

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE SELETIVA COM DEPÓSITOS METÁLICOS DE NÍQUEL

Márcia Cristina de Sousa ¹
Eudésio Oliveira Vilar ¹
Katya Dias Nery ¹
Henryli Alecrim Sobreira ¹

Resumo

Para este estudo foi desenvolvido uma superfície seletiva composta de níquel (brilhante-fumê) depositado em substrato de aço inoxidável 304, utilizando um processo de galvanoplastia, eletrodeposição. A característica em destaque desta superfície é alta absorção da energia da radiação solar, onde se utiliza um protótipo Coletor Solar Industrial na conversão desta energia em energia térmica; O Coletor Solar é formado pela calha parabólica e um tubo concentrador de energia, que tem sua aplicabilidade em promover transferência de calor, proporcionando viabilidade na captação e retenção eficiente da radiação espectral. Neste trabalho o intuito é simular a superfície do tubo concentrador em amostras, escala laboratorial. Este trabalho foi subdividido em duas etapas: a primeira etapa com o processo de galvanoplastia aplicada ao substrato no qual foi eletrodepositado uma camada de Níquel Brilhante - NB, variando a espessura de 1 a 15 μm , e uma segunda camada por imersão do banho metálico de Níquel Fumê - NF. A segunda etapa com a caracterização da superfície galvanizada com a técnica de leituras de absorbância da radiação por Espectrofotometria de FTIR, obtenção de imagens amplificadas com a técnica Microscopia Óptica, e o processamento das imagens amplificadas com a técnica de Quantificação de fases do metal com o software IMAGO[®]. Ao término do estudo observou-se que quanto menor a espessura maior fração de porosidade do NB, melhor adsorção da camada metálica do NF, promovendo assim altos índices de absorbância da radiação espectral.

Palavras-chave: Galvanização; Superfície seletiva; Processamento de imagens.

OBTAINING AND CHARACTERIZING THE SELECTIVE SURFACE WITH NICKEL METALIC DEPOSITS

Abstract

For this study, a selective surface composed of nickel (bright - smoked) deposited on 304 stainless steel substrate was developed, us in electroplating, electroplating. The characteristic feature of this surface is high absorption of energy from solar radiation, where a prototype Industrial Solar Collector is used in the conversion of this energy to thermal energy; The Solar Collector is formed by the parabolic trough and na energy concentrator tube, which has its applicability in promoting heat transfer, providing viability in the capture and efficient retention of espectral radiation. In this work the aimis to simulate the surface of the concentrator tube in samples, laboratory scale. This work was subdivided in two stages: the first step with the electro plating process applied to the substrate in which a layer of Nickel Brilliant - NB was electrodeposited, varying the thickness of 1 to 15 μm , and a second layer by immersion of the nickel metal bath Fumé - NF. The second step with the characterization of the galvanized surface with the technique of absorbance readings of the radiation by FTIR Spectrophotometry, obtaining images amplified with the technique Optical Microscopy, and the processing of the amplified images with the technique of Quantification of phases of the metal with the IMAGO[®] software. At the end of the study, it was observed that the lower the thickness the greater the porosity fraction of the NB, the better the adsorption of the metallic layer of the NF, thus promoting high absorbance indexes of the spectral radiation.

Keywords: Galvanization; Selective surface; Image processing.

¹Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Engenharia Eletroquímica, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: mcrissousa11@gmail.com



I INTRODUÇÃO

I.1 Superfície Seletiva do Concentrador Solar

O estudo de superfícies seletivas para coletores solares térmicos usa a energia na forma de radiação eletromagnética, esta é um tipo de energia transmitida por diferentes formas de calor e da luz, esta radiação é transcrita no espectro eletromagnético e se estende por comprimentos de ondas; os valores de comprimentos de onda entre 300 nm e 3000 nm é a região de radiação solar, são nomeadas por: ultravioleta, visível e infravermelho [1]. A seguir, Figura 1, o espectro eletromagnético, em destaque o espectro solar.

