



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/02.04.23.10-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTO SENSOR PARA MEDIDA DE IRRADIÂNCIA SOLAR TOTAL

Franciele Carlesso

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Luiz Angelo Berni, Graziela da Silva Savonov, e Luis Eduardo Antunes Vieira, aprovada em 07 de março de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QG2M6S>>

INPE
São José dos Campos
2018

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/02.04.23.10-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTO SENSOR PARA MEDIDA DE IRRADIÂNCIA SOLAR TOTAL

Franciele Carlesso

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Luiz Angelo Berni, Graziela da Silva Savonov, e Luis Eduardo Antunes Vieira, aprovada em 07 de março de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QG2M6S>>

INPE
São José dos Campos
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Carlesso, Franciele.

C193d Desenvolvimento de elemento sensor para medida de irradiância solar total / Franciele Carlesso. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxxii + 190 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/02.04.23.10-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Luiz Angelo Berni, Graziela da Silva Savonov, Luis Eduardo Antunes Vieira.

1. Irradiância solar total . 2. Elemento Sensor. 3. Ni-P enegrecido. I.Título.

CDU 551.521.31



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

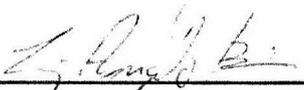
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Franciele Carfesso**

Título: "DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTO SENSOR PARA MEDIDA DE IRRADIÂNCIA SOLAR TOTAL".

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Luiz Angelo Berni



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

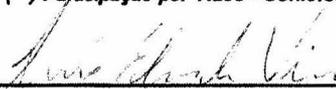
Dra. Graziela da Silva Savonov



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Dr. Luis Eduardo Antunes Vieira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Dr. Waldeir Amaral Vilela



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

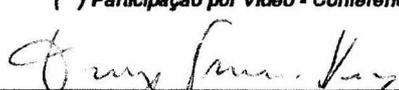
Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis



Convidado(a) / UNIFESP / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Dr. Tiago Franca Paes



Convidado(a) / UFBA / Salvador - BA

() Participação por Vídeo - Conferência

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

“Num finzito de tarde, um olhar de saudade, La mirar da janela...Lá...onde o xucro se amansa! Na ânsia do abraço eu apresso o passo pra matear com ela.”

Érlon Péricles – Diário de um Fronteiriço

Dedico a meus pais Maria e Gilmar meu irmão Gabriel e ao Lucas por todos os momentos de compressão, carinho e apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que, apesar da minha ausência e distância durante esse período, sempre me apoiou e esteve a meu lado nos momentos difíceis.

Meu sincero agradecimento ao Lucas que me incentivou e me deu força em todos os momentos. Obrigada pela compreensão, carinho e amor.

Agradeço aos meus orientadores Dr. Luiz Angelo Berni, Dra. Graziela Savonov e Dr. Luis Eduardo Vieira pelo conhecimento e experiência compartilhados. Obrigada por todo o suporte para a concretização deste trabalho. Todos sempre estiveram disponíveis para colaborar.

Ao Edson por toda ajuda imprescindível na realização dos experimentos deste trabalho. E pela amizade e força nos momentos de desespero.

Ao Bene que sempre me ajudou na confecção dos corpos de prova com uma eficiência incomparável.

A todos integrantes do time do setor de manufatura pela cooperação de construir e reconstruir cada cavidade até atingirmos o objetivo. Agradeço ao Laércio, Toninho, Luis e todo o time, além do Peloja pela ajuda nos desenhos e aulas no SolidWorks.

A todos os membros que fazem parte do time do radiômetro.

De forma coletiva gostaria de agradecer aos colegas do DGE, do Laboratório de tratamento de superfície e do GDF.

À Maria Lucia pela paciência e ensinamento no MEV.

Ao João Paulo pelo auxílio com o equipamento de Raios X.

Ao Dr. Wolfgang Finsterle e Werner Schmutz por me receberem tão bem e disponibilizarem toda a infraestrutura do PMOD. Ao Alberto Remessal por toda ajuda na minha chegada à Suíça e ajuda com as medições.

Ao Dr. José Helder Facundo Severo (USP), pelo zemax.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pela infraestrutura e oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES e ao CNPq pela concessão de bolsa.

RESUMO

As variações da irradiação solar total (TSI) influenciam o clima da Terra. Essas mudanças impactam no balanço de energia global e medições precisas são fundamentais para entender os efeitos em longo prazo dessa influência. Medidas da TSI têm sido realizadas continuamente por instrumentos a bordo de satélites desde 1978. Essas medições utilizam radiômetros de substituição elétrica, os quais dependem de cavidades absorvedoras de radiação solar. As cavidades possuem o interior revestido com materiais pretos para absorver a radiação solar incidente. As cavidades são construídas, principalmente, de prata eletrodepositada devido a sua alta condutividade térmica e o interior revestido com materiais pretos absorvedores. O Ni-P enegrecido tem apresentado vantagens em relação às tradicionais tintas pretas em virtude da maior robustez a exposição solar e melhor condutividade térmica. As ligas de Ni-P são tipicamente utilizadas em diferentes campos da ciência e na indústria devido à alta resistência à corrosão, resistência ao desgaste e dureza. Contudo o filme de Ni-P atacado quimicamente com ácido oxidantes produz superfícies de alta absorptância em todo o espectro solar apresentando aplicações em ambiente espacial e terrestre. O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um elemento sensor constituído de um substrato cônico de prata e revestido internamente com um filme absorvedor de Ni-P enegrecido e sua caracterização ótica. Nesse trabalho foi estudado o processo de deposição de Ni-P *electroless* para a produção de Ni-P enegrecido. Também foi realizado o desenvolvimento de cavidade de prata com o interior revestido com o Ni-P enegrecido, o qual converte a radiação incidente em energia térmica. Para avaliar a refletância no filme enegrecido foram realizadas medidas da função BRDF (*Bidirectional Reflectance Distribution Function*) em amostras planas. Esses dados foram utilizados no estudo da geometria da cavidade absorvedora em um software de traçados de raios permitindo o estudo com diferentes geometrias com extensão cilíndrica e extremidade curva. As medidas do perfil de refletância permitiram o estudo da geometria do elemento sensor de forma inovadora considerando as características do filme. A caracterização da absorptância das amostras planas e cavidades foi estudada através de diferentes metodologias. O filme de Ni-P enegrecido apresentou alta absorptância solar (99,5 %) em amostras planas, tornando sua utilização viável em radiômetros. O estudo possibilitou o desenvolvimento de cavidades para serem utilizadas como elemento sensor no primeiro radiômetro absoluto brasileiro.

Palavras-chave: Irradiância solar total. Elemento sensor. Ni-P enegrecido.

DEVELOPMENT OF SENSOR ELEMENT TO MEASURE TOTAL SOLAR IRRADIANCE

ABSTRACT

Variations in total solar irradiance (TSI) influence the Earth's climate. The global energy balance and climate can be impacted by changes in TSI, making accurate solar measurements important to discern the long-term effects influence. TSI measurements have been made continually by spaceborne instruments since 1978. These measurements rely on active cavity radiometers, which use black interior surfaces to absorb incident sunlight. The conical cavity are made mostly of electrodeposited silver due the high thermal conductivity property and black film interior surfaces to absorb incident sunlight. Ni-P has advantages over traditionally used black paints providing robustness to solar exposure and having good thermal conductivity. Ni-P alloy coating has been used for applications in different fields of science and finishing industries due high corrosion resistance, wear resistance and hardness. Although etched Ni-P by the oxidizing acids produces high absorptivity coating across the entire solar spectrum for terrestrial and spaceborn optical applications. The work purpose is the development of a sensor element coated with black Ni-P absorber film and optical characterization. This research presents the study of Ni-P electroless deposition to produce a black Ni-P coating with low reflectance. This work also presents the silver cavity with diffuse black Ni-P interior coating development, which converts absorbed incident radiation to thermal energy. The Bidirectional Reflectance Distribution Function (BRDF) measurements was performed in black Ni-P flat samples. The BRDF data were used in the study of the geometry of the absorber cavity in a ray tracing software. The reflectance measures allowed an innovative way of the sensor element geometry study considering the film characteristics. The conical cavities were designed with different geometry of cylindrical extension and curved ends. Flat samples and cavities absorptance properties characterization were performed with different methodologies. The Ni-P characterization in flat samples presented high solar absorptance (99,5 %) properties making its use viable as solar absolute radiometers. The study allowed the cavities development to be used as sensor element in the first Brazilian absolute radiometer.

Keywords: Total solar irradiance. Sensor element. Black Ni-P.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Geometria da definição de radiância.....	8
Figura 2.2 - Irradiância referente ao fluxo radiante por unidade de área incidente em um ponto da superfície proveniente de um ângulo sólido hemisférico.....	9
Figura 2.3 - Espectro eletromagnético.	10
Figura 2.4 – Corpo conectado ao exterior por pequeno orifício aproximando-se a um corpo negro.	11
Figura 2.5 - Intensidade do fluxo radiante emitido pelo Sol.....	13
Figura 2.6 - Diagrama esquemático do balanço energético global média da Terra.....	14
Figura 2.7 - Esquema dos mecanismos que podem influenciar o clima da Terra devido às variações na atividade solar.....	15
Figura 2.8 - Processos de interação entre a energia eletromagnética e a matéria.	16
Figura 2.9 - Características de refletência de diferentes superfícies.	17
Figura 2.10 - Reflexão Difusa.....	18
Figura 2.11 - Geometria das medidas BRDF.	19
Figura 2.12 - Medidas contínuas da TSI de aproximadamente 30 anos.	23
Figura 2.13 - Medidas contínuas da TSI de aproximadamente 38 anos.	26
Figura 2.14 - Sobreposição temporal das medidas da TSI fornecidas por diferentes instrumentos.	26
Figura 2.15 - Geometria das cavidades absorvedores.....	29
Figura 2.16 - Configuração do TIM (A) e dos demais instrumentos (B).	29
Figura 2.17 - Configuração do instrumento TIM.....	30
Figura 2.18 - Radiômetro absoluto em desenvolvimento no INPE.	34
Figura 3.1- Esquema de uma célula eletrolítica.	36
Figura 3.2 - Diagrama esquemático do mecanismo de nucleação proposto para a eletrodeposição.	37

Figura 3.3– Esquema de deposição <i>electroless</i> com agente redutor (R) como a fonte de elétrons.....	39
Figura 3.4. Uniformidade da camada de níquel obtida pela (A) eletrodeposição e (B) deposição <i>electroless</i>	41
Figura 3.5- Correlação entre o pH do banho e a taxa de deposição.	44
Figura 3.6- Efeito do pH no teor de fósforo nos depósitos de Ni-P.	45
Figura 3.7- Interstícios octaédricos de uma estrutura CFC.	46
Figura 3.8- Difractogramas da liga de Ni-P com diferentes teores de fósforo. ...	47
Figura 4.1- Morfologia dos nanotubos de carbono alinhados verticalmente do Vantablack.....	51
Figura 5.1- Etapas globais do trabalho.....	53
Figura 5.2– Pré-tratamento anterior à deposição de Ni-P em substrato de Al.	55
Figura 5.3- Pré-tratamento antecedente à deposição de Ni-P em substrato de prata.	56
Figura 5.4- Dispositivo utilizado para a deposição <i>electroless</i> de Ni-P.	57
Figura 5.5- Desenho da matriz de alumínio utilizada na construção das cavidades.	59
Figura 5.6- Pré-tratamento da matriz de alumínio para deposição de prata. ...	59
Figura 5.7- Dispositivo utilizado no lixamento da matriz de alumínio.	60
Figura 5.8 - Dispositivo para deposição de prata (A) com quatro anodos (B). .	61
Figura 5.9 - Módulo de esfera integradora (A) acoplado ao espectrofotômetro (B).	64
Figura 5.10 - Imagem do refletômetro da <i>Surface Optics Corporation</i>	65
Figura 5.11 - Esquema da esfera integradora acoplada no refletômetro.	66
Figura 5.12 - Esquema do dispositivo para medir a função BRDF.....	67
Figura 5.13 - Sistema de medidas de BRDF.....	68
Figura 5.14 - Esquema dos ângulos definidos em relação à reflexão especular.	69
Figura 5.15 - Esquema da configuração experimental para medidas de refletância.....	71

Figura 5.16 - Imagem da configuração experimental para medidas de refletância.....	71
Figura 5.17 - Irradiância espectral relativa da fonte OL 740-20A.	72
Figura 5.18 - Adaptador utilizado para fixar o cone (A) na esfera integradora (B).	73
Figura 5.19 - Esquema da configuração experimental para realização dos mapas de refletância.	74
Figura 5.20 - Imagem da configuração experimental para obtenção dos mapas de refletância.....	74
Figura 5.21 - Lasers utilizados na execução das medidas.....	75
Figura 5.22 - Adaptador de PTFE utilizado para fixar o cone na esfera integradora.	75
Figura 5.23 - Esquema da montagem no Zemax.	77
Figura 6.1- Evolução do pH durante o processo de deposição de Ni-P sem ajuste do pH (A) e com ajuste do pH (B).....	80
Figura 6.2- Variação da espessura da camada de Ni-P e do teor de fósforo em função do tempo de deposição.	81
Figura 6.3- Taxa de deposição em função do tempo de deposição para os ensaios sem correção de pH durante a deposição.	82
Figura 6.4 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P como depositado em substrato de alumínio.	84
Figura 6.5 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P como depositado em substrato de prata.	85
Figura 6.6 - Morfologia dos revestimentos de Ni-P.	86
Figura 6.7 - Seção transversal das do filme de Ni-P como depositado.	88
Figura 6.8 - EDS em linha do revestimento de Ni-P obtido pelo ensaio, ENP II em substrato de alumínio.	90
Figura 6.9 - EDS em linha do revestimento de Ni-P obtido pelo ensaio, ENP IV em substrato de alumínio.	90
Figura 6.10 - EDS em linha do revestimento de Ni-P obtido pelo ensaio, ENP IV em substrato de prata.	91

Figura 6.11 - EDS em área da seção transversal do filme de Ni-P.	92
Figura 6.12 - Mapeamento por EDS da seção transversal do revestimento de Ni-P (Ensaio IV) em substrato de alumínio	92
Figura 6.13 - Filme de Ni-P como depositado (A) e Ni-P enegrecido (B).....	93
Figura 6.14 - Teor de fósforo obtido por EDS dos filmes de Ni-P depositado e enegrecido.....	94
Figura 6.15 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P enegrecidos em substrato de alumínio.	96
Figura 6.16 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P enegrecidos em substrato de prata.	96
Figura 6.17 - Filme de Ni-P, obtido através da deposição <i>electroless</i> com solução comercial, após ataque químico com HNO ₃	97
Figura 6.18 - Morfologia de topo do filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico durante 40 (A) e 20 (B) segundos no revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP I.	98
Figura 6.19 - Morfologia de topo do filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico durante 40 (A) e 20 (B) segundos no revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP II.	98
Figura 6.20 - Detalhe da morfologia dos poros formados visualizados com inclinação de 30°.	99
Figura 6.21 - Morfologia do filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico durante 60 s (A) e 40 s (B) segundos no revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP IV.	100
Figura 6.22 - Detalhe da morfologia dos poros formados visualizados com inclinação de 30°.	100
Figura 6.23 – Seção transversal com os poros formados na camada de Ni-P enegrecida.....	101
Figura 6.24 - Profundidade dos poros formados no enegrecimento.....	101
Figura 6.25 - EDS em linha do revestimento de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV.....	102

Figura 6.26 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP I.....	105
Figura 6.27 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP II.....	106
Figura 6.28 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV.	106
Figura 6.29 - Refletância do filme de Ni-P enegrecido em relação a outros materiais pretos absorvedores utilizando espectrofotômetro.	107
Figura 6.30 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV utilizando refletômetro.	108
Figura 6.31 - Refletância do filme de Ni-P enegrecido em relação a outros materiais pretos absorvedores utilizando refletômetro.	109
Figura 6.32 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV utilizando a configuração experimental com monocromador e esfera integradora.	111
Figura 6.33 - Refletância do filme de Ni-P enegrecido em relação a outros materiais pretos absorvedores utilizando a configuração experimental com monocromador e esfera integradora.	112
Figura 6.34 - BRDF do filme de Ni-P enegrecido nos comprimentos de onda de 500 nm e 600 nm. Gráfico 2D do BRDF no plano azimutal 0 (A), perfil de refletância 3D (B) e vista de topo do perfil de refletância (C).	114
Figura 6.35 - BRDF do filme de Ni-P enegrecido nos comprimentos de onda de 700 nm e 800 nm. Gráfico 2D do BRDF no plano azimutal 0 (A), perfil de refletância 3D (B) e vista de topo do perfil de refletância (C).	117
Figura 6.36 - BRDF do alumínio anodizado preto no comprimento de onda de 500 nm. Gráfico 2D do BRDF no plano azimutal 0 (A), perfil de refletância 3D (B) e vista de topo do perfil de refletância (C).	120

Figura 6.37 - Comparação do BRDF em função do ângulo refletido do plano nos ângulos de incidência de 15°, 30° e 60 ° .	123
Figura 6.38 - Refletância total (TIS) obtida pela integração do BRDF.	123
Figura 6.39 - Mapas de Refletância do filme de Ni-P enegrecido na amostra plana (I) nos comprimentos de onda de 372 nm (A), 532 nm (B) e 633 nm (C).	124
Figura 6.40 - Mapas de Refletância do filme de Ni-P enegrecido na amostra plana (II) nos comprimentos de onda de 372 nm (A), 532 nm (B) e 633 nm (C).	125
Figura 6.41 - Refletância média do filme de Ni-P enegrecido em função do comprimento de onda.	125
Figura 6.42- Comparação dos métodos de medida de refletância do filme de Ni-P enegrecido.	128
Figura 6.43 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora I (CA I).	130
Figura 6.44 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora II (CA II).	131
Figura 6. 45 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora III (CA III).	132
Figura 6.46 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora IV (CA IV).	134
Figura 6.47 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora V (CA V).	135
Figura 6.48 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora VI (CA VI).	136
Figura 6.49 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora VII (CA VII).	137
Figura 6.50 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora VIII (CA VIII).	138
Figura 6.51 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora IX (CA IX).	139
Figura 6.52 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com extremidade curva X (CA X).	141
Figura 6.53 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com extremidade curva XI (CA XI).	142
Figura 6.54 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com extremidade curva fechada (CA XII).	143
Figura 6.55 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com tubo na extremidade (CA XIII).	144

Figura 6.56 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com tubo de curvatura dupla na extremidade (CA XIV).....	145
Figura 6.57 – Representação da simulação no Zemax da cavidade absorvedora (CAII) juntamente com os <i>baffles</i> que compõem um dos canis do radiômetro.	147
Figura 6.58 - Representação do posicionamento dos detectores no interior da cavidade (CAII).....	147
Figura 6.59 - Distribuição da irradiância no detector plano posicionado no interior do cilindro.	148
Figura 6.61 - Micrografia da prata eletrodepositada.....	150
Figura 6.62 - Espectro EDS da área analisada de base de prata eletrodepositada.....	151
Figura 6.63 - Cavidade cônica absorvedora de radiação solar cônica (A) e cavidade de extremidade curva (B).....	152
Figura 6.64 - Interior da cavidade com extremidade curva revestida com Ni-P enegrecido.....	152
Figura 6.65 - Morfologia de topo do filme de Ni-P enegrecido na cavidade de prata.	153
Figura 6.66 - Refletância espectral das cavidades absorvedora de radiação solar.	154
Figura 6.67 - Mapas de refletância da cavidade I.....	155
Figura 6.68 - Mapas de refletância da cavidade II.....	157
Figura 6.69 - Mapas de refletância da cavidade com extremidade curva aberta (A) e fechada (B).....	159
Figura 6.70 - Refletância média do filme de Ni-P enegrecido em função do comprimento de onda.....	160
Figura 6.71 - Comparação dos métodos de medida de refletância das cavidades absorvedoras de radiação solar.	161
Figura A.1 Dispositivo projetado em alumínio revestido em Politetrafluoretileno para a eletroformação da cavidade.	179
Figura B.1 Seção transversal de Ni-P enegrecido.....	180

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Grandezas radiométricas.	7
Tabela 2.2 - Interações da TSI com a atmosfera da Terra.	15
Tabela 2.3 - Parâmetros do TIM.	31
Tabela 2.4 - Incertezas da cavidade do TIM na refletância do cone.	32
Tabela 3.1- Banhos típicos de deposição de prata.	38
Tabela 3.2 - Natureza das reações e local onde ocorrem os processos de eletrodeposição e <i>electroless</i>	40
Tabela 3.3 - Componentes dos banhos de deposição <i>electroless</i> e suas funções.	41
Tabela 5.1 - Composição do banho de deposição de Ni-P	57
Tabela 5.2 – Parâmetros de deposição de Ni-P.	58
Tabela 6.1 – Porcentagem de fósforo e espessura da camada de Ni-P no substrato de alumínio e prata.	83
Tabela 6.2 – Caracterização por EDS da superfície do filme de Ni-P depositado e enegrecido.	94
Tabela 6.3 - Refletância média da camada de Ni-P enegrecido e dados da perda de massa da camada de Ni como depositado nos ensaios ENP I e ENP II.	103
Tabela 6.4 - Refletância média da camada de Ni-P enegrecido e dados da perda de massa da camada de Ni como depositado nos ensaios ENP IV	104
Tabela 6.5 - Absortância solar dos revestimentos.	110
Tabela 6.6 - Refletância das cavidades CA I, CA II e CA III obtidas no Zemax.	132
Tabela 6.7 - Refletância das cavidades CA IV e CA V obtidas no Zemax.	135
Tabela 6.8 - Refletância das cavidades CA VI e CA VII obtidas no Zemax. ..	137
Tabela 6.9 - Refletância das cavidades CA VIII e CA IX obtidas no Zemax. .	139

Tabela 6.10 - Refletância das cavidades cônicas com extremidades curvas obtidas no Zemax.....	146
--	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

TSI	Irradiância Solar Total (<i>Total Solar Irradiance</i>)
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>
GCOS	<i>Global Climate Observing System</i>
UNFCCC	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
SSI	Irradiância Solar Espectral (<i>Solar Spectral Irradiance</i>)
TIM	<i>Total Irradiance Monitor</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
CIE	<i>International Commission on Illumination</i>
NA	Não se Aplica
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
GCR	Raios Cósmicos Galácticos (<i>Galactic Cosmic Rays</i>)
BRDF	Função de Distribuição de Refletância Bidirecional (<i>Bidirectional Reflectance Distribution Function</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ESR	Radiômetro de Substituição Elétrica (<i>Electrical Substitution Radiometer</i>)
HF	Instrumento <i>Hickey-Frieden</i>
ERB	<i>Earth Radiation Budget</i>
ERBS	<i>Earth Radiation Budget Satellite</i>
ERBE	<i>Earth Radiation Budget Experiment</i>
ACRIM	<i>Active Cavity Radiometer for Irradiance Monitoring</i>
SMM	<i>Solar Maximum Mission Satellite</i>
UARS	<i>Upper Atmosphere Research Satellite</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
VIRGO	<i>Variability of solar Irradiance and Gravity</i>
SOHO	<i>Solar and Heliospheric Orservatory</i>
DIARAD	<i>Differential Absolute Radiometer</i>
ACRIMSAT	<i>Active Cavity Radiometer Irradiance Monitor Satellite</i>

SORCE	<i>Solar Radiation and Climate Experiment</i>
TRF	<i>Total Solar irradiance Radiometer Facility</i>
USA	Estados Unidos da América
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
TCTE	<i>Total Solar Irradiance Calibration Transfer Experiment</i>
ACR	<i>Active Cavity Radiometer</i>
SWNTs	<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
SESTS	Setor de Tratamentos de Superfície
PTFE	Politetrafluoretileno
P.A.	Pureza Analítica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
SE	<i>Secondary Electrons</i>
BSE	<i>Backscattering Electrons</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Scanning</i>
DRX	Difração de Raios X
LIT	Laboratório de Integração e Testes
GDF	Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos
A/D	Análogo/Digital
TIS	<i>Total Integrating Scattering</i>
DIDEA	Divisão de Eletrônica Aeroespacial
PMOD	<i>Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos</i>
WRC	<i>World Radiation Center</i>
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>
WORCC	<i>World Optical Depth Research and Calibration Center</i>
CLARA	<i>Compact Lightweight Absolute Radiometer</i>
DIDGE	Divisão de Geofísica Espacial
USP	Universidade de São Paulo
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
PM	Perda de Massa
CA	Cavidade Absorvedora

LISTA DE SÍMBOLOS

UA	Unidade Astronômica, 149.597.870.700 m
Ni-P	Níquel-Fósforo
Q	Energia Radiante, J
ϕ	Fluxo Radiante, W
E	Irradiância, W/m ²
I	Intensidade Radiante, W/sr
L	Radiância, W/(m ² .sr)
α	Absortância
ρ	Refletância
τ	Transmitância
dA	Elemento de Área Projetada
d Ω	Elemento de Ângulo Sólido
θ_i	Ângulo Incidente na Direção Zênite
θ_r	Ângulo Refletido na Direção Zênite
ϕ_i	Ângulo Incidente na Direção Azimutal
ϕ_r	Ângulo Refletido, na Direção Azimutal
λ	Comprimento de Onda, nm
%P	Teor de fósforo
Ag	Prata
SiC	Carbeto de Silício

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivação	3
1.2. Objetivos.....	5
1.3. Objetivos específicos	5
2. RADIAÇÃO SOLAR.....	7
2.1. Radiometria.....	7
2.2. Radiação eletromagnética	9
2.3. Radiação térmica.....	10
2.4. Radiação solar e espectro solar.....	11
2.5. Interação luz-matéria	16
2.6. Função de distribuição de refletância bidirecional	18
2.7. Normas aplicáveis em medidas de refletância.....	19
2.8. Radiômetros absolutos	21
2.9. Histórico dos instrumentos para a medida da TSI	23
2.10. Projeto dos instrumentos	27
2.11. Instrumento em desenvolvimento pelo INPE	32
3. ELETROQUÍMICA	35
3.1. Fundamentos teóricos	35
3.2. Revestimentos de prata	37
3.3. Revestimento de Ni-P	38
3.3.1. Influência das condições operacionais (composição do eletrólito, pH e T)	42
3.3.1.1. Composição do banho	43
3.3.1.2. Efeito do pH.....	43
3.3.1.3. Efeito da temperatura.....	45
3.3.2. Propriedades do filme de Ni-P.....	45
4. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO SOLAR.....	49
4.1. Ultra-Black Ni-P	52

5.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
5.1.	Desenvolvimento das amostras planas e cavidades	54
5.1.1.	Pré-tratamento para a deposição de Ni-P em alumínio.....	54
5.1.2.	Pré-tratamento para a deposição de Ni-P em prata	55
5.1.3.	Deposição de Ni-P	56
5.1.3.1.	Composição do banho e condições operacionais	57
5.1.4.	Construção das cavidades cônicas	58
5.1.4.1.	Matriz de alumínio	58
5.1.4.2.	Pré-tratamento da matriz para deposição de prata	59
5.1.4.3.	Eletrodeposição de prata	60
5.1.5.	Processo de enegrecimento.....	61
5.2.	Caracterização dos materiais.....	61
5.2.1.	MEV-FEG	61
5.2.2.	Difração de Raios X	63
5.3.	Caracterização ótica	63
5.3.1.	Espetrofotômetro.....	64
5.3.2.	Refletômetro.....	65
5.3.3.	Perfis de refletância - BRDF.....	66
5.3.4.	Configuração experimental com monocromador e esfera integradora	70
5.3.5.	Mapas de refletância	73
5.4.	Estudo da geometria da cavidade absorvedora.....	77
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
6.1.	Níquel-Fósforo	79
6.1.1.	Microestrutura	83
6.1.2.	Morfologia e composição da camada de Ni-P	85
6.2.	Níquel-Fósforo enegrecido	93
6.2.1.	Microestrutura	95
6.2.2.	Morfologia e composição da camada.....	96
6.3.	Propriedades óticas	102
6.3.1.	Relação entre o enegrecimento e a refletância	103

6.3.2.	Espectrofotômetro	104
6.3.3.	Refletômetro.....	107
6.3.4.	Configuração experimental com monocromador e esfera integradora	110
6.3.5.	Perfil de refletância - BRDF.....	112
6.3.6.	Mapas de refletância	123
6.3.7.	Comparação dos métodos de caracterização ótica.....	126
6.4.	Estudo da geometria das cavidades absorvedoras	129
6.5.	Distribuição da irradiância no interior da cavidade: estudo exploratório	146
6.6.	Desenvolvimento da cavidade absorvedora	150
6.7.	Caracterização ótica da cavidade absorvedora	153
6.7.1.	Mapas de refletância	154
6.7.2.	Comparação dos métodos de caracterização das cavidades	160
7.	CONCLUSÃO	163
7.1.	Sugestões para trabalhos futuros	164
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166
	PUBLICAÇÕES	177
	APÊNDICE A – DISPOSITIVO PARA A ELETROFORMAÇÃO DA CAVIDADE	179
	APÊNDICE B – Ni-P ENEGRECIDO.....	180
	ANEXO A – DADOS BRDF	181
A.1	Instruções da construção da tabela de dados do BRDF para utilização no Zemax.	181
A.2	Dados de BRDF utilizados no Zemax.	181
	ANEXO B – TINTA MAP-PU1	190
B.1	Ficha técnica das características da tinta MAP-PU1	190

1. INTRODUÇÃO

A radiação solar é a principal fonte de energia da Terra e supera em 2500 vezes todas as outras fontes de energias naturais combinadas, como energia geotérmica e radiação cósmica (KOPP, 2014). O Sol é única estrela que influencia diretamente a Terra, ou seja, está relacionado com a manutenção de temperaturas que permitam a vida no planeta (SOLANKI; KRIVOVA; HAIGH, 2013). A energia solar é um parâmetro determinante no balanço energético da Terra e qualquer variação pode afetar o clima em diferentes escalas de tempo.

As mudanças climáticas têm sido objeto de estudo e discussão pela comunidade científica e também uma das grandes preocupações mundiais. Um dos fatores essenciais é o entendimento da magnitude da influência das fontes antropogênicas e naturais no sistema climático. Uma das formas de verificação da influência do Sol sobre o clima da Terra é o estudo, utilizando modelos de reconstrução da TSI (TSI, do inglês *Total Solar Irradiance*) desde a era pré-industrial, quando o efeito dos gases estufa produzidos pelo homem podia ser desprezado (VIEIRA et al., 2011).

A *World Meteorological Organization do Global Climate Observing System* (WMO/GCOS) identificou a irradiação solar total (TSI) como uma das 50 variáveis climáticas essenciais para os trabalhos da *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) e também do conhecido *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) (WALTER et al., 2017).

A radiação solar é o fluxo de energia emitida pelo Sol e transmitida sob a forma de radiação eletromagnética. As medidas de irradiância solar são definidas como potência da energia proveniente do Sol por unidade de área (perpendicular aos raios solares) normalizado a 1 UA (unidade astronômica). A irradiância solar pode ser descrita em termos de irradiância solar total (TSI) ou irradiância solar espectral (SSI, do inglês *Solar Spectral Irradiance*).

Durante muitos anos a TSI foi considerada uma constante, no entanto, observações contínuas desde o final da década de 70 demonstraram variações em escalas de tempo de minutos até décadas. Nos últimos 39 anos as medidas da TSI foram realizadas por mais de doze instrumentos a bordo de satélites em diferentes missões. O monitoramento contínuo permitiu observar uma relação entre o número de manchas solares e a TSI levando ao desenvolvimento de modelos os quais relacionam a irradiância solar à ocorrência de fenômenos magnéticos na superfície do sol.

As observações realizadas por radiômetros absolutos em diferentes missões estavam convergindo para um determinado valor, até que em 2003 foi lançado o instrumento *Total Irradiance Monitor* (TIM), o qual demonstrou valores da TSI de $1360,8 \pm 0,5 \text{ W/m}^2$, os quais eram $\sim 4,5 \text{ W/m}^2$ inferiores aos apresentados por instrumentos como o VIRGO e ACRIM III.

A discrepância entre os valores obtidos pelos instrumentos no mesmo período de tempo indica a presença de uma incerteza sistemática desconhecida. Em 2005, um *workshop* foi realizado para identificar as possíveis razões das diferenças observadas nas medidas e concluiu-se que a parcela da luz espúria, devido ao design do instrumento, é uma das principais fontes da diferença juntamente com outras potenciais fontes de erro como a calibração da cavidade, degradação do filme absorvedor e da área de abertura. Importantes mudanças no projeto do TIM permitiram uma incerteza total de 205,8 ppm, valor consideravelmente inferior aos demais instrumentos (BUTLER et al., 2008).

A discrepância nos valores da TSI dificulta a avaliação das variações de irradiação em prazos maiores do que o ciclo solar, pois o tempo de operação dos radiômetros dificilmente é superior a um ciclo solar. Para estudar as mudanças em longo prazo os dados dos diferentes instrumentos precisam ser ajustados para a mesma escala absoluta. O ajuste de dados é complexo principalmente devido a calibração instrumental, mudança de sensibilidade e degradação dos componentes

(SOLANKI; KRIVOVA; HAIGH, 2013). Diante da importância de sobreposição e intercalibração das medidas de TSI, o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) iniciou o desenvolvimento de um radiômetro absoluto de banda larga.

Todos os instrumentos para a medida da TSI em ambiente espacial são baseados em radiômetros de substituição elétrica. As medições dessa categoria de radiômetros dependem de uma cavidade absorvedora de radiação solar. A cavidade é o elemento sensor do radiômetro e é considerado o componente principal, pois associa elementos óticos e eletrônicos para gerar um sinal que representa a radiação monitorada. As cavidades são constituídas principalmente de prata e o seu interior é revestido de uma camada altamente absorvedora e com uma excelente condutividade térmica para o substrato cônico de prata. Todas as cavidades possuem um fio resistor na parede externa, encapsulado com epóxi, que fornece calor próximo à região aquecida pela radiação solar. No exterior da cavidade é depositado ouro com a finalidade de reduzir as perdas radiativas para o meio.

1.1. Motivação

O monitoramento dos fatores de influência no balanço de energia da Terra é fundamental para entender as mudanças climáticas. No que diz respeito a TSI, a medida da irradiância solar incidente precisa ser realizada fora do sistema atmosférico da Terra devido aos processos envolvidos na interação entre a energia radiativa solar e a atmosfera da Terra. O primeiro radiômetro brasileiro para monitorar a TSI em ambiente espacial, atualmente em desenvolvimento no INPE, tem como objetivo a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção desse tipo de instrumento em território nacional.

Diante da necessidade de desenvolvimento de um elemento sensor com alta absorvância e, principalmente do filme absorvedor de Ni-P enegrecido, empregado no interior da cavidade absorvedora e utilizado exclusivamente pelo radiômetro absoluto TIM. Este trabalho de pesquisa

desenvolveu o estudo de técnicas de deposição para a obtenção das cavidades absorvedoras, a construção e caracterização do elemento sensor visam à aplicação no radiômetro absoluto em construção no INPE. Destaca-se a importância do estudo no desenvolvimento de cavidades para serem utilizadas como elemento sensor no primeiro radiômetro absoluto brasileiro.

A pesquisa e desenvolvimento de filmes metálicos como absorvedores de radiação solar apresentam muitos aspectos para serem estudados considerando as características óticas requisitadas e as restrições impostas pelo ambiente espacial. Este trabalho de pesquisa explora aspectos da obtenção de um filme metálico de Ni-P enegrecido e da eletrodeposição do substrato de prata. Para a obtenção do filme com baixa refletância os processos correntes foram remodelados durante os estudos permitindo a obtenção das características pretendidas no filme. O estudo também abrange a caracterização ótica do material absorvedor e do elemento sensor.

As medidas do perfil de refletância do filme de Ni-P enegrecido permitiram o estudo da geometria do elemento sensor de forma inovadora considerando as características do filme. A metodologia abordada para o estudo da geometria da cavidade difere das aplicadas pelos principais grupos mundiais que desenvolvem radiômetros absolutos. Por exemplo, no PMOD/WRC (*Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos / World Radiation Center*) a geometria é escolhida considerando apenas o ponto de vista geométrico das reflexões especulares. Ao utilizar o perfil de refletância no estudo da geometria consideram-se as reais características de refletância do filme de Ni-P enegrecido estudado e desenvolvido durante este trabalho de pesquisa. Além de contribuir no desenvolvimento do radiômetro para as medidas da TSI, a obtenção e caracterização de um filme de Ni-P enegrecido pode gerar *spin-off* em diferentes ramos como a aplicação em radiômetros terrestres do tipo termopilha e a utilização como absorvedores de luz espúria em sistemas óticos.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de um elemento sensor para aplicação em radiômetros de substituição elétrica constituído de um substrato cônico de prata e revestido internamente com um filme absorvedor de Ni-P enegrecido. O filme e as cavidades foram caracterizados através de medidas de refletância.

1.3. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) estudo do processo de deposição do filme de Ni-P e também a técnica de enegrecimento do revestimento em amostras planas;
- b) caracterização dos revestimentos em relação a morfologia, composição da camada depositada e estudo da influência nas propriedades óticas;
- c) seleção do melhor revestimento Ni-P enegrecido através de medidas de refletância total;
- d) medição do perfil de refletância da amostra selecionada de Ni-P;
- e) estudo da geometria da cavidade absorvedora de radiação solar utilizando um programa de traçado de raios não sequenciais;
- f) construção e caracterização ótica de cavidades absorvedoras.

