vol. 2, 2007, pp. 289-299.

Oliveira, A. C.; The energy shift: towards a renewable future, Int. J. Low-Carbon Tech., 2, 2007, pp. 289-299.

Oliveira, A.L.; Malafaya, P. B; e Reis, R.L.; Sodium Silicate Gel induced Self-Mineralization of Different Compact and Porous Polymeric Structures; Key Engineering Materials, Vols 192-195, 2001, pp.75-78

Oliveira, C. S.; Caracterização por Microscopia de Força Atômica de Camadas Lipídicas Imobilizadas em Superfícies, dissertação de mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

Ollendorf, H., Schneider, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.113, 1999, pp.86-102.

Pacheco, W. F.; Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para adeterminação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina, dissertação de mestrado, Departamento de Química-PUC-Rio, 2004.

Papangelis J.P; Trahair, N.S; e Hancock, G.J.; Elastic Flexural-Torsional Buckling of Structures by Compute, *Computers and Structures*, 68, 1998, pp. 125-137.

Pariya, C., Ghosh, A., Ganguli, S., Chaudhuri, N. R.; Thermal studies of N1-isopropyl-2-methyl-1,2-propanediamine complexes of zinc(II) and cadmium(II) in the solid phase, *Thermochim. Acta* 242; 1994, pp. 195-205.

Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P., Abbott, G.; Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity, *J APPL PHYS*, 1961; 32:1679-1684.

Patrick, R. L; Treatise on Adhesion and Adhesives, Volume 1, 1967.

Paunovic, M., Schlesinger, M.; Fundamentals of Electrochemical Deposition, Wiley-Interscience Publication- Joh Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, 1998, pp. 101-131.

Peelen, J.G.C., Rejda, B. V., de Groot, K.; Preparation and Properties of Sintered Hydroxylapatite, *Ceramurgia Int.*, 4,.1980, pp.71-73.

Peng, W.Q., Cong, G.W., Qu.S.C. and Wang, Z.G.; Synthesis of shuttle-like ZnO nanostructures from precursor ZnS nanoparticles, *Nanotechnology*, 16, 2005, pp. 1469-1473.

Pesic, B., Grujicic, D.; Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions, *Electrochimica Acta*, 51, 2006, pp. 2678–2690.

Pesic, B., Grujicic, D.; Eletrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta*, 47, 2002, pp. 2901-2912.

Pirani, M. J.; ENG 309 - Fenômenos de Transporte III, Departamento de Engenharia Mecânica da UFBA, 2010, <http://www.dem.ufba.br/download/ENG309/eng309.html>, 2010.

Piveteau, L. D.; Gasser, B.; e Schlapbach, L.; Evaluating Mechanical Adhesion of Sol-Gel Titanium Dioxide Coatings Containing Calcium Phosphate for Metal Implant Application, *Biomaterials*, 21, 2000, pp. 2193-2201

Plancha, M. J. C.; Eletrólitos Poliméricos para Sistemas Eletroquímicos de Energia, Tese de doutoramento, Instituto Superior Técnico -Universidade Técnica de Lisboa, 2008, pp. 115- 153.

Ponte, H. A.; Fundamentos da eletrodeposição –Introdução, apostila do curso de eletroquímica aplicada e corrosão, TQ – 417, Universidade Federal do Paraná -Setor De Tecnologia -Departamento De Engenharia Química, 2010.

Pourbaix, M.; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed., Houston: NACE, 1974.

Procobre, Instituto Brasileiro do Cobre, Manual de Aquecimento Solar de Água, http://www.procobre.org/archivos/pdf/energia_solar/solar2.pdf, 2003.

Pulker, H. K.; Perry, A. J.; e Berger R.; *Surf. Technol.*, 14, 1981, pp. 25.

Rajagopalan, S. R., Indira, K. S., e Doss, K. S. G., An explanation for the black colour of “black nickel”, *Volume 10, Issues 5-6, November-December 1965*, pp. 465-472.

Ramachandra, T.V., e Shruthib, B.V.; Spatial mapping of renewable energy potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 11, Issue 7, Setembro, 2007, pp. 1460-1480.

Raniero, L., Fortunato, E., Ferreira, I., Martins, R.; Study of nanostructured/amorphous silicon solar cell by impedance spectroscopy technique, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352:1880-1883.

Raoufi, D., Raoufi, T.; The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255:5812-5817.