Para que a radiação solar seja transformada em energia térmica ou energia elétrica, é necessário um instrumento de conversão, o coletor solar através da transferência de calor realiza esta conversão de forma eficiente. O coletor solar é basicamente um dispositivo que promove o aquecimento

de um fluido, água ou ar, através da conversão da radiação eletromagnética do Sol em energia térmica [2]. O coletor para aquecimento constitui-se de superfícies que simulam um corpo negro, o qual absorve toda radiação que nele incide, e nenhuma parte da radiação incidente é refletida ou transmitida.

O uso dessa tecnologia apresenta as seguintes vantagens: elevada eficiência de coleta de calor; permite utilizar diversos fluidos para transferência de calor; construído com tecnologia nacional; baixo custo de aquisição; aplicável em qualquer dimensão. Pode ser utilizada por diversos setores industriais que se utilizam de energia térmica.

A Figura 2 apresenta o coletor solar, o equipamento é composto por uma calha parabólica e um tubo concentrador solar. Este trabalho se deteve em revestir a superfície de um substrato – a simular a superfície do componente tubo concentrador solar. O revestimento em questão, visa a obtenção da propriedade seletiva de melhor absorção da

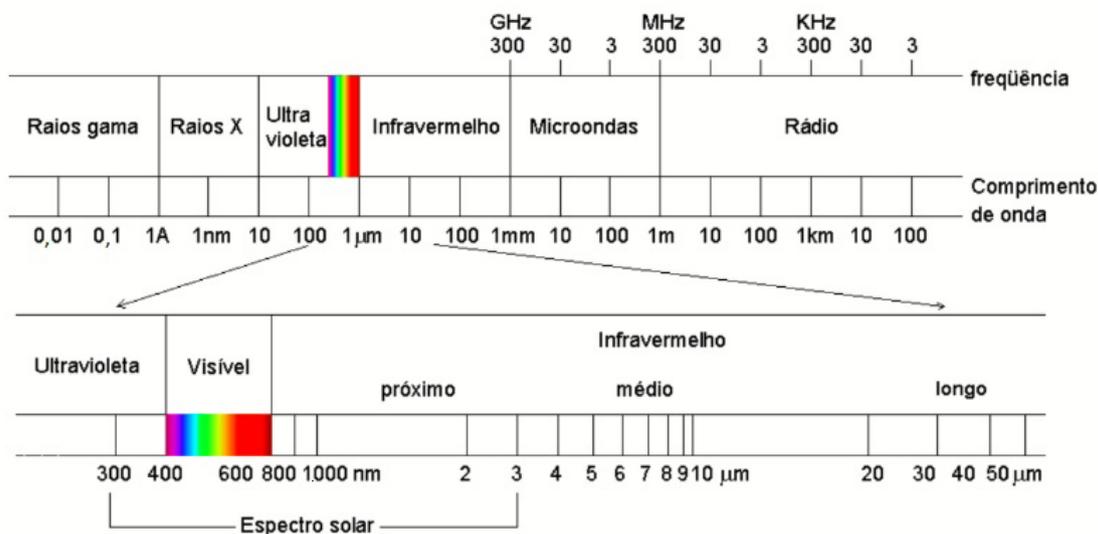


Figura 1. Espectro Eletromagnético [1].

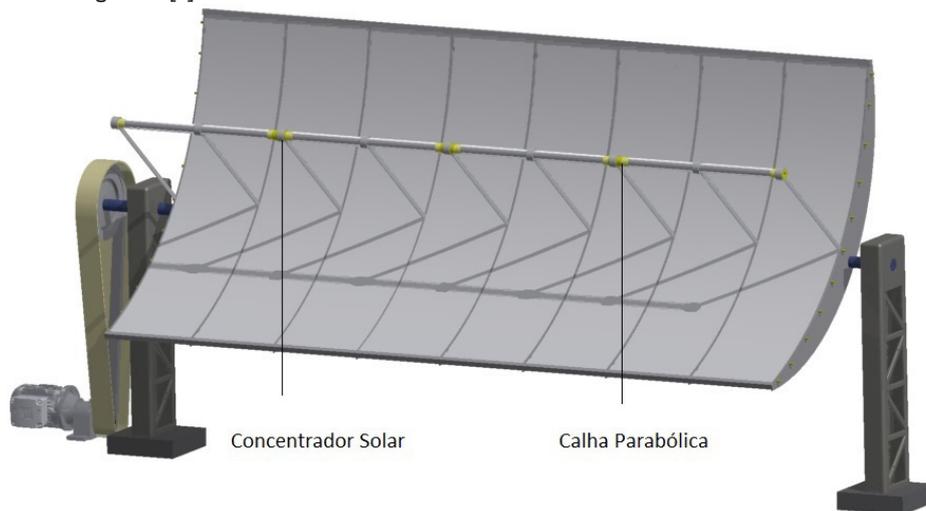


Figura 2. Coletor Solar [3].