2. RADIAÇÃO SOLAR

O Sol é a principal fonte de energia da Terra e supera em aproximadamente 2500 vezes todas as outras fontes de energias naturais combinadas (KOPP, 2014). Essa energia é transferida continuamente, sob forma de ondas eletromagnéticas. A quantidade de energia recebida no topo da atmosfera é afetada pelos seguintes fatores: emissão solar, distância entre o Sol e a Terra, a altura do Sol (ângulo entre seus raios e o plano tangente a superfície da Terra no ponto de observação) e a duração do dia (BARRY; CHORLEY, 2013).

2.1. Radiometria

Radiometria é um conjunto de conceitos, terminologias, relações matemáticas, medidas instrumentais e unidades elaborados para descreverem e medir as relações e interações da radiação com a matéria. As terminologias radiométricas e definições são descritas em normas como a *International Organization for Standardization (ISO)* e *International Commission on Illumination (CIE)* (PARR; DATLA; GARDNER, 2005). A Tabela 2.1 resume as principais grandezas radiométricas.

Tabela 2.1 - Grandezas radiométricas.

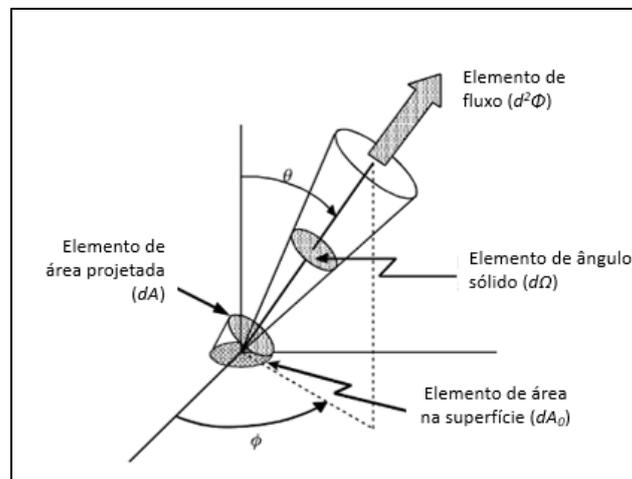
Grandeza	Símbolo	Equação	Unidades
Energia Radiante	Q	NA	J
Fluxo Radiante	ϕ	$\phi=dQ/dt$	W
Irradiância	E	$E=d\phi/dA$	W/m ²
Intensidade Radiante	I	$I= d\phi/d\Omega$	W/sr
Radiância	L	$L= (d\phi/d\Omega)/dA\cos\theta$	W/(m ² sr)
Absortância	α	$\alpha = \phi_a/\phi_i$	NA
Refletância	ρ	$\rho=\phi_r/\phi_i$	NA
Transmitância	τ	$\tau=\phi_t/\phi_i$	NA

NA: Não se aplica

Fonte: Adaptada de Novo (2010).

A energia radiante (Q), mensurada em joule (J), é a energia total transferida sob forma de radiação eletromagnética. A energia radiante que é emitida, transferida ou recebida através de uma superfície por unidade de tempo é chamada fluxo radiante (Φ , em W). A intensidade radiante (I) é o fluxo radiante por ângulo sólido, ou seja, descreve o fluxo em uma direção específica (Wsr^{-1}). A radiância (L) é o fluxo radiante por unidade de área projetada para um ângulo sólido ($Wm^{-2}sr^{-1}$) (NOVO, 2010). A radiância expressa o fluxo radiante em termos geométricos, conforme visualizado na Figura 2.1, onde observa-se a área projetada (dA) em um ângulo sólido ($d\Omega$) (MCCLUNEY, 1994).

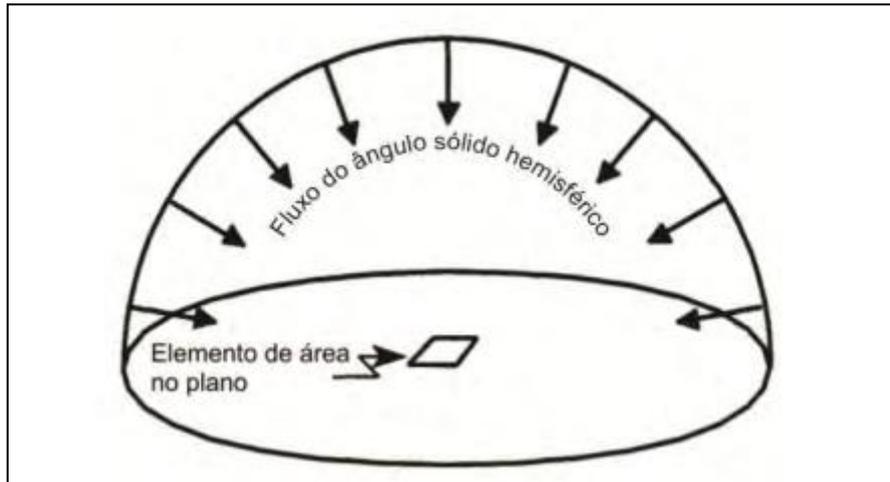
Figura 2.1 - Geometria da definição de radiância.



Fonte: Adaptada de Mccluney (1994).

A irradiância (E) é o fluxo radiante total que incide sobre uma superfície específica por unidade de área (Wm^{-2}). O fluxo radiante pode vir de todas as direções inclusive de diferentes fontes conforme a Figura 2.2 (MCCLUNEY, 1994). A irradiância espectral é definida como a irradiância por comprimento de onda ($Wm^{-2}nm^{-1}$).

Figura 2.2 - Irradiância referente ao fluxo radiante por unidade de área incidente em um ponto da superfície proveniente de um ângulo sólido hemisférico.



Fonte: Adaptada de McCluney (1994).

Qualquer superfície real ou imaginária na qual a radiância independe da direção é definida como Lambertiana, e portanto segue a Lei dos Cossenos (Equação 2.1), na qual a intensidade radiante a partir de um elemento de área varia com o cosseno do ângulo entre a direção da luz e a normal à superfície, isto é, a radiância é constante para qualquer ângulo, independentemente da direção de observação (MCCLUNEY, 1994).

$$I_{\theta} = I_0 \cdot \cos\theta \quad (2.1)$$

2.2. Radiação eletromagnética

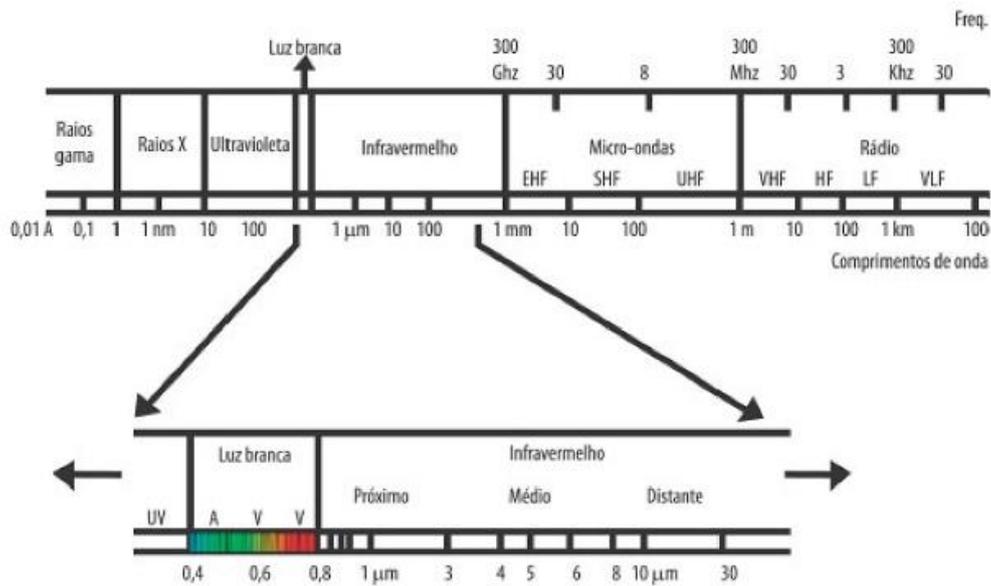
A radiação eletromagnética é a emissão e transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas. As ondas eletromagnéticas possuem um componente de campo elétrico e um componente de campo magnético oscilantes que se propagam em planos perpendiculares entre si e também são perpendiculares à direção do movimento. Uma onda de frequência f , comprimento de onda λ possui uma velocidade v aproximada de $2,9979 \times 10^8$ m/s no vácuo e se correlacionam conforme a Equação 2.2 (DA SILVA, 2006).

$$v = f\lambda \quad (2.2)$$

O espectro eletromagnético pode ser dividido em Raios γ , Raios X, Ultravioleta (UV), Visível (VIS), Infravermelho, Micro-Ondas e Ondas de

Rádio conforme visualizado na Figura 2.3. Os limites destas faixas não são tão bem definidos como mostra a Figura 2.3 podendo haver sobreposições entre as faixas. O cérebro humano é capaz de detectar as ondas como diferentes cores desde o violeta (380 nm) até o vermelho (750 nm). A luz do Sol, tal como enxergamos a olho nu, é a soma das múltiplas ondas eletromagnéticas com diferentes comprimentos de onda na faixa do visível (DA SILVA, 2006).

Figura 2.3 - Espectro eletromagnético.



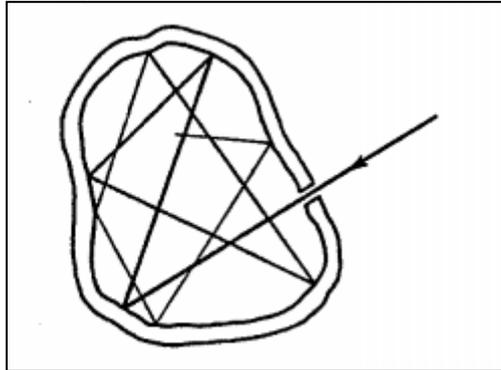
Fonte: Adaptada de Steinke (2012).

2.3. Radiação térmica

A radiação térmica é a radiação emitida por um corpo devido a sua temperatura. Há um tipo de classe de corpos que emitem espectros de caráter universal, ou seja, dependem apenas da temperatura. Estes são conhecidos como corpos negros, ou seja, a sua superfície absorve toda a radiação térmica incidente sem refletir nada. Para manter o equilíbrio termodinâmico tal corpo deve irradiar a energia na mesma taxa que absorve, portanto, um corpo negro além de ser um absorvedor perfeito também é um emissor perfeito (EISBERG; RESNICK, 1994). Um corpo negro pode ser representado por uma cavidade em um corpo ligada ao exterior por um pequeno orifício, como visualizado na Figura 2.4. A radiação incide no orifício e é refletida repetidas vezes, sendo

eventualmente absorvida. Assim, a maior parte da radiação incidente é absorvida. Os corpos negros utilizados experimentalmente são geralmente construídos a partir desse princípio.

Figura 2.4 – Corpo conectado ao exterior por pequeno orifício aproximando-se a um corpo negro.



Fonte: Eisberg e Resnick (1994).

2.4. Radiação solar e espectro solar

Todos os corpos com temperatura acima do Zero Absoluto (-273,15°C) emitem radiação eletromagnética em todos os comprimentos de onda como resultado da constante agitação dos átomos ou moléculas que a compõem (YOUNG; FREEDMAN, 2009). No entanto o comprimento de onda que se dará o valor máximo de emissão será determinado pela temperatura do corpo. A radiação emitida por um corpo negro é determinada por sua temperatura, no comprimento de onda considerado, conforme é descrito na Lei de Planck (Equação 2.3).

$$M_{b\lambda} = \frac{2\pi h\nu^2}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (2.3)$$

Onde $M_{b\lambda}$ é a exitância de um corpo negro por comprimento de onda ($\text{Wm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$), h é constante de Planck ($9,63 \times 10^{-34}$ Js), ν é a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \times 10^8$ ms), k é a constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23}$ JK⁻¹) e T é a temperatura (K).

De acordo com a Lei de Wien (Equação 2.4) o comprimento de onda de emissão máxima ($\lambda_{\text{máx}}$, em μm) varia inversamente com a temperatura absoluta (em Kelvin) do corpo irradiante. O Sol emite radiação ao longo

de todo o espectro eletromagnético e a maior parte concentra-se no visível, especificamente, a intensidade máxima encontrada nas emissões do espectro solar é em torno de 500 nm, considerando a temperatura do Sol de aproximadamente 5800 K (BARRY; CHORLEY, 2013; DA SILVA, 2006) .

$$\lambda_{max} = 2897/T \quad (2.4)$$

A radiação total emitida por um corpo negro é determinada por sua temperatura nos comprimentos de onda considerados. Então a exitância de um corpo negro é uma função proporcional à quarta potência da temperatura que o corpo se encontra conforme descrito pela Lei de Stefan-Boltzmann (Equação 2.5).

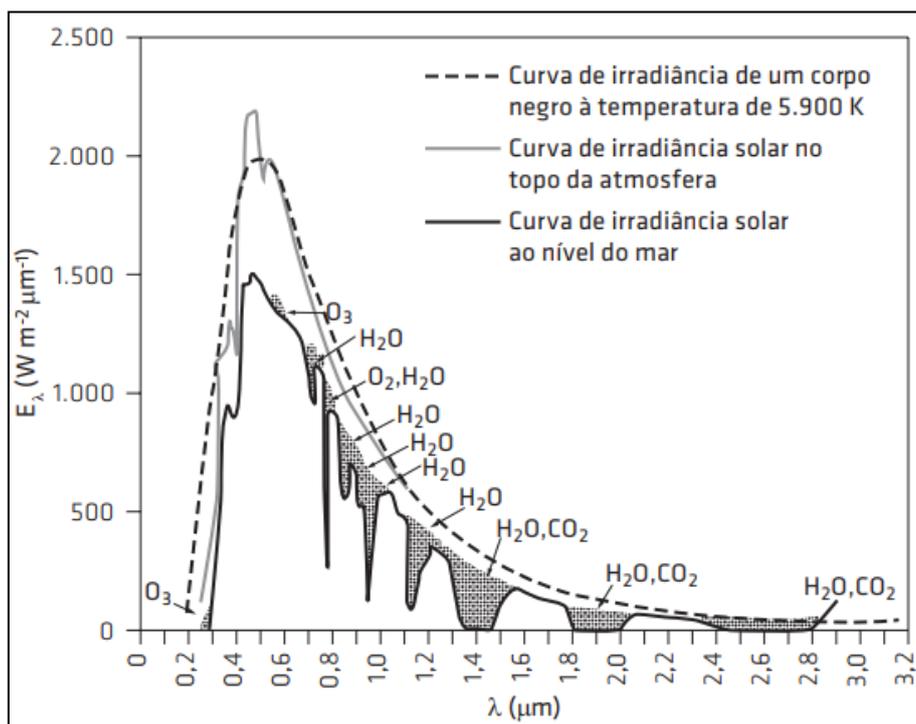
$$M_b = \sigma T^4 \quad (2.5)$$

Em que σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,6697 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) e T é a temperatura (K). Assim estabelece-se que corpos com maior temperatura emitem mais energia total por unidade de área que aqueles com menor temperatura. Então considerando o Sol como um corpo negro com temperatura média de 5800 K é possível calcular a emissão solar obtendo-se o valor de $6,42 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$. A potência é emitida em todas as direções da área, $A=4\pi r^2$, então, esse valor pode ser computado para a área superficial do Sol (raio aproximado de $6,90 \times 10^8 \text{ m}$). E considerando a Terra a uma distância de 1 UA ($\approx 1,5 \times 10^{11} \text{ m}$) a partir do Sol, a densidade de fluxo radiante que atinge a Terra normal aos raios solares pode ser computada multiplicando a densidade de fluxo solar de saída pela relação da área das duas esferas (Equação 2.6) cujos raios são o do Sol (R_{\odot}) e a distância Sol – Terra (R_{s-t}) obtendo-se um valor de 1357 Wm^{-2} (COHEN; STANHILL, 2015). Esse valor é aproximado ao valor médio de 1361 W/m^2 obtidos por instrumentos que realizam as medidas da TSI em ambiente espacial (KOPP et al., 2007).

$$M_b = \sigma T^4 \left(\frac{R_\Theta}{R_{s-t}} \right)^2 \quad (2.6)$$

A Figura 2.5 ilustra a intensidade do fluxo radiante em função de cada comprimento de onda, determinada pela Lei de Planck, para um corpo negro (linha tracejada). A linha cheia mais clara representa a radiação eletromagnética emitida pelo Sol, mensurada com instrumentos a bordo de satélites, e observa-se que o Sol irradia aproximadamente como um corpo negro. No entanto, percebe-se que a intensidade da radiação eletromagnética sofre atenuação devido a interferência da atmosfera, conforme representado pela linha cheia mais escura (POZZONI et al., 2015).

Figura 2.5 - Intensidade do fluxo radiante emitido pelo Sol.



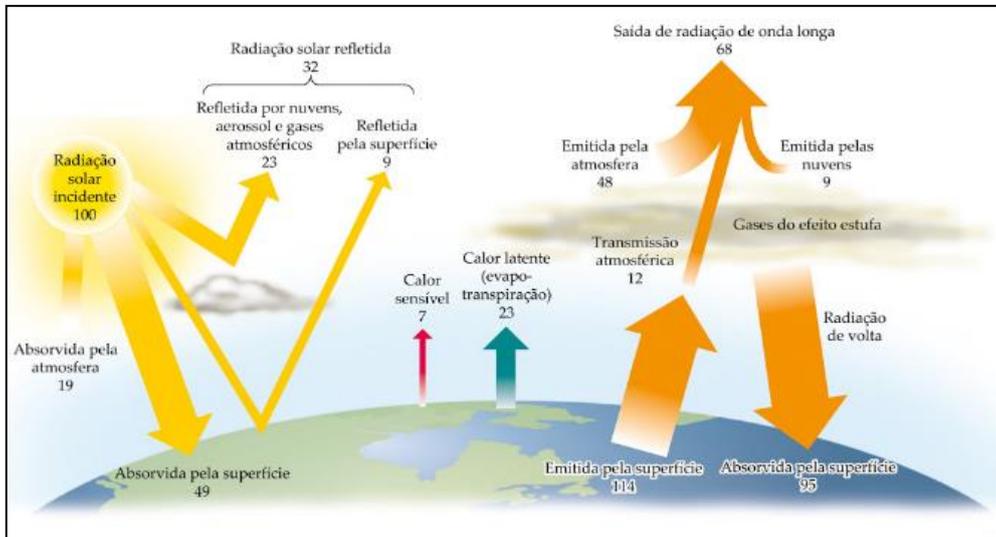
Comparação do espectro solar extraterrestre, irradiância solar padrão ao nível do mar, espectro de um corpo negro a 5.900K e identificação de regiões espectrais que ocorrem absorção molecular.

Fonte: Pozzoni et al. (2015).

A energia solar que atinge a superfície Terrestre é atenuada pela atmosfera. Ou seja, a transferência da radiação solar que chega no topo

da atmosfera inclui os processos de absorção, emissão e dispersão (Figura 2.6). A interação desses processos de transferência radiativa e a química atmosférica são fatores determinantes no clima da Terra.

Figura 2.6 - Diagrama esquemático do balanço energético global média da Terra.



Fonte: Cain, Bowman e Hacker (2018).

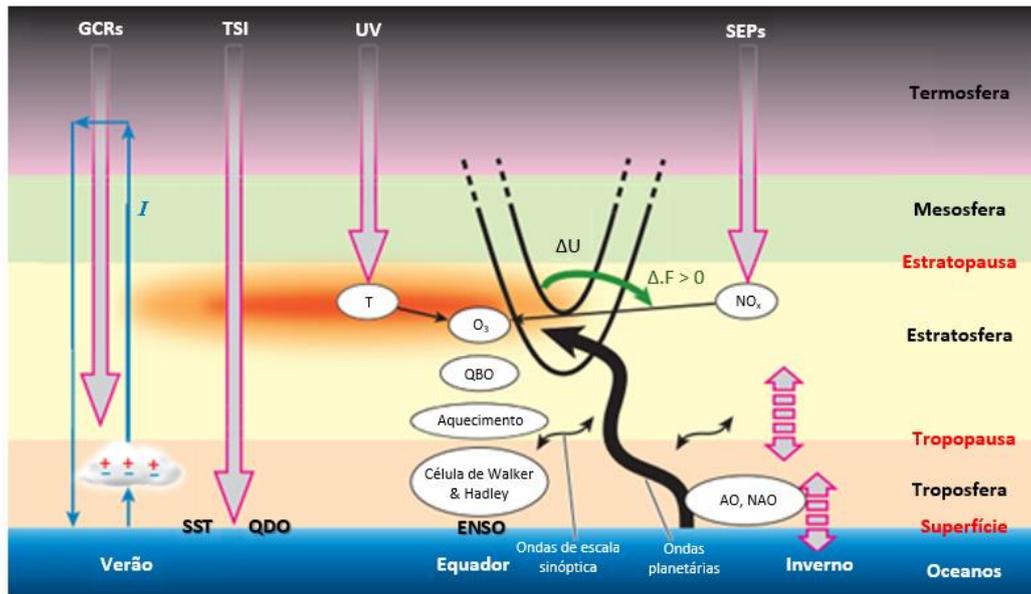
Uma série de fatores e processos estão envolvidos na relação entre a energia radiativa solar e a atmosfera da Terra. Esses processos físicos e químicos estão resumidos na Figura 2.7 e Tabela 2.2. Uma parcela da TSI entra no topo da atmosfera é transmitida e aquece a superfície da Terra. A energia solar com comprimento de onda abaixo de 300 nm é amplamente absorvida na estratosfera e camadas superiores (MENDOZA, 2005).

Alguns dos fatores que influenciam o clima são melhores caracterizados e conhecidos que outros, embora todos desempenhem algum papel no complexo sistema do balanço de energia da Terra. Além disso, na Figura 2.7 são indicados os processos induzidos pelo efeito das partículas energéticas.

Os raios cósmicos galácticos (GCRs, do inglês *Galactic Cosmic Rays*), que tem a incidência modulada pela atividade solar e influenciam o campo magnético da Terra, possivelmente, afetam a condensação das nuvens. As partículas energéticas solares, emitidas pelo Sol durante as

tempestades e as *flares*, afetam a composição da atmosfera superior e média. No entanto, os efeitos desses fenômenos no clima (temperatura média, vento, precipitação) da atmosfera inferior são incertos e ainda são objetos de estudo (SOLANKI; KRIVOVA; HAIGH, 2013).

Figura 2.7 - Esquema dos mecanismos que podem influenciar o clima da Terra devido às variações na atividade solar.



Abreviações: ENSO (do inglês, El Niño Southern Oscillation); NAO (do inglês, North Atlantic Oscillation); AO (do inglês, Arctic Oscillation); QBO (do inglês, Quasi-Biennial Oscillation); QDO (do inglês, Quasi-Decadal Oscillation); SST (do inglês, Sea Surface Temperature) e T temperatura.

Fonte: Adaptada de Solanki, Krivova e Haigh (2013).

Tabela 2.2 - Interações da TSI com a atmosfera da Terra.

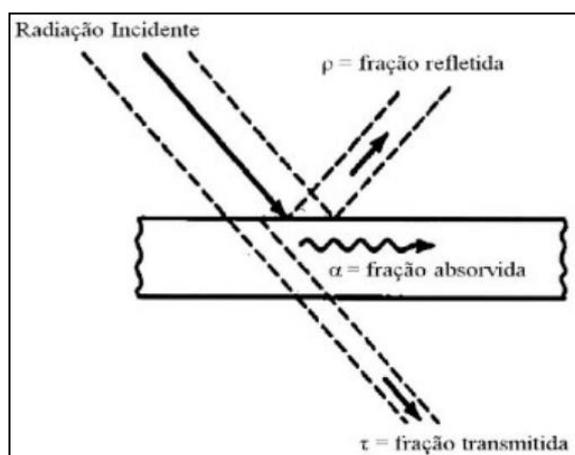
Comprimento de onda (nm)	Efeito	Camada
Maior 10	Ioniza todos os gases	Mesosfera e Termosfera
10 - 100	Ioniza N ₂ , O, O ₂	Termosfera
100 - 120	Ioniza O ₂	Termosfera
120 - 200	Dissociação O ₂	Estratosfera e Termosfera
175 - 200	Dissociação O ₂ forma O ₃	Estratosfera
200 - 240	Dissociação O ₂ , O ₃	Estratosfera
240 - 300	Dissociação O ₃	Estratosfera

Fonte: Adaptada de Mendoza (2005).

2.5. Interação luz-matéria

Quando a radiação eletromagnética incide em uma superfície as interações com a matéria podem alterar as propriedades do feixe como intensidade, direção, polarização e fase. A Figura 2.8 mostra algumas dessas interações. A energia que atinge uma superfície pode ser refletida, transmitida ou absorvida. Parte da radiação que atinge este corpo será refletida, outra parte será absorvida e outra será transmitida, sendo a somatória dessas frações é igual a uma unidade.

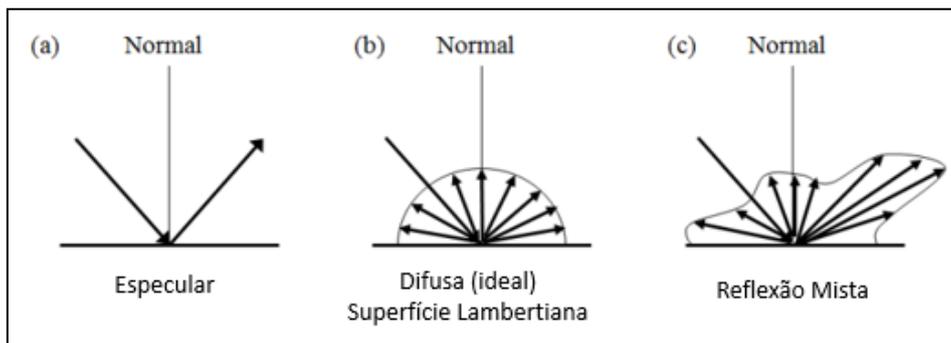
Figura 2.8 - Processos de interação entre a energia eletromagnética e a matéria.



Fonte: Novo et al. (2014).

A radiação refletida depende da interação entre o feixe incidente e a superfície, ou seja, das características físicas da radiação (composição espectral), ângulo de incidência e das características da matéria. A Figura 2.9 representa as interações da radiação com a matéria. Para uma superfície lisa e regular, como um espelho ou um metal polido a radiação é refletida na direção especular (Figura 2.9 (a)) seguindo a lei da reflexão, que enuncia que o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Uma superfície denominada Lambertiana resulta em uma reflexão difusa com a radiação sendo refletida igualmente em todas as direções (Figura 2.9 (b)). O terceiro caso apresenta uma reflexão mista, mais realística e mais frequente, na qual há componentes de reflexão especular e difusa (FARRIER, 2007).

Figura 2.9 - Características de refletência de diferentes superfícies.



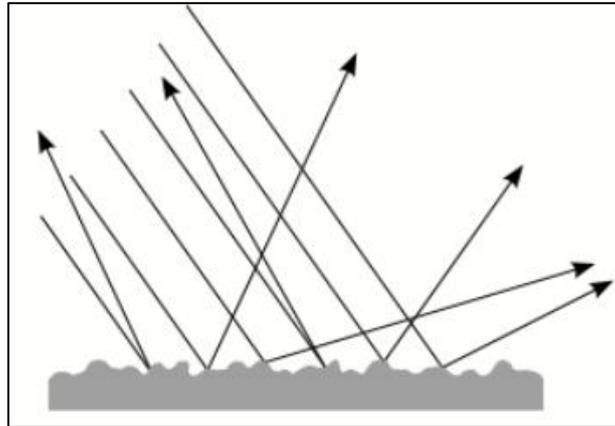
Fonte: Adaptada de Won (2014).

O espalhamento da radiação na superfície depende da relação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética e da rugosidade da superfície (Figura 2.10). A interação da radiação eletromagnética ocorre através de muitos mecanismos. Partículas carregadas (elétrons e prótons) associadas com os átomos e moléculas que compõem os sólidos são alongadas para dipolos sobre a influência de um campo eletromagnético incidente. Quando os dipolos são criados e/ou alongados por um campo elétrico, parte da energia é absorvida. Então essa energia assume a forma de um campo secundário e estes campos secundários não se propagam necessariamente na mesma direção ou na mesma fase que os campos iniciais. Parte da energia pode ser perdida causando o efeito de absorção (STOVER, 1995). Para que uma superfície que se comporte como lisa (tipo um espelho), as variações de superfície devem ser muito pequenas em relação ao comprimento de onda da luz incidente. Mas, se as irregularidades na superfície de um objeto forem maiores que o comprimento de onda da luz, a superfície se comporta como uma superfície rugosa (FARRIER, 2007).

Considerando a reflexão do ponto de vista da ótica geométrica, se um feixe paralelo de raios de luz incidir sobre um objeto com superfície estruturada microscopicamente de um tamanho igual ou maior do que o comprimento de onda, cada raio individual encontra uma inclinação superficial diferente e, portanto, a lei da reflexão produz um efeito para cada ângulo. Como resultado, o feixe de luz é difundido em todas as direções no plano de incidência. Então a dispersão difusa depende do

nível de rugosidade ou estruturação de superfície microscópica (MEYEN et al., 2013).

Figura 2.10 - Reflexão Difusa.



Fonte: Meyen et al. (2013).

2.6. Função de distribuição de refletância bidirecional

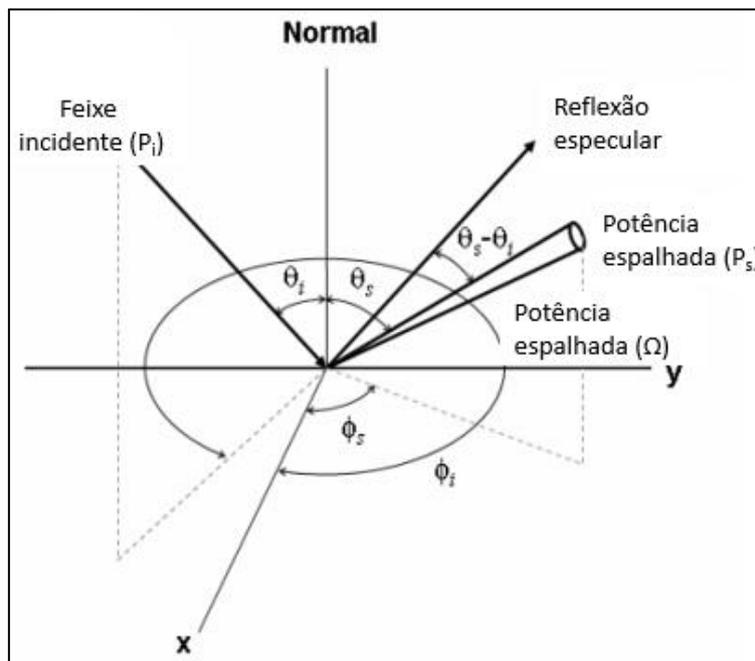
Os materiais geralmente têm uma dependência na resposta em relação a uma radiação incidente. Um conceito fundamental em radiometria é a função de distribuição de refletância bidirecional (BRDF, do termo em inglês *Bidirectional Reflectance Distribution Function*), que descreve a resposta de um material para uma radiação incidente relacionando radiância refletida e a irradiância em cada direção e comprimento de onda (MCCLUNEY, 1994).

A função BRDF é definida como a relação da radiância refletida ($Wm^{-2}sr^{-1}$) e a irradiância incidente (Wm^{-2}) na superfície, Equação 2.7. A função BRDF representa a radiação refletida em todas as possíveis direções, correlacionando as dimensões $f(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r, \lambda)$, onde θ_i é o ângulo incidente na direção zênite, θ_r é o ângulo refletido na direção zênite, ϕ_i e ϕ_r são os ângulos incidentes e refletidos na direção azimutal respectivamente, e λ é o comprimento de onda medido (MARTONCHIK; BRUEGGE; STRAHLER, 2000).

$$f(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r, \lambda) = \frac{dL_r(\theta_r, \phi_r, \lambda)}{dE_i(\theta_i, \phi_i, \lambda)} \quad (2.7)$$

A BRDF é medida através de uma varredura utilizando um detector. O ângulo de incidência é constante e o ângulo do detector varia para medir a intensidade dispersa. A geometria das medidas de BRDF é apresentada na Figura 2.11. As medições podem ser utilizadas para determinar a distribuição das características de reflexão da superfície.

Figura 2.11 - Geometria das medidas BRDF.



Fonte: Modificada de Farrier (2007).

Como a radiação eletromagnética interage de diferentes formas com a superfície, a BRDF é apropriada para fornecer uma descrição do perfil de refletância, pois a maioria das superfícies apresentam uma mistura de reflexão difusa e especular.

2.7. Normas aplicáveis em medidas de refletância

A caracterização das propriedades óticas de um material pode ser realizada por diferentes métodos e alguns são regulamentados por normas técnicas. A escolha da metodologia está diretamente relacionada com as características da superfície e a geometria da amostra, e também com as incertezas das medidas de cada instrumento. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) regulamenta, medidas de refletância solar utilizando esferas integradoras na ASTM E903, *Standard Test*

Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, também regulamenta a determinação de refletância solar utilizando reflectômetros portáteis na ASTM C1549, *Standard Test Method for Determination of Solar Reflectance Near Ambient Temperature Using a Portable Solar Reflectometer*, e as medidas de refletância utilizando um piranômetro na ASTM E1918, *Standard Test Method for Measuring Solar Reflectance of Horizontal and Low-Sloped Surfaces in the Field*.

A ASTM E903 define a metodologia de medida de refletância utilizando um espectrofotômetro equipado com uma esfera integradora e também o método para estimar as propriedades solares a partir de medidas espectrais. As medidas de refletância espectral são realizadas na região solar recomendada de 300 a 2500 nm. A refletância é obtida através da razão da energia refletida e incidente em uma amostra e estes dados são relacionados com um padrão de refletância. A computação das propriedades solares é realizada utilizando a distribuição de irradiação solar espectral disponível na norma ASTM G173 para aplicações terrestres e na ASTM E490 para aplicações espaciais. A norma também define alguns conceitos como:

- a) absorvância (α): relação entre o fluxo radiante absorvido e o fluxo radiante incidente;
- b) refletância (ρ): relação entre o fluxo radiante refletido e o fluxo radiante incidente;
- c) solar: refere-se à quantidade radiométrica, indica que o fluxo radiante tem como fonte o Sol ou tem distribuição espectral relativa do fluxo solar, e refere-se a uma propriedade ótica, indicando uma média ponderada da propriedade espectral, com uma distribuição padrão de irradiação solar espectral como função de ponderação.

As medidas de refletância solar em materiais planos e opacos utilizando um refletômetro solar comercial são retratadas na norma ASTM C1549. A norma indica medidas e calibração através padrões com refletância solar

conhecida para determinar a refletância em 4 comprimentos de onda (380 nm, 500 nm, 650 nm e 1200 nm). Esse método não substitui o método da ASTM E903 que abrange a região espectral de 300 nm a 2500 nm. A refletância solar média da superfície é determinada pela média das refletâncias solares nas regiões medidas.

2.8. Radiômetros absolutos

Radiômetros absolutos medem a radiação incidente diretamente usando uma relação com outro fenômeno físico mensurável. Outra denominação comumente utilizada é Radiômetro de Substituição Elétrica (ESR, do inglês *Electrical Substitution Radiometer*), pois comparam o efeito do aquecimento devido a radiação ótica (potência ótica) com a quantidade de aquecimento através de uma corrente elétrica (potência elétrica). Este tipo instrumento opera utilizando um elemento absorvedor, que pode ser apenas um disco metálico (PARR; DATLA; GARDNER, 2005), no entanto, os instrumentos operando, até o momento, a bordo de satélites usam cavidades absorvedoras para aprisionar de forma mais eficiente a radiação incidente (KOPP; LAWRENCE, 2005; WALTER et al., 2017).

A cavidade absorvedora de radiação solar é parte primordial em um radiômetro, pois associa elementos óticos e eletrônicos para gerar um sinal que representa a radiação monitorada. Por isso, a caracterização e levantamento das incertezas desse elemento sensor é um grande desafio técnico. De uma forma geral as cavidades absorvedoras de radiação solar possuem a estrutura mecânica de prata, devido à alta condutividade térmica, superfície externa coberta com uma camada de ouro, para evitar as perdas radioativas para o meio e o interior da cavidade coberto com um material preto e altamente absorvedor. A geometria das cavidades é otimizada para cada instrumento considerando principalmente o material absorvedor empregado.