Ray, U., Banerjee, D., Liou, J.C., Lin, N., Lu, T., Sinhá, C.; Iron(II) and nickel(II)-thiocyanato complexes of 1-alkyl-2-(arylozo)imidazole: single crystal X-ray structure of $[\text{Fe}(\text{MeaiEt})_2(\text{NCS})_2]$ (MeaiEt = 1-ethyl-2(p-tolylozo)imidazole) and $[\text{Ni}(\text{MeaiMe})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (MeaiMe = 1-methyl-2(p-tolylozo)imidazole)

Reis, E.; Corrosão atmosférica de ferro, zinco, alumínio e cobre , Disciplina: Química Tecnológica Geral- Centro Universitário de Brasília, 2010, <http://reocities.com/capecanaveral/6639/quimica/corrosaoferro.doc>, 2010.

Renewable Sustainable Energy Rev. 13,2009, pp. 2373-2384.

Ribeiro, A., Sebastião, P., Tomé, F.; Mecânica e Ondas – Movimentos Oscilatórios (2º semestre 2007/08) Versão 4, Departamento de Física do Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2008, https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/634830/1/MO-MovOsc_V4.pdf, 2010.

Ricci, I.L., Spivak, J.M., Alexander, H., Blumenthal, N.C. e Parsons, J.R., "Hydroxylapatite Ceramic and Bone-Ceramic Interface", Bul. Hosp. Joint Dis. Orthop. Instit., 49 (2), 1989, pp.178-191.

Rickerby, D. S., Matthews, A.; Advanced Surface Coatings - A Handbook of Surface Engineering, New York: Chapman and Hall, 1991, pp.368.

Rickerby, D. S.; Whitmell, A.; e Ayres, C. f.; Proc. 1st. Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, September 19-23, 1988, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, pp.911.

Rigaku, MiniFlex Training: Instructions on the care and operation of the Rigaku MiniFlex+ X-ray Diffractometer , <http://www.rigaku.com/xrd/rapid.html>, 2009.

Rodrigues, C. G. ;Tenacidade por Indentação de Conjugados Processados por HVOF, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Da Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.

Rossi, A.M.; Lima, E.M.; Moure, T.; Soares, G.A.; Perez, A.C.; Textural and Surface Properties of Hydroxylapatite Synthesized in Different Conditions; Key Engineering Materials, Vols 192-195, (2001), pp.275-278, Proceedings of the 13th Int. Symp. on Ceramics in Medicine, Bologna, Italy, 22-26 Nov, 2000, pp.275-278.

Rossington, C.; Marshall, D. B.; Evans, A. G.; e Khuri-Yakub, B. T.; J. Appl. Phys., 56, 1984, pp. 2639.

Rossini, E. G., Krenzinger, A.; Maps of sky relative radiance and luminance distributions acquired with a monochromatic CCD camera, Solar Energy, Volume 81, Issue 11, Novembro, 2007, pp. 1323-1332.

RPI, Rensselaer Polytechnic Institute-Department of Materials Science & Engineering School of Engineering, MS&E faculty - Nanotechnology, <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/mcmanus/body/solgel.html>, 2007.

Russell, P., Thornton, J. T.; VeecoTM: SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations, http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/an46_semandafm_20.pdf, 2010.

Sade, W., Nunes, R. A. X., Branco, J. R. T.; Deposição Química de Filmes de Ni/NiO em Substrato de Alumínio, *Metalurgia & Materiais*, Vol. 62, 2009, pp. 361-365.

Sahraei, R., Aval G. M., Goudarzi A.; Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 466, 2008, pp. 488-492.

San Miguel, Q. G. S.; Produção de filmes finos de CdTe por eletrodeposição, dissertação de Mestrado, Instituto Militar De Engenharia, 2003.

Saxena, V., Uma, R., Rani, Sharma, A.K.; Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, 2006, pp. 855-862.

SEA: Baker, W.S., Wykes, T.; Energy notes- Batch solar water heater construction and installation manual - March of 1986, Solar Energy Agency of Oregon, USA, 2001.

Seara, L.M.; Obtenção de recobrimentos de Sílica Sol-Gel em substratos metálicos e suas caracterizações. Dissertação de Mestrado, CPGEM-UFMG, 1994.

Sebastian, P.J., Gamboa, S.A., Guest editorial: Nanotechnology applied to thin film solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 88, 2005, pp.129-130

Sen, Z.; *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy*, © 2008 Springer-Verlag London Limited. [DOI 10.1007/978-1-84800-134-3], 2008.

Serrano, E., Rus, G., García-Martínez, J.; Nanotechnology for sustainable energy, *Renewable, Sustainable Energy Rev.*, 2009, 3:2373-2384.