radiação térmica do sol. As superfícies dos materiais, cujo comportamento é seletivo, têm um objetivo específico de melhorar a eficiência do coletor solar elevando a absorvância para a radiação solar e reduzindo as perdas que ocorreriam por radiações emitidas pelo próprio coletor.

Termodinamicamente a idealidade de superfície seletiva é o corpo negro, objeto hipotético que absorve toda a radiação incidente sobre ele, e nenhuma parte da radiação incidente é refletida ou transmitida. A energia absorvida pelo corpo sob a forma de calor, a partir da radiação solar, é a energia fototérmica. A conversão fototérmica da energia solar se fundamenta em mecanismos que variam segundo o material absorvente envolvendo difusão de átomos, absorção de fótons e aceleração de elétrons. A energia cinética das partículas da superfície aumenta por condução, através de todo o corpo, acarretando em um incremento na temperatura do material [2].

1.2 Tratamento de Superfície

A técnica de galvanização deposita uma fina camada metálica sobre um objeto para decoração, proteção contra corrosão, condutividade elétrica, resistência ao desgaste, seletividade e assim por diante [4]. Dentre as propriedades citadas, foi produzida e analisada na superfície galvanizada as características técnicas de resistência a corrosão e de seletividade.

Branco e Sade [2] detectou em seus estudos que depósitos metálicos com camadas de Níquel e Óxido de Níquel produzem superfícies seletivas, formando placas absorvedoras, comumente utilizadas em aquecedores e concentradores solares. O Níquel possui características nobres e propicia para substratos de aço, ligas de zinco, alumínio e suas ligas e sobre cobre e suas ligas, resistência à abrasão e corrosão.

Os depósitos galvânicos, aplicados e analisados, são o NB e o NF. O Níquel Brilhante é um depósito de Níquel de alto brilho e qualidade superior, proporciona aderência na superfície para outros depósitos como cromação e Níquel Fumê, tem alta resistência a meios corrosivos, e apresenta ótimo aspecto decorativo; Níquel Fumê é um depósito adequado para deposição de camada de revestimentos antigos, enegrecidos, sobre metais de cobre, latão, níquel, prata e zinco. O NF é indicado a ser utilizado com camada de deposição de Níquel Brilhante aplicada anteriormente [5].

De acordo com a norma ASTM B504-90 [6], se utiliza o Método Coulométrico, que é baseado na 'Lei de Faraday - o peso do metal depositado é proporcional à quantidade de eletricidade transmitida. Para a mesma quantidade de eletricidade transmitida, o peso do metal depositado é proporcional ao seu equivalente eletroquímico [4]. Para obtenção de dados de medição da espessura da camada eletrodepositadas, a medição se dá através do processo de oxirredução dos metais presentes dissolvidos no formato de sais, ou de anodo. Este procedimento engloba os seguintes parâmetros: diferença de potencial (ddp), densidade de corrente (I), tempo (t), o

peso molecular do elemento químico (PM), constante de Faraday (F) e o número estequiométrico de elétrons ($v.e$). A Equação 1 relaciona os dados na obtenção do valor da massa eletrodepositadas na superfície do substrato obtendo o valor da massa eletrodepositada em unidade no SI 'g'. Na sequência, Equação 2, a conversão do valor em massa para valor espessura, unidade de espessura no SI ' μm ', se faz necessário o acréscimo da área do substrato (A) e da densidade do metal (d).

$$m = \frac{I.t.PM}{v.e.F} \quad (1)$$

$$E = \frac{m.100}{A.d} \quad (2)$$

1.3 Processamento de Imagens

Imagens ampliadas reais ou virtuais de objetos é alcançada através de análise de microscopia óptica, que realiza uma varredura nas superfícies das amostras diante de lentes esféricas de microscópio de luz refletida, e com isso observa características morfológicas de rugosidade, uniformidade, defeitos por polimento, distribuição dos poros, presença de fissuras e de erosão, vazios, contorno de grãos, dentre outras.