Um radiômetro típico apresenta o elemento absorvedor ligado, através de um link de calor (*heat link*), com baixa condutividade, a um dissipador de calor (*heat sink*) mantido à uma temperatura constante. Quando não há

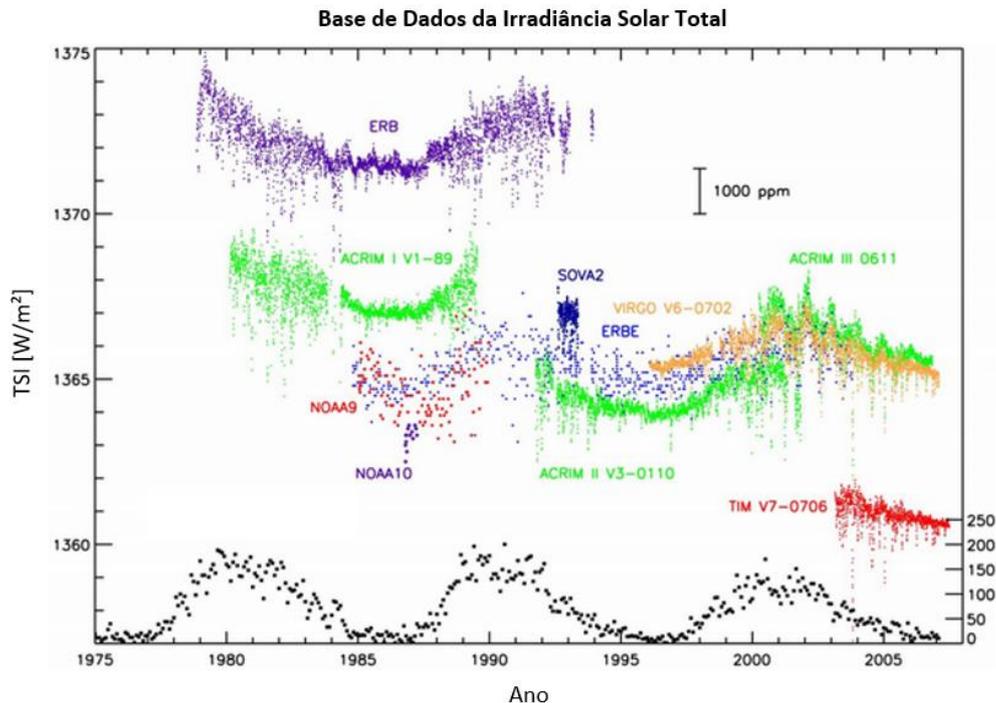
incidência de radiação no elemento sensor (*shutter* fechado), uma corrente elétrica que passa através de um aquecedor resistivo fixado na cavidade, mantém a temperatura da cavidade fixa em T. Quando o elemento sensor é exposto à radiação solar, através da abertura do *shutter*, parte da radiação será absorvida (a porção absorvida depende da geometria e das propriedades da cavidade absorvedora) conduzindo a um aumento de temperatura da cavidade. Dessa forma, a corrente é ajustada (diminuída) para manter a temperatura fixa em T. Assim, a queda de corrente é mensurada e, desprezando as correções devido as perdas, a equivalência de temperatura implica que a potência ótica é igual a potência elétrica (PARR; DATLA; GARDNER, 2005). A determinação da potência ótica é relativamente simples, no entanto, a verificação das incertezas envolvidas e aplicação das correções é primordial para obtenção de medidas válidas.

O princípio descrito anteriormente utiliza apenas um elemento sensor, mas na prática os instrumentos utilizam de duas a quatro cavidades para fornecer redundância e também permitir a avaliação da degradação da camada absorvedora em ambiente espacial (FRÖHLICH, 2013; HEUERMAN et al., 2006). Nesse caso, o princípio físico é o mesmo, mas as cavidades são equilibradas termicamente em pares, dessa forma ambas são mantidas a temperatura T (aquecidas eletricamente), e uma é exposta a radiação enquanto a outra continua sendo aquecida apenas eletricamente (cavidade de referência). Assim, é realizada a redução da potência elétrica, na cavidade exposta, para manter a temperatura T, então a redução da energia elétrica combinada com as calibrações de absorção da cavidade definem o fluxo de energia incidente (KOPP; LAWRENCE, 2005).

2.9. Histórico dos instrumentos para a medida da TSI

A Figura 2.12 mostra os instrumentos utilizados nas medidas da TSI. Em novembro de 1978 medidas contínuas iniciaram com o instrumento *Hickey-Frieden* (HF) no experimento *ERB* (*Earth Radiation Budget*) a bordo do satélite *Nimbus-7* (KYLE; HOYT; HICKEY, 1994). As medidas eram executadas por alguns minutos, quando o satélite de órbita polar *Nimbus-7* atravessava próximo à região sul de sua órbita, aproximadamente a cada 104 minutos (FRÖHLICH; LEAN, 1998; KYLE et al., 1993). As medidas do *ERB* foram realizadas em um ambiente adequado, mas não ideal, pois o satélite continha 8 diferentes experimentos e quando a maioria estavam ativos operavam em um modo de compartilhamento de energia (KYLE; HOYT; HICKEY, 1994). Dessa forma, em alguns períodos algumas medidas foram rejeitadas pois o sensor não estava em equilíbrio térmico.

Figura 2.12 - Medidas contínuas da TSI de aproximadamente 30 anos.



Fonte: Adaptada de Kopp et al. (2007).

A série *ACRIM* (*Active Cavity Radiometer for Irradiance Monitoring*) iniciou em fevereiro de 1980 com o instrumento *ACRIM I* a bordo do satélite *SMM* (*Solar Maximum Mission Satellite*) (WILLSON, 1981). O *ACRIM* foi o

primeiro experimento projetado e totalmente dedicado ao monitoramento da TSI. Em 1991 iniciou-se as medidas através do ACRIM II a bordo do satélite UARS (*Upper Atmosphere Research Satellite*) (JACKMAN; DOUGLASS, 2003). No entanto, houve um intervalo de dois anos entre os instrumentos ACRIM I e ACRIM II. Durante esse período as medidas de TSI foram realizadas através do ERB e o ERBS, no entanto, observa-se valores diferentes dos obtidos pela série ACRIM.

O experimento ERBE (*Earth Radiation Budget Experiment*) foi planejado para estudar variações temporais e espaciais da TSI. Para isso o sensor ERBE realizou as medidas em diferentes plataformas, ERBS (*Earth Radiation Budget Satellite*), NOAA-9 e NOAA-10 (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), as quais cruzavam o equador em diferentes tempos e com diferentes inclinações (MECHERIKUNNE; KYLE; LEE, 1990). Os instrumentos foram lançados na década de 80 e apresentam projetos similares ao ACRIM-I/SMM diferindo basicamente por apresentar *heat sink* (dissipador de calor) um pouco menor, eletrônica levemente mais rápida, campo de visada maior e, além disso, o ERBE monitora o Sol através de campo de visada enquanto o ACRIM é continuamente apontado para o Sol (BARKSTROM, 1984).

O experimento VIRGO (*Variability of solar Irradiance and Gravity*) embarcado a bordo do satélite SOHO (*Solar and Heliospheric Orsevatory*), lançado em 1995, consiste de dois diferentes radiômetros para monitorar a TSI: o DIARAD (*Differential Absolute Radiometer*) e o PMO6-V (FRÖHLICH et al., 1997). Os dois instrumentos utilizam o mesmo princípio físico e a principal diferença entre eles é a geometria e material absorvedor da cavidade. Além disso, o DIARAD apresenta a possibilidade de avaliar a qualidade das medidas elétricas durante o voo.

O Satélite ACRIMSAT (*Active Cavity Radiometer Irradiance Monitor Satellite*) foi lançado em 1999 com o ACRIM 3, terceiro instrumento da série do experimento para monitorar a TSI. O ACRIM III englobava uma combinação otimizada das melhores características dos instrumentos ACRIM I e ACRIM II com uma nova eletrônica e projeto. O instrumento

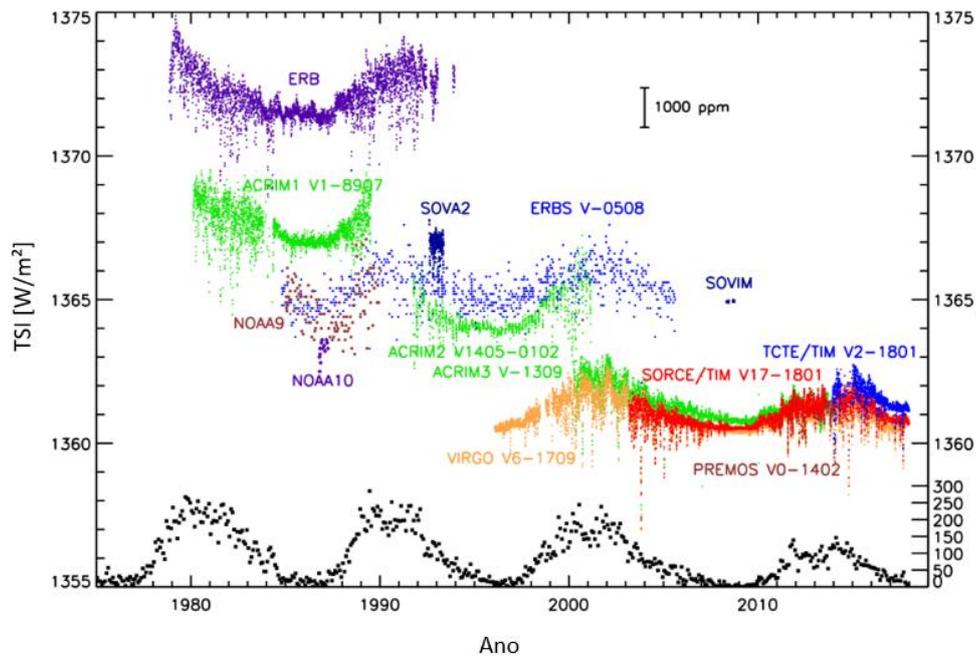
pode obter mais de 60 minutos de observações solares, representando 10 % a mais que o ACRIM I e aproximadamente duas vezes o ACRIM II (WILLSON, 2001).

Em 2003 foi lançado o instrumento TIM (*Total Irradince Monitor*), parte do experimento SORCE (*Solar Radiation and Climate Experiment*). Os dados obtidos (Figura 2.12) foram corrigidos de acordo com a degradação, emissão térmica de fundo, posição, velocidade do instrumento (KOPP et al., 2007). Os resultados da TSI a 1 UA foram inferiores aos medidos previamente apresentando valores em torno de $4,7 \text{ W/m}^2$ menores que os do VIRGO e $5,1 \text{ W/m}^2$ menores que as do ACRIM III, valores que excedem as incertezas dos instrumentos (KOPP; LAWRENCE; ROTTMAN, 2005). Em 2005 um workshop foi realizado para identificar as possíveis razões das diferenças observadas e concluiu-se que a menor parcela de luz espúria (*straylight*), devido ao design do instrumento, é uma das principais fontes da diferença, juntamente com outras potenciais fontes de erro como a calibração da área de abertura e da cavidade (BUTLER et al., 2008). Como resultado do workshop Kopp et al. (2007) iniciou a montagem de um laboratório para calibração absoluta dos instrumentos em solo, o TRF (*Total Solar Irradiance Radiometer Facility*) em Boulder, Colorado, USA. O laboratório é utilizado hoje para comparar radiômetros em solo utilizando um radiômetro criogênico com escalas de medições e incertezas rastreáveis através do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) (KOPP et al., 2007). Em 2013, o instrumento TIM foi lançado novamente no experimento *Total Solar Irradiance Calibration Transfer Experiment* (TCTE) dando continuidade as medidas com precisão de 0,035%.

O instrumento PREMOS iniciou as medidas em 2010 a bordo do satélite PICARD e o radiômetro foi o primeiro caracterizado no TRF para entender as discrepâncias medidas entre os instrumentos. Os valores das medidas da TSI estão de acordo com os valores mensurados pelo TIM/SORCE (SCHMUTZ et al., 2013). A Figura 2.13 mostra as medidas dos principais instrumentos para medir a TSI até o momento. A continuidade e sobreposição desses registros têm sido essencial, já que as

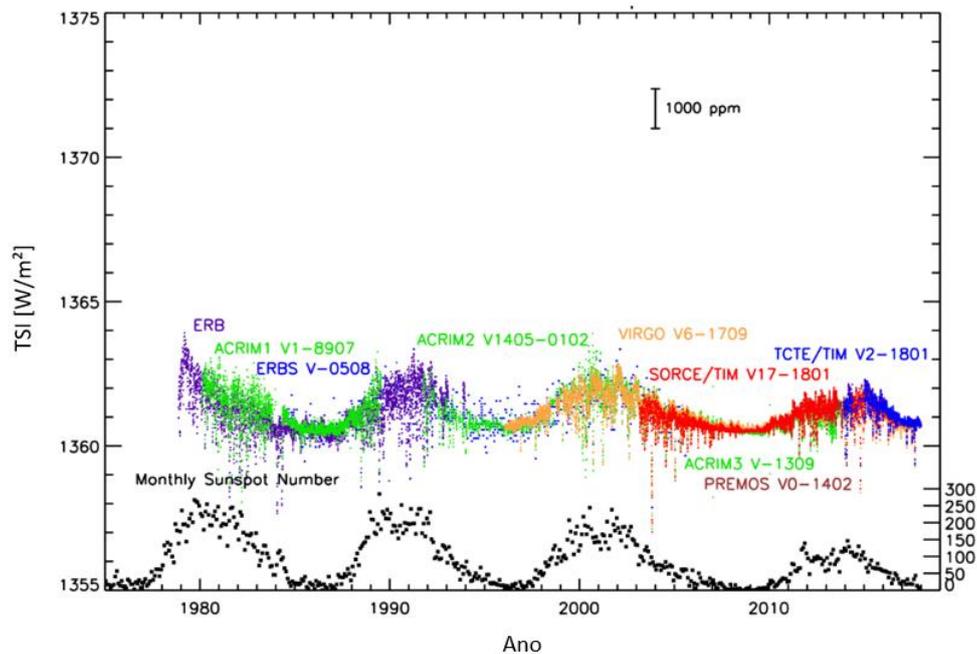
compensações entre diferentes instrumentos geralmente excedem a incerteza declarada do instrumento (KOPP; HARBER; HEUERMAN, 2011). A combinação dos registros da TSI só é possível devido a sobreposição temporal dos instrumentos (Figura 2.14).

Figura 2.13 - Medidas contínuas da TSI de aproximadamente 38 anos.



Fonte: Adaptada de Kopp (2018).

Figura 2.14 - Sobreposição temporal das medidas da TSI fornecidas por diferentes instrumentos.



Fonte: Adaptada de Kopp (2018).

2.10. Projeto dos instrumentos

As medidas da TSI realizadas pelos diferentes instrumentos a bordo de satélites são baseadas no mesmo princípio físico, no entanto, a configuração e tecnologia divergem a fim de encontrar novas soluções para questões como precisão na medida da área de abertura, difração, luz espúria e *thermal background*. Além disto, a cavidade absorvedora de radiação solar é parte imprescindível nestes modelos de instrumentos, conseqüentemente, muitos estudos são realizados para buscar diferentes geometrias e materiais absorvedores de radiação solar, que apresentem maior absorção e menor degradação em ambiente espacial.

O experimento ERB dispunha de 10 canais de fluxo solar e 12 canais de fluxo terrestre. Os principais resultados foram obtidos utilizando um canal conhecido com 10C (HICKEY et al., 1988). A cavidade utilizada é um cone invertido dentro de um cilindro com o interior pintado com uma tinta preta especular Z302. A distribuição do aquecimento da cavidade é realizada para buscar a mesma região aquecida pela radiação, dessa forma o resistor é enrolado majoritariamente no cone (94 %) e também no cilindro (6 %) (KYLE et al., 1993).

A série ACRIM possuem três sensores denominados *Active Cavity Radiometer* (ACR). As medidas foram realizadas empregando a versão ACR-IV, no ACRIM I e a versão ACR-V, no ACRIM II e III. A versão IV utilizou duas cavidades cônicas termicamente conectadas ao dissipador de calor. As cavidades são de prata pura eletrodepositada e o interior é pintado com uma tinta preta especular com a espessura mínima requerida para uma cobertura uniforme. A cavidade projetada com ângulo de 30° permite seis interações internas da luz com as paredes da cavidade para um ângulo de incidência axial (WILLSON, 1979). A versão ACR-V é similar, e também apresenta ângulo de 30° com o interior pitando com uma tinta especular epóxi preta, mas foi adicionado um tubo longo no topo da cavidade com curvatura de 90° para minimizar o menisco formado na extremidade do cone durante o processo de pintura (WILLSON, 1980).

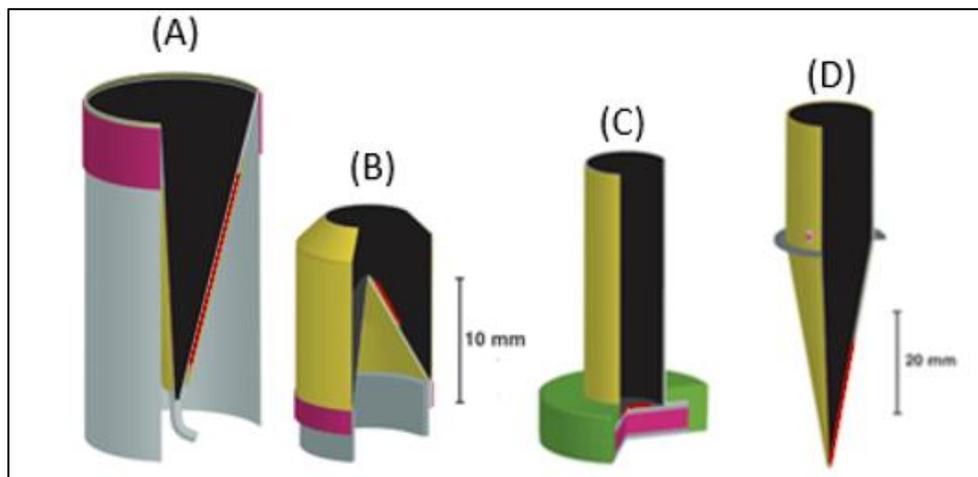
O experimento VIRGO operou com dois instrumentos de projetos diferentes. O instrumento PMO6 utilizou um cone invertido com ângulo de 60° e interior com uma tinta preta especular. Diferentemente, a cavidade do DIARAD é formada por um cilindro com fundo plano e utiliza pintura preta difusa. O DIARAD foi o primeiro instrumento a empregar um arranjo de cavidades lado a lado para utilizá-las de forma alternada durante as medidas (FRÖHLICH, 2013).

As cavidades utilizadas no TIM são cônicas e constituídas de prata eletrodepositada e foi o primeiro instrumento a ter o seu interior revestido de uma camada de níquel - fósforo altamente absorvedora e com uma excelente condutividade térmica para o substrato de prata do cone. As cavidades possuem um fio resistor na parede externa, encapsulado com epóxi, para fornecer calor próximo à região aquecida pela radiação solar. Sobre o epóxi é depositado cromo e cobre para fornecer uma base e ouro com a finalidade de reduzir as perdas radiativas para o meio (KOPP; LAWRENCE, 2005).

As diferenças de geometria, construção e material interno (Figura 2.15) influenciam diretamente na incerteza dos valores de absorptância das cavidades de cada instrumento. O instrumento TIM demonstrou menor degradação do revestimento de Ni-P em órbita, quando comparado com as tradicionais pinturas pretas, apresentando valores em torno de 70% inferiores em relação à degradação do ACRIM III (BUTLER et al., 2008). As diferenças entre os instrumentos não se limitam as cavidades e, provavelmente, a principal mudança do TIM é a localização da abertura de precisão (Figura 2.16). No TIM (Figura 2.17) a abertura é localizada na frente do instrumento permitindo a entrada apenas da radiação a ser medida. Os demais instrumentos apresentavam uma larga abertura na frente e a abertura de precisão internamente próxima a cavidade (KOPP et al., 2012). Esta configuração permite a entrada de 2 a 3 vezes mais radiação no instrumento podendo ocasionalmente espalhar-se também na cavidade e conseqüentemente ocasionar sinais erroneamente mais elevados. Mais detalhes sobre as diferenças dos instrumentos e como

isso influencia nas medidas realizadas pode ser encontrado em (BUTLER et al., 2008).

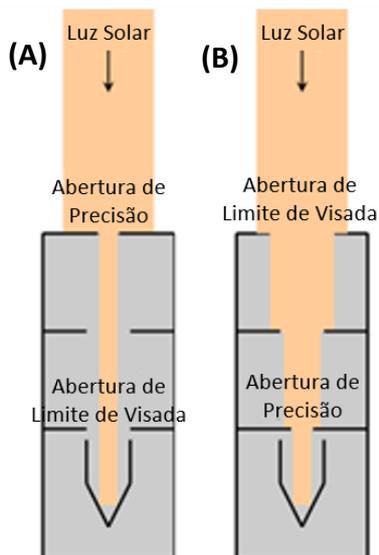
Figura 2.15 - Geometria das cavidades absorvedores.



A localização dos aquecedores elétricos é representada pela cor vermelha e os sensores de temperatura pela cor rosa. Modelo de cavidade do (A) ACRIM-III, (B) PMO6V, (C) e DIARAD (D) TIM.

Fonte: Adaptada de Fröhlich (2013).

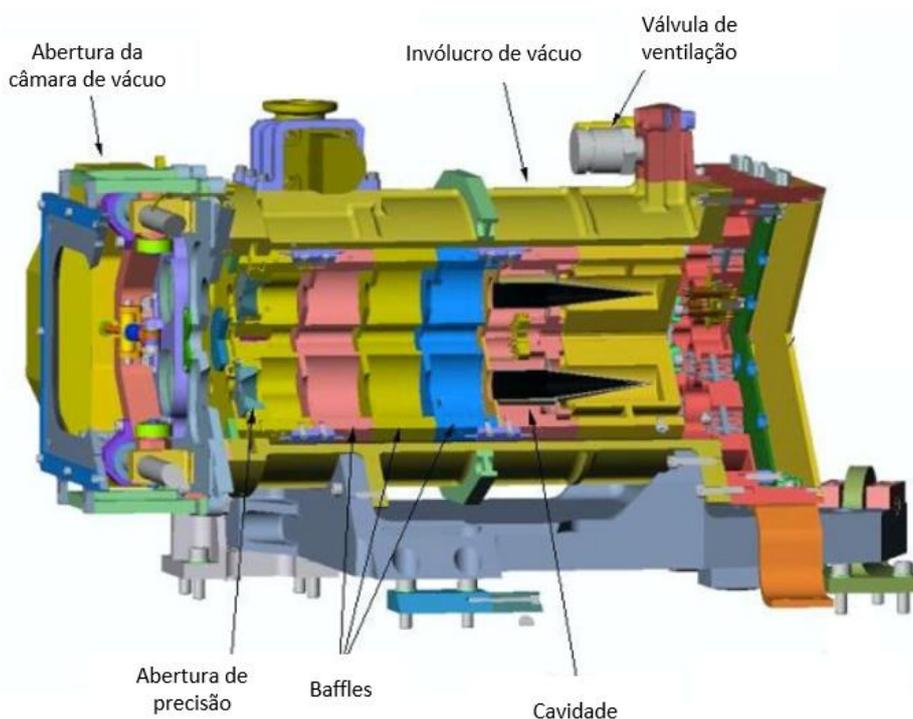
Figura 2.16 - Configuração do TIM (A) e dos demais instrumentos (B).



A abertura de precisão localizada na entrada do instrumento permite apenas a entrada da radiação a ser medida. Uma grande abertura na frente do instrumento permite a entrada de 2 a 3 vezes mais radiação que se pretenda medir.

Fonte: Adaptada de Kopp et al. (2012).

Figura 2.17 - Configuração do instrumento TIM.



Fonte: Adaptada de Kopp et al. (2004).

Os dados de TSI obtidos com o instrumento TIM levaram a comunidade científica a uma revisão profunda de todos os aspectos construtivos, das características óticas, desempenho e calibração envolvidos na construção de radiômetros absolutos. O TIM pode ser considerado um marco importante no monitoramento da TSI. Alguns parâmetros do TIM são apresentados na Tabela 2.3. Indubitavelmente o nível de quantificação de todas as incertezas envolvidas em cada subsistema do instrumento contribuiu com o êxito do TIM. Na Tabela 2.4 é apresentado o estudo das incertezas envolvidas nas medidas de refletância para o comprimento de onda de 633 nm para as cavidades do TIM.

Tabela 2.3 - Parâmetros do TIM.

Parâmetro	Descrição
Faixa de comprimento de onda	Todo espectro solar com leve diminuição da absorção do IR distante
Incerteza padrão	100 ppm (1σ)
Dimensões (instrumento)	34,7 x 30,3 x 20,7 cm
Dimensões (eletrônicos)	26,2 x 21,8 x 6,1 cm
Massa (Kg)	6,634 kg instrumento, 2,8 kg eletrônicos
Potência	14 W
Tempo de vida nominal	5 anos
Requisito de apontamento	± 10 arcmin

Fonte: Adaptada de Lawrence et al. (2000).

Tabela 2.4 - Incertezas da cavidade do TIM na refletância do cone.

Parâmetro	Incerteza para 633 nm
Laser - estabilidade	0,40 %
Laser – orientação da polarização	3,43 %
Centralização do cone	7,74 %
Orientação do cone - inclinação	5,78 %
Orientação do cone - azimute	5,44 %
Linearidade do detector	1,00 %
Posição do detector - perpendicular	2,78 %
Posição do detector – distância do cone	3,22 %
Rotação do detector - azimute	0,03 %
Rotação do detector - vertical	2,05 %
Fontes de radiação dispersa	0,88 %
Posição do <i>baffle</i>	0,01 %
Rotação do chopper	0,01 %
Ruído do fotodiodo	1,19 %
Divisor do feixe (laser)	0,41 %
Posição do feixe no chopper	0,55 %
Operador	0,11 %
Repetibilidade	3,64 %
RSS*	13,14%

*RSS: do inglês *root sum squared*.

Fonte: Adaptada de Heuerman et al. (2006).

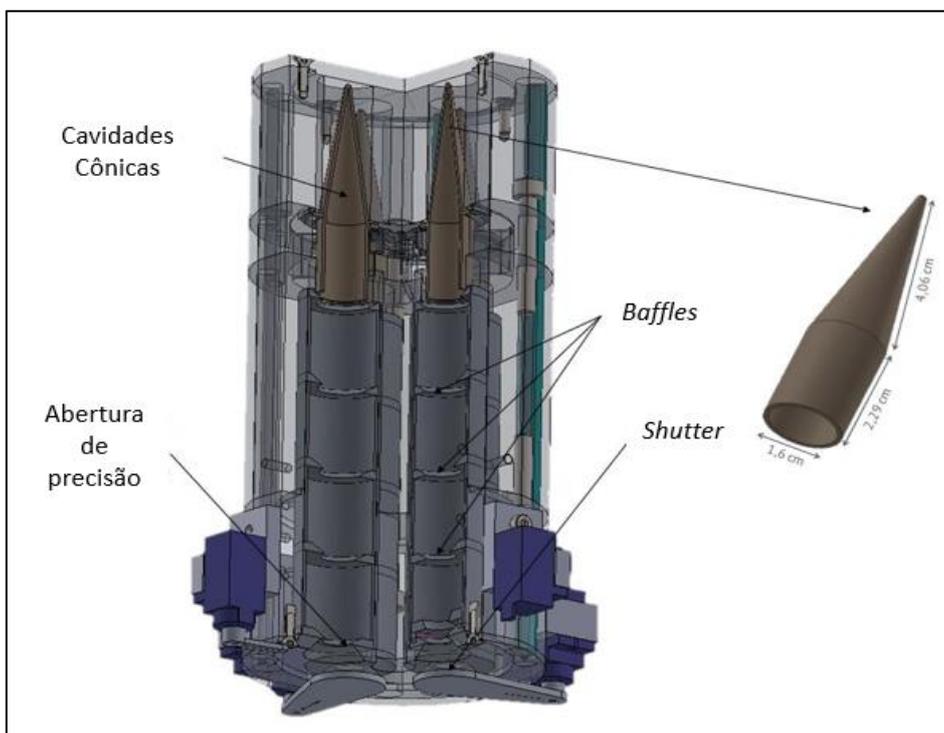
2.11. Instrumento em desenvolvimento pelo INPE

O desenvolvimento de um instrumento espacial para medição da TSI visa a elaboração de um radiômetro absoluto de banda larga, sendo o estudo e elaboração desse modelo de instrumento pioneiro no Brasil. O

radiômetro absoluto engloba várias áreas dentro do instituto envolvendo recursos humanos e a estrutura física e de laboratórios pertencentes ao CEA (Ciências Espaciais atmosféricas), LAS (Laboratório de Sensores e Materiais) e ETE (Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial). A fase preliminar do projeto é o desenvolvimento de um instrumento protótipo de bancada com a finalidade de realizar os testes iniciais. Este modelo também será utilizado para o desenvolvimento de metodologias para as calibrações em solo e determinação das incertezas em relação às medidas realizadas, por exemplo, a calibração da absorvância das cavidades e a precisão da área de abertura do instrumento.

O radiômetro a ser desenvolvido é um radiômetro de substituição elétrica (Figura 2.18) e o projeto conceitual é baseado nos instrumentos existentes como o TIM. O instrumento utilizará quatro cavidades absorvivas como elemento sensor permitindo assim a utilização de forma cíclica para reduzir e também observar sua degradação. A Figura 2.18 mostra um desenho de uma cavidade absorvedora que foi desenvolvida com a finalidade de apresentar uma alta absorvividade através de todo espectro solar. Nesse instrumento em desenvolvimento as cavidades cônicas serão mantidas a uma temperatura constante e atuam em pares, sendo que uma das cavidades é aquecida devido a exposição à radiação solar, enquanto a corrente elétrica utilizada para aquecimento da cavidade de referência é monitorada. Essa variação da corrente necessária para aquecer a cavidade de referência está relacionada com o valor de radiação incidente, conforme o princípio de funcionamento descrito na Seção 2.8.

Figura 2.18 - Radiômetro absoluto em desenvolvimento no INPE.



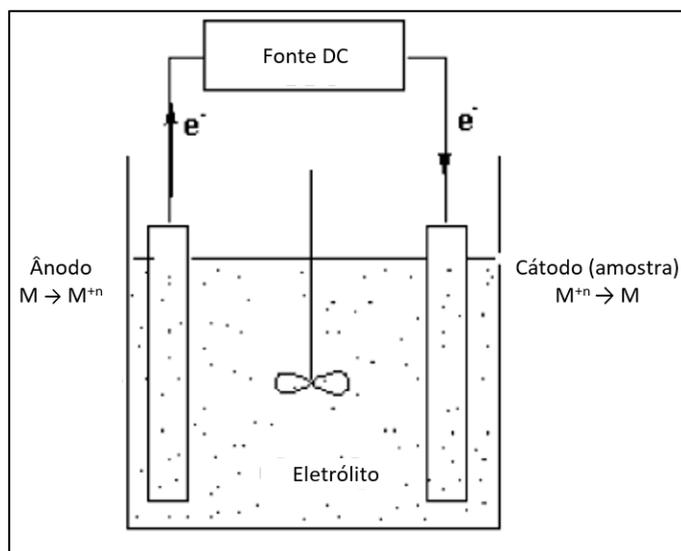
3. ELETROQUÍMICA

3.1. Fundamentos teóricos

A eletroquímica é o ramo da química que estuda os efeitos da relação entre os efeitos químicos e elétricos. A eletroquímica engloba um grande número de fenômenos (ex.: eletroforese e corrosão), dispositivos (ex.: sensores eletroanalíticos, baterias, pilhas) e tecnologias (ex.: eletrodeposição, eletroformação, *electroless*). Os princípios básicos da eletroquímica são aplicados para todos esses processos (BARD; FAULKNER, 2000).

O processo de eletrodeposição é comumente utilizado para a obtenção de um revestimento denso, uniforme e aderente, geralmente de metais ou ligas sobre uma superfície. O principal elemento desse processo é conhecido como célula eletrolítica, um dispositivo típico é apresentado na Figura 3.1. Na célula eletrolítica a peça de trabalho, local a ser depositado o revestimento, é denominada cátodo (terminal negativo). O ânodo, no entanto, pode ser um eletrodo de sacrifício ou um permanente (inerte). O anodo de sacrifício é do mesmo metal a ser depositado e o permanente apenas completa o circuito elétrico, mas não é uma fonte de metal. O eletrólito é o condutor elétrico e completa o circuito elétrico entre os dois eletrodos. Após a aplicação de corrente elétrica, uma diferença de potencial é alcançada entre os eletrodos. Ocorre, então, a migração dos íons positivos, no eletrólito, em direção ao cátodo e os íons carregados negativamente em direção ao ânodo. Os íons metálicos do sal no eletrólito carregam uma carga positiva e são atraídos para o cátodo. E quando atingem a peça de trabalho carregada negativamente ocorre a redução desses íons para a forma metálica e os átomos de metal serão depositados na superfície da peça de trabalho (LOU; HUANG, 2005). Os processos descritos anteriormente podem ser representados por uma reação catódica e uma anódica resultando em uma reação química de oxi-redução.

Figura 3.1- Esquema de uma célula eletrolítica.



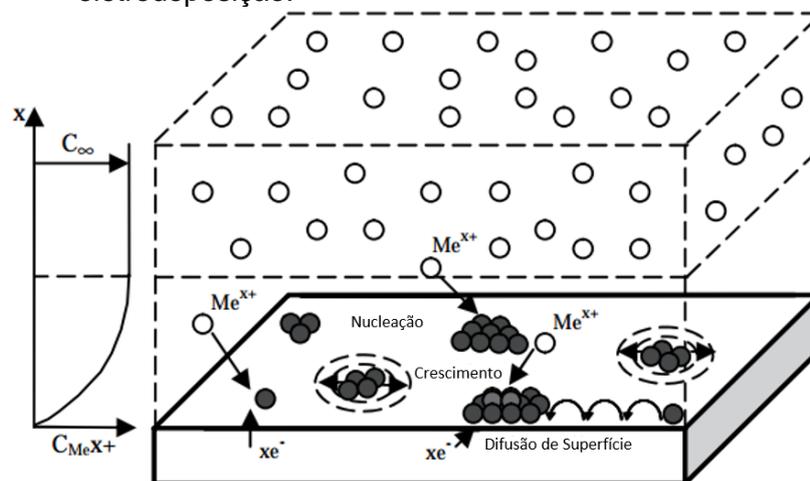
Fonte: Adaptada de Rao e Trivedi (2005).

Além do ânodo e do cátodo, as células também podem ter um terceiro eletrodo, inerte, o eletrodo de referência ou eletrodo padrão. O objetivo de utilizar um eletrodo padrão é fornecer um valor de potencial ao qual outros potenciais podem ser referidos em termo de uma diferença de potencial. Geralmente é utilizado quando a diferença de potencial é mantida constante em processos denominados potenciostáticos.

Logo, o crescimento de um revestimento utilizando a técnica de eletrodeposição consiste na indução de reação química de oxi-redução através do fornecimento de energia elétrica de uma fonte de voltagem externa, por exemplo, aplicando uma diferença de potencial (BRETT; BRETT, 1996). No processo de eletrodeposição de revestimentos metálicos o íon do metal é transferido da solução para a rede metálica iônica. Esta reação é acompanhada pela transferência de elétrons de uma fonte externa para os íons metálicos. Contudo nas superfícies reais há uma variedade de defeitos (ex: degraus, vacâncias) apresentando uma rugosidade. Ocorre inicialmente o transporte dos íons da solução até um sítio da superfície, por exemplo, a borda de um degrau. Um elétron é, então, transferido da superfície do eletrodo formando elementos que podem se difundir na superfície do eletrodo para a formação de núcleos. A evolução destes mecanismos propostos, Figura 3.2, definirão as

características morfológicas dos depósitos. O crescimento do grão pode ser favorecido aplicando baixas taxas de sobrepotências e baixa difusão superficial. Por outro lado, altos valores de sobrepotências e baixa difusão promovem a formação de novos núcleos. Embora os processos associados ao estágio de cristalização ainda necessitem ser melhor entendidos a eletrodeposição pode resultar em materiais nanoestruturados de acordo com as variáveis definidas (por exemplo, composição do banho, pH, temperatura, etc.) de tal forma que a taxa de nucleação seja maior e crescimento de grão reduzido (BARD; FAULKNER, 2000; ERB; AUST; PALUMBO, 2007; STENGER, 2008) .

Figura 3.2 - Diagrama esquemático do mecanismo de nucleação proposto para a eletrodeposição.



Nesta figura também é possível visualizar a concentração de íons metálicos no eletrólito em função da distância x a partir da superfície do catodo.

Fonte: Adaptada de Erb, Aust e Palumbo (2007).

3.2. Revestimentos de prata

A prata pura possui elevada condutividade elétrica e térmica e mantém essas propriedades na forma de filme fino depositado. Os revestimentos de prata podem ser classificados em relação a pureza mínima. A norma ASTM B 700, 2014 classifica como tipo 1 revestimentos com pureza mínima de 99,9 %, tipo 2 mínimo de 99 % e tipo 3 mínimo de 98%.

A composição do eletrólito para os banhos de deposição de prata é definida em relação aos requisitos requeridos na aplicação como pureza, espessura e brilho. A Tabela 3.1 apresenta alguns dos principais componentes típicos de um banho de deposição de prata convencional, prata brilhante e prata com alta velocidade de deposição (SCHLESINGER, 2010). Até o momento as soluções de cianeto ainda são usadas, inclusive em banhos comerciais de pronto uso, apesar dessas soluções exigirem delicada manipulação e cuidado no uso e descarte. Diferentes composições têm sido avaliadas para obtenção de depósitos lisos e espessura uniforme de prata (ZARKADAS; STERGIOU; PAPANASTASIOU, 2005).

Tabela 3.1- Banhos típicos de deposição de prata.

Componente	Prata Convencional	Prata Brilhante	Prata de Alta Velocidade
Prata	22 g/L	30-35 g/L	50-80 g/L
KCN	40 g/L	40–180 g/L	50-100 g/L
KOH	-	10-15 g/L	0 – 30 g/L
Temperatura	20-25 °C	18-28 °C	35-55 °C
Densidade de Corrente	0,5-1,5 A/dm ²	1-2 A/dm ²	5-10 A/dm ²
Anodos	Ag	Ag	Ti/Pt

Fonte: Adaptada de Santos (2010).