Seyboth, K., Beurskens, L., Langniss, O., Sims R.E.H., Recognising the potential for renewable energy heating and cooling, *Energy Policy*, 36, 2008, pp. 2460-2463.

Siegel, R.W. , Hu, E., Roco, M.C.; Nanostructure Science and Technology, A Worldwide Study, IWGN, NSTC, <http://www.wtec.org/pdf/nano.pdf>, 2009

Shashikala, A.R., Sharma, A.K., Bhandari, D.R., Solar selective black nickel-cobalt coatings on aluminum alloys, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 91, 2007, pp. 629-635.

Shawki, S., Mikhail, S.; Black nickel coatings for solar collectors, *Mater. Manuf. Processes*, 2000, 15:737-746.

Shikata, T., Ueda, S., Inagaki, M.; Solar absorber and process for its manufacture, US Patent No. 4262060, 14 April 1981.

Silva, S.N., Efeito de Parâmetros do Spray a Plasma Sobre as Características Estruturais de Recobrimentos de Hidroxiapatitas, *Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais*, Fevereiro, 1998, pp. 5-50.

Smith, J.M., Van Ness, H.C.; *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 3^a edição, Guanabara Dois, 1980.

Spectrum, Data Sheet do PerkinElmer Spectrum v5.3.1, 2005.

Speight, J. G.; *Lange's Handbook of Chemistry*, Edition, McGraw-Hill, 16th ed., 2005, TableData 2-16.

Stout, K.J.; Blunt, L.; Nanometres: thre-dimensional surface measurement in bioengineering, *Surface and Coatings Technology*, 71, 1995, pp.69-81.

Sugimoto, Y., Pou, P., Abe, M., Jelinek, P., Pérez, R., Morita, S., Custance; O. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy , *Nature* 446 (7131): 64–7, 2007, doi:10.1038/nature05530. ISSN 0028-0836. PMID 17330040.

Tabor, H.; *Trans. Conf. on the Use of Solar Energy. The Scientific e Basis Tucson*, 1955, Vol. 2, parte 1A, p. 24. Publicado também em: *Bull. Res. Counc. Israel* 5A, 1956, pp. 119.

Takadama,H.; Kim, H.M.; Miyaji, F.; Kokubo, T.; e Nakamura, T; How does Alkali-Treated Titanium Induce Apatite Formation?; *Bioceramics*, Vols II, 1998, pp.663-666, *Proceedings of the 13th Int. Symp. on Ceramics in Medicine*, Bologna, Italy, 22-26 Nov (2000), pp. 663-666.

Takata, T., Katauchi, K., Akagawa, Y. e Nikai, H., "New Periodontal ligament Formation on a Synthetic Hydroxylapatite Surface", Clin. Oral Impl. Res., 4 (3), 1993, pp.130-136.

Takeno, N.; Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, 2005.

Teixeira, C. H. S. B.; Influência de Parâmetros de Processo sobre a Morfologia de Camadas de Fosfato e o Desempenho de Aços Fosfatizados e Pintados, tese de doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

Teixeira, R. L. P.; Recobrimentos de Fosfato de Cálcio obtidos pelo Método Biomimético sobre os substratos de Aço Inoxidável AISI 316L e de liga de titânio ASTM F136, dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

The Copper Tube Handbook, Copper Development Association (Publishers) Inc., New York, 2006.

The Metals Databook, Alok Nayer, McGraw-Hill, New York, 1997.

Thermexpert; Thermexpert - Potential-pH Diagram Generator, Argentum Solutions, Inc., <http://www.argentumsolutions.com/cgi-bin/thermexpert>, 2010.

Thomson Reuters; <http://thomsonreuters.com/>, 2009.

Titanium Industries Inc, Applications - Titanium for Orthopedic Applications, <http://www.titanium.com/brochure/applics.cfm>, 2001.

UNIFR, Bissig, H., Vavrin R., Scheffold F., Schurtenberger P. e Trappe V.; Sol-Gel Transition in Concentrated Colloidal, Suspension http://www.unifr.ch/physics/mm/proj/coll_solgeltrans.php, 2007.

US 4,122,239: Riboulet, M.J., Simon, J. Y. L. G.; Solar absorbers with layers of nickel/chromium alloy and dielectric material, 1978.

US 4,228,220: Garrison, J. D.; Selective absorber on glass and method for its production, US Patent No. 4,228,220, 1980.

US 4,244,790: Wieczerniak WJ.; Composition and method for eletrodeposition of black nickel, US Patent No. 4,244,790, 1981.

US 4,321,300: Farrauto, R. J.; Williams, J. C., Myers, H.; Thin film solar energy collector, 1982.