Segundo Mansur et al. [7] a resolução de uma imagem em um microscópio se define como a capacidade de perceber os detalhes do objeto observado, com ou sem ampliação. Todo sistema óptico tem um limite finito de resolução, a partir do qual, uma ampliação além deste limite perderá a capacidade de definir os detalhes do objeto. A determinação da resolução óptica, Equação 3, se estabelece em cima das leis físicas 'Lei de Abbe' determina leis físicas na obtenção de valores de resolução (D) correlacionando com comprimento de onda da radiação (λ), índice de refração (n) e ângulo da radiação incidente (α).

$$D = \frac{1,22.\lambda}{2.n.\text{sen}(\alpha)} \quad (3)$$

Otimizando o processo de produção de um material galvanizado, faz-se relevante entender sua morfologia a nível microscópico, através de caracterizações micro-estruturais, as quais avaliam as propriedades físicas da amostra: mecânicas, elétricas, bioatividade, imunogenicidade, eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas e térmicas. A análise na micro-estrutura da superfície galvanizada visa principalmente estimar o desempenho qualitativo durante o seu período de vida útil, minimizando falhas indesejáveis, descamação, fraturas, perda de brilho, mudança na coloração, corrosão, dentre outras.

A análise de imagem automatizada consiste em tratar uma imagem digital evidenciando as regiões de interesse de maneira que o programa possa analisar. O tratamento de imagem se dá por operações de matrizes que alteram

o valor de seus pixels. Pixels são elementos da imagem e possuem posição e valor de brilho definidos, formando uma matriz correspondente à imagem, que determina a distribuição de tamanho de grão, fração de fase, que quantifica a área obtida pelos depósitos galvanizados e suas inclusões, podendo assim determinar o controle de qualidade da superfície adquirida [8].

1.4 Espectroscopia Óptica por FTIR

A análise de Espectroscopia óptica por FTIR determina os índices de absorção da radiação espectral da superfície das amostras galvanizadas, correlacionando faixas eletromagnéticas espectral em função com a absorvância emissiva dos depósitos de Níquel Brilhante e Níquel Fumê na superfície do substrato.

A espectroscopia é o conjunto de técnicas que utilizam a interação da radiação eletromagnética com a matéria, com o intuito de obter informações físicas e químicas de determinado material. Na espectroscopia no infravermelho, utiliza-se a região do infravermelho do espectro eletromagnético, que corresponde aos comprimentos de onda na faixa entre $0,7 \mu\text{m}$ até 1 mm [9].

Figueira [10] destaca que o espectro de absorção óptica de uma amostra é o registro obtido da intensidade da luz absorvida em função do comprimento de onda. Em geral, em vez da intensidade da luz absorvida, o que se registra no espectro é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz incidente I_0 e a intensidade da luz transmitida I . Esta grandeza é chamada de absorvância (A_{bs}) ou densidade óptica, Equação 4:

$$A_{bs} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4)$$

A superfície eletrodepositada de NF neste trabalho busca alcançar as características seletivas do corpo negro, visto que em sua função se destaca o escurecimento da

amostra. O NF vem sendo estudado desde a década de 50 devido possuir propriedades ópticas, o estudo da característica seletiva em diferentes condições de produção demonstraram a possibilidade de seu uso com alta eficiência em coletores solares [2].

As atividades desenvolvidas tiveram seu enfoque em superfícies de amostras que simulem o tubo concentrador solar, foram realizados o processo Eletroquímico de Galvanoplastia, as análises de Absorvância por FTIR e a Caracterização Micro Estruturais. O objetivo é a obtenção de uma superfície seletiva e com resistência a corrosão nas amostras, a ser aplicada posteriormente em um Tubo Concentrador Solar Industrial.

2 METODOLOGIA

O processo de galvanização dos metais de Níquel Brilhante e Níquel Fumê e as suas Caracterizações Micro Estruturais foram realizadas no Laboratório de Engenharia Eletroquímica - LEEq da UFCG. A análise de espectroscopia por FTIR foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CertBio na UFCG. A análise estatística do processamento de imagens foi obtida através do software IMAGO[®], disponibilizado pelo Laboratório de Meios Porosos - LMPT da UFSC.