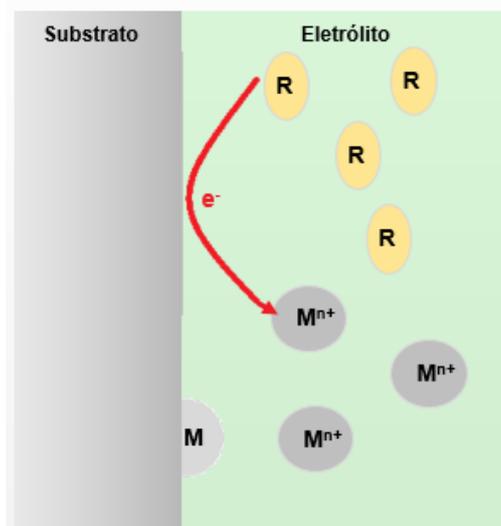
3.3. Revestimento de Ni-P

Os revestimentos de Ni-P podem ser obtidos através da técnica de eletrodeposição ou *electroless*, também conhecida como deposição química ou autocatalítica. A produção de níquel metálico a partir da redução de solução com níquel e hipofosfito foi inicialmente observada por Wurtz (HOSSEINI NAJAFABADI; ASHRAFIZADEH; MONIRVAGHEFI, 2012) . No entanto, a aplicação prática da *electroless* foi desenvolvida por Brenner e Riddell e a patente foi concedida em 1950 (BRENNER; GRACE, 1950; SHA; WU; KEONG, 2011). Atualmente o processo pode

empregar diferentes constituintes que promovem economia e também facilidade de controle do processo.

A eletroquímica é o princípio básico das eletrodeposições e também das deposições *electroless*. A deposição de níquel *electroless* é uma técnica de redução eletroquímica, na qual os íons metálicos de níquel são reduzidos em um processo de redução autocatalítica impulsionados por um agente redutor sem a aplicação de uma fonte de energia externa, conforme mostrado no esquema da Figura 3.3 (SHA; WU; KEONG, 2011). Assim a deposição ocorre em superfícies catalíticas e o metal depositado também deve ser catalítico para a continuidade do processo de deposição (SCLIESINGER, 2010). A Tabela 3.2 compara a natureza das reações que ocorre no processo de *electroless* e eletrodeposição.

Figura 3.3– Esquema de deposição *electroless* com agente redutor (R) como a fonte de elétrons.



Fonte: Produção do autor.

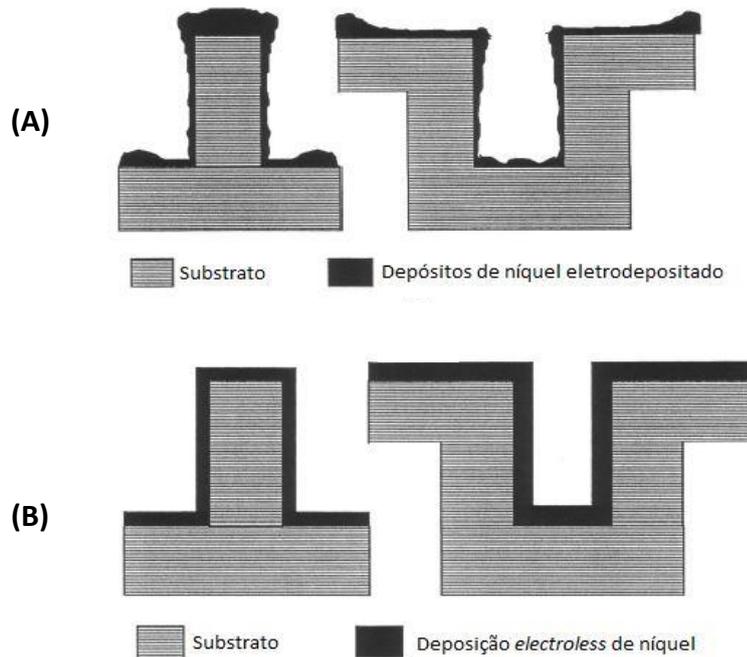
Tabela 3.2 - Natureza das reações e local onde ocorrem os processos de eletrodeposição e *electroless*.

Propriedade	Eletrodeposição	<i>Electroless</i>
Força Motriz	Fonte de energia externa	Agente redutor (RA) e propriedade auto-catalítica do metal depositado
Reação no Catodo	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	$M^{n+} + RA \rightarrow M$
Reação no Anodo	$M - ne^{-} \rightarrow M^{n+}$	$M^{n+} + RA \rightarrow M + [RA]_{\text{forma oxidada}}$
Anodo	O próprio anodo	Peça de trabalho
Catodo	Peça de trabalho	Peça de trabalho

Fonte: Adaptada de Rao e Trivedi (2005).

Eletrodeposição e *electroless* são técnicas comumente utilizadas para obtenção de Ni-P, no entanto, diferem em diversos aspectos e cada uma das técnicas possui vantagens e limitações. O processo de *electroless* é caracterizado pela obtenção de revestimentos com espessura uniforme na área depositada comparada com a eletrodeposição conforme visualizado no esquema da Figura 3.4. Os depósitos obtidos apresentam excelentes propriedades químicas, mecânicas e magnéticas. No entanto a deposição *electroless* necessita de um cuidadoso controle dos parâmetros de processo diferentemente da eletrodeposição que apresenta simplicidade de operação e maiores velocidades de deposição (DALY; BARRY, 2003). Dessa forma a escolha da técnica adequada depende da aplicação e das características necessárias dos depósitos.

Figura 3.4. Uniformidade da camada de níquel obtida pela (A) eletrodeposição e (B) deposição *electroless*.



Fonte: Adaptada de Sha, Wu e Keong (2011).

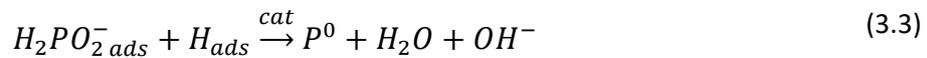
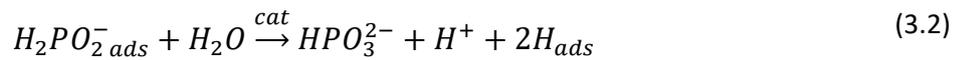
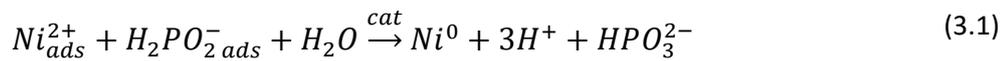
Os banhos para deposição *electroless* de Ni-P são principalmente compostos por íons de níquel e um agente redutor. Os componentes presentes na solução de deposição estão sumarizados na Tabela 3.3. As soluções ácidas são mais utilizadas por apresentarem vantagens em relação a instabilidade das soluções alcalinas em temperaturas relativamente altas (KRISHNAN et al., 2006).

Tabela 3.3 - Componentes dos banhos de deposição *electroless* e suas funções.

Componente	Função
Íons metálicos	Fonte do metal
Íons de hipofosfito	Fornece os elétrons para a redução dos íons metálicos
Complexante	Previnem o excesso de íons metálicos livres
Aceleradores	Aceleram o agente redutor e aumentam a taxa de deposição
Estabilizantes	Previnem a degradação do banho
Tampão	Para manter o pH
Reguladores de pH	Ajuste do pH

Fonte: Adaptada de Sudagar, Lian e Sha (2013).

A literatura descreve inúmeras composições de soluções para a deposição *electroless* de Ni-P (BALARAJU et al., 2016; SCHLESINGER, 2010), entretanto, os banhos que utilizam hipofosfito como agente redutor são os mais comuns e também os mais empregados comercialmente. O mecanismo de deposição do metal proposto por (MAŁECKI; MICEK-ILNICKA, 2000), assume que um ou mais agentes da reação são adsorvidos em sítios ativos na superfície metálica, ou seja, baseia-se na adsorção dos íons de níquel Ni^{2+} , íons de hipofosfito $H_2PO_2^-$, íons de hidrogênio H^+ e hidrogênio atômico H na superfície. Dessa forma o mecanismo proposto para redução dos íons de níquel, conversão do hipofosfito e aumento da concentração dos íons de hidrogênio é descrito pela Equação 3.1 a 3.4.



3.3.1. Influência das condições operacionais (composição do eletrólito, pH e T)

As características físicas e químicas dos revestimentos de Ni-P são fortemente afetadas pelos parâmetros de deposição como temperatura, pH, concentração de níquel, agente complexante, carga do banho (relação entre a área superficial do substrato e o volume de solução) e agitação. A escolha de cada um desses parâmetros depende basicamente da aplicação e das propriedades físicas e químicas requeridas para o filme de Ni-P.

3.3.1.1. Composição do banho

A composição química é o principal fator que influencia a qualidade dos revestimentos de Ni-P obtidos por *electroless*. Os componentes básicos que compõem o banho estão descritos na Tabela 3.3. Muitos estudos são realizados para entender a influência dos diferentes reagentes e suas concentrações nas características dos depósitos (SCHLESINGER, 2010). A taxa de deposição de reação está relacionada com a soma das taxas de deposição de cada elemento (Ni e P). O aumento da concentração de íons hipofosfito aumenta a taxa de deposição e também o teor de fósforo nos depósitos (MAŁECKI; MICEK-ILNICKA, 2000). Dessa forma, a relação entre a concentração de íons de Ni^{2+} e $H_2PO_2^-$ é um fator importante para manter as características das camadas depositadas, além disso, os banhos podem ser suplementados quando necessário.

Os aditivos do banho também desempenham um papel importante durante o processo de deposição e também nas características dos revestimentos de Ni-P. Os aditivos são utilizados para ajudar na manutenção do pH, prevenir a precipitação de sais de níquel e fosfitos e reduzir a concentração de íons de níquel livres (SCHLESINGER, 2010). Segundo estudos de Ashtiani et al. (2017) a deposição de Ni-P utilizando citrato de sódio, acetato de sódio e ácido láctico como agentes complexantes demonstraram a obtenção de diferentes teores de fósforo nos depósitos e diferente morfologia das superfícies. Quando utilizado citrato de sódio obteve-se o menor teor de fósforo e uma superfície mais homogênea e menos nodular quando comparado com as superfícies do filme de Ni-P obtidas com os outros complexantes.

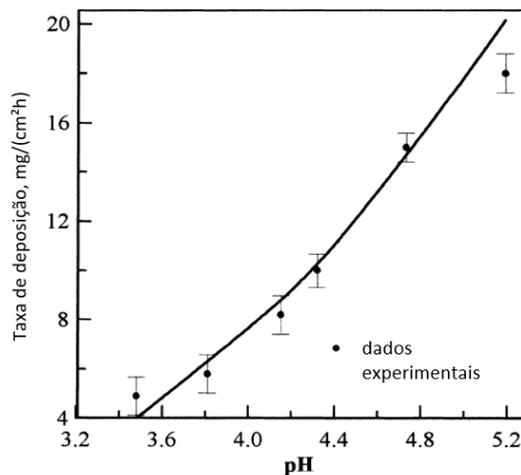
3.3.1.2. Efeito do pH

O pH da solução de deposição exerce fator crítico na deposição *electroless*. Durante o processo são formados subprodutos como hidrogênio (Equação 3.1 a 3.4), ou seja, observa-se a produção de três mols de H^+ para cada mol de Ni^{2+} depositado. Na prática, a ausência de um reagente tamponante e/ou correção durante o progresso da reação, é

esperado que o pH decresça. O ajuste geralmente é realizado com ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio e hidróxido de amônia (KUNDU; KALYAN DAS; SAHOO, 2014).

A taxa de deposição do banho e o teor de fósforo obtido nos depósitos estão diretamente relacionados com a manutenção do pH. Observa-se na Figura 3.5 e Figura 3.6 que o aumento do pH da solução resulta em um aumento da taxa de deposição e também em na diminuição do teor de fósforo nos depósitos. Encontrar o pH ótimo dependerá das características necessária para cada aplicação do revestimento de Ni-P. Comumente o pH utilizado nos banhos de deposição ácidos é entre 4,00 e 5,00 (ASHTIANI et al., 2017; MAŁECKI; MICEK-ILNICKA, 2000; SAXENA; RANI; SHARMA, 2006).

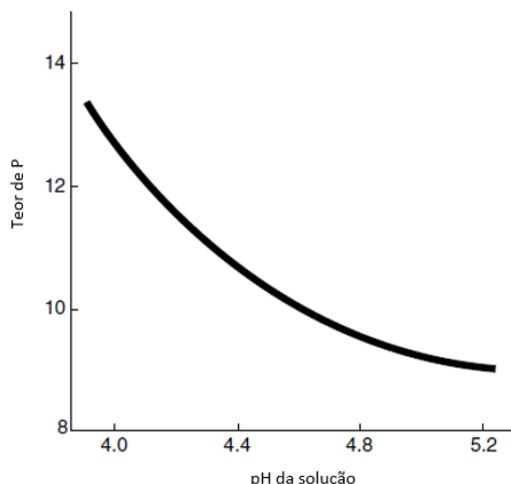
Figura 3.5- Correlação entre o pH do banho e a taxa de deposição.



Relação do pH do banho com a taxa de deposição *electroless* de Ni-P. ($[Ni^{2+}] = 0,1$ mol/L, $[H_2PO_2^-] = 0,28$ mol/L, $[CH_3COOH] = 0,5$ mol/L, temperatura = 360 K).

Fonte: Adaptada de Małeck i Micek-Ilnicka (2000).

Figura 3.6- Efeito do pH no teor de fósforo nos depósitos de Ni-P.



Fonte: Adaptada de Schlesinger (2010).

3.3.1.3. Efeito da temperatura

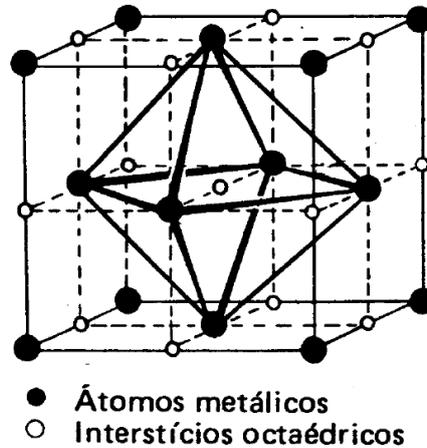
Outro parâmetro importante é a temperatura do banho. A temperatura afeta a taxa de deposição com uma tendência exponencial (MAŁECKI; MICEK-ILNICKA, 2000). Dessa forma a espessura do filme obtido é maior com o aumento da temperatura para um mesmo tempo de deposição, no entanto, em banhos acima de 90° C a taxa de aumento é menor (HONG; KIM; LEE, 2014) e para valores muito superiores de temperatura o banho pode ser instável ou degradar (KUNDU; KALYAN DAS; SAHOO, 2014). A maioria dos banhos ácidos opera em temperaturas em torno de 80-90 °C.

3.3.2. Propriedades do filme de Ni-P

Os depósitos de Ni-P possuem uma infinidade de aplicações devido as diferentes propriedades e microestruturas obtidas através de variações dos teores de fósforo. O elemento fósforo é co-depositado com o níquel resultando na formação de uma liga de Ni-P (CUI et al., 2006). A formação eletroquímica do níquel acontece em uma estrutura cúbica de face centrada, Figura 3.7, e a co-deposição do fósforo ocorre nos interstícios octaédricos, em razão disso, o Ni-P é descrito como uma solução sólida (DALY; BARRY, 2003; PILLAI; RAJENDRA; SHARMA, 2012). A quantidade de fósforo varia de acordo com as condições operacionais do processo de deposição *electroless*. A norma ASTM B733

classifica o teor de fósforo do filme como baixo (1-4 wt. %P), médio (5-9 wt. %P) e alto (≥ 10 wt %P).

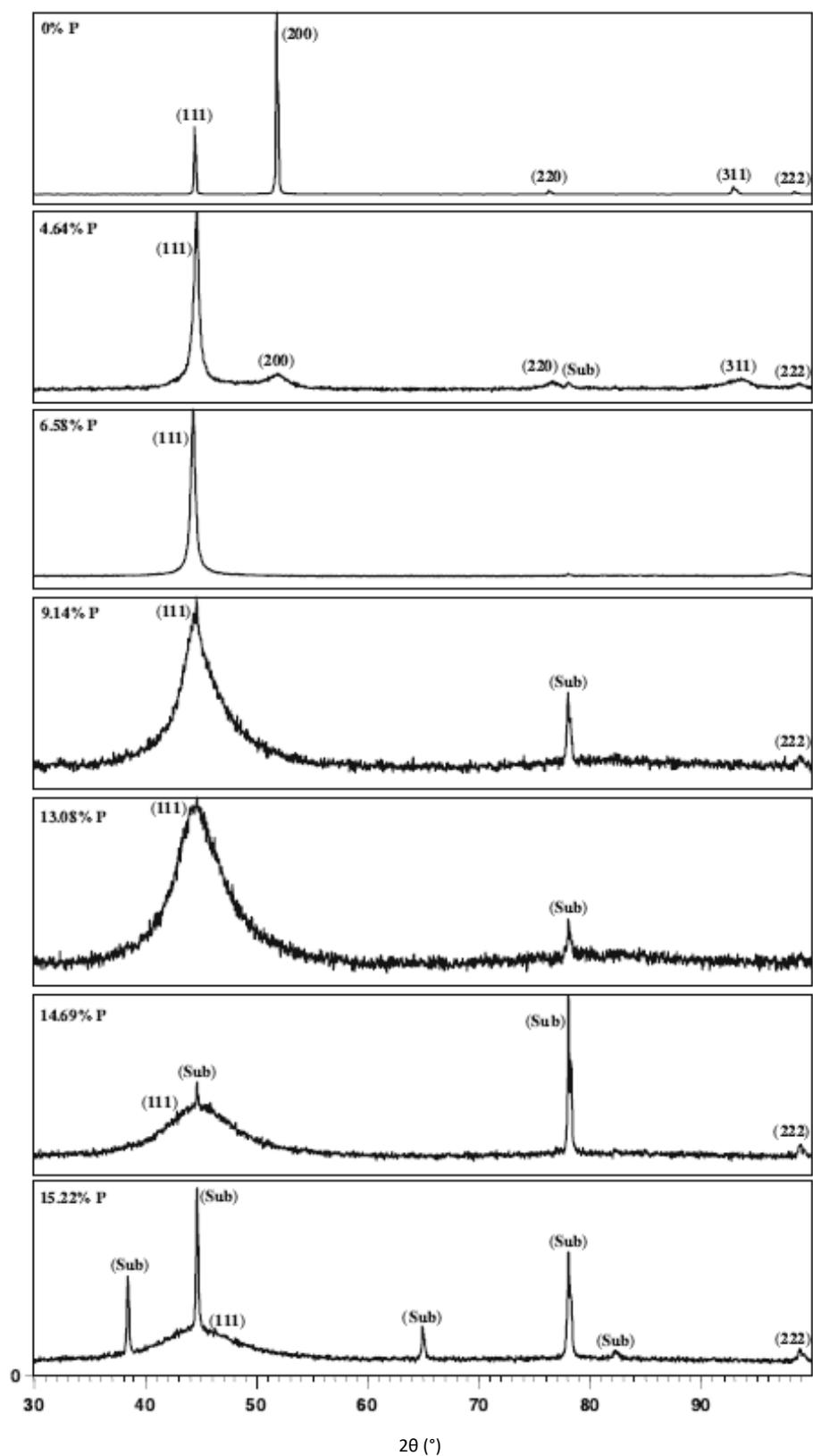
Figura 3.7- Interstícios octaédricos de uma estrutura CFC.



Fonte: Padilha (2007).

A incorporação do fósforo na rede cristalina do níquel acarreta na distorção dessa estrutura, interrompendo a periodicidade e produzindo um material amorfo (DALY; BARRY, 2003). Portanto a adição de fósforo resulta em um refinamento do tamanho de grão. Diversos estudos demonstram que com o aumento do teor de fósforo a estrutura passa de cristalina para nanocristalina e torna-se amorfa, como demonstrado no difratograma da Figura 3.8 (BONINO; BRUET-HOTELLAZ, 1997; PILLAI; RAJENDRA; SHARMA, 2012; YIN; CHEN, 2013). O teor de fósforo afeta diretamente as propriedades mecânicas e também à resistência a corrosão da liga. A dureza aumenta, juntamente com o aumento do teor de fósforo, e pode ser melhorada através de tratamento térmico adequado, devido a coexistência de Ni e fosfetos de níquel precipitados. A adição de fósforo provoca a transição da estrutura de cristalina para amorfa, assim o fósforo também é responsável pelo melhor desempenho em relação a resistência a corrosão da liga (SUDAGAR; LIAN; SHA, 2013).

Figura 3.8- Difratogramas da liga de Ni-P com diferentes teores de fósforo.



Fonte: Adaptada de Pillai, Rajendra e Sharma (2012).

4. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO SOLAR

Materiais com alta absorção de radiação eletromagnética possuem numerosas aplicações tanto em sistemas terrestres em instrumentos em ambiente espacial. As superfícies pretas são utilizadas extensivamente, em solo, nos instrumentos óticos para redução da luz espúria e também em coletores solares. Esses revestimentos também são aplicados em radiômetros terrestres e espaciais. A seleção e caracterização adequada da superfície ótica preta dependem da natureza da aplicação, do substrato, da faixa de comprimento de onda de interesse, dos ângulos de incidência da radiação, do sistema que será aplicado e dos fatores ambientais. À medida que os requisitos de desempenho do sistema tornaram-se mais rigorosos é necessário encontrar as superfícies disponíveis que atendam a esses requisitos (POMPEA; BREAUULT, 1995). Atualmente há muitas pinturas (por exemplo, Chemglaze Z-306, MAP-PU1, SolarChem); superfícies anodizadas (por exemplo, Martin Black, Infrablack, Tiodize); superfícies metálicas pulverizadas, eletrodepositadas, *electroless* (por exemplo, Ni-P enegrecido e cobalto negro) e plasma-pulverizadas são algumas das superfícies disponíveis para atender a requisitos óticos e ambientais.

A morfologia da superfície absorvedora é uma das características determinantes de suas propriedades óticas complexas. O tamanho e as formas das características da superfície fornecem uma indicação de como a luz será refletida. No entanto, de acordo com (PERSKY, 1999) existem alguns mecanismos fundamentais para obter uma superfície de baixa refletância, os quais podem operar individualmente ou concomitantemente:

- a) uso de compostos absorventes, adicionando, por exemplo, partículas de negro de carbono;
- b) adicionando grande crateras ou poros, em comparação com o comprimento de onda, acarretando em reflexões múltiplas dentro dos poros da superfície; e

- c) modificações no espalhamento devido a estrutura da superfície ou do substrato, por exemplo, a comparação de refletância de uma superfície anodizada e uma superfície polida;

Muitos estudos estão sendo realizados em busca de materiais pretos para serem utilizados em diversas finalidades. Além de novas tecnologias, também, se busca a combinação de diferentes técnicas, por exemplo, a construção de uma camada dupla “preta”, na qual uma camada de Ni-P é depositada sobre um substrato de alumínio anodizado (EBRAHIMI et al., 2015). O revestimento de níquel preto eletrodepositado, obtido de liga de níquel e zinco, (SOMASUNDARAM et al., 2015). Há uma grande gama de revestimentos pretos sendo desenvolvidos e os revestimentos pretos denominados *ultra high absorbance black coating* são de primordial importância para o avanço tecnológico de instrumentos óticos e sensores, inclusive, os utilizados nas medidas de radiação. Estes revestimentos são extremamente úteis para melhorar a absorção em detectores tipo corpo negro. No entanto o controle da contaminação e degradação, principalmente em ambiente espacial, é extremamente importante.

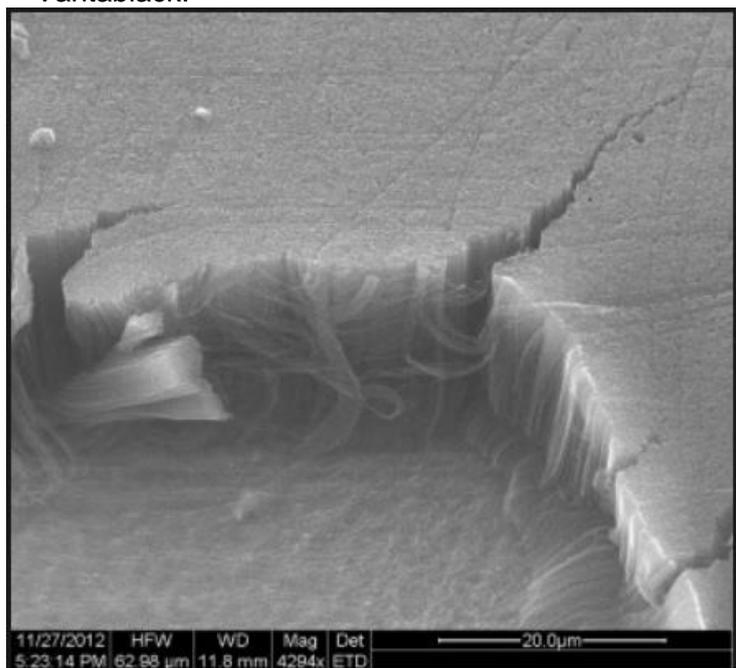
Para revestimentos pretos de uso em ambiente espacial é fundamental que sejam avaliados os efeitos do oxigênio atômico, de degasagem e a geração de partículas pelas superfícies. Outros efeitos que podem influenciar o desempenho das superfícies são: a adesão dos revestimentos, efeitos da radiação, efeitos de ciclagem térmica, efeitos da radiação ultravioleta em vácuo, efeitos de carga eletrostática. Além disso, a contaminação superficial e o envelhecimento também podem afetar suas propriedades óticas (POMPEA; BREAUULT, 1995).

A maioria dos radiômetros embarcados em satélites utilizou como material preto para os revestimentos da cavidade absorvedora de radiação solar tintas pretas a base de poliuretano qualificadas para ambiente espacial, por exemplo, o instrumento HF do experimento ERB utilizou a Aeroglaze Z302, o CLARA utilizou a tinta MAP-PU1. O TIM é o único instrumento que utiliza Black Ni-P. No entanto, até o momento, apesar dos esforços,

de busca de novos materiais ainda não há instrumento operando com materiais diferentes.

Novas tecnologias como material absorvedor de nanotubos de carbono alinhados verticalmente (*Single-Walled Carbon Nanotubes* –SWNTs) podem apresentar altos valores de absorptância na faixa de comprimento de ondas solar (MIZUNO *et al.*, 2009). Inclusive a empresa *Surrey Nanosystems* atualmente produz comercialmente o Vantablack®, que é um revestimento super preto apresentando absorptância de 99,965 % da luz incidente (no comprimento de onda 750 nm). O Vantablack está disponível em duas versões, diretamente aplicadas em superfícies que utilizam tecnologia de deposição a vácuo ou, no caso do Vantablack S-VIS, por pulverização e pós-processamentos (SURREY NANOSYSTEMS, 2017). A estrutura morfológica do Vantablack pode ser visualizada na Figura 4.1. A utilização de algumas das novas tecnologias está ainda limitada devido à dificuldade de aplicação no interior das cavidades absorvedoras ou mesmo de atender todos os requisitos (por exemplo, apresentar alta condutividade térmica, baixa degradação em ambiente espacial) necessários para esse tipo de instrumento.

Figura 4.1- Morfologia dos nanotubos de carbono alinhados verticalmente do Vantablack.



Fonte: Surrey Nanosystems (2017).

4.1. Ultra-Black Ni-P

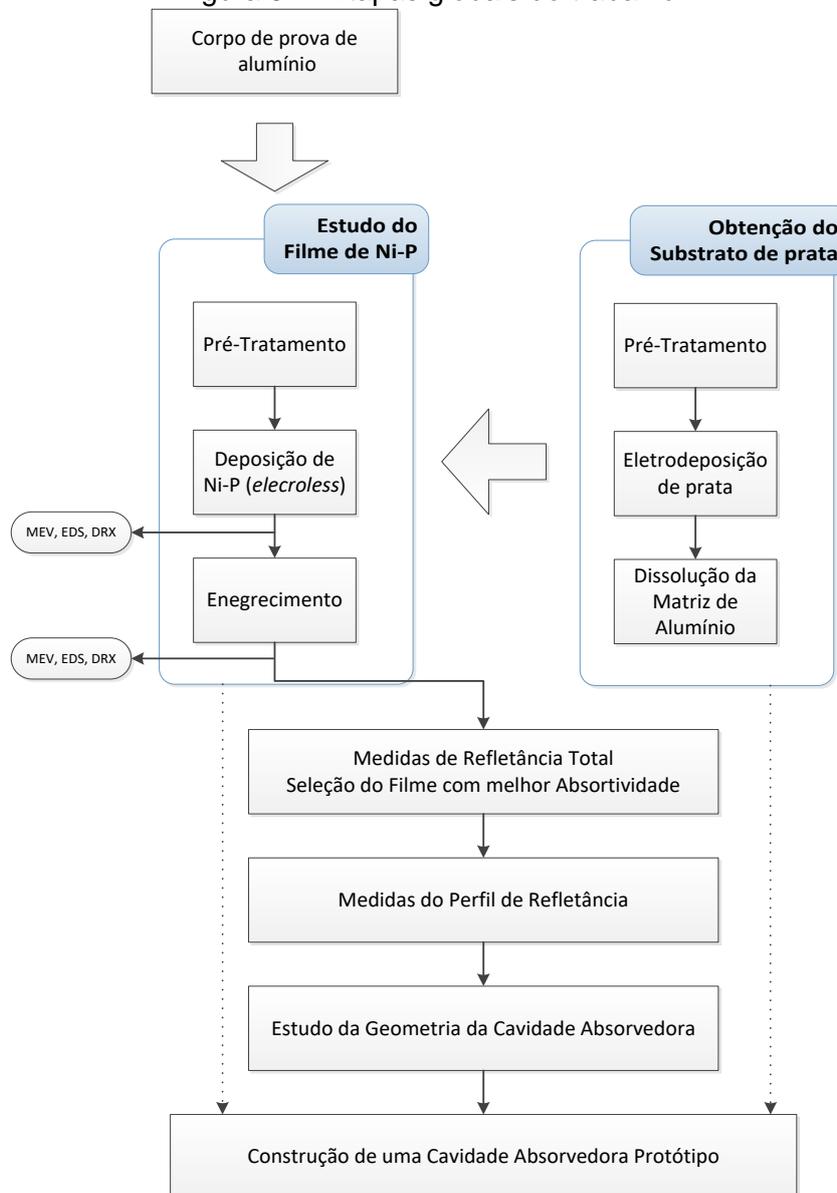
O revestimento Ultra-Black Ni-P foi patenteado por Johnson em 1982 descrevendo um método de produção de um revestimento de superfície preto com alta capacidade de absorção. O procedimento original foi estudado e adaptado por diferentes pesquisadores, no entanto, a metodologia basicamente constitui no enegrecimento do filme de Ni-P através de um ataque químico com um ácido oxidante para obter a superfície enegrecida. Essas superfícies apresentam uma capacidade alta de absorção de luz associada a morfologia, que consiste em um denso conjunto de poros cônicos microscópicos perpendicular à superfície (US DEPARTMENT OF COMMERCE, 1979). Essa estrutura produz armadilhas capazes de absorver mais de 99 % da luz na região do espectro solar (SAXENA; RANI; SHARMA, 2006).

O níquel enegrecido é baseado no composto de níquel-fósforo e apresenta excelentes propriedades óticas (CUI et al., 2006; KHALIFAA et al., 2015; UMA RANI et al., 2010). O teor de fósforo influencia o processo de enegrecimento, em geral, quanto maior o conteúdo de fósforo, mais resistente é a superfície ao ataque ácido. Dessa forma, menores teores de fósforo inicial apresentam uma maior susceptibilidade ao ataque químico e para maiores teores de fósforo o ataque é menos completo, devido a maior resistência química, produzindo, assim, uma superfície menos desenvolvida morfologicamente (BROWN; BREWER; MILTON, 2002).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desse projeto de pesquisa. O delineamento do escopo e das atividades globais estão sumarizados na forma de fluxograma, apresentado na Figura 5.1. O trabalho desenvolvido pode ser dividido em 3 grandes fases: fase um, estudo e obtenção das camadas de Ni-P e Ag; fase dois, caracterização das propriedades óticas do filme Ni-P enegrecido e fase três, construção e caracterização da cavidade absorvedora de radiação solar.

Figura 5.1- Etapas globais do trabalho.



Fonte: Produção do autor.

5.1. Desenvolvimento das amostras planas e cavidades

Os processos de estudo e obtenção das camadas de Ni-P, da camada de prata e construção da cavidade absorvedora foram realizados no Setor de Tratamentos de Superfície do Instituto Nacional e Pesquisas Espaciais (SESTS / INPE).

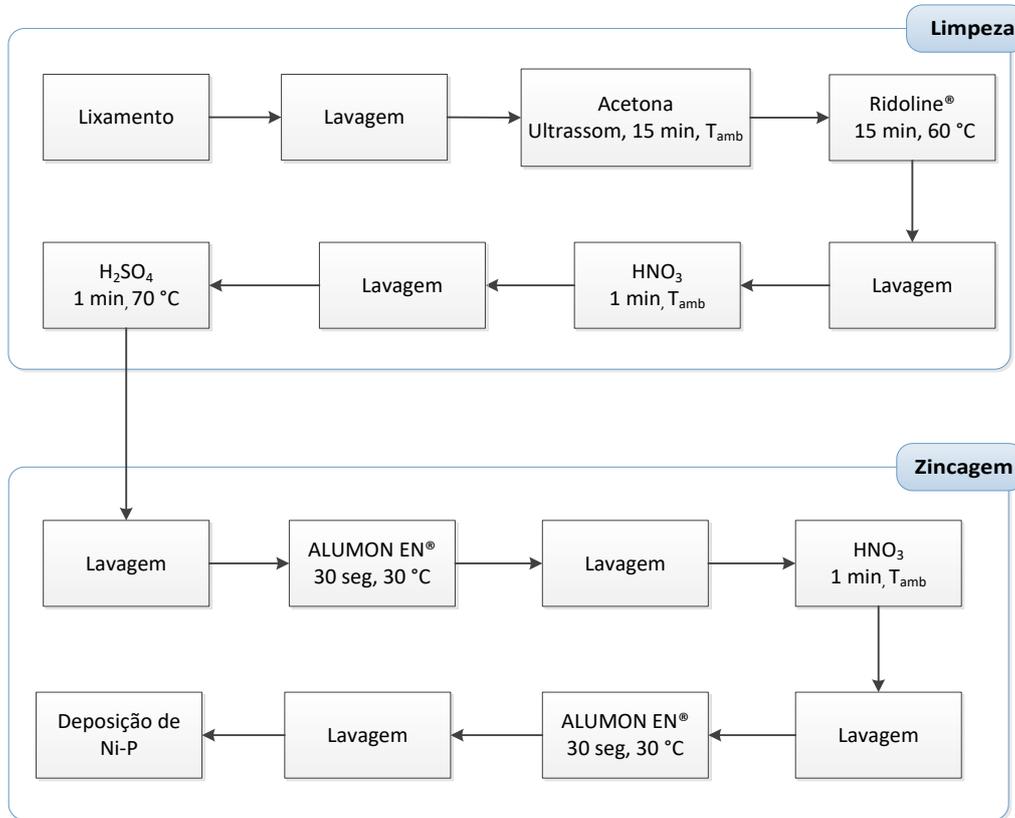
5.1.1. Pré-tratamento para a deposição de Ni-P em alumínio

A descrição detalhada das etapas que compõem o processo de pré-tratamento é apresentada no fluxograma da Figura 5.2. Os corpos de prova de alumínio foram usinados em formato de discos com diâmetro de 3 cm e 5 cm e espessura de 0,4 cm. Os substratos foram preparados utilizando lixas d'água com granulometrias sucessivamente menores (#600, #1200 e #2000 mesh) mudando a direção da amostra em 90° a cada lixa subsequente até desaparecer os traços da lixa anterior utilizando a politriz STRUERS, modelo LaboPol-2 para a realização do processo. Após o lixamento os corpos de prova foram submetidos a um processo de desengraxe e de desoxidação. No desengraxe foi utilizada acetona por 15 min em um banho de ultrassom. Posteriormente foi empregado Turco Ridoline 53 S, uma solução de limpeza alcalina da Henkel. Na etapa de desoxidação foram utilizadas soluções de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Entre cada um dos procedimentos foi realizada uma lavagem dupla: primeiramente com água corrente seguida de lavagem com água deionizada.

Antes da deposição *electroless* os corpos de prova passaram por um processo de zincagem, pois o alumínio tem tendência de formar um filme de óxido imediatamente, quando a superfície é exposta ao ar ou água, prejudicando o processo de deposição. A dupla zincagem é comumente aplicada devido a obtenção de uma camada de zinco mais uniforme e compacta resultando assim em uma melhor adesão entre o substrato de alumínio e o filme depositado de Ni-P. Na zincagem foi utilizado um banho comercial, ALUMON EN da Vantech, para depositar a fina película de zinco sobre o alumínio por imersão. Na sequência, a primeira camada de

zincó é parcialmente removida utilizando uma solução de ácido nítrico e é realizado novamente o processo de zincagem.

Figura 5.2– Pré-tratamento anterior  deposição de Ni-P em substrato de Al.

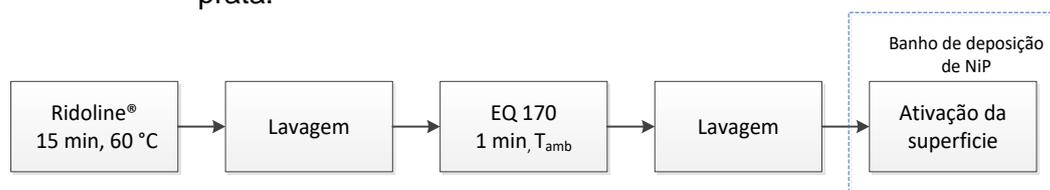


Fonte: Produção do autor.

5.1.2. Pré-tratamento para a deposição de Ni-P em prata

As etapas do pré-tratamento de deposição de Ni-P em substrato de prata podem ser visualizadas na Figura 5.3. O processo de pré-tratamento inicia com a limpeza alcalina do substrato de prata utilizando Ridoline 53 S da Henkel. A desoxidação é realizada em solução aquosa com o sal ativador cido, EQ 170 da Electrochemical. Após a submersão do substrato de prata no banho de deposição *electroless* de Ni-P a superfície é ativada através da aplicao instantânea de uma corrente catódica para que o processo inicie.