US 4,332,647: Woodard, S. K.; Composition and method for eletrodeposition of black nickel, 1982.

US 4,334,523: Spanoudis, L.; Solar energy collector having solar selective coating of low reflectance, 1982.

US 4,416,916: Aykan, K., Farrauto, R. J., Jefferson, C. F., Lanam, R. D.; Thin film solar energy collector, 1983.

USP, Laboratório de Pesquisa em Ensino de Química, Corrosão, http://quimica.fe.usp.br/graduacao/edm431e2/material98/alexandra/corrosao_oculta.htm, 2001.

Valiulienė, G., Pielienė, A. Jasulaitienė, V.; Investigation of electrochemical behaviour of Co sulphide in nickel plating electrolyte, CHEMIJA, 2, 2005, pp. 18-23.

Van Landingham, M. R.; McKnight, S. H.; Palmese, G. R.; Elings, J. R.; Huang, X., Bogetti, T. A.; Eduljee, R. F.; e Gillespie Jr, J. W.; Nanoscale Indentação of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope, AFM-J. Adhesion, 2001.

Velasco, J. A. C.; Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação, tese de doutoramento, PEMM –COPPE- Universidade Federal d o Rio de Janeiro, 2007.

Viljoen, W.; Phase relations in the systems Cu-Fe-Ni-S and their application to the slow cooling of PGE Matte, Doctoral Thesis, University of Pretoria, Faculty of Natural and Agricultural Science, 2001.

Wäckelgård, E.; Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 56, 1998, pp. 35-44.

Wade, W. R., Progar, D. J.; Effects of a simulated space environment on thermal radiation characteristics of selected black coatings, NASA Technical Note D-4116, 1967.

Walton, R. A.; X-Ray Photoelectron-Spectra of Inorganic Molecules [1]. XXIII. On the Question of Usefulness of XPS in Studying of Ambidentate Nature of Thiocyanate Ligand, *Inorganica Chimica Acta*, 31, 1979, pp. 237-240.

Wang, C., Pai, N., Yau, H.; Chaos control in AFM system using sliding mode control by backstepping design, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, Volume 15, Issue 3, 2010, pp. 741-751.

Weisendanger, R.; Scanning probe microscopy and spectroscopy, methods and applications, Cambridge: Cambridge University Press, 1994, pp. 637.

Welty, J., Wicks, C.E., Wilson, R.E.; Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, John Wiley and sons Ltda, 3a. edição, 1984, Cap. 23.

Wesley, W. A.; Black Nickel Plating, US Patent No. 2,844,530, S no. 640,373, 1957.

Xinkang, D., Cong, W., Tianmin, W., Long, Z., Buliang, C., Ning, R.; Microstructure and spectral selectivity of Mo–Al₂O₃ solar selective absorbing coatings after annealing, *Thin Solid Films*, 2008, 2008:516:3971-3977.

Xue, S. W., Zu, X. T., Zheng, W. G., Chen, M. Y., Xiang, X.; Effects of annealing and dopant concentration on the optical characteristics of ZnO:Al thin films by sol–gel technique, *Physica B*, 2006, 382:201-204.

Yorkgitis, E., Adhesion and Coatings Adhesion: Theory, Applications and Durability, April 26-28, 1999, <http://www.ims-np.org/springAdh/springAdh.htm>, 2001.

Zäch, M., Hägglund, C., Chakarov, D., Kasemo, B.; Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 10, 2006, pp. 132-143.

Zanette, S.I –Funcionamento de um microscópio de força atômica –Apostila CBPF, <http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html>, 2007.

Zhai, .Q. e Wang, R.Z.; Experiences on solar heating and cooling in China, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 12, Issue 4, Maio, 2008, pp. 1110-1128.

Zhao, S., Wäckelgård, E.; Optimization of solar absorbing three-layer coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, 90:243-261.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO DO TRABALHO.....	3
2.1 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	4
3.2 CORPO NEGRO	5
3.3 SUPERFÍCIES SELETIVAS	11
3.4 ELETROQUÍMICA – CÉLULA ELETROLÍTICA	18
3.4.1 Eficiência de corrente	21
3.5 ASPECTOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES E INTERFACES.....	24
3.5.1 XPS (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>).....	30
3.5.2 SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	32
3.5.3 XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	33
3.5.4 AFM (<i>Atomic Force Microscopy</i>).....	36
3.6 MÉTODO FLASH (NANOFLASH)	42
3.7 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	43
3.8 NÍQUEL NEGRO.....	45
3.9 INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA DE UM COLETOR TÉRMICO: RENDIMENTO TÉRMICO	51
4. METODOLOGIA.....	56
4.1 RESUMO INTRODUTÓRIO	56
4.2 POLIMENTO MECÂNICO.....	57
4.3 POLIMENTO ELETROLÍTICO	57
4.4 ELETRODEPOSIÇÃO DO FILME DE NÍQUEL FOSCO, SOLUÇÃO DE WATTS.....	60
4.5 OBTENÇÃO DA CAMADA SELETIVA DE NÍQUEL NEGRO.....	61
4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68