2.1 Preparação das Amostras, Galvanização

A galvanização foi realizada sobre substrato de aço inox 304, com espessuras entre $1 \mu\text{m}$ a $15 \mu\text{m}$ do banho galvanico Níquel Brilhante. Na sequência foi realizada a imersão sobre o depósito do NB com o banho metálico de Níquel Fumê por tempo pré determinado de 10 minutos por fabricante.

Na Figura 3 se ilustra o sistema eletroquímico de galvanização com depósitos de NB e NF: retificador, agitador magnético com controle de temperatura, phmetro, célula

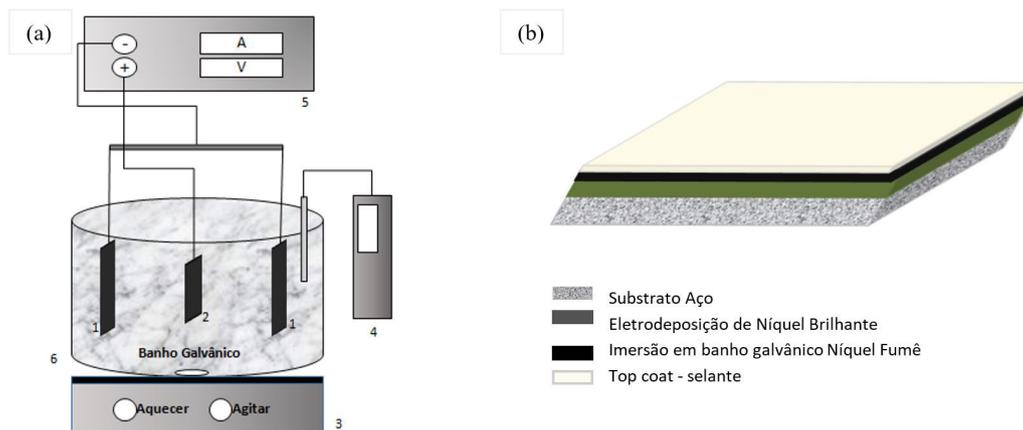


Figura 3. (a) Ilustração de um Sistema de eletrodeposição galvânica: (1) Anodos de Níquel; (2) Substrato de Aço Inox; (3) Agitador magnético com aquecimento; (4) pHmetro; (5) Retificador Agitador magnético com aquecimento; (6) Tanque/PP; (b) Camadas obtidas pelo processo de galvanização.

galvânica composta por cátodo (substrato a ser depositado), anodo (metal a se depositar, a se corroer) e eletrólito (meio por onde ocorre a passagem de elétrons dos metais, que contém sais do metal dissolvidos que se depositam no substrato).

2.2 Caracterização de Imagens

Etapas do processamento de imagens: A aquisição de imagens com captação de informações ópticas e transformação em um sinal elétrico; O pré-processamento convertendo as informações ópticas em imagens digitais; A segmentação com formas e padrões, estipuladas pelo software IMAGO[®], quantificando os espaços da microestrutura [11].

Na aquisição de imagens se utilizou a análise de Microscopia Óptica através de um microscópio óptico com luz polarizada (MOLP) Leica modelo DM1750M com aumento de 5 vezes a 100 vezes, as imagens selecionadas captaram a ampliação de 20 vezes com o auxílio de lentes esféricas. A calibração do foco das imagens foi obtida de acordo com os critérios requeridos pelo operador; a obtenção de imagens com maior nitidez facilitou a caracterização e tratamento das imagens, posteriormente para a análise de quantificação da fração de fases.

A análise de quantificação de fração de fases, processamento estatístico dos pixels das imagens amplificadas, se utilizou do software IMAGO[®], convertendo as informações ópticas em imagens digitais, caracterizando imagens de estruturas diversas, neste caso, microestrutura de materiais metálicos, tem morfologia bifásica com poros e partículas [12]. Foram processadas apenas com a conversão das fotos para imagens em níveis de cinza, e posterior binarização que detecta os contornos de grãos e as regiões interiores dos grãos, e a segmentação que quantificou a fração de poros, detectando as fases dos depósitos de NB ou NF.