Figura 5.3- Pré-tratamento antecedente à deposição de Ni-P em substrato de prata.

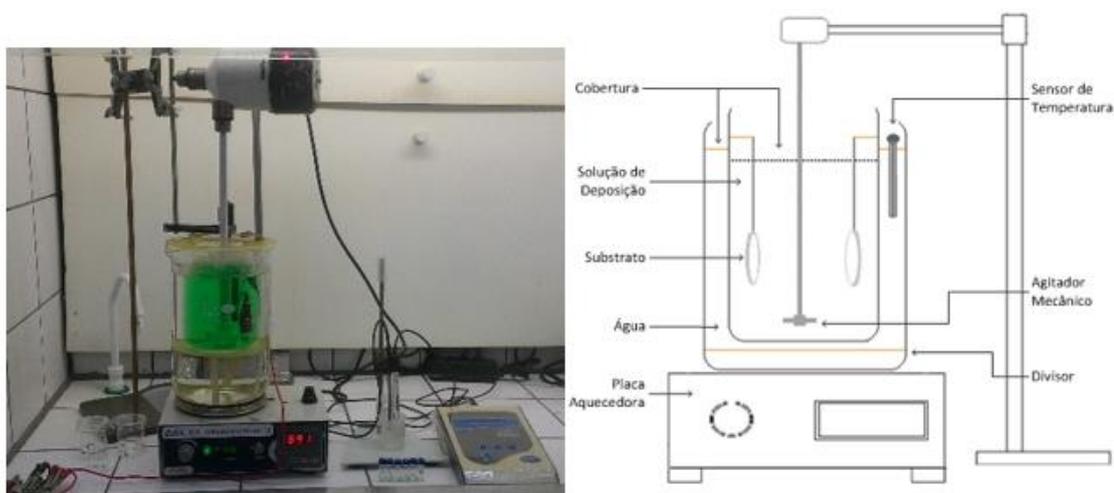


Fonte: Produção do autor.

5.1.3. Deposição de Ni-P

O dispositivo experimental elaborado para a deposição do filme de Ni-P é visualizado na Figura 5.4. No conjunto foi utilizado um sistema de agitação mecânica (Fisatom), no qual foi acoplado uma haste revestida com Politetrafluoretileno (PTFE). A manutenção do nível de agitação apropriado é fundamental, pois uma agitação muito intensa impede a reação completa entre a solução e o substrato e a falta de agitação pode gerar gradientes de concentração, temperatura e pH no banho de deposição. No reservatório de Ni-P foi utilizada uma cobertura de pequenas esferas de polipropileno para que o vapor seja condensado e retorne à solução. A temperatura foi mantida com uma placa de aquecimento, Even HJ5, na qual é conectado um sensor Pt 100 para monitorar a temperatura. O reservatório da solução de Ni-P permaneceu imerso em água para manter a temperatura o mais uniforme possível no banho de deposição. O controle e ajuste do pH foi realizado manualmente a cada 15 minutos utilizando um pHmetro da Quimis com compensação automática de temperatura. O monitoramento do pH à temperatura ambiente foi realizado periodicamente através da retirada de 0,1 mL do banho de deposição e mensurado com um pHmetro 914-Metrohn com um eletrodo para pequenos volumes.

Figura 5.4- Dispositivo utilizado para a deposição *electroless* de Ni-P.



Fonte: Produção do autor.

5.1.3.1. Composição do banho e condições operacionais

Após o pré-tratamento apropriado no substrato de alumínio ou prata, os corpos de prova foram imersos no banho de deposição. O filme de Ni-P foi depositado em apenas um dos lados das amostras ou no interior da cavidade cônica. Na preparação dos banhos de deposição *electroless* foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica (P.A.) e todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada. O filme foi obtido segundo a formulação apresentada na Tabela 5.1

A solução é preparada a partir de sulfato de níquel como fonte de níquel e hipofosfito de sódio como fonte de fósforo.

Tabela 5.1 - Composição do banho de deposição de Ni-P

Reagente	Fórmula Química	Concentração
Sulfato de níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30 g/L
Hipofosfito de sódio	NaH_2PO_2	10 g/L
Citrato de sódio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.5 g/L
Acetato de sódio	CH_3COONa	5 g/L
Tiourea	NH_2CSNH_2	1 mg/L

Fonte: Produção do autor.

Em todos os ensaios a temperatura do banho de deposição foi mantida em 89 ± 1 °C e o pH inicial da solução variou de acordo com o experimento realizado. Durante o processo de deposição há um decréscimo do pH com o tempo devido a evolução do hidrogênio durante a reação. Por isso em alguns ensaios o pH foi ajustando com uma solução diluída de ácido sulfúrico ou hidróxido de amônio. As condições operacionais dos ensaios realizados para avaliar a espessura e o teor de fósforo da camada de Ni-P podem ser visualizadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros de deposição de Ni-P.

Ensaio	Tempo de deposição (h)	pH inicial	pH final	Observação
ENP I	3	4,75	3,93	Não houve ajuste pH durante os ensaios
ENP II	4	4,75	3,81	
ENP III	5	4,75	3,69	
ENP IV	7,5	4,85	4,00	O pH foi mantido em 3 faixas *

* pH de 4,85 até 2,75 h de deposição; 4,25 até 4,5 h; 4,00 até 7,5 h.

Fonte: Produção do autor.

5.1.4. Construção das cavidades cônicas

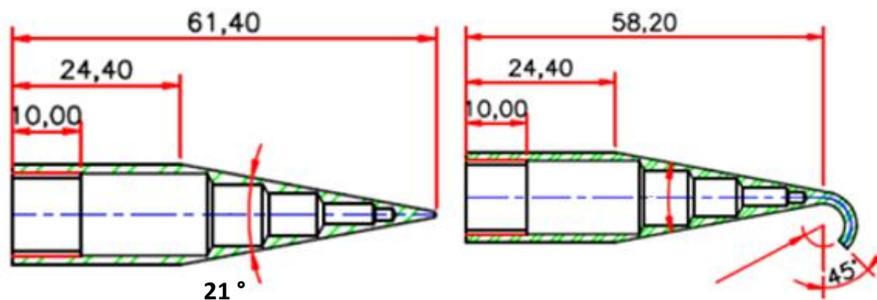
A eletroformação é uma técnica empregada para produzir peças por deposição eletrolítica de um metal sobre uma matriz condutora removível, geralmente aplicada para fabricar elementos que requerem precisão, acabamento superficial interno ou formas complicadas (SILAIMANI; JOHN, 2001). A cavidade cônica foi construída por eletrofomação da prata sobre uma matriz de alumínio devido a complexa geometria.

5.1.4.1. Matriz de alumínio

A geometria da matriz (Figura 5.5) foi projetada para garantir o contato elétrico durante o processo de eletrodeposição de prata com a menor massa possível para facilitar o processo posterior de dissolução do alumínio. Na fabricação do corpo da matriz foi empregada a mesma liga

de alumínio das amostras planas, no entanto na região curva foi imprescindível a utilização da liga 4043C (liga tipicamente utilizada para soldagem) que permitisse delinear a extremidade curva. A fixação da matriz no banho de eletrodeposição foi realizada através de um dispositivo composto por uma haste metálica e revestido com politetrafluoretileno (PTFE). O desenho detalhado do dispositivo é apresentado no APÊNDICE A.

Figura 5.5- Desenho da matriz de alumínio utilizada na construção das cavidades.

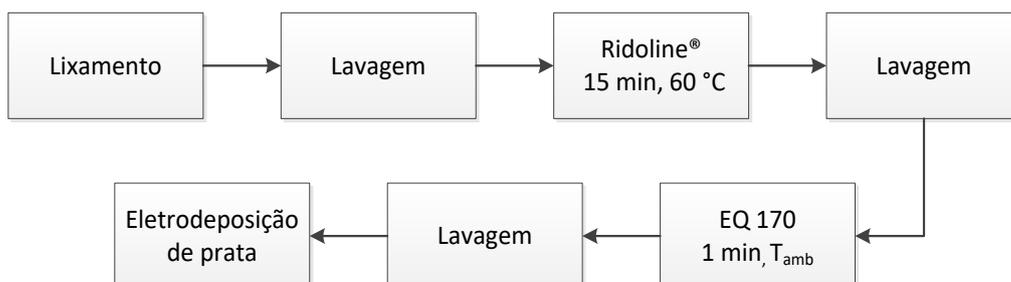


Fonte: Produção do autor.

5.1.4.2. Pré-tratamento da matriz para deposição de prata

A eletrodeposição de prata em matriz de alumínio é antecedida por um pré-tratamento, conforme o fluxograma da Figura 5.6. O processo de lixamento foi realizado com lixas d'água de granulometria 2000 mesh em um dispositivo constituído de um agitador mecânico e um suporte para a cavidade cônica como visualizado na Figura 5.7. O desengraxante utilizado foi o *Ridoline* e para ativação da superfície o sal ativado ácido EQ 170 da *Henkel e Electrochemical*, respectivamente.

Figura 5.6- Pré-tratamento da matriz de alumínio para deposição de prata.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.7- Dispositivo utilizado no lixamento da matriz de alumínio.

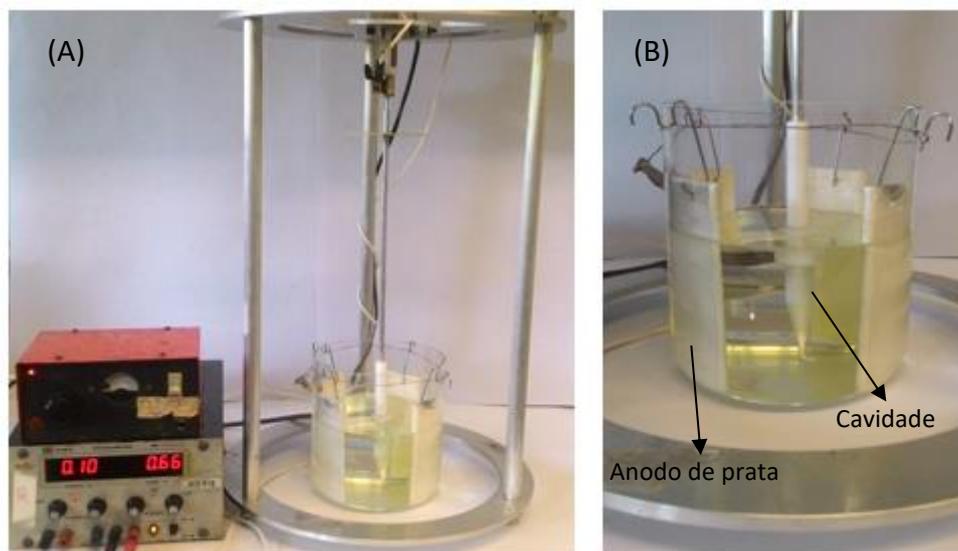


Fonte: Produção do autor.

5.1.4.3. Eletrodeposição de prata

A eletrodeposição foi conduzida utilizando um banho alcalino cianídrico de prata comercial, denominado como banho de prata técnico TECNO SILVER HS da Electrochemical, o qual é classificado como prata de alta velocidade. A especificação do teor de prata dos depósitos fornecida pelo fabricante é de 99,4 – 99,9%. Para a obtenção das cavidades cônicas foi montado o dispositivo eletrolítico apresentado na Figura 5.8. No processo foram utilizados quatro anodos de prata pura, 99.9%, e área de 61 cm² posicionados em torno da matriz de alumínio (catodo) para distribuir a corrente de forma mais uniforme possível na superfície do catodo, o qual foi mantido em movimentos circulares em torno do seu eixo. Após alguns testes preliminares obteve-se uma cavidade uniforme utilizando uma densidade de corrente de 0,5 A/dm² em temperatura ambiente. Para a obtenção de uma camada de prata com cerca de 300 µm o tempo de eletrodeposição foi de 15,6 h.

Figura 5.8 - Dispositivo para deposição de prata (A) com quatro anodos (B).



Fonte: Produção do autor.

5.1.5. Processo de enegrecimento

As amostras obtidas nos ensaios de deposição *electroless* ENP I, ENP II e ENP IV (Tabela 5.2) foram utilizadas no estudo do enegrecimento do filme. O processo de oxidação da superfície da liga de Ni-P foi realizado através da imersão das amostras secas em uma solução aquosa de ácido nítrico 9 M. A temperatura da solução do ataque ácido foi na faixa de 30 a 40 °C e o tempo entre 30 e 60 segundos, até o desenvolvimento de uma superfície preta. Após o ataque ácido o substrato com a camada de Ni-P enegrecido foi lavado rapidamente com água deionizada e imediatamente seco em estufa.

5.2. Caracterização dos materiais

5.2.1. MEV-FEG

O estudo morfológico das amostras foi realizado utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com emissão de campo (*Field Emission Gun* – FEG) da *Tescan* modelo *Mira 3* instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE). As imagens obtidas por MEV-FEG fornecem informações importantes sobre a superfície da

amostra. O princípio de formação de imagem consiste na incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra promovendo a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e transmitidos (DUARTE et al., 2003). A partir do detector utilizado pode se obter informações sobre a topografia, detector de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*), ou sobre a composição da amostra, detector de elétrons retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*).

A microscopia eletrônica de varredura também é bastante utilizada para a análise da seção transversal da amostra. Para a caracterização adequada a amostra foi cortada longitudinalmente e embutida em baquelite utilizando a embutidora metalográfica da *Arotec*. Posteriormente, a amostra embutida foi, então, preparada com lixas d'água de diferentes granulometrias (#600, #1200 e #2000) e polidas em feltro utilizando pasta de diamante (3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm).

No MEV-FEG há um sistema de *Energy Dispersive System* (EDS) para análise elementar química. A microanálise pode ser realizada através dos raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Os espectros de raios X podem ser utilizadas para identificar os elementos químicos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Neste trabalho os espectros EDS foram obtidos em área utilizando energia de 15 kV e distância de trabalho de 15 mm. Também foi utilizada a varredura em linha entre o filme e o substrato. A identificação e composição dos elementos foram obtidas no *software Aztec*. A análise por EDS possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras e as composições dos elementos obtidos nesse trabalho são apresentadas na forma de porcentagem em peso.

5.2.2. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada para fornecer informações sobre a cristalinidade de materiais. Nesse trabalho a técnica foi utilizada com o objetivo de identificar estruturalmente os filmes de Ni-P estudados. Para a realização dos ensaios foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo *X'Pert Pro* da *PANalytical*.

A incidência de um feixe de raios X sobre um material sólido provoca o espalhamento desse feixe em todas as direções. Nessa técnica uma estrutura cristalina atua como uma grade de difração tridimensional, para os raios X. Para que haja difração os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase, caso contrário, ocorre interferência destrutiva de ondas e nenhuma intensidade espalhada é observada. Para uma interferência construtiva a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes é algum número inteiro (n) de comprimento de onda (λ). A relação que demonstra essa condição é a equação de *Bragg* (Equação 5.1) (SHACKELFORD, 2008).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

Em que d é o espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento. O ângulo θ é conhecido como ângulo de *Bragg* e 2θ como ângulo de difração, pois é o ângulo medido experimentalmente.

5.3. Caracterização ótica

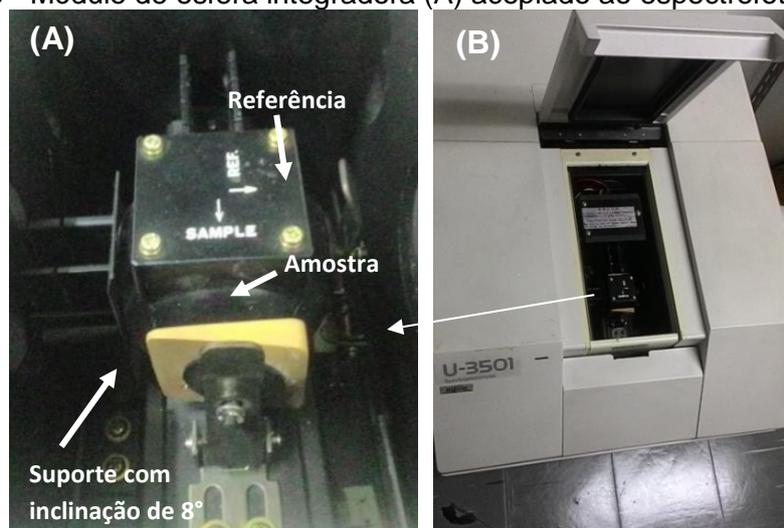
As medidas de refletância foram realizadas com um espectrofotômetro durante o estudo e desenvolvimento do filme devido à disponibilidade do instrumento. As amostras que apresentaram menor refletância, com diferentes tempos de enegrecimento, foram utilizadas na caracterização com o refletômetro e também com a configuração experimental com monocromador e esfera integradora. Essas metodologias foram necessárias para avaliar a refletância em uma faixa de comprimento de

onda maior. Além disso, a configuração experimental com monocromador e esfera integradora é única entre os métodos utilizados (INPE) que permite o posicionamento da cavidade para sua caracterização. Algumas amostras também foram selecionadas para caracterização do perfil de refletância e também dos mapas de refletância. A aplicação dos instrumentos foi necessária devido às diferenças nas configurações de cada metodologia e seu impacto nos dados de refletância.

5.3.1. Espectrofotômetro

A refletância total foi mensurada utilizando um espectrofotômetro, U-3501 da *HITACHI*, na região espectral de 250 a 850 nm sendo o intervalo de varredura de 2 nm. Para as medias de refletância das amostras planas foi acoplado ao espectrofotômetro um módulo contendo uma esfera integradora conforme Figura 5.9. Nas medidas de 250 a 370 nm foi utilizada uma lâmpada de deutério e na faixa de 370 a 850 nm uma lâmpada halógena. O feixe de radiação incide sobre a amostra com um ângulo de 8° devido ao posicionamento de um suporte. A refletância das superfícies é determinada utilizando-se um padrão de sulfato de bário, fornecido pelo fabricante do instrumento, com refletância média de 98%.

Figura 5.9 - Módulo de esfera integradora (A) acoplado ao espectrofotômetro (B).



Fonte: Produção do autor.

5.3.2. Refletômetro

O refletômetro portátil 410 - *Solar Reflectometer* da *Surface Optics Corporation*, apresentado na Figura 5.10, foi utilizado para mensurar a refletância e absortância solar das amostras planas no Laboratório de Integração e Testes (LIT/INPE).

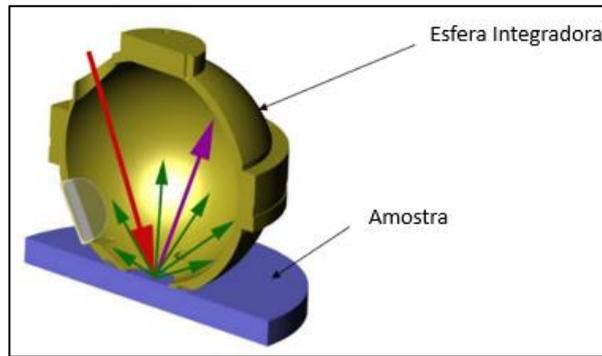
Figura 5.10 - Imagem do refletômetro da *Surface Optics Corporation*.



Fonte: Surface Optics (2010).

As medições foram efetuadas em sete diferentes bandas de comprimento de onda na região espectral de 335 – 2500 nm (335 - 380 nm, 400 - 540 nm, 480 - 600 nm, 590 - 720 nm, 700 - 1100 nm, 1000 - 1700 nm, 1700-2500 nm). Uma lâmpada com filamento de tungstênio foi utilizada como fonte e a refletância total foi medida através da incidência de um feixe a 20° em uma amostra posicionada na abertura do instrumento (SURFACE OPTICS, 2010). A radiação refletida pela amostra foi capturada utilizando uma esfera integradora (Figura 5.11) e detectores (*Wavelength-filtered detectors*) mensuram a radiação total refletida em cada banda de comprimento de onda. Antes da realização das medidas o instrumento é calibrado utilizando dois padrões de refletância fornecidos pelo fabricante. O padrão *Difuse Ca. C HHA-1110-03* (refletância difusa média de 97%) e o padrão *Mirror Cal. C. HHA-1110-03* (refletância especular média de 87%).

Figura 5.11 - Esquema da esfera integradora acoplada no refletômetro.



Fonte: Adaptada de Surface Optics (2010).

Para o cálculo da refletância solar o instrumento determina a refletância média utilizando o espectro solar, esse processo é documentado pela norma ASTM E903 (SURFACE OPTICS, 2014). Como as medidas estão relacionadas com aplicações extraterrestres foi utilizada a opção *Air Mass 0*. A absorvância solar da superfície é descrita na Equação 5.2 (SURFACE OPTICS, 2010). A refletância é integrada na faixa desejada de comprimentos de onda ($d\lambda$).

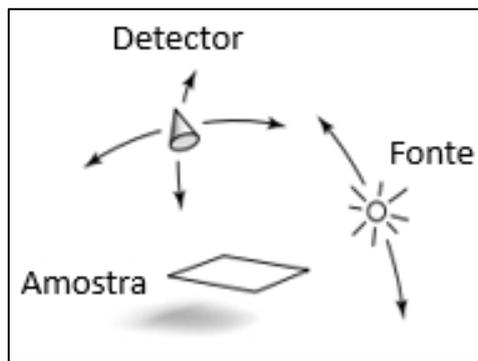
$$\alpha_s = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - \rho(\lambda)] E(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) d\lambda} \quad (5.2)$$

Em que $E(\lambda)$ é a irradiância solar espectral, ρ é a refletância da amostra e λ_1 e λ_2 é o intervalo de comprimento de onda.

5.3.3. Perfis de refletância - BRDF

A Função BRDF (*Bidirectional Reflectance Distribution Function*) descreve o perfil das variações das propriedades refletivas de uma superfície considerando a configuração geométrica fonte-sensor-alvo. A Figura 5.12 ilustra essa configuração do dispositivo empregado nas medidas de refletância.

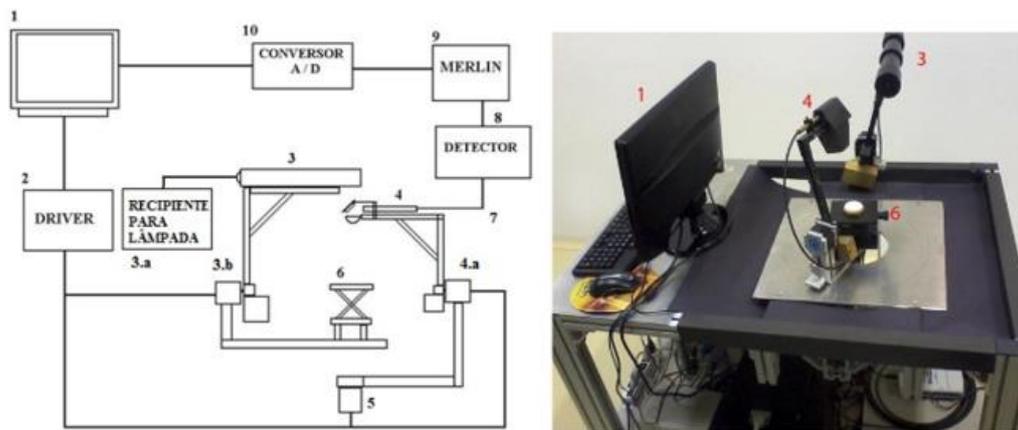
Figura 5.12 - Esquema do dispositivo para medir a função BRDF.



Fonte: Adaptada de Marschner et al. (1999).

As medidas foram realizadas utilizando o dispositivo experimental desenvolvido pelo Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos (GDF/INPE), visualizado na Figura 5.13 (BERNI et al., 2015). O sistema emprega duas hastes mecânicas, uma para a fonte de luz e outra para o detector. A haste com o detector pode rotacionar na direção zenital e azimutal. Como fonte foi utilizada uma lâmpada de halogênio de 50 W. A lâmpada permanece em um invólucro e a luz é transmitida através de um guia óptico líquido para reduzir a luz espúria. A seleção do comprimento de onda refletido é realizada utilizando filtros de interferência da Oriel Corporation. O sinal é detectado por um fotodiodo de Si da Oriel Instruments, conectado a um amplificador *lock-in*, Oriel modelo Merlin. O sinal detectado é transferido para um computador por um conversor A/D da National Instruments (NI USB6210). A superfície da amostra é posicionada no centro de rotação do sistema óptico a uma distância de 21 cm do sensor. As medidas do perfil são controladas por um computador através de um programa escrito em linguagem C.

Figura 5.13 - Sistema de medidas de BRDF.



1 – Computador para controle/aquisição do sistema. 2 – Driver para controle dos motores de passo. 3 – Eixo com a fonte de iluminação. 4 – Eixo com o sensor. 5 – Eixo com o movimento azimutal do sensor. 6 – Mesa ajustável onde são colocadas as amostras. 7 – Fibra ótica. 8 – Detector, *chopper* e filtro. 9 – Sistema de aquisição de sinal. 10 – Sistema para conversão em sinal digital.

Fonte: Berni et al. (2015).

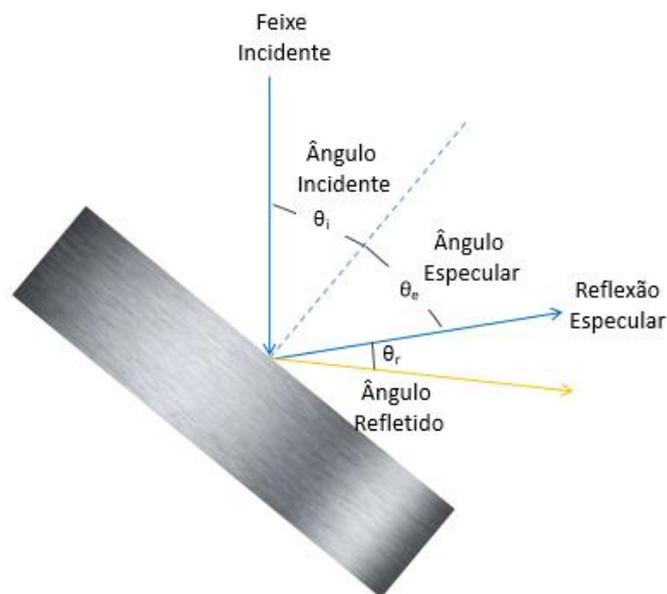
O perfil de refletância é determinado através da relação do sinal da tensão, em Volt, de um padrão de refletância e da amostra. Nesse trabalho utilizou-se o padrão de superfície lambertiana da Labsphere^R (*Spectralon Reflectance Target*, Sample I.D: SRT-99-050). Os ensaios foram realizados em três ângulos de incidência (15°, 30° e 60°) e quatro diferentes comprimentos de onda (500, 600, 700 e 800 nm). No ângulo zênite foram realizadas medições de -70 a 70 graus, em relação a normal a superfície, no intervalo de 5 graus e no ângulo azimutal foram realizadas a partir do plano 0 até 350 graus a cada 10°. O cálculo da função BRDF foi realizado através da Equação 5.3, na qual a refletância do padrão, que se aproxima de uma superfície lambertiana, por definição, reflete igualmente em todas as direções, assim, a refletância do padrão pode ser dividida pelo ângulo sólido projetado de uma semi-esfera (WON, 2014).

$$BRDF = \left(\frac{V_{amos}}{V_{ref}} \right) * \left(\frac{R_{ref}}{\pi} \right) \quad (5.3)$$

Em que R_{ref} é o fator de refletância do padrão para um comprimento de onda específico, V_{amos} é a medida da amostra em (V) obtida pelo sistema de aquisição, e V_{ref} é a medida do padrão de referência em (V) normalizados de acordo com as escalas de saída utilizadas no amplificador *lock-in* para medir o padrão e a amostra.

Inicialmente os perfis foram gerados tendo como referência a normal perpendicular à superfície da amostra. No entanto, tornou-se difícil utilizar estes dados no *software* Zemax que emprega um modelo de dispersão que descreve o ângulo de espalhamento em relação ao ângulo refletido especular, conforme descrito na Figura 5.14. Para tornar possível a utilização dos dados de BRDF no Zemax, o grupo GDF alterou a estrutura física do sistema de modo que a amostra pudesse ser posicionada na mesa com diferentes inclinações de forma que as medidas fossem realizadas em relação ao raio especular. A refletância foi mensurada para os ângulos de incidência de 10° , 15° , 30° , 45° e 60° e as medidas foram realizadas no ângulo zenital em relação a reflexão especular, no intervalo de 5 graus e no ângulo azimutal foram realizadas do plano 0 até 350 graus a cada 10° . A tabela com os dados gerados esta apresentado no ANEXO A.

Figura 5.14 - Esquema dos ângulos definidos em relação à reflexão especular.



Fonte: Produção do autor.

O cálculo da dispersão total integrada (TIS do inglês *Total Integrating Scattering*) foi realizado através da integração da função BRDF, conforme a Equação 5.4 a 5.6 (CHENG, 2010).

$$TIS = \int BRDF \cos \theta_r d\Omega_r \quad (5.4)$$

$$TIS = \int_0^{\pi/2} \text{sen } \theta_r d\theta_r \int_0^{2\pi} BRDF \cos \theta_r d\phi_r \quad (5.5)$$

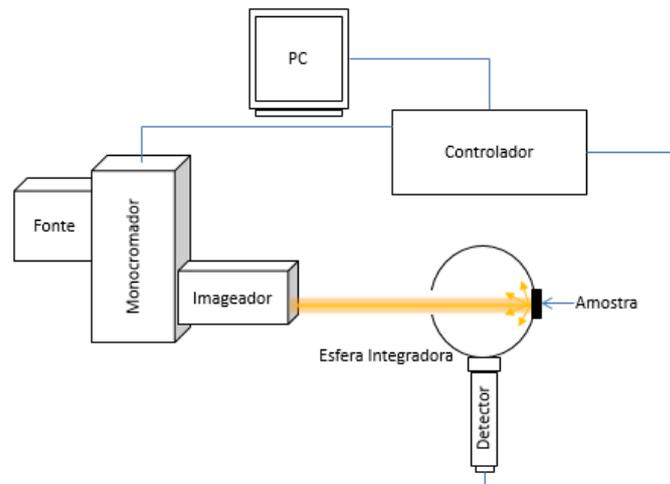
$$TIS = \sum [BRDF \cdot \cos(\theta_r) \cdot \text{sen}(\theta_r)] \cdot \Delta\theta_r \cdot \Delta\phi_r \quad (5.6)$$

Em que θ_r é o ângulo refletido na direção zênite, Ω é o ângulo sólido e ϕ_r é o ângulo refletido na direção azimutal.

5.3.4. Configuração experimental com monocromador e esfera integradora

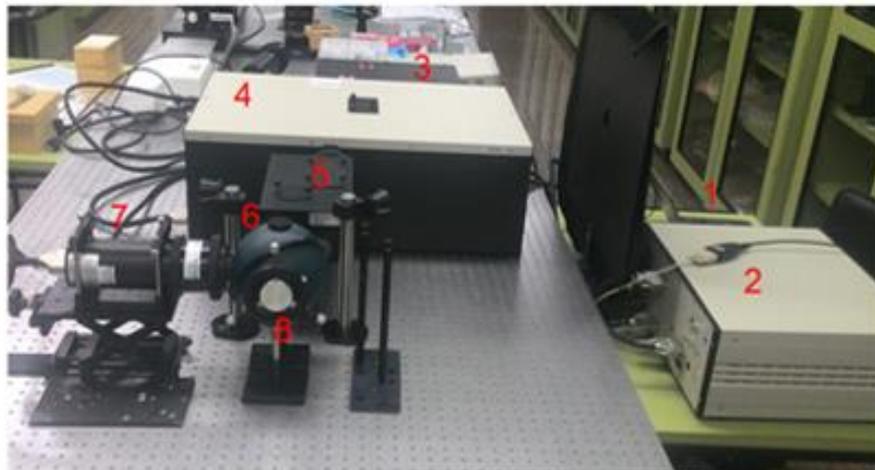
A caracterização ótica da superfície das amostras planas e das cavidades cônicas com o interior revestido de Ni-P enegrecido também foi realizada utilizando a configuração mostrada na Figura 5.15 e na Figura 5.16. O dispositivo foi montado no laboratório de ótica da Divisão de Eletrônica Aeroespacial (DIDEA/INPE). O sistema foi montado visando à obtenção de medidas de refletância espectral em uma maior faixa e também possibilitar as medidas de refletância nas cavidades. As medidas de refletância foram realizadas nos comprimentos de ondas de 350 nm a 2500 nm sendo o intervalo de varredura de 5 nm para as medições até 1000 nm e o intervalo de 35 nm para as medições até 2500 nm.

Figura 5.15 - Esquema da configuração experimental para medidas de refletância.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.16 - Imagem da configuração experimental para medidas de refletância.



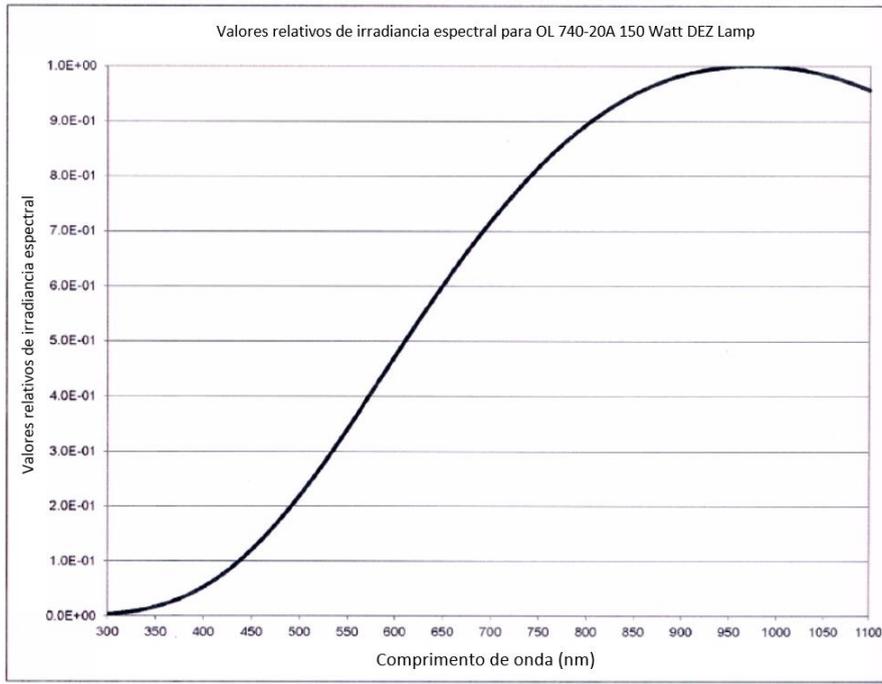
1 – Computador, 2 – Controlador, 3 – Fonte, 4 – Monocromador duplo, 5 – Módulo de Imagem Óptica de Espelho, 6 – Esfera integradora, 7 – Detector e 8 – Amostra.

Fonte: Produção do autor.

A fonte de iluminação utilizada foi uma lâmpada halogênia de quartzo de 150 W indicada para uso na região de comprimento de onda de 300 a 3500 nm e a irradiância espectral da lâmpada está apresentada na Figura 5.17. Nesta configuração foi utilizado um monocromador duplo, modelo *OL 750-M-D Double Monochromator* da *Gooch & Housego*. De acordo com o manual do usuário, esse modelo permite variar a dispersão através de combinações de fendas e aberturas na entrada, no centro e na saída

em relação a grade de difração utilizada. A escolha da fenda e abertura foi realizada de forma que a banda passante fosse sempre inferior ao intervalo de varredura da medida.

Figura 5.17 - Irradiância espectral relativa da fonte OL 740-20A.



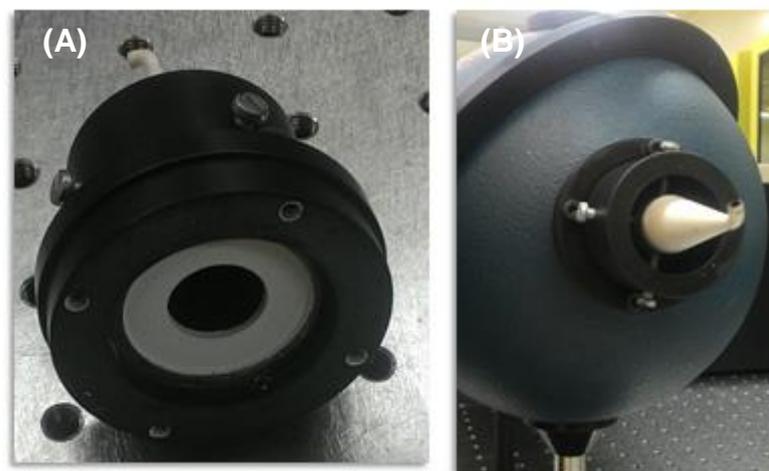
Fonte: Adaptada de Gooch & Housego (2011).

Na saída do monocromador foi acoplado o *OL 750-10 Mirror Imaging Optics Module*, esse módulo consiste em um conjunto de espelhos de alumínio que provêm uma imagem 1:1 a uma distância de 22,2 cm. O sistema foi alinhado de forma que o foco estivesse no centro da abertura de saída da esfera integradora. A esfera integradora da Newport possui o seu interior revestido com um material de alta refletância difusa, em torno de 97%, denominado como *Spectrafect*. Devido ao intervalo de medições foi necessário utilizar dois detectores o OL 750-HDS-300 Silicon (AC) na região de 350 nm a 1000 nm e o detector OL 750-HSD-350 PbSe (AC) na região de 1000 nm a 2500 nm ambos da Gooch & Housego. Todos os instrumentos são conectados a um controlador que permite o ajuste dos parâmetros para as medidas através do *software OL 750*.