5.1	CURVAS DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV), CRONOPOTENCIOMETRIA , VOLTAMETRIA CÍCLICA CATÓDICA (CCV).....	68
5.2	MICROSCOPIA ÓTICA (MO)	83
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)	84
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E TRATAMENTO TÉRMICO	89
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)	92
5.6	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).....	101
5.7	ABSORTÂNCIA E EMITÂNCIA TÉRMICA.....	117
5.8	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	121
5.9	ANÁLISE DA MICROESTRUTURAÇÃO.....	130
5.10	MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA (MFM).....	138
5.11	CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	142
5.12	ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DAS AMOSTRAS SELETIVAS TRATADAS TERMICAMENTE E PRODUZIDAS POR EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS.....	144
5.13	EFICIÊNCIA TÉRMICA DO COLETOR SOLAR	154
5.14	CURVA DE RENDIMENTO INSTANTÂNEO	157
6.	CONCLUSÕES	164
7.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	166
8.	PROPOSTAS DE TRABALHO.....	169
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Gráfico da energia de radiação solar pelo comprimento de onda (adaptado de Kreith, 1991).....	5
Figura 3.2. Lei de Planck com a distribuição de radiação do corpo negro.	6
Figura 3.3. Fluxograma dos tipos de absorvância. (Kreith, 1977).	8
Figura 3.4. Fluxograma dos tipos de Emitância (Simão, 2007; Kreith, 1991)..	10
Figura 3.5. Representação dos espectros de absorção do corpo negro, da radiação solar direta na atmosfera (ASTM E891-87) e a de material seletivo ideal conciliando a exigência de alta absorção de energia incidente e de baixa emissão de energia térmica. (figura adaptada de Kennedy, 2002).	12
Figura 3.6. Célula eletrolítica de Cu/Cu^{2+} , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Pt}$ (adaptado de Jurca, 2005)	19
Figura 3.7. Esquema simplificado de uma célula de três eletrodos (adaptado de Jurca, 2005).....	21
Figura 3.8. Esquema das regiões de interesse de análise para as técnicas de caracterização de superfícies e interfaces (adaptado de Teixeira, 2005).	25
Figura 3.9. Resolução de algumas técnicas de espectroscopia (adaptado de Teixeira, 2005).	29
Figura 3.10. Resolução de algumas técnicas de microscopia (adaptado de Teixeira, 2005).	30
Figura 3.11. Difração de raios-X em uma amostra cristalina (adaptado de IST, 2010).....	35
Figura 3.12. (a) Efeito do tamanho de partícula fina no difratograma (b) no ângulo exato de Bragg (adaptado de Cullity, 1967).	36
Figura 3.13. Modelo esquemático para AFM (adaptado de Wang et al., 2010).	39
Figura 4.1. Montagem esquemática para polimento eletrolítico	59

Figura 4.2. Perfil esquemático do efeito rugosidade (adaptado de Huo et al., 2004).....	60
Figura 4.3. Montagem esquemática para eletrodeposição de níquel fosco (níquel Watts).	61
Figura 4.4. Montagem esquemática para eletrodeposição de níquel negro (Dennis et al., 1972).	62
Figura 4.5. Fluxograma para obtenção das amostras de níquel negro.	63
Figura 4.6. Fluxograma esquemático das caracterizações das amostras de cobre e de cobre recobertas com níquel Watts.....	64
Figura 4.7. Fluxograma esquemático das caracterizações das amostras recobertas de níquel negro.....	65
Figura 5.1. Voltamograma de varredura linear para o cobre C81100.	71
Figura 5.2. Voltamograma de varredura linear para o cobre comercial testado para comparação com o cobre C81100.	72
Figura 5.3. Cronopotenciometria para obtenção de níquel negro nas condições de nanoestruturação e de não nanoestruturação a $t = 0.7\text{ s}$ (a), a $t = 4.0\text{ s}$ (b), $t = 40\text{ s}$ (c) e a $t = 900\text{ s}$ (d), eletrodo de referência de Calomelano.	75
Figura 5.4. Cronopotenciometria para obtenção de níquel negro nas condições de variações na concentração de sulfato de zinco para os $t = 0,7\text{ s}$ (a), $t = 4\text{ s}$ (b), $t = 40\text{ s}$ (c) e a $t = 900\text{ s}$ (d), eletrodo de referência de Calomelano.	76
Figura 5.5 Voltamograma cíclico para o níquel negro nanoestruturado (a) e níquel negro sem nanoestruturação (b).	78
Figura 5.6. Fotomicrografias de níquel negro em condição “Normal” a 200× (a) e 500× (b) obtida sobre substrato lixado a P1200 eletropolido.	84
Figura 5.7. Fotomicrografias de níquel negro em condição “Normal” a 200× (a) e 500× (b) obtida sobre substrato lixado a P2500 eletropolido.	84