2.3 Análise da Absorbância da Radiação Espectral

A caracterização por espectroscopia de emissão óptica foi realizada por um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR FT-NIR, separou-se as amostras eletrodepositadas com variações de espessuras, obtendo os resultados de absorbância em função do número de onda na faixa espectral eletromagnética do Infravermelho.

3 RESULTADO E DISCUSSÕES

Após a galvanização as amostras foram caracterizadas com a técnica de absorbância da radiação por Espectrofotometria de FTIR e a caracterização Micro Estrutural por processamentos de imagens usando a técnica de microscopia óptica, e em seguida o tratamento de dados com o software IMAGO[®], quantificando a fração de fases metálica.

A Figura 4, apresenta a imagem do substrato aço inox 304 sem tratamento(a), o substrato galvanizado com Níquel Brilhante com espessura de 5 μm (b), e por último da amostra com Níquel Fumê(c).

A seguir, Figura 5, apresenta as imagens com ampliação de 20 vezes das amostras galvanizadas com os depósitos de NB e NF, obtidas na análise de microscopia óptica. Regiões distintas em preto corresponde ao depósito de Níquel Fumê, a parte mais clara é determinada pelo percentual do depósito de Níquel Brilhante, demais cores devido captação óptica do substrato aço 304.

No processamento da imagem com o software IMAGO[®], em destaque na Figura 6 e 7 a sequência da obtenção da fração de fase: (a) o histograma de 8 bits (256 níveis de cinza) caracterizando as fases de interesse definidas na imagem binária, (b) imagem com segmentação binária separando as fases da imagem, (c) imagem com

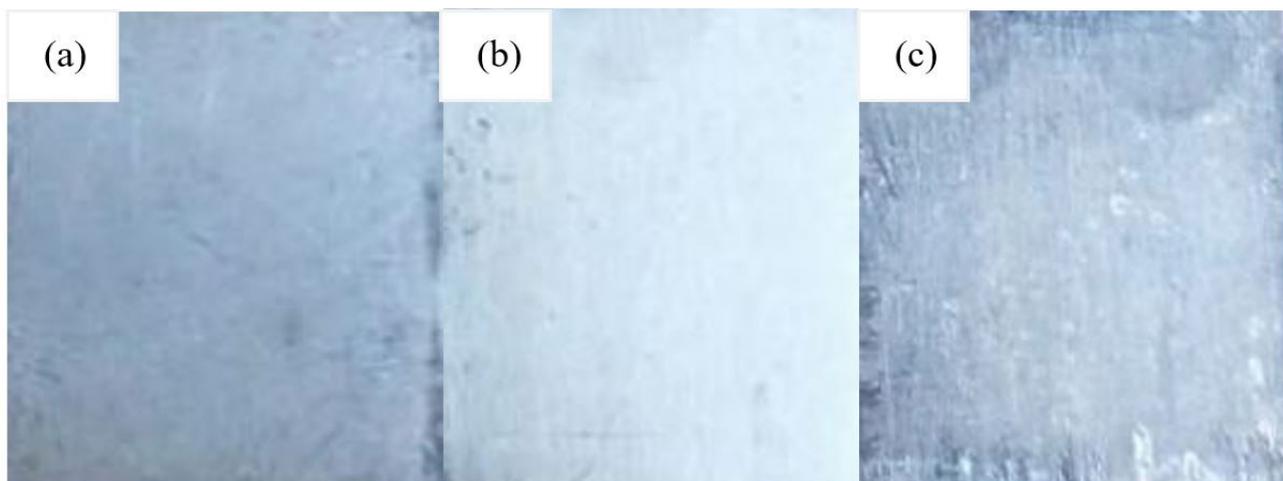


Figura 4. (a) Substrato de aço inox 304; (b) Amostra Galvanizada por Níquel Brilhante; (c) Amostra galvanizada por Níquel Fumê.