As medidas nas amostras foram relacionadas com a obtida pelo padrão Labsphere^R (Spectralon Reflectance Target, Sample I.D: SRT-99-050). A

refletância espectral do padrão é inserida no *software* do monocromador para relacionar o sinal obtido no padrão e nas amostras. O valor medido pelo instrumento antes de cada ensaio no escuro é deduzido das medidas de refletância. A região das amostras iluminada pela radiação eletromagnética foi sempre inferior a 8 mm. Para a medida de refletância das cavidades foi construído um adaptador de alumínio anodizado preto com o interior pintado com uma tinta à base de sulfato de bário, material similar ao revestimento interno da esfera integradora. A Figura 5.18 mostra o adaptador para fixar o cone e também a sua montagem na esfera integradora.

Figura 5.18 - Adaptador utilizado para fixar o cone (A) na esfera integradora (B).



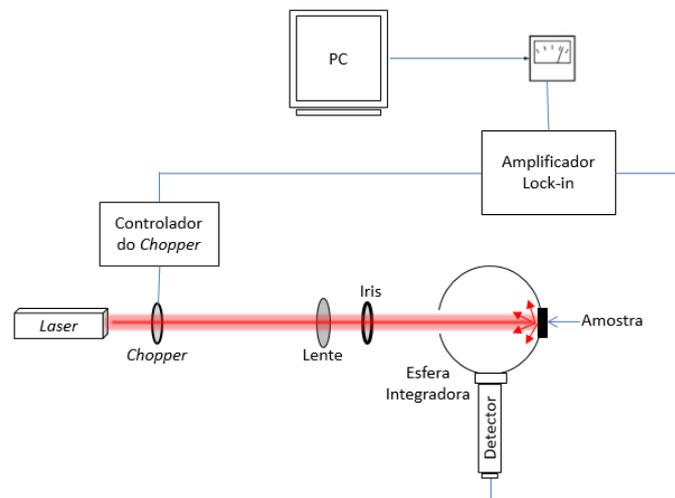
Fonte: Produção do autor.

5.3.5. Mapas de refletância

Os mapas de refletância de duas cavidades e duas amostras planas foram obtidos no *Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos - World Radiation Center* (PMOD/WRC) em Davos, Suíça. O instituto PMOD é considerado o *World Radiation Center* (WRC), designado pela *World Meteorological Organization* (WMO, Geneva), e *World Optical Depth Research and Calibration Center* (WORCC). Entre as atividades de pesquisa, por eles realizadas, destacam-se a investigação da irradiância solar total, a sua distribuição espectral e a variabilidade para pesquisa do clima global e física solar, além de uma vasta experiência no desenvolvimento de radiômetros como o DIARAD e o PMO6-V pertencentes ao experimento VIRGO lançado em 1995, e o CLARA

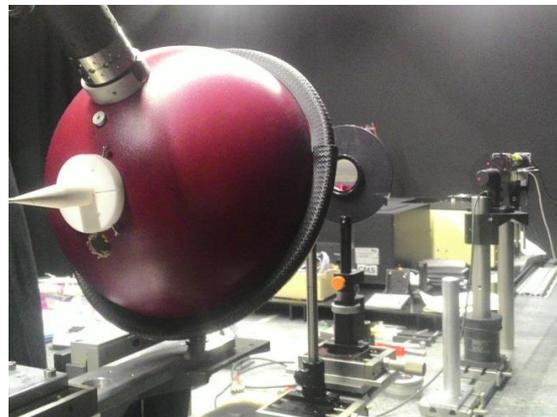
lançado em 2017. O sistema experimental disponível no instituto permite medir a refletância em vários pontos da amostra para a construção de um mapa de refletância, bem como a determinação da refletância média. A configuração experimental utilizada, encontrada. Figura 5.19 e Figura 5.20, consiste em um laser, um *chopper*, uma lente, e uma esfera integradora com um detector acoplado. O detector fotodiodo de silício é conectado a um amplificador *lock-in*. Todo o sistema está montado em um laboratório ótico onde as paredes, piso, teto e armários estão pintadas de preto para minimizar a interferência de outras fontes de radiação durante os experimentos.

Figura 5.19 - Esquema da configuração experimental para realização dos mapas de refletância.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.20 - Imagem da configuração experimental para obtenção dos mapas de refletância



Fonte: Produção do autor.

As medidas foram realizadas utilizando três lasers disponíveis (potência de 5 mW), nos comprimentos de onda de 372 nm, 532 nm e 633 nm (Figura 5.21). Em um primeiro momento os lasers foram posicionados e alinhados, movimentando a esfera e utilizando a lente, de forma que o feixe atravessasse perpendicularmente o centro da abertura de entrada e saída da esfera integradora. O raio do laser é modulado pelo *chopper* em uma frequência de 113 Hz.

Figura 5.21 - Lasers utilizados na execução das medidas.



Fonte: Produção do autor.

Após o alinhamento do sistema o feixe é lançado na amostra plana ou na cavidade. As amostras foram posicionadas na abertura de saída da esfera integradora. A fixação da cavidade foi realizada utilizando um adaptador fabricado de politetrafluoretileno (PTFE) e o seu interior foi pintado com uma tinta à base de sulfato de bário, mesmo material do revestimento interno da esfera integradora. O adaptador com o cone foi montado na esfera conforme a Figura 5.22.

Figura 5.22 - Adaptador de PTFE utilizado para fixar o cone na esfera integradora.



Fonte: Produção do autor.

A radiação refletida é, então, coletada pela esfera integradora e mensurada pelo detector. A esfera é movida em duas direções perpendiculares ao feixe do laser utilizando um sistema motorizado. Dessa forma, é possível realizar uma varredura medindo a refletância em cada ponto das amostras. A varredura foi realizada com um intervalo de 0,3 mm, esse intervalo da grade foi definido de forma que a largura do diâmetro do laser fosse maior que o intervalo da grade. Os mapas de refletância foram gerados em forma circular com diâmetro de 8 mm, que representa a área real que será iluminada da cavidade, conforme projeto da abertura de precisão do instrumento pela Divisão de Geofísica Espacial (DIDGE/INPE). No entanto, uma área maior foi varrida para facilitar a centralização da cavidade e obter a refletância média.

As varreduras são controladas no computador com um programa elaborado em MATLAB. A construção de cada mapa de refletância foi realizada através de três medidas. Primeiramente a medida do escuro, a qual foi realizada sem posicionar nada na saída da esfera integradora, dessa forma é possível determinar o ruído das medidas. Em seguida foi realizada a medida de um padrão de refletância da *Labsphere (SRS-02-010)* com refletância nominal de 1%, nos comprimentos de onda medidos. Então foram realizadas as medidas nas amostras planas ou cavidades.

Após as medições foi realizado o processamento dos dados, as medidas do escuro foram subtraídas das medidas das amostras (amostra plana ou cavidade) e também da referência. As medidas das amostras, com os valores corrigidos, foram divididas pelo valor médio de verificação da referência. Posteriormente, o fator de calibração da amostra de referência ($C_{Referência}$) é aplicado para obter a refletância conforme descrito pela Equação 5.7.

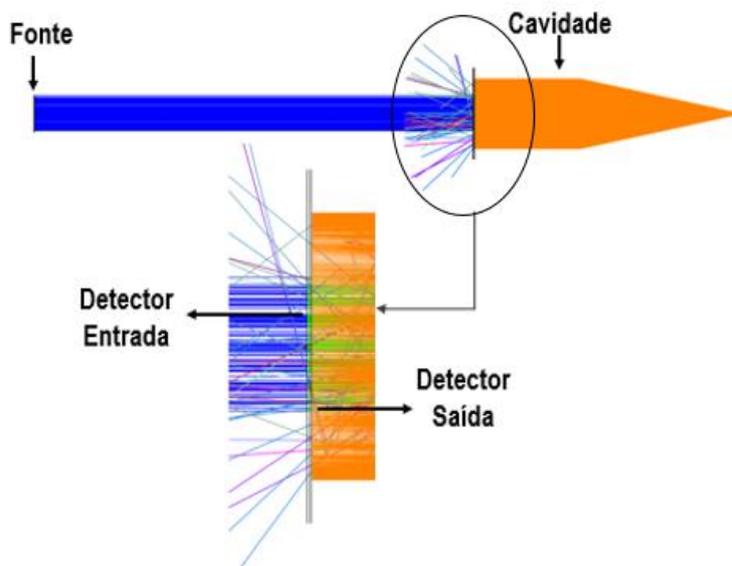
$$R = \frac{V_{amostra} - V_{escuro}}{\langle V_{Referência} - V_{escuro} \rangle} C_{Referência} \quad (5.7)$$

5.4. Estudo da geometria da cavidade absorvedora

O Zemax da OpticStudio foi disponibilizado pelo Laboratório de Física de Plasmas da Universidade de São Paulo (USP). Esse é um programa de simulação ótica de traçado de raios que opera em dois modos: o sequencial e o não sequencial. No método sequencial os raios são traçados de forma que atinge as superfícies esboçadas e ordenadas de forma contínua, ou seja, sequencialmente. No método não-sequencial não há uma sequência pré-definida e a ordem é determinada pela posição física e propriedades dos objetos. Os dois métodos também podem ser utilizados de forma simultânea, quando há um grupo de objetos não sequenciais inserido em um sistema sequencial maior. Nesse trabalho para simular a dispersão na superfície interna da cavidade absorvedora foi utilizado o método não sequencial.

A configuração implementada é composta por uma fonte, a cavidade, um detector plano para monitorar a radiação eletromagnética que está entrando na cavidade e detectores para monitorar a saída da cavidade, conforme indicado na Figura 5.23. As geometrias das cavidades foram geradas no SolidWorks e importada para o Zemax. O objetivo é simular e comparar a refletância das diferentes cavidades.

Figura 5.23 - Esquema da montagem no Zemax.



Fonte: Produção do autor.

A configuração foi montada com uma fonte circular de 8 mm de diâmetro, o qual foi definido considerando a área iluminada na cavidade do radiômetro absoluto em desenvolvimento. Ao realizar a análise são iniciados 75 milhões de raios normais à superfície a partir da fonte com potência de 100 W. As cavidades foram posicionadas a 101,6 mm da fonte, escolhida devido à distância entre a abertura de precisão do radiômetro e a entrada da cavidade.

O Zemax possui uma variedade de detectores e nesse trabalho foram utilizados detectores retangulares (20 mm x 20 mm) formando uma imagem de 100 x 100 pixels. O detector plano mostra a distribuição de potência dos raios que o atingem por área. Os detectores foram definidos de forma que os raios que atingissem apenas uma das faces fossem avaliados e os raios que atingem a outra face fossem ignorados.

As características de refletância da superfície resultam em um efeito fundamental ao analisar a dispersão de um sistema. O Zemax possui algumas distribuições analíticas incorporadas como, por exemplo, Lambertiana ou Gaussiana. No entanto, a utilização dos dados de BRDF medidos permite fornecer o perfil de distribuição para o Zemax em termos de uma tabela. Os dados do BRDF e da TIS foram fornecidos ao Zemax através de um arquivo de texto (ANEXO A). A fração de espalhamento foi configurada como 1 (todos os raios serão espalhados) e cada raio que interage a superfície se divide em 200 raios espalhados. As medidas do BRDF e as simulações foram para 500 nm (visível), comprimento de onda próximo da emissão máxima do espectro solar.

Os raios lançados da fonte atingem a superfície interna do cone e à medida que cada raio se divide, alguns são absorvidos e a energia dos demais diminui. O raio não é mais rastreado quando a intensidade de energia relativa for inferior a 10^{-36} . O número de segmentos por raios utilizados foi de 2.000.000. O número máximo de segmentos por raios lançados aumenta rapidamente quando a divisão de raios é utilizada, por isso o número de segmentos definidos precisa ser muito maior que o número de intersecções raio e objeto.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo descreve os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Também são apresentadas as discussões e considerações que suportam a análise dos resultados.

A apresentação dos resultados está estruturada na seguinte sequência: estudo e caracterização do filme de Ni-P como depositado, caracterização do filme de Ni-P enegrecido, relação do enegrecimento e refletância, caracterização ótica do filme Ni-P enegrecido com diferentes metodologias, estudo da geometria da cavidade absorvedora, construção da cavidade e caracterização da cavidade.

6.1. Níquel-Fósforo

Na primeira etapa do estudo a camada de Ni-P foi obtida com solução comercial de pronto uso de deposição *electroless* e a realização de alguns testes preliminares de enegrecimento demonstraram que não foi possível obter um filme enegrecido de Ni-P devido ao alto teor de P (superior a 14 %).

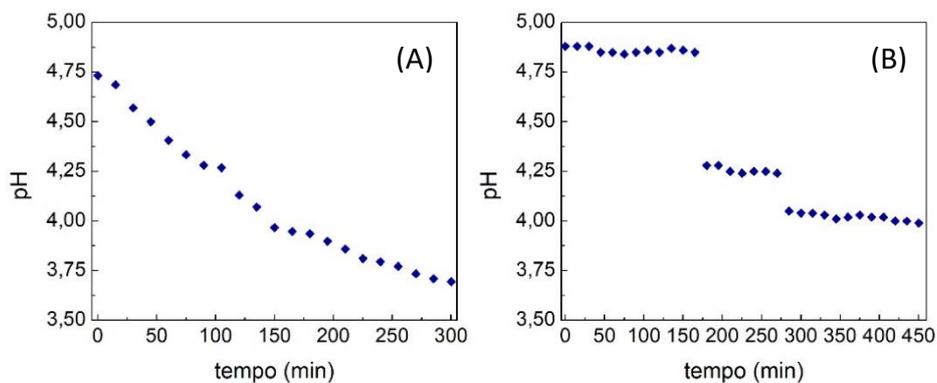
Considerando a necessidade de obtenção de características diferentes da camada de Ni-P foi estudado o processo de deposição *electroless* utilizando a composição de banho descrita na Tabela 5.1 e os parâmetros de processo definidos como ENPI, ENPII e ENPIII. Os depósitos obtidos nos ensaios ENPI e ENPII foram selecionados, inicialmente, por apresentarem características similares às definidas como ótimas na literatura (BROWN; BREWER; MILTON, 2002; SAXENA; RANI; SHARMA, 2006) para caracterização e o estudo de enegrecimento através de variação de tempo e temperatura do ataque químico.

Diante da necessidade de reduzir a refletância outros parâmetros do processo para a obtenção de Ni-P foram testados. Realizou-se uma bateria de ensaios para avaliação e ajuste de pH durante a deposição, as faixas de trabalho do pH e o tempo adequado para fazer as correções.

Após os testes os parâmetros do ensaio ENP IV (Tabela 5.2) foram selecionados para o estudo dos depósitos de Ni-P e seu enegrecimento.

A Figura 6.1(A) mostra a evolução do pH, a 25 °C, durante a deposição nos processos de até 5 h, nos quais a deposição iniciou com pH do banho em 4,75 e não houve correções. A Figura 6.1(B) mostra a evolução do pH em três faixas com correções a cada 15 minutos. De acordo com as reações das equações 3.1 a 3.4 a deposição de Ni^{2+} produz H^+ e o acúmulo de íons de hidrogênio no banho de deposição diminui o pH da solução, efeito constatado durante a deposição (Figura 6.1(A)).

Figura 6.1- Evolução do pH durante o processo de deposição de Ni-P sem ajuste do pH (A) e com ajuste do pH (B).

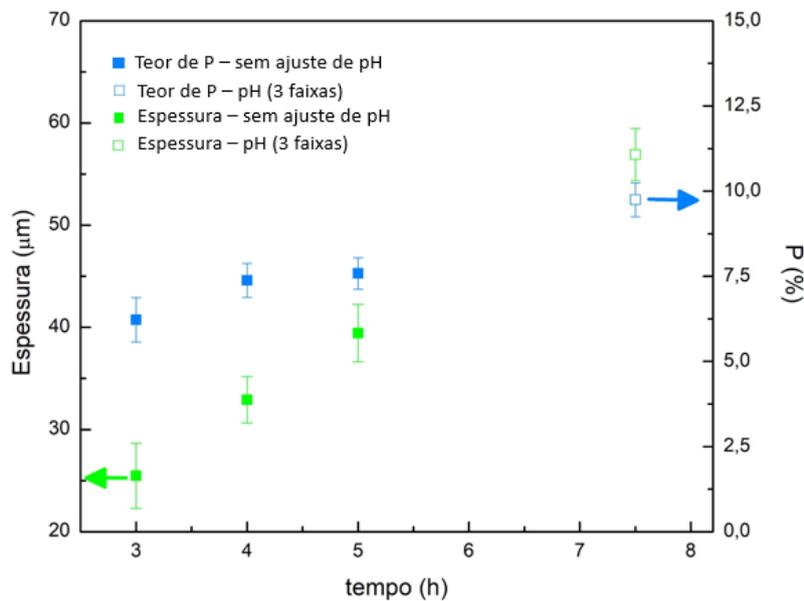


Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.2 mostra a variação da espessura da camada e do teor de fósforo, obtidos através de EDS de topo, dos revestimentos de Ni-P em função do tempo de deposição para os diferentes ensaios (ENPI a ENPIV) juntamente com os respectivos desvios padrão. Observa-se nos ensaios, sem o ajuste de pH, que o aumento do tempo de deposição acarreta em filmes com maiores espessuras de Ni-P, no entanto, a Figura 6.3 demonstra que taxa de reação decresce com o tempo de deposição, efeito esperando considerando a queda de pH (Figura 6.1(A)). Esse resultado está de acordo com diversos trabalhos que relatam a influência do pH na taxa de deposição, isto é, a diminuição do pH da solução resulta na diminuição da taxa de deposição (MAŁECKI; MICEK-ILNICKA, 2000). Mesmo utilizando *buffer* na composição do banho, à medida que a

deposição progride, o valor do pH diminuiu influenciando na taxa de deposição.

Figura 6.2- Variação da espessura da camada de Ni-P e do teor de fósforo em função do tempo de deposição.

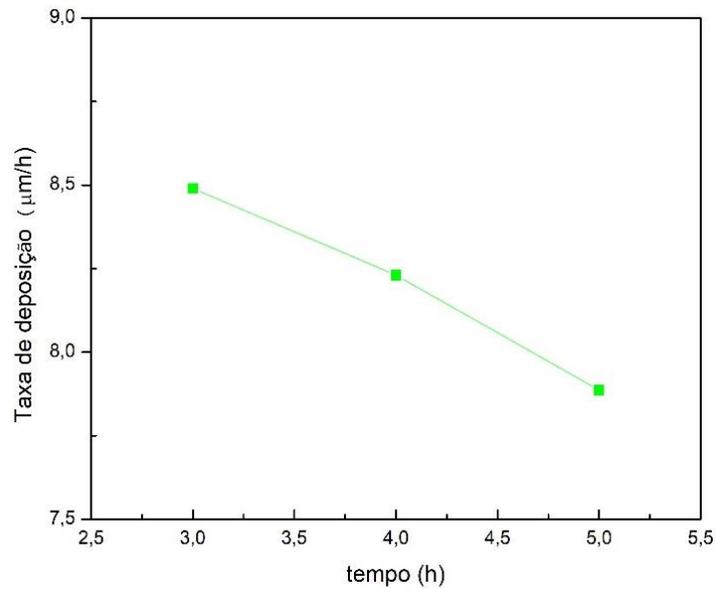


Influência do tempo de deposição no teor de fósforo e espessura da camada de Ni-P obtida nos processos sem ajuste de pH e com ajuste de pH.

Fonte: Produção do autor.

A porcentagem de fósforo nos depósitos de Ni-P é influenciada pelo pH e também por outros parâmetros do banho como a relação de concentração de íons de hipofosfito e a concentração dos íons de níquel (MAŁECKI; MICEK-ILNICKA, 2000; SCHLESINGER, 2010). Observa-se, na Figura 6.2, as porcentagens de fósforo dos revestimentos de Ni-P, utilizando a mesma composição de banho para diferentes pH. Nos ensaios com diferentes tempos de deposição (ENPI a ENPIII) a média da porcentagem de fósforo no revestimento depositado durante 3 h de processo foi aproximadamente 16% inferior ao depositado durante 4 h. Um aumento do tempo para 5 h de deposição aumentou a espessura da camada, no entanto, a porcentagem de fósforo se manteve próxima ao processo de 4 h. Nos ensaios ENPIV, nos quais o pH foi mantido um pH em torno de 4 por um período relativamente maior a porcentagem de fósforo média foi de 9,75 %.

Figura 6.3- Taxa de deposição em função do tempo de deposição para os ensaios sem correção de pH durante a deposição.



Fonte: Produção do autor.

Nos ensaios anteriores foi utilizado o alumínio para deposição dos revestimentos de Ni-P. No entanto, como a cavidade absorvedora de radiação solar será confeccionada de prata o ensaio ENPIV foi realizado também em amostras planas de prata como substrato. O substrato deve ser de natureza catalítica para que a reação inicie e o metal depositado também deve ser catalítico para a continuidade do processo. Se o substrato não for catalítico, então é necessário ativar a superfície, ou seja, torná-la catalítica pelo pré-tratamento adequado. Neste trabalho, foi aplicada uma corrente elétrica por alguns segundos para que a deposição iniciasse. Uma vez que seja depositado níquel, ele atuará como catalisador e o processo continuará (SUDAGAR; LIAN; SHA, 2013). Diante dessas mudanças no processo obteve-se diferentes espessuras e porcentagens de fósforo nos depósitos, através do ensaio ENP IV, como pode ser observado na Tabela 6.1. Além disso observou-se uma variabilidade significativa na espessura das camadas de Ni-P obtidas no substrato de prata, possivelmente, devido à variação do tempo da corrente aplicada para o início da reação.

Tabela 6.1 – Porcentagem de fósforo e espessura da camada de Ni-P no substrato de alumínio e prata.

Parâmetros	Substrato de Alumínio	Substrato de Prata
% P	9,75	12,4
Espessura (μm)	56,92	40 - 60

Fonte: Produção do autor.

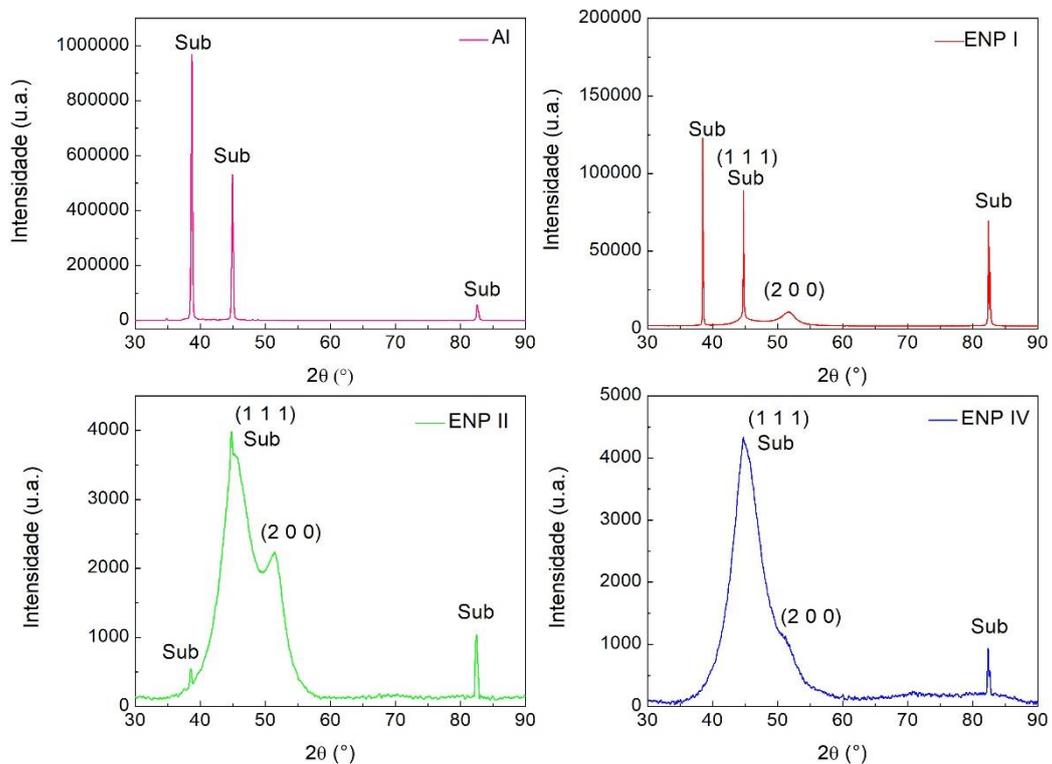
6.1.1. Microestrutura

A análise de difração de raios X foi aplicada para o estudo da estrutura cristalina do filme de Ni-P depositado. A presença dos picos, no substrato de alumínio, nos valores de 2θ de $38,47^\circ$, $44,72^\circ$ e $82,44^\circ$, na Figura 6.4, correspondem aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 1 1) do alumínio, respectivamente. Os picos podem ser indexados a estrutura cúbica de face centrada do alumínio de acordo com a ficha JCPDS, File No. 4-0783. Na Figura 6.4 também são apresentados os difratogramas da camada de níquel obtida através do processo ENPI, ENPII e ENPIV com teores médios de fósforo de 6.22 %, 7.38% e 9.75 %, respectivamente. De acordo com a ficha JCPDS, File No. 4-0850, o níquel puro apresenta estrutura cúbica de face centrada e picos característicos em 2θ nos valores de $44,60^\circ$, $51,97^\circ$ e $76,59^\circ$ correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente. Na literatura diferentes autores demonstraram, para o níquel puro, que o pico referente aos planos (2 0 0) e (1 1 1) apresentam as maiores intensidades e quando o fósforo é incorporado na estrutura os picos tornam-se menos intensos até o seu total desaparecimento com o aumento do teor de P. (BONINO et al., 1997; BREDAEL et al., 1994; PILLAI; RAJENDRA; SHARMA, 2012).

Na Figura 6.4 observa-se que para os ensaios realizados é possível identificar os picos atribuídos aos planos Ni (1 1 1) e Ni (2 0 0) e também os picos referentes ao substrato de alumínio. Nota-se que o pico Al (2 0 0) quase se sobrepõem ao pico Ni (1 1 1). Além disso, não há a presença de nenhum pico referente a fases de fosfato de níquel, esses compostos são geralmente observados após realização de tratamento térmico na liga de Ni-P devido a precipitação de outras fases como Ni_3P e Ni_5P_4 (PANJA;

SAHOO, 2014; TAN et al., 2014). A forma ampla do pico de difração ($2\theta \approx 45^\circ$) é atribuída ao caráter relativamente amorfo do revestimento e as mudanças nas larguras devem-se as transições de microestrutura dos depósitos com a adição de P. Podendo existir uma ou a mistura de fases cristalina, microcristalina, nanocristalina e amorfa dependendo do teor de fósforo no revestimento. Ou seja, a inclusão de fósforo em uma matriz de níquel e o aumento do seu teor provocam um refinamento da estrutura devido as distorções que o P causa na matriz cristalina do níquel (SHA; WU; KEONG, 2011; YAN; LI; WANG, 2013).

Figura 6.4 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P como depositado em substrato de alumínio.

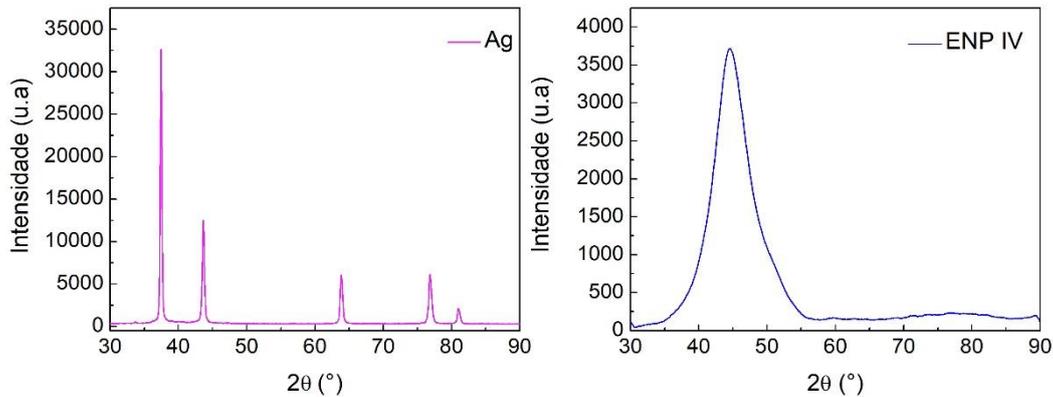


Fonte: Produção do autor.

O resultado da análise de difração de raio X do ensaio de deposição ENP IV em substrato de prata é mostrada na Figura 6.5. Nesse caso observam-se os picos em $37,93^\circ$, $44,15^\circ$, $64,68^\circ$, $77,55^\circ$ e $81,51^\circ$, os quais correspondem aos planos (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0), respectivamente, e são indexados a estrutura cristalina cúbica de face centrada de prata (JCPDS, File No. 1-1164). O difratograma do filme de Ni-P também é mostrado na Figura 6.5, e da mesma forma, que ocorreu

na deposição em substrato de alumínio, observa-se o alargamento do pico Ni (1 1 1) atribuído a distorção da estrutura cristalina do níquel provocada pelo P.

Figura 6.5 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P como depositado em substrato de prata.

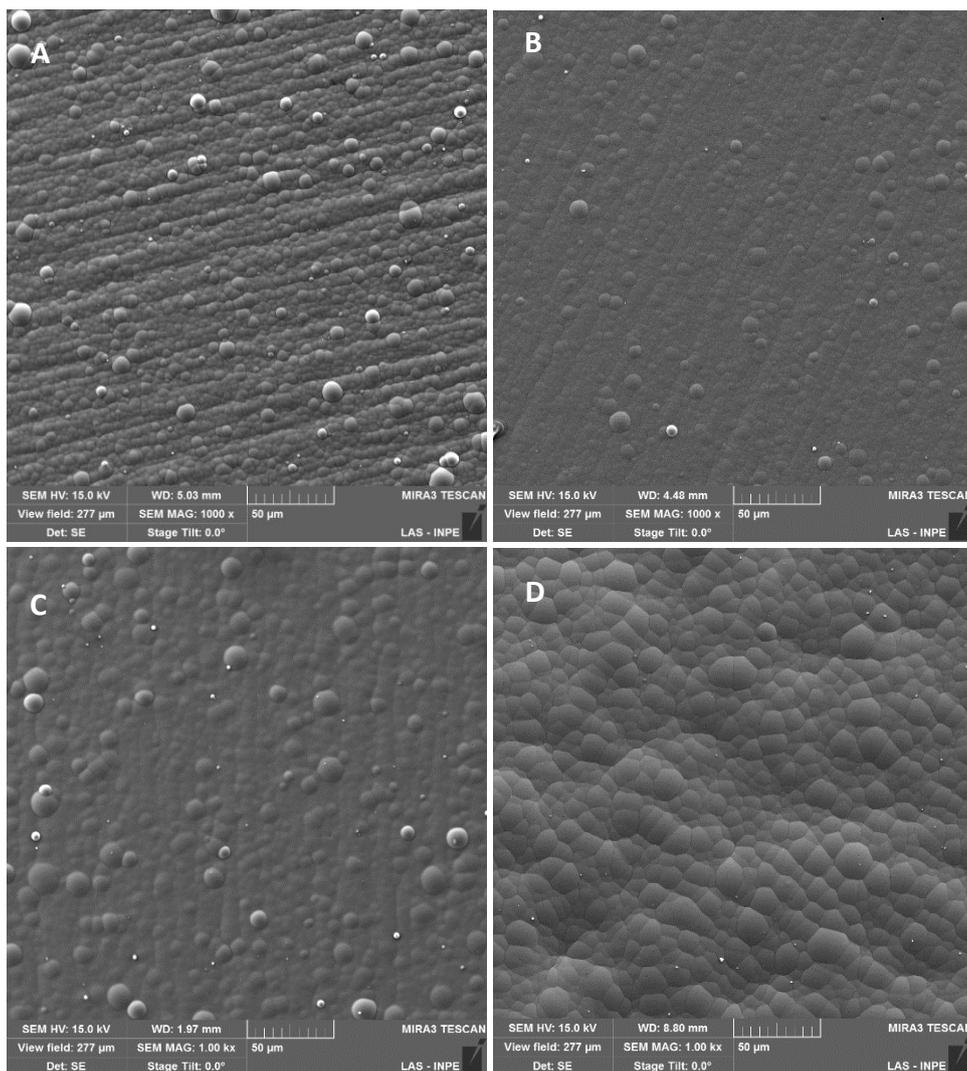


Fonte: Produção do autor.

6.1.2. Morfologia e composição da camada de Ni-P

A Figura 6.6 mostra as micrografias da superfície do filme de Ni-P depositado através dos processos ENP I, ENP II e ENP IV em substrato de alumínio e, no processo ENP IV, em substrato de prata. Observa-se que as superfícies dos depósitos apresentaram uma estrutura nodular esférica. O revestimento consiste em uma estrutura uniforme e compacta e sem defeitos de porosidade aparentes. Nota-se que a deposição do filme acompanhou as ranhuras do processo de lixamento e no substrato de prata apresenta uma textura diferente provavelmente provocada durante a remoção da matriz de alumínio, antes do processo de deposição *electroless* de Ni-P.

Figura 6.6 - Morfologia dos revestimentos de Ni-P.



A, B e C correspondem aos revestimentos de Ni-P depositados nos ensaios ENP I, ENP II e ENP IV em substrato de alumínio. D corresponde ao revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV em substrato de prata.

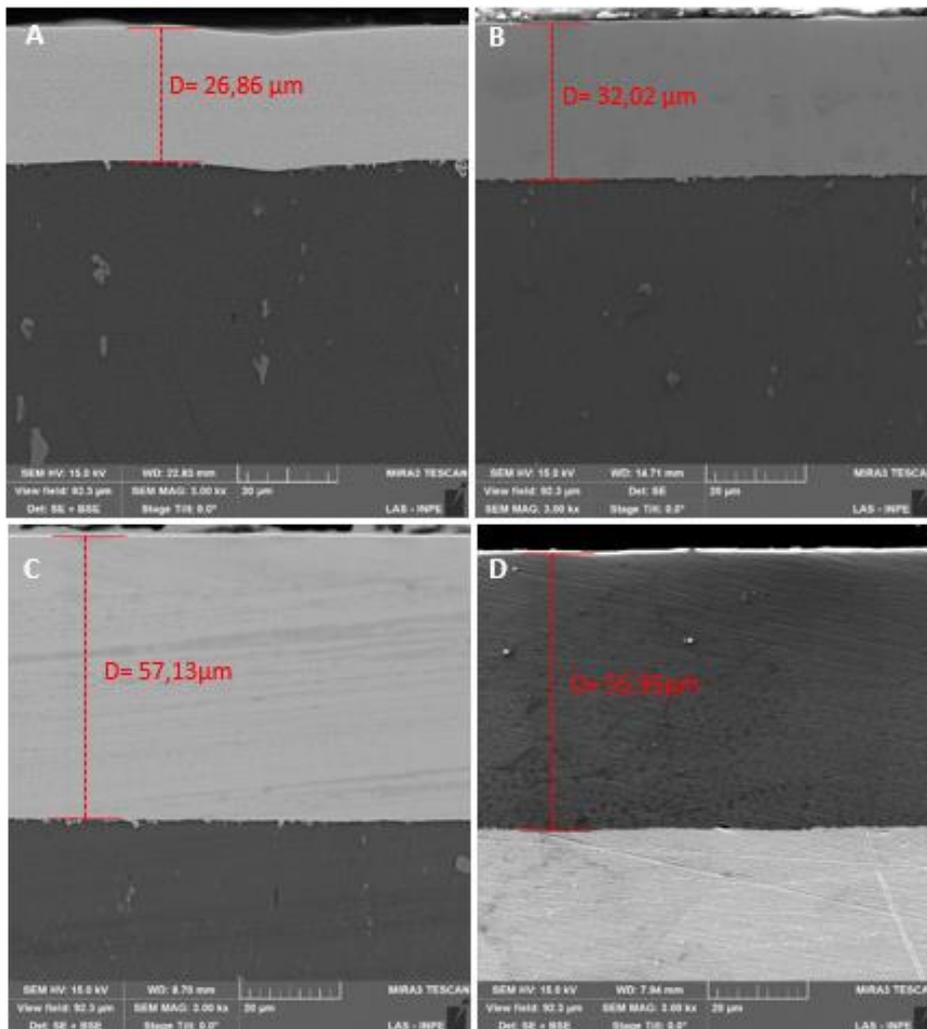
Fonte: Produção do autor.

As morfologias da Figura 6.6 são similares às verificadas na literatura, no entanto, há variações na dimensão dos nódulos para os diferentes processos estudados (ASHTIANI et al., 2017; PILLAI; RAJENDRA; SHARMA, 2012; YIN; CHEN, 2013). Os depósitos obtidos pelo processo ENP I (teor de fósforo do depósito de 6,22%) apresentaram os menores nódulos, enquanto, os maiores foram obtidos no processo ENP IV em substrato de prata. Segundo Zhou et al. (2009) um dos fatores que afeta a morfologia é o pH do banho de deposição, sendo os nódulos mais

pronunciados para menores valores de pHs (4,5) e uma característica mais plana para valores de pH maiores (6,5). As características nodulares estão relacionadas com o acúmulo de estresse interno durante o processo de deposição. Ashtiani et al. (2017) demonstrou que a estrutura nodular diminui com o aumento do teor de fósforo, no entanto, no estudo realizado por Pillai, Rajendra e Sharma (2012) a estrutura nodular ocorreu apenas para teores de P superiores (9,14 %) indicando que a incorporação de uma quantidade muito pequena de P refina os grãos de níquel e à medida que o teor aumenta são obtidas colônias (nódulos) constituídas de grãos de menor tamanho.