Figura 5.8: SEM 10.000× (a) e espectro de EDS (b) de amostra de cobre eletropolido.	85
Figura 5.9. (a) SEM 10.000× e (b) Espectro de EDS de amostra de níquel fosco.	86
Figura 5.10. SEM 10.000× (a) com pontos selecionados de trinca (1) e de grânulo (2) para amostra de níquel negro nanoestruturado.	87
Figura 5.11. Espectro de EDS para SEM-EDS: 10.000× de amostra de níquel negro nanoestruturado em dois pontos distintos: 1 (trinca) e 2 (grânulo) na superfície (figura 5.10).	88
Figura 5.12. Análise da Espessura por secção transversal SEM-EDS:10.000× para amostra (a) de níquel negro nanoestruturado e de amostra (b) de níquel fosco.	89
Figura 5.13. Espectrograma FTIR para amostras de níquel negro: “Normal” (não submetida a recozimento), submetida a recozimento a 200 °C (NN200) e submetida a recozimento a 600 °C (NN600).	91
Figura 5.14. Suportes de amostra (<i>holders</i>) do Miniflex™ Rigaku (Rigaku, 2009).	93
Figura 5.15. Digratogramas comparativos para as amostras do substrato de cobre metálico eletropolido, de níquel Watts e de níquel negro.	95
Figura 5.16. Digratogramas comparativos para as amostras de níquel negro sem tratamento térmico, de níquel negro tratado a 200 °C e de níquel negro tratado a 600 °C.	97
Figura 5.17. Espectrograma obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	102
Figura 5.18. Espectrograma obtido por XPS para a amostra de níquel negro após <i>sputtering</i>	103
Figura 5.19. Espectrograma de alta resolução para o carbono obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	104

Figura 5.20. Espectrograma de alta resolução para o carbono obtido por XPS para a amostra de níquel negro com <i>sputtering</i>	105
Figura 5.21. Espectrograma de alta resolução para o níquel obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	107
Figura 5.22. Espectrograma de alta resolução para o níquel obtido por XPS para a amostra de níquel negro com <i>sputtering</i>	108
Figura 5.23. Espectrograma de alta resolução para o oxigênio obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	109
Figura 5.24. Espectrograma de alta resolução para o oxigênio obtido por XPS para a Amostra de níquel negro com <i>sputtering</i>	110
Figura 5.25. Espectrograma de alta resolução para o enxofre obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	111
Figura 5.26. Espectrograma de alta resolução para o enxofre obtido por XPS para a amostra de níquel negro com <i>sputtering</i>	112
Figura 5.27. Espectrograma de alta resolução para o zinco obtido por XPS para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	113
Figura 5.28. Espectrograma de alta resolução para o zinco obtido por XPS para a amostra de níquel negro com <i>sputtering</i>	114
Figura 5.29. Perfil esquemático de composição para o níquel negro depositado sobre o cobre.	116
Figura 5.30. (a) Fotoespectrograma comparativo para refletâncias entre as superfícies de níquel negro nanoestruturada (Normal) e sem nanoestruturação (Older BNi), (b) gráfico de barras comparativo das propriedades óticas entre a superfície de níquel negro nanoestruturada (Normal) e sem nanoestruturação (Older BNi).	119
Figura 5.31. AFM por contacto do substrato de cobre lixado até 1200P (Cu), $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$	121