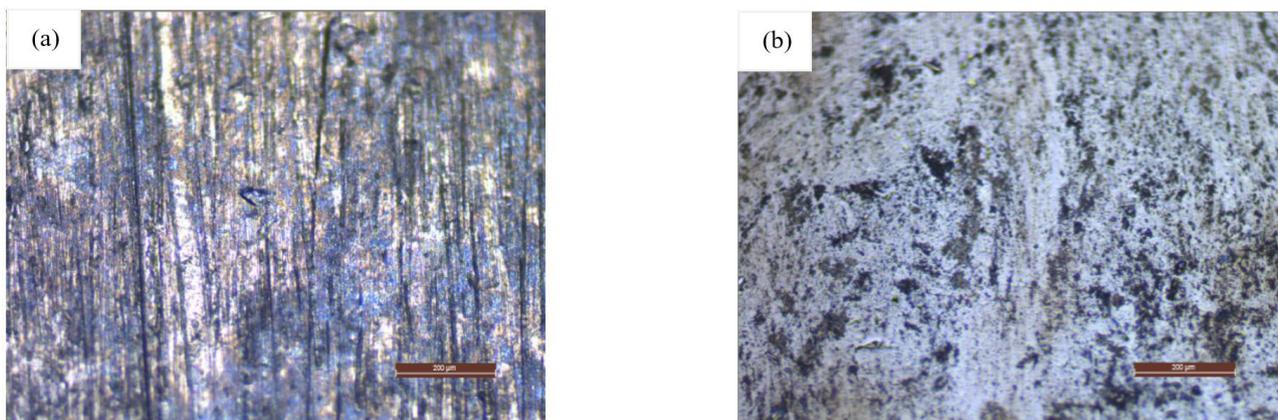


Figura 5. Imagens obtida via técnica de microscopia óptica: (a) Amostra com espessura de 1 μm de NB com NF; (b) Amostra com espessura de 15 μm de NB com NF.



Figura 6. Processamento da Imagem da Figura 3a: (a) Histograma de 8 bits; (b) Imagem binarizada; (c) Imagem binarizada invertida.



Figura 7. Processamento da Imagem da Figura 3b: (a) Histograma de 8 bits; (b) Imagem binarizada; (c) Imagem binarizada invertida.

segmentação binária com função invertida, caracterizando a fração de poros da fase do NF.

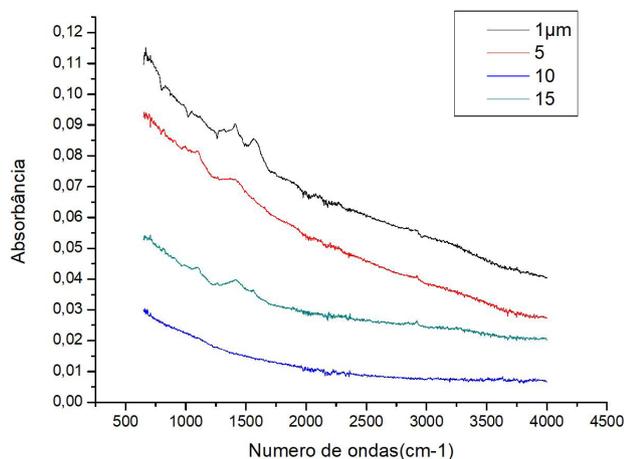
O software IMAGO[®] a partir da função caracterização da porosidade quantificou as fases em branco das Figuras 6b e 7b que são as frações sobressalentes das amostras com depósito NB, e invertendo a configuração das imagens, Figuras 6c e 7c destacam as frações adsorvidas na amostra do depósito de NF. Na Tabela I apresenta a fração de fase que destacou a porcentagem das amostras processadas com diferentes espessuras, onde a espessura do depósito do NB determinou a fração que melhor se aderiu o depósito imerso de NF.

De acordo com a Tabela I, quanto maior a espessura do depósito do NB, menor é a capacidade do depósito do NF aderir a amostra, tendo em vista que os depósitos com menor espessura (1 μm e 5 μm) de NB tem maior quantidade de espaços vazios e com isso o NF preenche as lacunas dos poros e consegue assim obter uma maior fração de fase.