A análise da seção transversal das camadas de Ni-P foi realizada para certificar as espessuras dos revestimentos e a uniformidade de deposição. As camadas ENP I, ENP II e ENP IV são mostradas na Figura 6.7 juntamente com as medidas das espessuras. Observa-se nas micrografias que o filme é uniforme e sem discontinuidades. Os ensaios realizados no substrato de alumínio apresentaram boa reprodutibilidade da espessura da camada, considerando as incertezas apresentadas na Figura 6.2. Contudo os filmes de Ni-P depositados em substrato de prata, ensaio ENP IV, apresentaram espessuras entre 40 – 60 μm nas amostras planas.

Figura 6.7 - Seção transversal das do filme de Ni-P como depositado.



A, B e C correspondem aos revestimentos de Ni-P depositados nos ensaios ENP I, ENP II e ENP IV em substrato de alumínio. D corresponde ao revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV em substrato de prata.

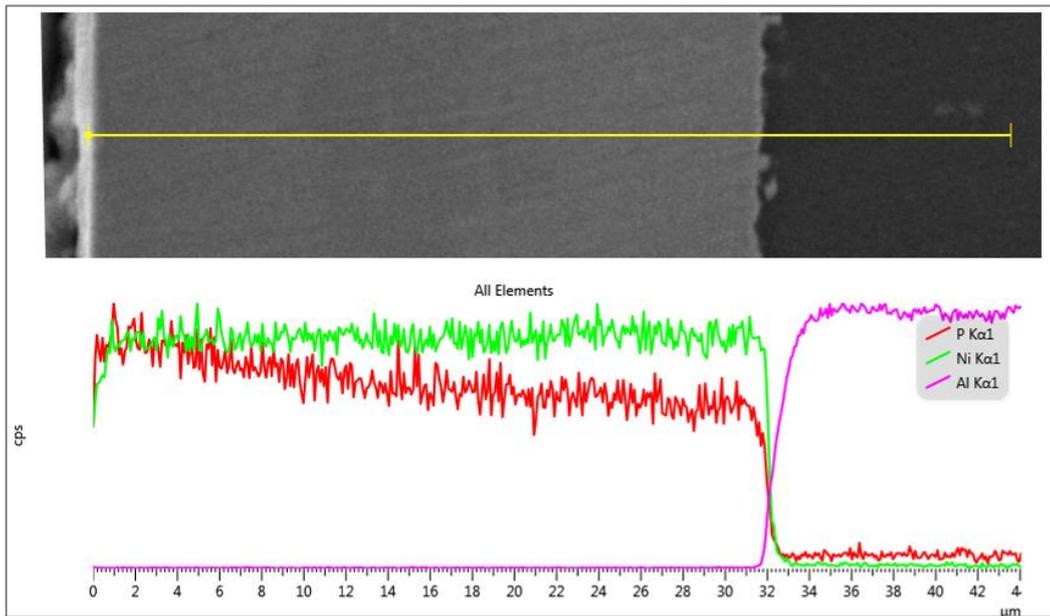
Fonte: Produção do autor.

O perfil de concentração linear (*linescan*) das camadas foi obtido através da análise semiquantitativa de uma varredura em linha (EDS) a partir da superfície em direção ao substrato. A Figura 6.8, Figura 6.9 e Figura 6.10 mostram os resultados do EDS em linha da seção transversal dos ensaios de deposição ENP II, ENP IV (em substrato de Al) e ENP IV (em substrato de Ag), respectivamente. Na Figura 6.8 observa-se que houve um aumento relativamente contínuo do fósforo, ou seja, a região externa é mais rica em P. Nos ensaios sem correção de pH, à medida que a reação evolui ocorre a queda do pH e conseqüentemente o aumento do

teor de P. Os resultados confirmam a influência do pH no teor de fósforo indicando que o aumento de P ao longo da camada deve-se a queda do pH.

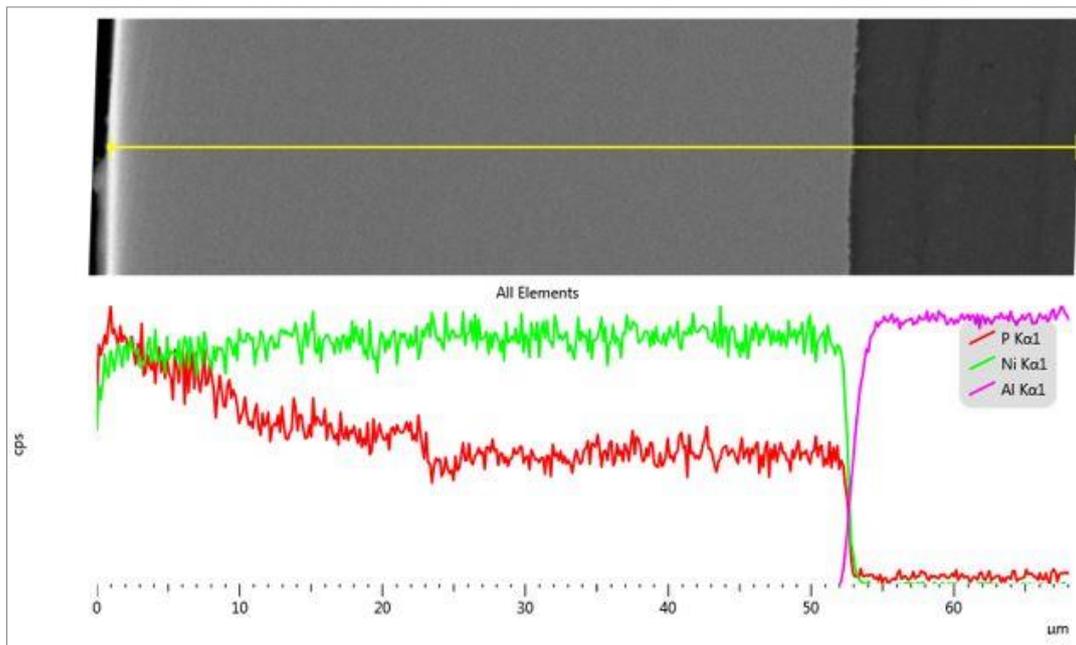
No ensaio ENP IV, Figura 6.9, observam-se três tendências distintas em relação ao teor de fósforo (linha vermelha). Na região próxima a interface (23 – 52 μm) o teor de P permaneceu relativamente regular, na região intermediária (12 – 23 μm) ocorreu um acréscimo no teor de P e também se manteve relativamente regular e na região próxima à superfície externa (0 – 23 μm) houve um aumento contínuo de P. No ensaio ENP IV durante o processo de deposição o pH foi ajustado em 3 faixas distintas (Figura 6.1(B)) justificando o comportamento diferente quando comparado ao processo sem ajuste de pH (Figura 6.8). Além disso, em ambos ensaios, o perfil de Ni e P diminuiu drasticamente na interface indicando comportamento de uma interface abrupta. Esse tipo de interface é formada quando não ocorre difusão para o interior do substrato podendo haver uma interface mecânica se o material depositado estiver atrelado a superfície rugosa do substrato (MATTOX, 2010). Nos processos envolvendo a deposição de filmes, uma das limitações pode ser a aderência do filme ao substrato, pois a formação de uma interface abrupta pode resultar em uma adesão fraca. Para a deposição com uma interface com difusão baseia-se na escolha de técnicas de vários fatores, por exemplo, o grau de compatibilidade dos íons envolvidos (tamanho e/ou carga) e capacidade de formação de compostos químicos (VIEIRA, 2005).

Figura 6.8 - EDS em linha do revestimento de Ni-P obtido pelo ensaio, ENP II em substrato de alumínio.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.9 - EDS em linha do revestimento de Ni-P obtido pelo ensaio, ENP IV em substrato de alumínio.

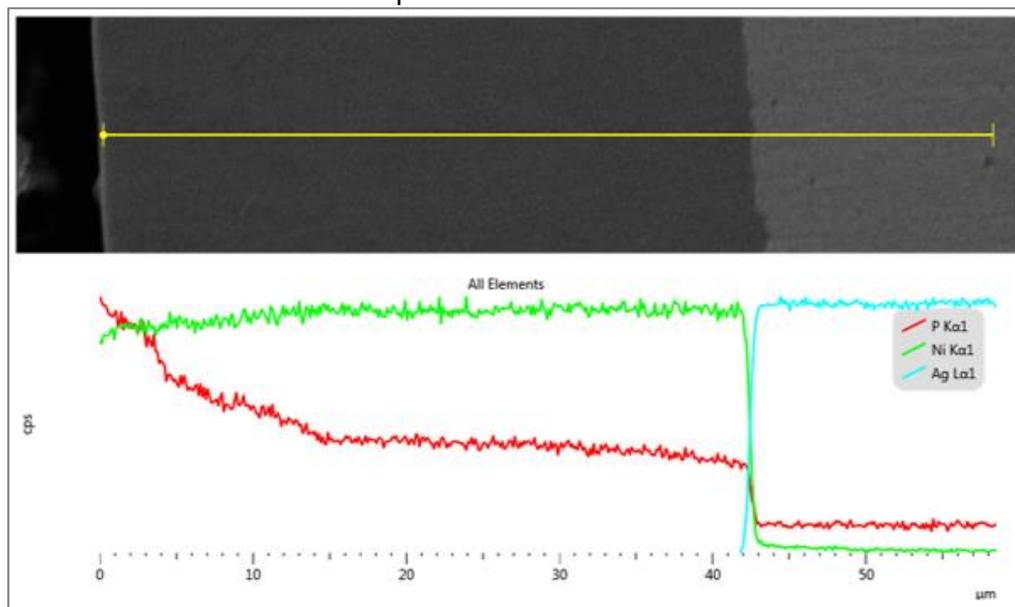


Fonte: Produção do autor.

Na deposição do revestimento de Ni-P, ensaio ENP IV, em substrato de prata, também é possível observar diferentes regiões no revestimento relacionadas ao teor e fósforo. No entanto, observa-se um comportamento diferente em relação ao mesmo processo de deposição no substrato de alumínio, principalmente na região próxima à superfície

(até 5 μm), onde há um aumento de P mais acentuado. A deposição *electroless* é afetada por numerosos parâmetros como pH, composição do banho, substrato e pré-tratamento do substrato. Como o elemento sensor será construído de prata o ideal seria a realização de todo o estudo e otimização do processo em amostras planas de prata. No entanto, devido aos custos envolvidos na realização do estudo em prata optou-se pelo desenvolvimento do processo em substrato de alumínio e aplicação do mesmo processo em substrato de prata.

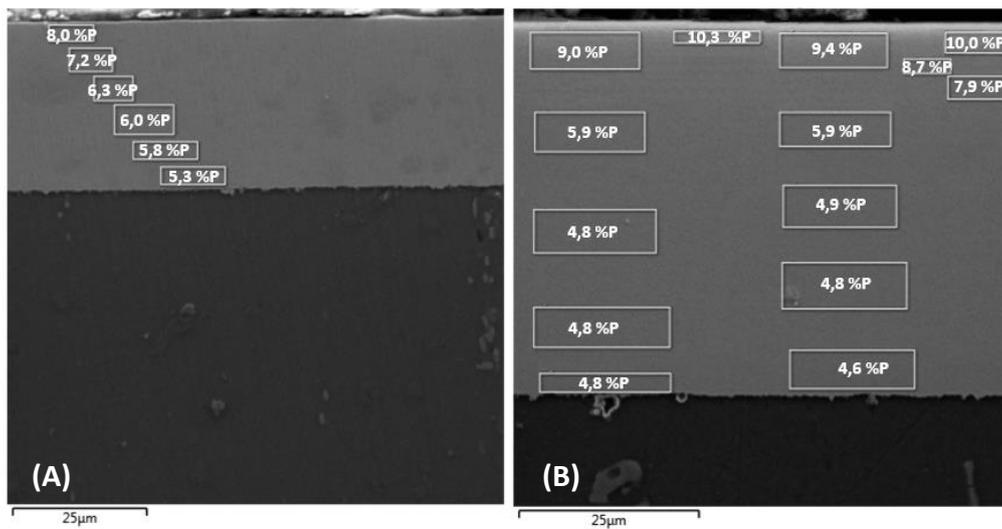
Figura 6.10 - EDS em linha do revestimento de Ni-P obtido pelo ensaio, ENP IV em substrato de prata.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.11 são apresentados os teores de fósforo em diferentes áreas da seção transversal do filme de Ni-P. Essa análise também indica a existência de diferentes teores de fósforo ao longo da espessura do revestimento e a obtenção de maiores teores da superfície. O mapeamento por EDS dos elementos, Figura 6.12, juntamente com o EDS em linha na seção transversal, demonstram teores de P mais elevados na região externa da amostra.

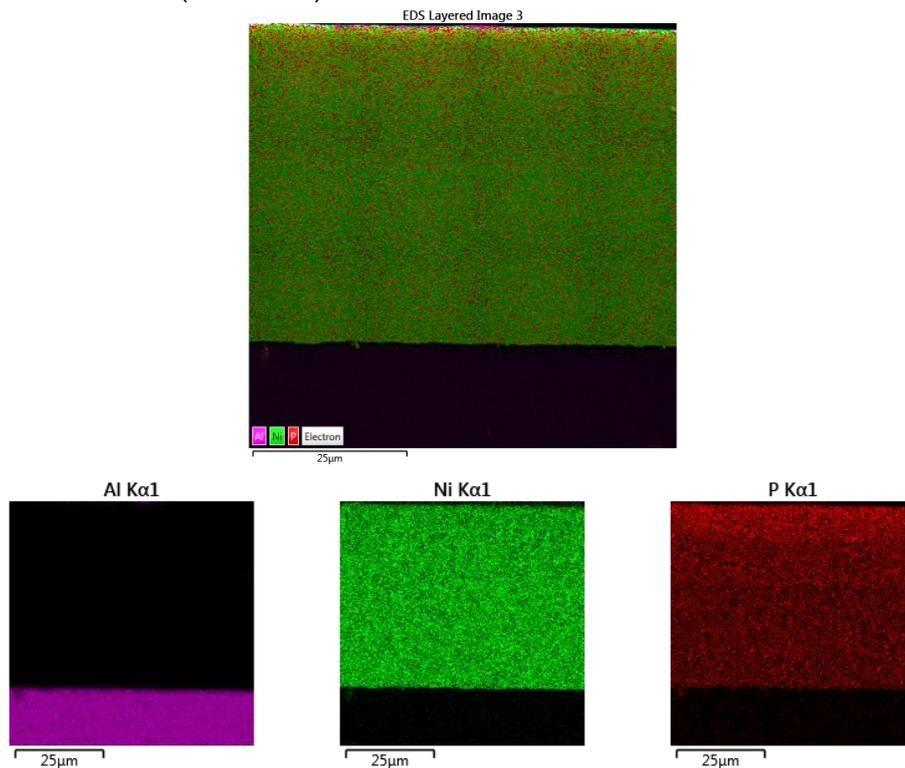
Figura 6.11 - EDS em área da seção transversal do filme de Ni-P.



Revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP II (A) e ensaios ENP IV (B) em substrato de alumínio.

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.12 - Mapeamento por EDS da seção transversal do revestimento de Ni-P (Ensaio IV) em substrato de alumínio



Fonte: Produção do autor.

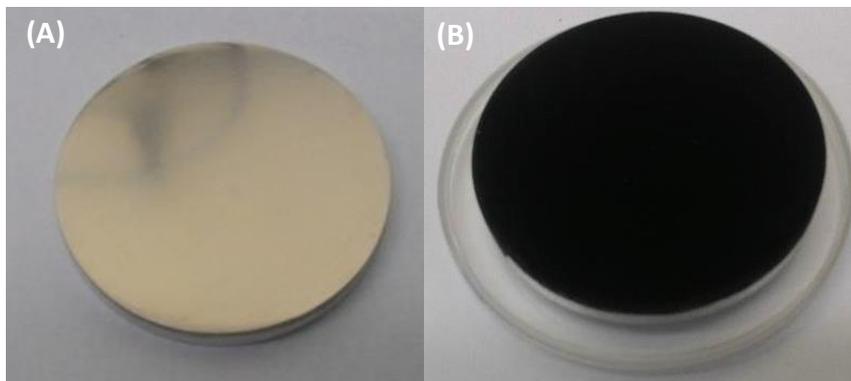
Como resultado dos diferentes pHs utilizados durante a deposição observamos a possibilidade de obter um revestimento multicamadas com

diferentes teores de fósforo e conseqüentemente diferentes propriedades químicas e físicas ao longo do filme. Essas características estão diretamente relacionadas com a morfologia formada no ataque químico realizado no enegrecimento.

6.2. Níquel-Fósforo enegrecido

A imersão da camada de Ni-P em ácido nítrico provoca um ataque químico na superfície, produzindo Ni-P enegrecido ou Black Ni-P, ver Figura 6.13. As características do filme enegrecido estão correlacionadas com o filme de Ni-P. O pH de deposição e conseqüentemente a porcentagem de fósforo, a espessura da camada, a temperatura do processo de deposição e os parâmetros de enegrecimento como solução utilizada como temperatura e tempo de enegrecimento são os principais fatores que influenciam nas características químicas e óticas do filme enegrecido (SAXENA; RANI; SHARMA, 2006; SUDAGAR; LIAN; SHA, 2013a; UMA RANI et al., 2010).

Figura 6.13 - Filme de Ni-P como depositado (A) e Ni-P enegrecido (B).



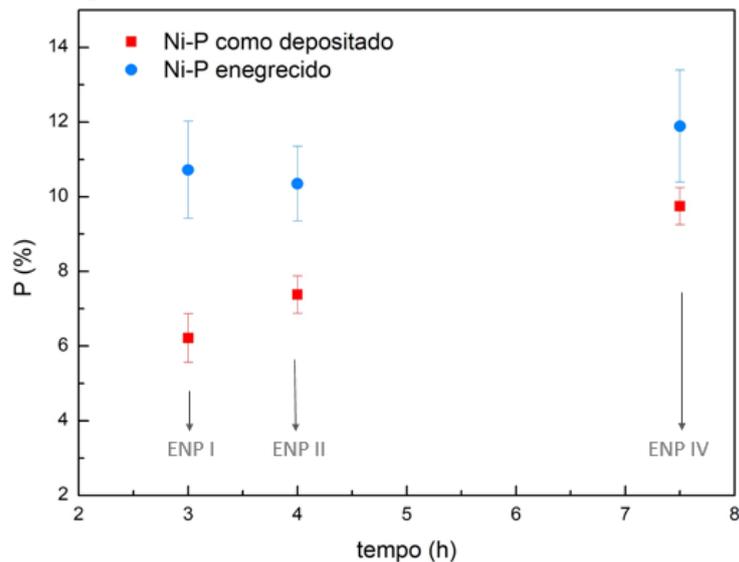
Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.14 mostra a comparação do teor de fósforo e a Tabela 6.2 mostra a análise superficial dos elementos obtidos por EDS dos filmes de Ni-P depositado e enegrecido. A proporção de P tem grande influência nas propriedades químicas e eletroquímicas, ou seja, influencia o ataque químico de enegrecimento do filme. Na análise dos resultados observa-se que o teor de P aumentou após o tratamento de enegrecimento nos três ensaios realizados. Além disso, esse aumento é observado mesmo com o

processo removendo uma fração da massa do filme e conforme foi demonstrado na Figura 6.8 à Figura 6.11, a região mais interna apresenta menores teores de P.

As concentrações de Ni no filme enegrecido são sempre inferiores às do filme de Ni-P depositado. Esses resultados indicam a dissolução preferencial do níquel durante o ataque com ácido nítrico do filme. Conclusões similares foram descritas por Cui et al. (2006), Wang et al. (2008). No entanto, Uma Rani et al. (2010) verificaram teores de Ni e de P, no filme enegrecido, inferiores aos do filme de Ni-P depositado em liga de titânio.

Figura 6.14 - Teor de fósforo obtido por EDS dos filmes de Ni-P depositado e enegrecido



Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.2 – Caracterização por EDS da superfície do filme de Ni-P depositado e enegrecido.

Ensaio	Ni-P como depositado		Ni-P enegrecido		
	Ni (%)	P (%)	Ni (%)	P (%)	O (%)
ENP I	93,78	6,22	79,85	10,72	9,43
ENP II	92,62	7,38	82,33	10,35	7,32
ENP IV	90,25	9,75	80,23	11,89	7,88

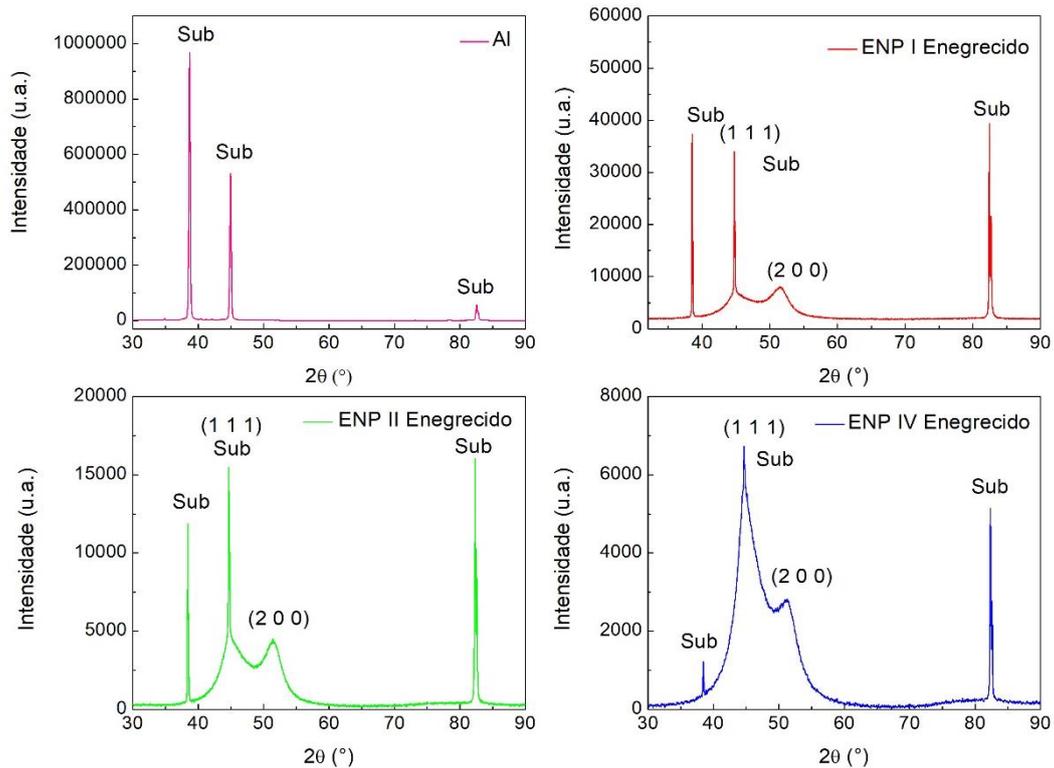
Fonte: Produção do autor.

A análise superficial dos elementos também demonstrou a presença de oxigênio no filme enegrecido. Segundo Khalifa et al. (2014) e Saxena, Rani e Sharma (2006) a presença do elemento oxigênio sugere a formação de óxidos de níquel (NiO , Ni_2O_3) sendo responsável pela coloração preta juntamente com a morfologia única formada durante o ataque químico da superfície com ácido oxidante. Autores como Kumar, Malhotra e Chopra (1980) e Wierzbicka; Malecki (1999) identificaram a presença de óxidos de níquel e fosfetos da camada formada pela oxidação do Ni-P a altas temperaturas. Nas investigações do comportamento eletroquímico do sistema níquel - ácido nítrico, Stupnišek-Lisac e Karšulin (1984) concluíram a formação final de um filme de NiO_2 e NiO .

6.2.1. Microestrutura

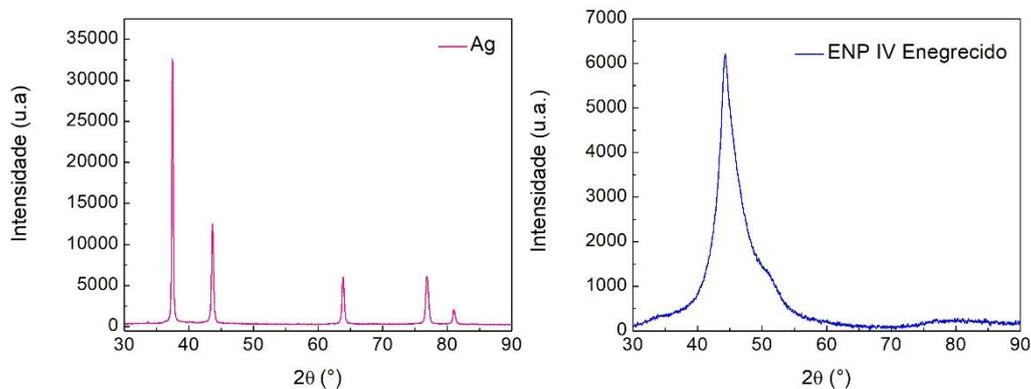
A Figura 6.15 e a Figura 6.16 mostram os difratogramas de raios X dos revestimentos de Ni-P enegrecidos, dos ensaios ENP I, ENP II e ENP IV depositados em substrato de alumínio, e ensaio ENP IV em substrato de prata, respectivamente. Observam-se os picos atribuídos aos planos Ni (1 1 1) e Ni (2 0 0). Nos filmes enegrecidos, em substrato de alumínio, também se verificam os picos referentes ao substrato. O pico do substrato Al (2 0 0) apresenta pequena diferença em 2θ , de forma a quase sobrepor o pico Ni (1 1 1). Esses resultados corroboram com os verificados na Seção 6.1.1, nos quais o teor de P influencia a estrutura da liga Ni-P. Nos difratogramas dos filmes enegrecidos não há a presença de nenhum pico referente a fases de fosfato de níquel ou a formação de óxidos.

Figura 6.15 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P enegrecidos em substrato de alumínio.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.16 - Análise de DRX dos revestimentos de Ni-P enegrecidos em substrato de prata.



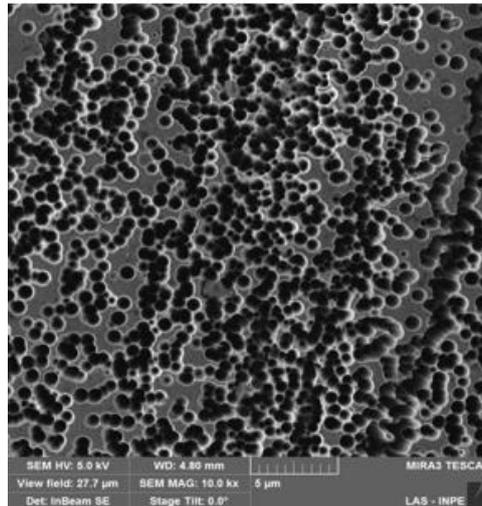
Fonte: Produção do autor.

6.2.2. Morfologia e composição da camada

Nos ensaios preliminares realizados utilizando solução comercial de alto teor de fósforo não foi possível obter Ni-P enegrecido a partir do ataque químico do filme como depositado. Após o ataque, a superfície atingiu coloração cinza escuro e a morfologia é apresentada na Figura 6.17. O

aumento do tempo de ataque químico acarretou na total dissolução do filme na solução de ácido nítrico.

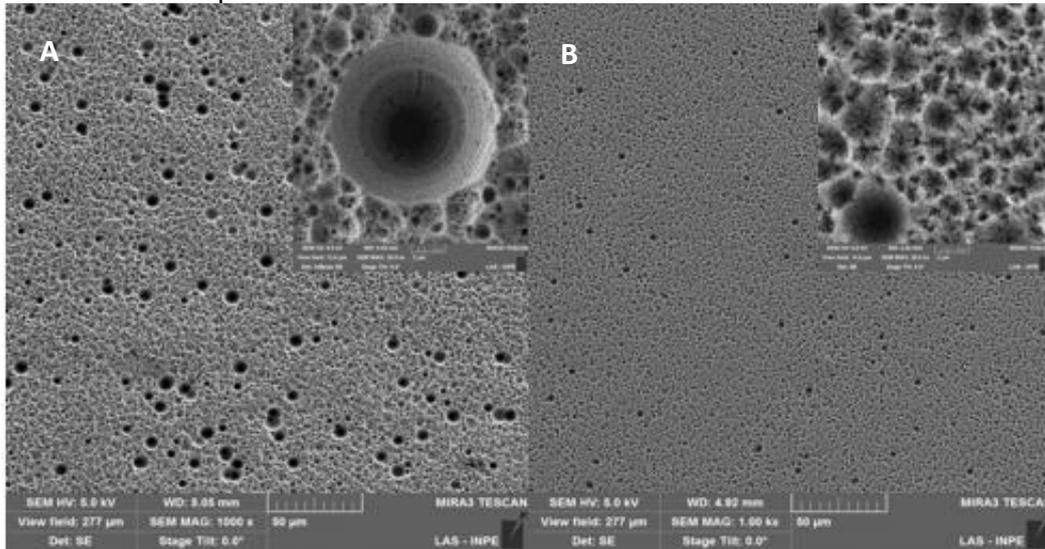
Figura 6.17 - Filme de Ni-P, obtido através da deposição *electroless* com solução comercial, após ataque químico com HNO_3 .



Fonte: Produção do autor.

A morfologia da superfície de Ni-P enegrecido obtida pelo ataque com HNO_3 nas camadas dos ensaios ENP I (6,22%P) e ENP II (7,38%P) é apresentada na Figura 6.18 e Figura 6.19. Observa-se um grande número de crateras e a presença de muitos poros cônicos de diferentes diâmetros (Figura 6.20). Apesar da diferença média de 1,16% no teor de fósforo entre do Ni-P como depositado as morfologias são similares com uma tendência de formação de mais poros no processo de ataque da camada dos ensaios ENP I. Brown, Brewer e Milton (2002) verificaram que a menor refletância foi obtida através do ataque químico nos depósitos de Ni-P com teor de P entre 5 e 7% (antes do ataque) no entanto, o estudo não demonstrou se a composição é mantida ao longo da camada. Além disso, Saxena, Rani e Sharma (2006) definiram a espessura ótima do revestimento depositado de 30 μm para obter revestimentos de alta absorvância após o ataque. O enegrecimento das camadas dos ensaios ENP I e ENP II, que apresentaram características similares às definidas como ótimas na literatura, apresentaram refletância média total (medições realizadas no espectrofotômetro) em torno de 2 a 3 %, na região de 350 a 850 nm.

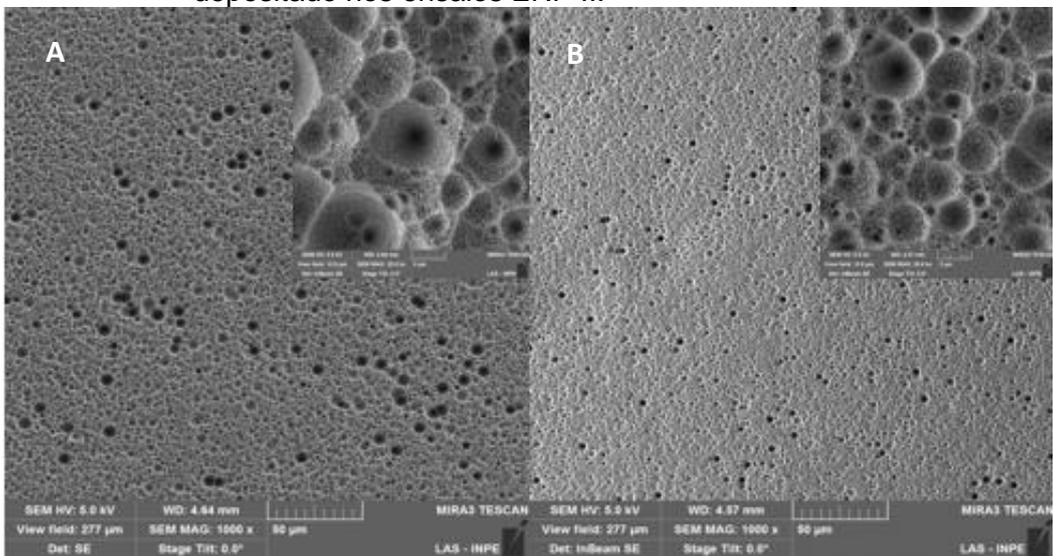
Figura 6.18 - Morfologia de topo do filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico durante 40 (A) e 20 (B) segundos no revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP I.



Morfologia da superfície do Ni-P enegrecido (Black Ni-P) com magnificações de 1.000X e 20.000X.

Fonte: Produção do autor.

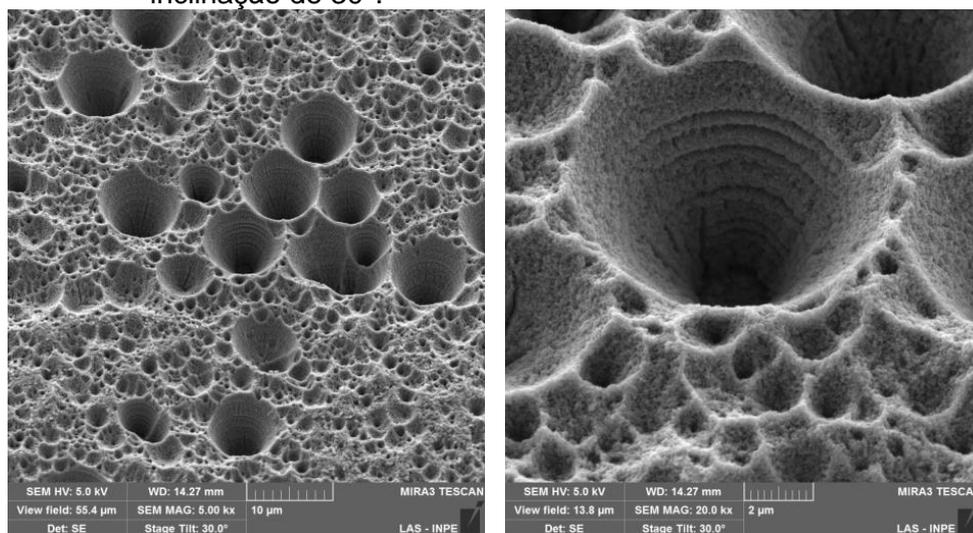
Figura 6.19 - Morfologia de topo do filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico durante 40 (A) e 20 (B) segundos no revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP II.



Morfologia da superfície do Ni-P enegrecido (Black Ni-P) com magnificações de 1.000X e 20.000X.

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.20 - Detalhe da morfologia dos poros formados visualizados com inclinação de 30°.



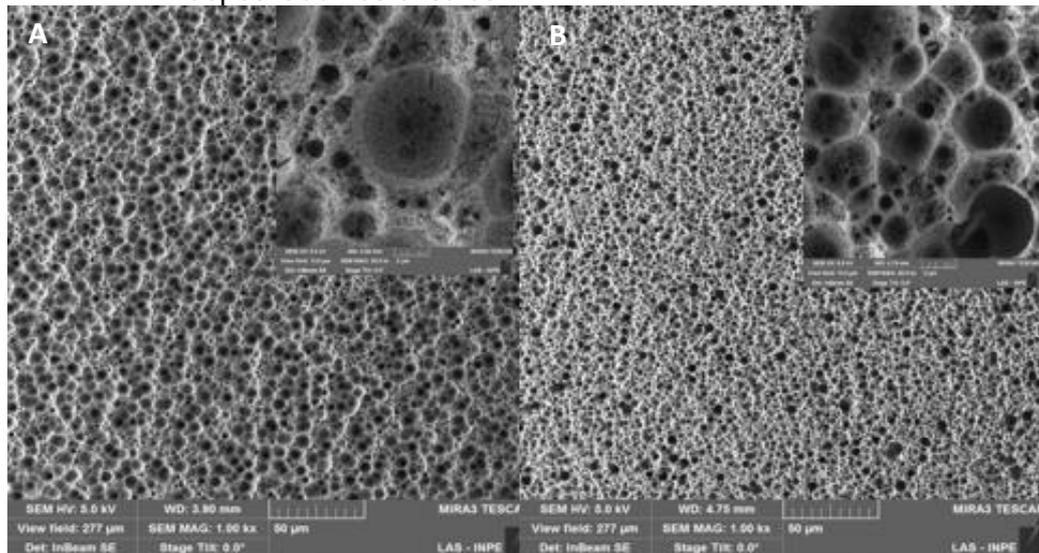
Fonte: Produção do autor.

O enegrecimento do Ni-P obtido no ensaio ENP IV permitiu o ataque químico por um tempo maior, de forma que não ocorresse a dissolução completa do filme na solução de ácido nítrico. A morfologia da superfície é apresentada de topo na Figura 6.21 e com inclinação de 30° na Figura 6.22. Nota-se a formação de um número substancialmente maior de poros e com diâmetros maiores em relação aos filmes enegrecidos dos ensaios ENP I e ENP II. A morfologia é um fator importante na obtenção de revestimentos de baixa refletância, pois os poros funcionam como cavidades que aprisionam a radiação até a absorção.

Na literatura os trabalhos demonstram que baixos teores de P produzem crateras e poros bastante pronunciados e a altos teores de P produzem uma morfologia tipo estalagmite. Ni-P com baixos teores de fósforo são atacados de forma mais completa e à medida que o teor de P aumenta torna-se mais difícil o ataque em áreas maiores produzindo assim características mais finas como estalagmite. No entanto alguns trabalhos divergem sobre o teor de fósforo que produz uma estrutura do tipo estalagmite que varia de 11-13% para Brown, Brewer e Milton (2002) e de 5-7% para Uma Rani et al. (2010). A refletância do Ni-P enegrecido obtido nos ensaios ENP IV foi entre 0,25 e 1,75 %, na região de 350 a 850 nm. Os depósitos obtidos no ensaio ENP IV possuem um teor de fósforo de 9,75 % (EDS realizado no topo da superfície), mas observa-se

na Figura 6.9 a redução na concentração, principalmente até 10 μm da camada. Menores refletâncias foram obtidas com teores de fósforo diferentes dos indicados como ótimo na literatura indicando que a formação dos poros no ataque depende das características do Ni-P ao longo de toda a camada.