Figura 5.32. AFM por contacto do cobre polido eletroliticamente (Cu pol) em H_3PO_4 por 180 s a 1750 mV, $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$	122
Figura 5.33. AFM modo não contacto de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (a) e de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (b) com imagem de contraste de fase (c) para amostras recobertas por níquel Watts (Ni/Cu pol).	123
Figura 5.34. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição Normal.	124
Figura 5.35. AFM SPIP image $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ e cálculo estimado de diâmetro de partícula para amostras recobertas por níquel negro Normal.	125
Figura 5.36. AFM modo não contacto de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição de 0,5Zn (0,5× concentração de sulfato de zinco).	126
Figura 5.37. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição de 2Zn (2× concentração de sulfato de zinco)	127
Figura 5.38 AFM modo não contacto de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (a) com imagem de contraste de fase (b) para amostras recobertas por níquel negro na condição de NN200 (recozimento a 200 °C).	128
Figura 5.39 AFM modo não contacto de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ com imagem de contraste de fase para amostras recobertas por níquel negro na condição de NN600 (recozimento a 600 °C).	129
Figura 5.40. AFM modo contacto de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$: (a) amostra de cobre lixada até P1200 e (b) amostra eletropolida de cobre.	131
Figura 5.41. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ para varredura topográfica de amostras recobertas por níquel negro “Normal” (níquel negro nanoestruturado, NN/ Ni/ Cu).	132

Figura 5.42. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ com imagem de contraste de fase para amostras recobertas por níquel negro “Normal” (NN/Ni/Cu).....	133
Figura 5.43. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ para varredura topográfica de amostras recobertas por níquel negro no procedimento “2Zn” (2× concentração de zinco).....	134
Figura 5.44. AFM modo não contacto de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ com imagem de contraste de fase para amostras recobertas por níquel negro “2Zn”	135
Figura 5.45. Imagens de AFM $2 \times 2\ \mu\text{m}$ e AFM SPIP™ estimativa de diâmetro de grão para níquel negro “Older BNi” ((a) e (b)), níquel negro “Normal” ((c) e (d)) e níquel negro “2Zn” ((e) e (f)).	137
Figura 5.46. Imagem de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de MFM para níquel negro “Older BNi” (<i>lifting in</i> de $150\ \text{nm}$).....	139
Figura 5.47. Imagem de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de MFM para níquel negro “Normal” (<i>lifting in</i> de $35\ \text{nm}$).....	141
Figura 5.48. Gráfico de barras de condutibilidade e difusividade térmica do sistema de níquel negro/níquel/cobre em comparação ao material condutor de cobre C81100 e ao sistema níquel/cobre.	142
Figura 5.49. Curvas de refletância para a absorptância para as amostras de Normal e de NN100.	146
Figura 5.50. Curvas de refletância para a absorptância para as amostras de Normal.	147
Figura 5.51. Curvas de refletância para a absorptância para as obtidas por PVD por feixe de elétrons com tratamento térmico a $100\ ^\circ\text{C}$ e sem tratamento térmico.....	150
Figura 5.52. AFM modo não contacto de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ (a) topografia (b) contraste de fase de para níquel negro “Normal” com projeção em 3D de topografia e (c) topografia (d) contraste de fase para amostra obtida por PVD por feixe de elétrons com projeção em 3D de topografia.	151

Figura 5.53: Instalação experimental esquemática de ensaio do coletor solar com tubos de calor em placa (adaptado de Facão, 2004 e Facão et al., 2006).	156
Figura 5.54. Instalação experimental com sistema de aquisição para o coletor solar com tubos de calor em placa.	157
Figura 5.55. Temperatura de saída do coletor solar com tubos de calor em placa (T_s) e a temperatura obtida pelo modelo de Facão ($T_{s\text{ modelo}}$).....	159
Figura 5.56. Comparação entre rendimento térmico por área de superfície absorvedora entre o Tinox e o níquel negro para o coletor solar com tubos de calor em placa.....	160
Figura 5.57. Comparação entre rendimento térmico entre o Tinox e o níquel negro para o coletor solar com tubos de calor em placa.....	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Características Óticas de Materiais (tabela adaptada de Gorenstein, 1986).	18
Tabela 3.2. Parâmetros técnicos de análise das principais técnicas de caracterização de superfície(EAG, 2010; Teixeira, 2005).	27
Tabela 3.3. Parâmetros de aplicação das principais técnicas de caracterização de superfícies (EAG, 2010; Teixeira, 2005)	28
Tabela 3.4. Comparação entre AFM e algumas microscopias (Buehler 2010; NREL, 2010; Russell, 2010).....	42
Tabela 5.1. Estimativa da taxa de dissolução e rugosidade final de cobre C81100 eletropolido pelas equações (4.1) e (4.2).	73
Tabela 5.2. Eficiência de corrente e estimativa da espessura para camada de níquel Watts eletrodepositada em 5 minutos.	81
Tabela 5.3. Eficiência de corrente e estimativa da espessura para camada de níquel negro nanoestruturada eletrodepositada após 15 minutos.	83
Tabela 5.4. Bandas de absorção de FTIR detectadas nas amostras de níquel negro com e sem tratamento térmico.....	91
Tabela 5.5. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa Jade TM para os picos de maior intensidade para as amostras recobertas de níquel Watts.....	97
Tabela 5.6. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa Jade TM para os picos de maior intensidade para as amostras recobertas de níquel negro sem tratamento térmico (Normal).	98
Tabela 5.7. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa Jade TM para os picos de maior intensidade para as amostras recobertas de NN200.....	98
Tabela 5.8. Tamanho de cristal calculado pela equação 3.32 e pelo programa Jade TM para as amostras recobertas de NN600.	99