A análise de Espectroscopia de Infravermelho de Transformada Fourier (FTIR -Fourier - Transform Infrared Spectroscopy) determinou a absorção da radiação óptica relação das amostras galvanizadas. A seguir, Figura 8, apresenta as curvas de absorbância comparadas para diferentes espessuras

Tabela 1. Quantificação da Fração das Fases dos depósitos NB e NF

| Espessura do depósito de NB com imersão do depósito NF | 1 μm | 5 μm | 10 μm | 15 μm |
|--|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Fração de Fase do depósito NB(%) | 23.001 | 32.4495 | 41.1807 | 69.846 |
| Fração de Fase do depósito NF(%) | 76.99 | 67.5505 | 58.8193 | 30.154 |

**Figura 8.** Gráfico de comparação das amostras caracterizadas no Espectrofotômetro FTIR.

de depósito de NB com NF em função do número de ondas (cm^{-1}) do espectro eletromagnético de radiação.

A análise de espectroscopia de emissão óptica por FTIR determinou por comparação a absorvância das amostras. As amostras do NF com menor espessura de depósito do NB obtiveram os maiores valores de absorvância; a comparar os resultados das análises de microscopia óptica e de espectroscopia por FTIR, pode-se observar que as amostras com deposições menores (1 μm e 5 μm), possui

maior porosidade e consegue adsorver em maior quantidade o NF, obtendo maiores absorvância em relação as outras amostras.

4 CONCLUSÕES

A galvanização tratou a superfície dos substratos, aço 304, revestindo-os sob variadas espessuras de 1 a 15 μm , com observância dos parâmetros: pH, densidade de corrente, tempo e temperatura; Se utilizou os depósitos metálicos de Níquel Brilhante e Níquel Fumê.

Na caracterização das amostras galvanizadas, a técnica de Microscopia Óptica obteve imagens ampliadas, que foram processadas no software IMAGO®, quantificando a fração fases metálicas e porosas do NB e NF. Determinou-se que as amostras com menor espessura de depósito NB tem na sua microestrutura mais espaços vazios e com isso acarreta uma maior uniformidade no depósito NF no substrato.

A seletividade analisada através da espectroscopia por FTIR, mostrou que as amostras com menor espessura do depósito de NB com NF obtiveram maiores índices de absorção de radiação em relação às demais. Com isso pode-se concluir que as amostras com menores espessuras de depósitos de NB (1 e 5 μm) adsorveram melhor o NF em sua superfície, sendo viável sua aplicação como amplificador de rendimento térmico na superfície do concentrador solar.

REFERÊNCIAS

- Dornelles KA. Absorbância solar de superfícies opacas: métodos de determinação e base de dados para tintas látex acrílica e PVA [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2008.
- Branco J, Sade W. Superfície seletiva recoberta com Ni/Nio através de deposição química seguida de oxidação. Brasil P11000251-0 A2. 2011 Set 20.
- Suna Engenharia, Inovação e Sustentabilidade. Campina Grande; 2017 [acesso em 3 jan. 2017]. Disponível em: <http://www.sunaengenharia.com.br/index.php/pt/projetos/rastreador-solar>
- Poyner J. Electroplating. United Kingdom: Argus Book; 1998. (Workshop Practice Serie; no. 11).
- Castro E, Motta R. Manual técnico tratamento de superfícies. 4. ed. Valinhos: Surtec do Brasil; 2012.
- American Society for Testing and Materials. ASTM B504-90: standard test method for measurement of thickness of metallic coatings by the coulometric method. West Conshohocken: ASTM; 2011.
- Mansur H, Pereira M, Oréface R. Biomateriais: fundamentos e aplicação. Vol. 1. Rio de Janeiro: Cultura Medica; 2005. p. 185-236. cap. 7.
- Marcomini RF, Souza DM. Microstructural and electrical features of yttrium stabilised zirconia with ZnO as sintering additive. Materials Research. 2016;19(1):45-50. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0161>.
- Lima C. Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier [dissertação]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; 2015.

- I0 Figueira L. Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-vis dos óleos de buriti (*Mauritia flexuosa*) e de patauá (*Oenocarpus bataua*) [dissertação]. Santarém: Universidade Federal do Oeste do Pará; 2012.
- I1 Marques O, Vieira NH. Processamento digital de imagens. Rio de Janeiro: Brasport; 1999.
- I2 Engineering Simulation and Scientific Software. IMAGO® 2.4: manual científico. São Paulo: ESSS; 2013.

Recebido em: 21 Nov. 2017

Aceito em: 4 Set. 2018