Tabela 5.9. XPS de alta resolução para níquel, zinco e enxofre para a amostra de níquel negro sem <i>sputtering</i>	115
Tabela 5.10. XPS de alta resolução para níquel, zinco e enxofre para a amostra de níquel negro com <i>sputtering</i>	115
Tabela 5.11. Quadro comparativo de absorvância (α , %), emitância térmica (ε , %) e seletividade (Selet, α/ε) para as diversas amostras variações de concentração de sulfato de zinco e de tiocianato, de densidade de corrente e de tratamento térmico.	120
Tabela 5.12. Propriedades termodinâmicas do níquel negro e do níquel Watts obtidas por Nanoflash e estimadas pelo método de Cernuschi.	144
Tabela 5.13. Valores de refletância e da absorvância (α) para as amostras de níquel negro Normal com tratamento térmico a 100 °C e sem tratamento térmico.....	146
Tabela 5.14. Massa molecular e massa específica esperada para o níquel negro na relação 2Ni ⁰ : NiS: ZnS e para amostra por PVD por feixe de elétrons com a relação 3Ni ⁰ :ZnO.	149
Tabela 5.15. Valores da refletância e da absorvância (α) para as amostras obtidas por PVD por feixe de elétrons com tratamento térmico a 100 °C e sem tratamento térmico.	150
Tabela 5.16. Resultados da análise JPK TM para topografia para amostra Normal e depositada por PVD por feixe de elétrons (figura 5.64).....	152
Tabela 5.17. Propriedades óticas das amostras produzidas Normal, 2Zn, PVD por feixe de elétrons e amostras comerciais.	153
Tabela 5.18: Propriedades do coletor (Facão, 2004).	154

LISTA DE NOTAÇÕES

3D e 2D	Três dimensões e duas dimensões
A	Área [m^2]
AB	Interface entre A e B
AFM	Microscopia de Força Atômica
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BA	Adesão básica de um recobrimento-substrato, máximo valor atingível
c_p	Calor específico [$\text{J}/(\text{Kg.K})$]
c_{pT}	Calor específico total [$\text{J}/(\text{Kg.K})$]
e	Efusividade térmica [$\text{J}/(\text{m}^2.\text{K.s}^{1/2})$]
E_A	Adesão experimental medida
E_c	Módulo de Young
f	Fator forma
F_{AB}	Força total de adesão
f_c	Fator de Cernuschi
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por/com transformada de Fourier
k	Condutividade térmica [$\text{W}/(\text{m.K})$]
k_T	Condutividade térmica total [$\text{W}/(\text{m.K})$]
K_{ti}	Fator de tenacidade à fractura, parâmetro de adesão
L_i	Espessura para amostra desconhecida [m]
L_o	Espessura para amostra conhecida [m]
L_w	Espessura para o modelo de parede plana [m]
$máx$	Valor máximo ou limite
MM	Massa molecular [u]
q	Calor transferido em regime permanente (<i>steady-state</i>) [W]

R	Resistência térmica [K/W]
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T	Temperatura [K]
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
U	Coeficiente de transferência de calor total [W/(m ² .K)]
u	Unidade de massa atômica (<i>u.m.a.</i>)
W_{AB}	Trabalho reversível de adesão
x	Distância de separação x , dimensão molecular e parte linear da curva
x_i	Fração mássica
X_i	Fração molecular por XPS (%)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X
XRD	Difração de raios X

Símbolos gregos

α	Difusividade térmica [m ² /s], absorptância
ρ	Massa específica [kg/m ³]
ρ_T	Massa específica total [kg/m ³]
α_T	Difusividade térmica total [m ² /s]
θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda
τ	Tamanho médio de domínios ordenados (cristalinos)
ε	Emitância

Subscritos

- i* Camada de propriedades desconhecidas
- ii* Camada de propriedades desconhecidas (níquel negro)
- o* Substrato, camada de propriedades conhecidas