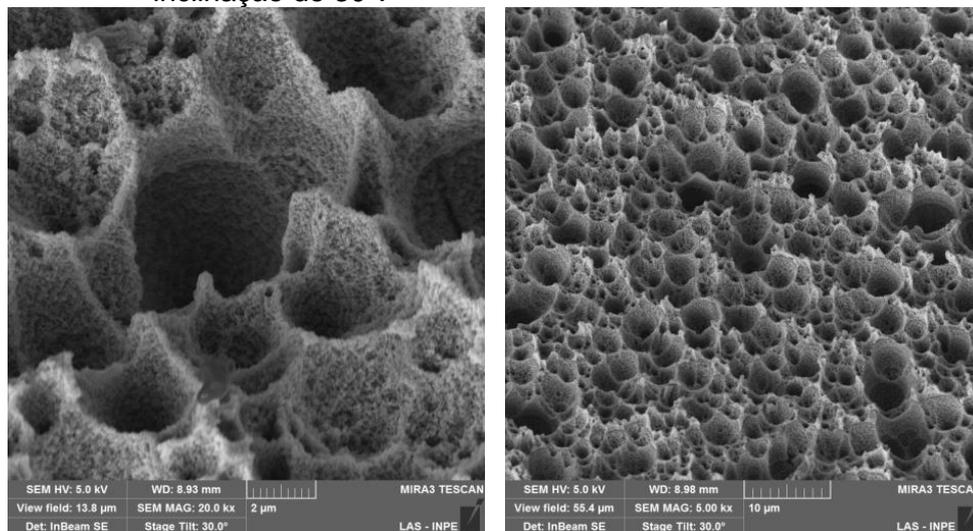
Figura 6.21 - Morfologia do filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico durante 60 s (A) e 40 s (B) segundos no revestimento de Ni-P depositado nos ensaios ENP IV.



Morfologia da superfície do Ni-P enegrecido (Black Ni-P) com magnificações de 1.000X e 20.000X.

Fonte: Produção do autor.

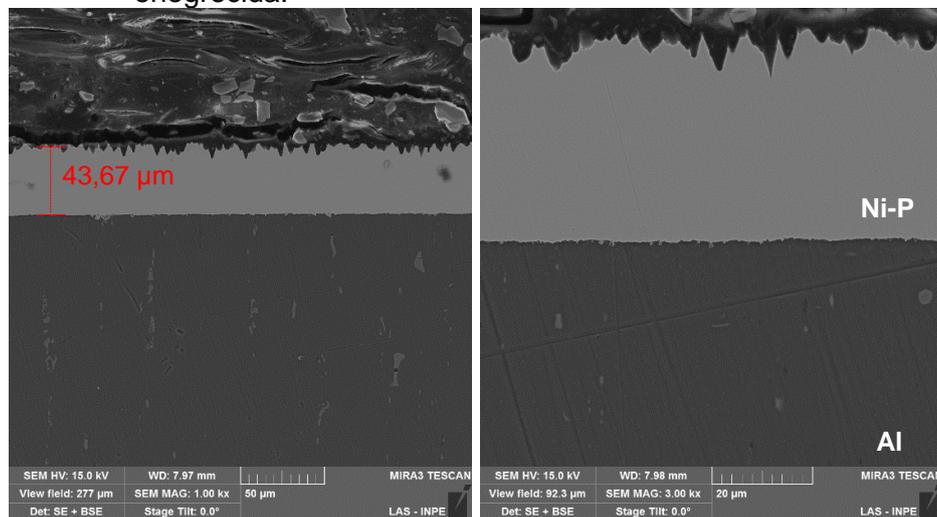
Figura 6.22 - Detalhe da morfologia dos poros formados visualizados com inclinação de 30°.



Fonte: Produção do autor.

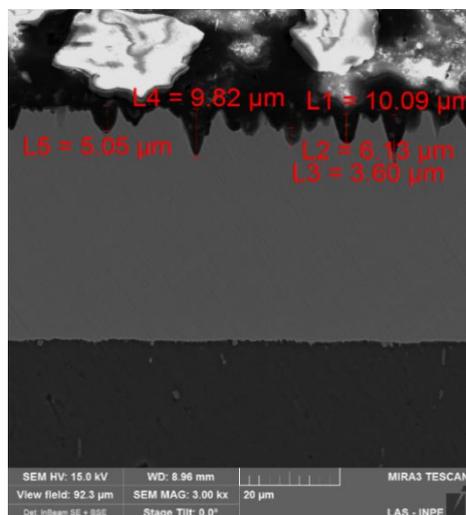
O filme de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do depósito de Ni-P do ensaio ENP IV foi selecionado para estudo da seção transversal. O filme de Ni-P enegrecido e a profundidade dos poros formados no ataque químico são visualizados na Figura 6.23 e Figura 6.24. Nota-se a remoção de aproximadamente 10 µm da espessura do filme de Ni-P como depositado. Os poros formados possuem diferentes diâmetros e profundidades. Essas diferenças podem ser atribuídas às variações de composição na camada e também ao ataque com ácido nítrico, que é bastante intenso e não uniforme na superfície.

Figura 6.23 – Seção transversal com os poros formados na camada de Ni-P enegrecida.



Fonte: Produção do autor.

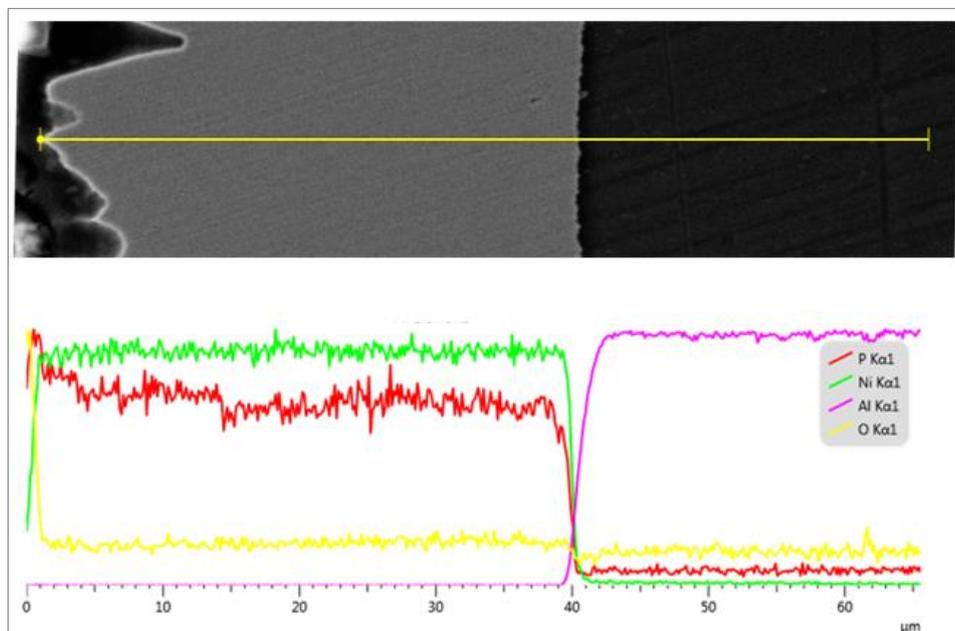
Figura 6.24 - Profundidade dos poros formados no enegrecimento.



Fonte: Produção do autor.

O perfil de concentração linear (*linescan*) do substrato da camada de Ni-P enegrecida é visualizado na Figura 6.25. Observa-se um teor de fósforo levemente maior na superfície externa (até $\approx 3 \mu\text{m}$). A análise EDS de topo (Tabela 8) mostrou a presença de oxigênio e, apesar do EDS em linha também mostrar presença maiores concentrações do elemento próximo à superfície, devido a pequena espessura e uma possível influência da Baquelite (polifenol) não foi possível verificar a espessura com a presença de oxigênio utilizando essa técnica.

Figura 6.25 - EDS em linha do revestimento de Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV.



Fonte: Produção do autor.

6.3. Propriedades óticas

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização ótica do filme de Ni-P enegrecido nas amostras planas. Primeiramente será mostrada a relação do enegrecimento com os resultados de refletância obtidos utilizando um espectrofotômetro para as camadas de Ni-P enegrecidas obtidas nos ensaios ENP I, ENP II e ENP IV. As medidas de refletância utilizando um espectrofotômetro foram realizadas durante o estudo e desenvolvimento do filme devido à simplicidade do método e disponibilidade do instrumento. Os ensaios com as menores refletâncias

(Ni-P enegrecido obtido no ensaio ENP IV) foram escolhidos para medições também no refletômetro e com a configuração experimental utilizando monocromador e esfera integradora. Os mapas de refletância e o BRDF foram realizados nas amostras planas enegrecidas por 50 segundos.

6.3.1. Relação entre o enegrecimento e a refletância

O enegrecimento provoca a perda de massa (PM), Tabela 6.3 e Tabela 6.4, e está diretamente correlacionado com a composição da camada e os parâmetros do processo de enegrecimento. Os dados demonstram que um ataque mais agressivo pode remover uma porção considerável do filme depositado, principalmente no ensaio ENP I, que apresenta teor de P de 6,22 %. No enegrecimento de Ni-P obtido no processo ENP IV, com teor de P de 9,75 % foi possível realizar o ataque químico por até 60 segundos e a perda de massa média foi de 20,62 %. Observa-se maior perda de massa com o aumento do tempo de ataque ou temperatura e menor refletância média na região de comprimento de onda de 250 a 850 nm.

Tabela 6.3 - Refletância média da camada de Ni-P enegrecido e dados da perda de massa da camada de Ni como depositado nos ensaios ENP I e ENP II.

Enegrecimento		Ni-P Ensaio ENP I		Ni-P Ensaio ENP II	
T (°)	t (s)	Refletância (%)	PM (%)	Refletância (%)	PM (%)
40	40	2,26	54,87	2,15	33,14
40	20	2,75	18,82	2,47	9,69
30	40	2,88	24,97	2,80	14,78
30	20	3,10	10,99	3,05	6,24

Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.4 - Refletância média da camada de Ni-P enegrecido e dados da perda de massa da camada de Ni como depositado nos ensaios ENP IV

Enegrecimento		Ni-P Ensaio ENP IV	
T (°)	t (s)	R (%)	PM (%)
40	40	0,76%	12,13
40	50	0,62%	14,62
40	60	0,59%	20,62

Fonte: Produção do autor.

6.3.2. Espectrofotômetro

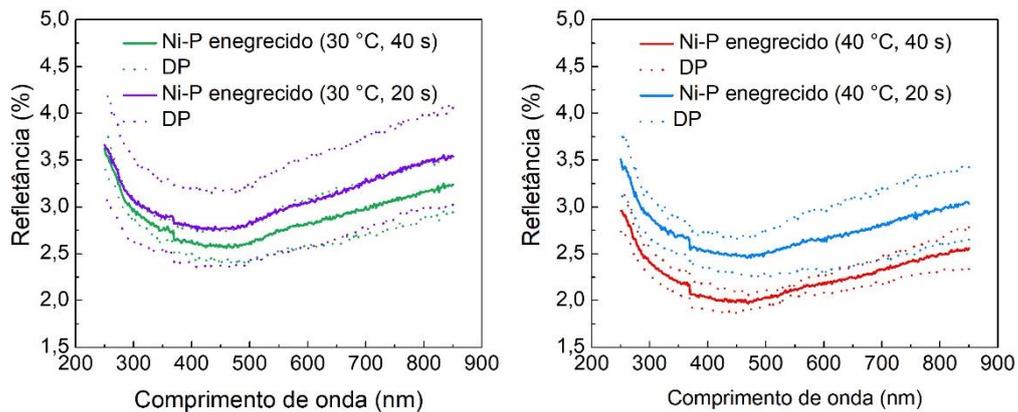
Os valores de refletância medidos no espectrofotômetro em função do comprimento de onda do filme de Ni-P enegrecido são visualizados na Figura 6.26, Figura 6.27 e Figura 6.28. As medidas foram realizadas com um ângulo de incidência de 8° e faixa espectral de 250 nm a 850 nm. Todos os dados apresentam uma descontinuidade que ocorre devido à troca automática da lâmpada de deutério por uma lâmpada halógena em 370 nm. Na região espectral estudada observam-se maiores refletâncias no UV próximo (250 nm a 370 nm) comparadas com a região do visível.

Em todos os ensaios, os ataques químicos realizados em maiores temperaturas e tempos de reação resultaram em filmes de Ni-P enegrecidos de menor refletância média na região avaliada. Os espectros mostram que os ataques químicos mais longos tendem a apresentar menores refletâncias médias, no entanto, observa-se que o desvio padrão das curvas se sobrepõem. Esse comportamento está relacionado com a variabilidade das características dos revestimentos de Ni-P obtidos por *electroless* e devido à reação não homogênea ao longo da superfície durante o enegrecimento.

Os filmes de Ni-P dos ensaios ENP I e ENP II enegrecidos apresentaram refletância entre 1,5 % a 4,5 % na região do espectro avaliado. Apesar da diferença na espessura e teor de P, os valores de refletância e o comportamento das curvas foram bastante similares. O enegrecimento do filme de Ni-P do ensaio ENP IV apresentou refletância entre 0,3 % e 1,65 %. A menor refletância pode ser atribuída ao maior número de poros

formados no ataque químico da camada com três regiões com diferentes % P ao longo da espessura conforme discutido na Seção 6.2.2. No entanto, o filme cujo ataque com HNO₃ teve duração de 60 segundos (T = 40 °C) mostrou um aumento da refletância no infravermelho próximo, comportamento que pode ser atribuído à diferença de tamanho nos poros formados ou a remoção excessiva do filme.

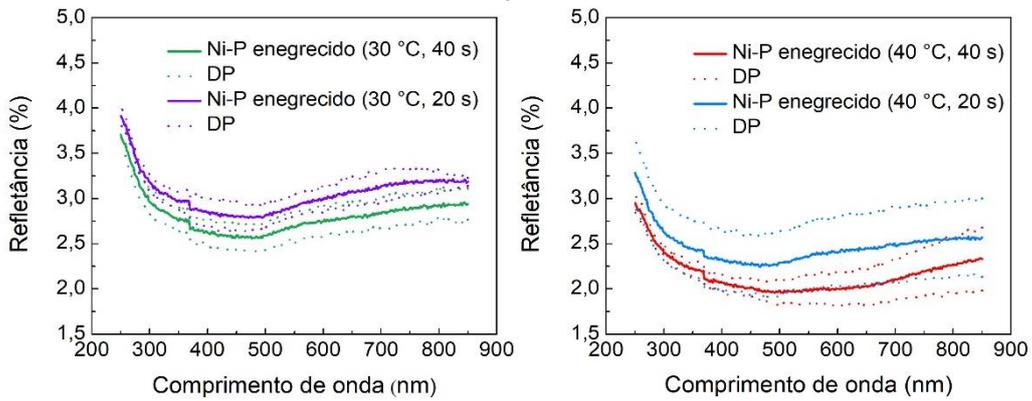
Figura 6.26 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP I.



Fonte: Produção do autor.

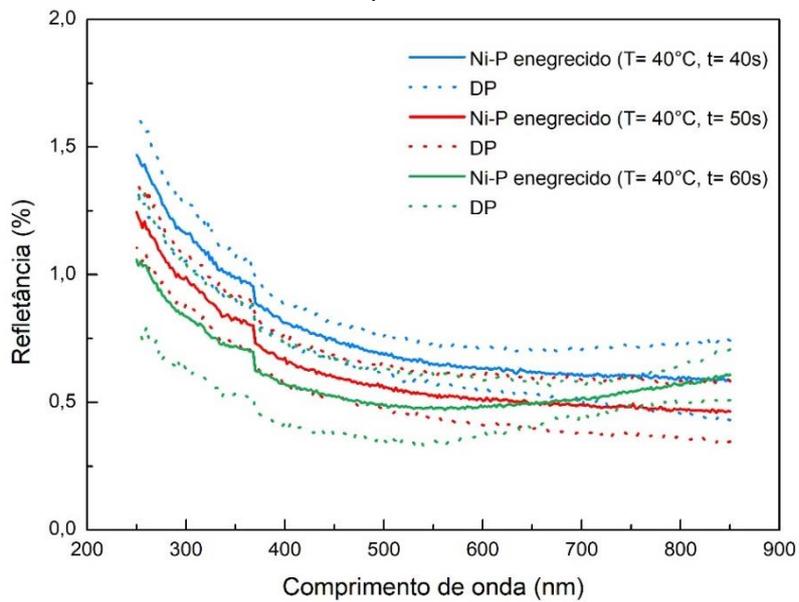
A refletância do Ni-P enegrecido foi relacionada com outros materiais pretos absorvedores tipicamente utilizados em aplicações espaciais conforme visualizado na Figura 6.29. A tinta preta MAP-PU1 a base de poliuretano e pigmentos de carbono preto é utilizada em controle térmico de satélites. O alumínio anodizado preto é obtido em um processo de coloração inorgânica com solução a base de sulfato de estanho conforme procedimento descrito por Brazolin (2015). Os valores de refletância do Ni-P enegrecido são significativamente menores do que a refletância do alumínio anodizado e da tinta MAP-PU1.

Figura 6.27 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP II.



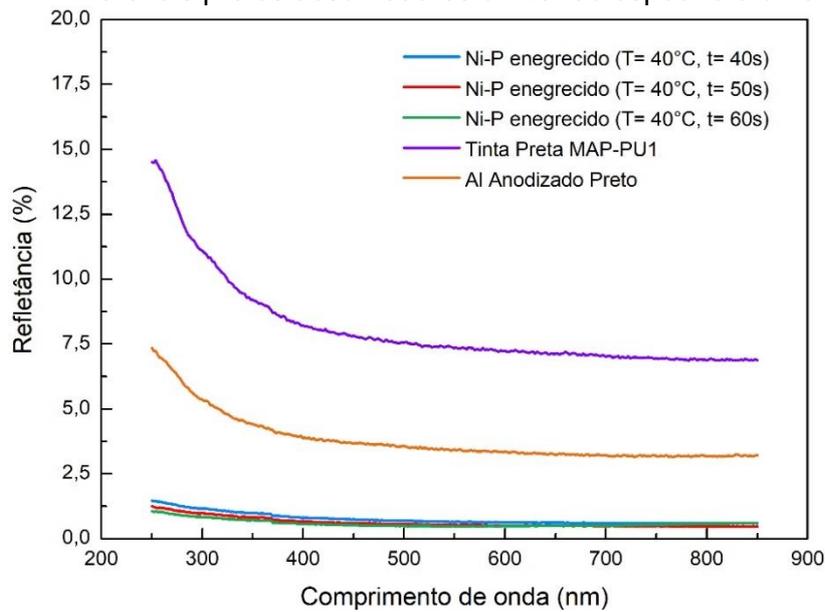
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.28 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.29 - Refletância do filme de Ni-P enegrecido em relação a outros materiais pretos absorvedores utilizando espectrofotômetro.

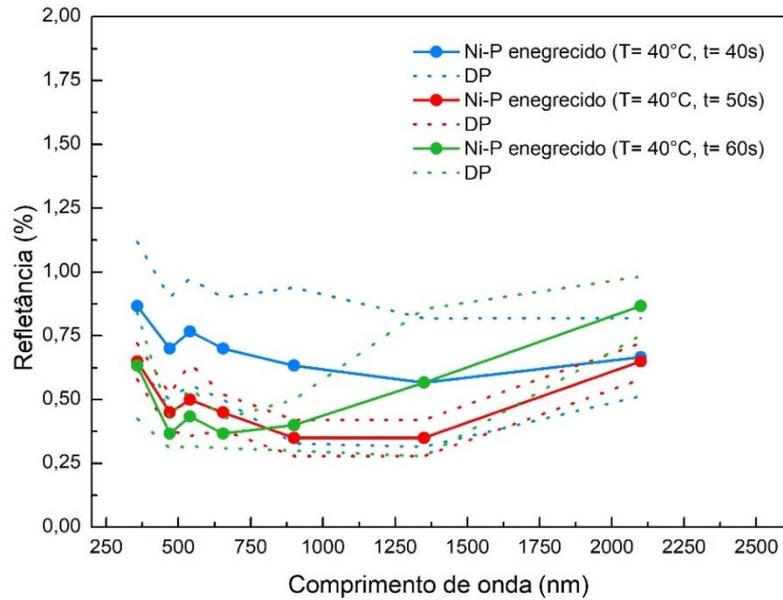


Fonte: Produção do autor.

6.3.3. Refletômetro

A Figura 6.30 mostra a refletância do filme de Ni-P enegrecido obtida na região de 335 – 2500 nm utilizando um refletômetro com feixe incidente a 20°. Cada ponto representa a refletância no valor médio das sete faixas medidas pelo instrumento (335 - 380 nm, 400 - 540 nm, 480 - 600 nm, 590 - 720 nm, 700 - 1100 nm, 1000 - 1700 nm, 1700-2500nm). Observa-se que a refletância total variou entre 0,25 % e 1,25 % e todos os ensaios apresentaram refletância levemente superior na região do ultravioleta próximo. Na região do infravermelho, a refletância da amostra enegrecida durante 60 s aumenta de forma mais significativa a partir de 700 nm, confirmando a mesma tendência observada nas medidas realizadas utilizando o espectrofotômetro. A amostra enegrecida durante 50 s também apresentou um aumento da refletância na última banda avaliada (1700-2500nm). De uma forma global, observa-se, que os ataques químicos por períodos mais longos produzem superfícies pretas com refletância média menor, no entanto, as curvas e desvio padrão se sobrepõem em algumas regiões.

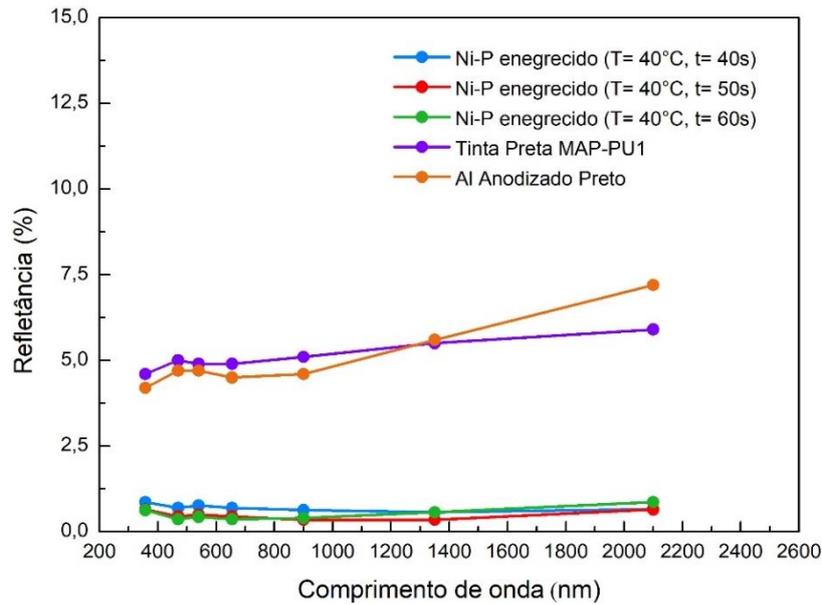
Figura 6.30 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV utilizando refletômetro.



Fonte: Produção do autor.

A refletância do filme de Ni-P enegrecido foi avaliada, Figura 6.31, em relação à superfície preta de alumínio anodizado e a tinta MAP-PU1. Os resultados demonstram menor refletância do Ni-P enegrecido em relação aos materiais comparados. O alumínio anodizado apresentou refletância menor que a tinta MAP-PU1 na região do UV e visível, no entanto, a refletância aumenta na região do infravermelho. Devido a maior absorção em algumas regiões do espectro, o alumínio anodizado preto é comumente aplicado como filme para absorção solar seletiva, por exemplo em painéis solares (SHAFFEI et al., 2001).

Figura 6.31 - Refletância do filme de Ni-P enegrecido em relação a outros materiais pretos absorvedores utilizando refletômetro.



Fonte: Produção do autor.

Os valores de absorptância solar, conforme a Equação 6.2, são sumarizados na Tabela 6.5. Comparando os resultados fica evidente que o Ni-P enegrecido apresentou os maiores valores de absorção de radiação eletromagnética em relação aos demais revestimentos avaliados. De acordo com a ficha técnica do fabricante (ANEXO B) a absorptância solar da tinta preta MAP-PU1 é de 96 %, mas não são fornecidos dados como o método de caracterização ou do ângulo de incidência do feixe. Mazy, Stockman e Hellin (2012) obtiveram refletância da MAP-PU1 de 6,22 % para um feixe incidente normal a superfície e de 13,81 % para um ângulo de incidência de 60°. A diferença de 1,1 % observada nos valores obtidos nesse trabalho e os fornecidos pelo fabricante pode estar associada com a metodologia e ângulo de incidência do feixe.

Tabela 6.5 - Absortância solar dos revestimentos.

Material	Absortância Solar α (%)
Ni-P enegrecido (T = 40°C, t = 40 s)	99,3
Ni-P enegrecido (T = 40°C, t = 50 s)	99,5
Ni-P enegrecido (T = 40°C, t = 60 s)	99,5
Tinta Preta MAP-PU1	94,9
Al Anodizado Preto	95,0

Fonte: Produção do autor.

6.3.4. Configuração experimental com monocromador e esfera integradora

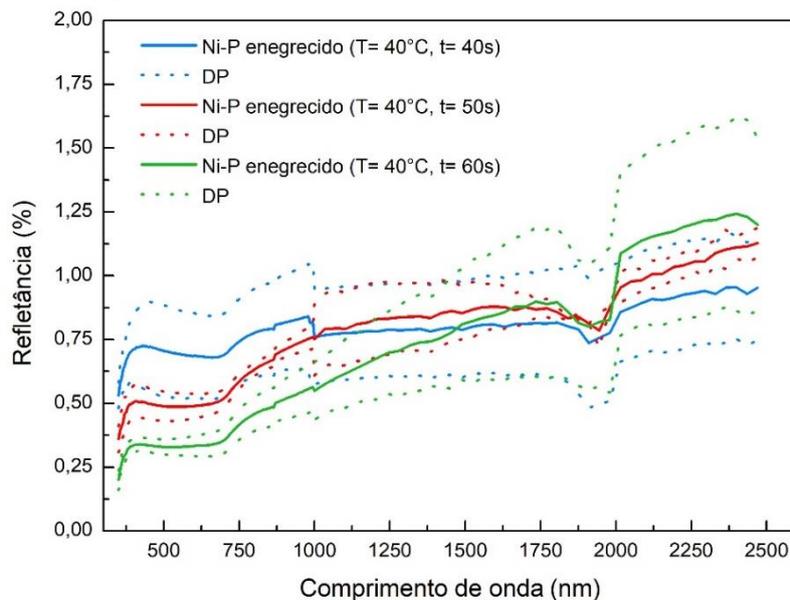
A refletância espectral do filme de Ni-P enegrecido utilizando o dispositivo experimental contendo um monocromador e esfera integradora é mostrada na Figura 6.32. Através dessa técnica, a refletância é inferior a 1,75% na região de 350 nm a 2500 nm para todas amostras de Ni-P enegrecidas avaliadas. As curvas demonstraram um comportamento equivalente às obtidas utilizando o reflectômetro. A refletância média é menor na camada de Ni-P atacada durante 60 segundos, no entanto, observa-se uma refletância maior na região do infravermelho. Isso também é observado para a amostra enegrecida por 50 segundos. Como ocorreu com os demais métodos de medidas, também há sobreposição das curvas do desvio padrão dos ensaios devido a variabilidade inerente do processo de enegrecimento.

As curvas dos ensaios apresentaram algumas discontinuidades recorrentemente nas mesmas regiões. Em 870 nm verifica-se um leve declive possivelmente devido a troca automática da grade de difração do monocromador. O detector de silício foi substituído pelo PbSe (Seleneto de chumbo) na caracterização da refletância no infravermelho em 1000 nm, região na qual observa-se a segunda discontinuidade comum das curvas. Na região de 1800 a 2000 nm nota-se uma diminuição da refletância em todas as curvas. Em 2000 nm ocorre a troca automática para uma terceira grade de difração do monocromador. A maior região de

descontinuidades da curva pode estar relacionada com um provável desalinhamento do sistema ótico na segunda mudança de grade.

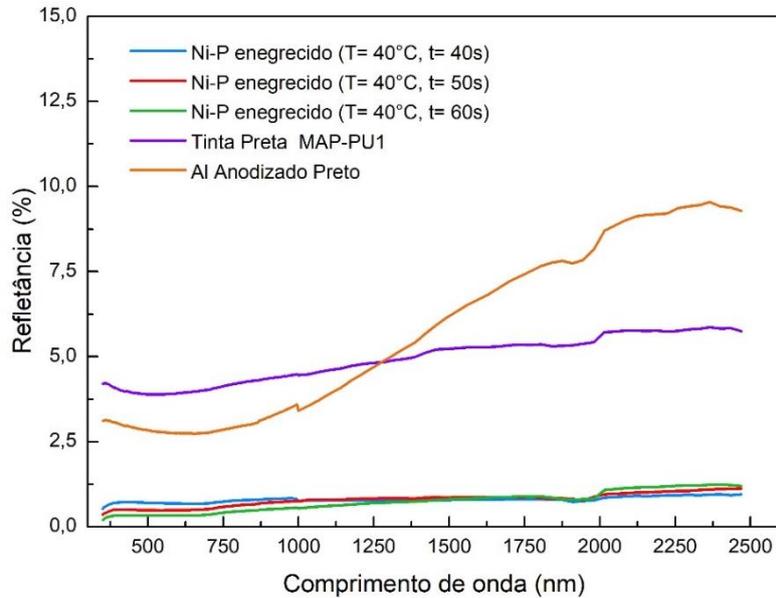
A Figura 6.33 mostra a refletância espectral do Ni-P em relação ao alumínio anodizado preto e da tinta MAP-PU1. Confirmando a menor refletância do Ni-P enegrecido em relação aos demais materiais. O alumínio preto apresentou menor refletância comparado com a tinta até aproximadamente 1250 nm seguido de um aumento significativo da refletância. Resultados que confirmam comportamento similar ao obtido utilizando o refletômetro. As curvas espectrais do alumínio e da tinta também apresentaram as descontinuidades verificadas no filme de Ni-P enegrecido.

Figura 6.32 - Refletância do Ni-P enegrecido obtido pelo ataque químico do revestimento de Ni-P depositado no ensaio ENP IV utilizando a configuração experimental com monocromador e esfera integradora.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.33 - Refletância do filme de Ni-P enegrecido em relação a outros materiais pretos absorvedores utilizando a configuração experimental com monocromador e esfera integradora.



Fonte: Produção do autor.

6.3.5. Perfil de refletância - BRDF

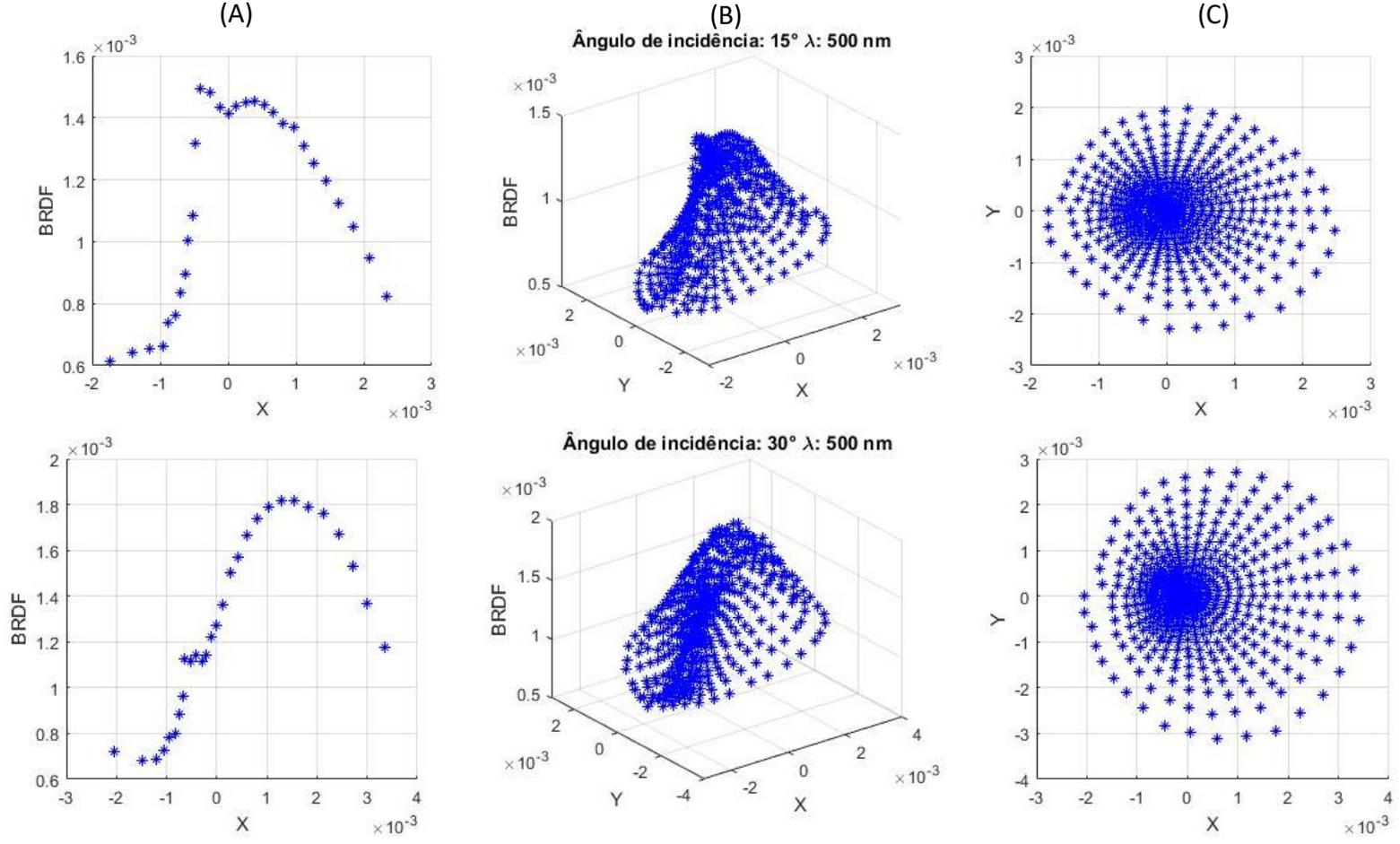
A caracterização do perfil de refletância foi realizada na amostra de Ni-P, obtida pelo processo de deposição *electroless* ENP IV enegrecida por 50 segundos. Os dados foram utilizados no software Zemax para otimização da cavidade absorvedora. A Figura 6.34 e a Figura 6.35 mostram o BRDF do Ni-P enegrecido para os ângulos zenitais incidentes de 15°, 30° e 60° nos comprimentos de onda de 500 nm, 600 nm, 700 nm e 800 nm, além disso, os dados obtidos em coordenadas esféricas (azimute, zênite, BRDF) foram convertidos em coordenadas cartesianas (X, Y, BRDF). Os dados de BRDF são importantes uma vez que superfícies reais apresentam geralmente reflexão mista, ou seja, não são superfícies Lambertianas ideais ou têm somente reflexão especular.

Os resultados obtidos demonstram comportamento essencialmente difuso nos ângulos de incidência e comprimentos de onda avaliados para o Ni-P enegrecido. É evidente a dependência do perfil de dispersão em função do ângulo de incidência no filme. Por exemplo, no caso de uma superfície Lambertiana ideal a dispersão não deve variar em função do ângulo de incidência. A Figura 6.36 mostra a diferença no perfil do BRDF para o

alumínio anodizado preto para os ângulos de incidência de 15°, 30° e 60° e comprimento de onda de 500 nm. Para a amostra de alumínio pode-se afirmar que a dispersão é essencialmente especular quando comparada com as amostras de Ni-P, principalmente, no ângulo de incidência de 60°.

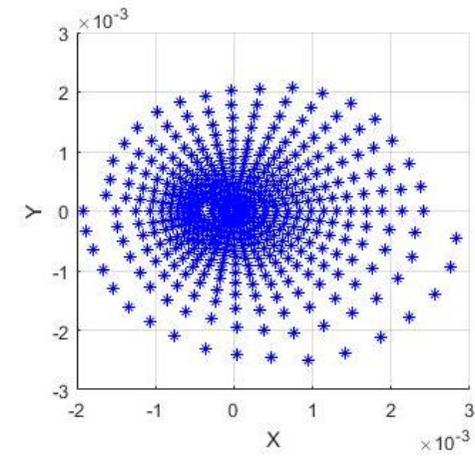
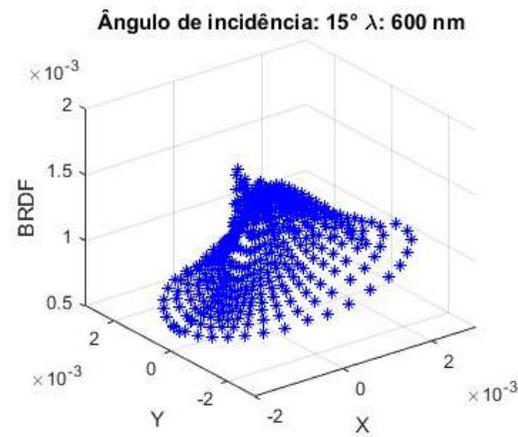
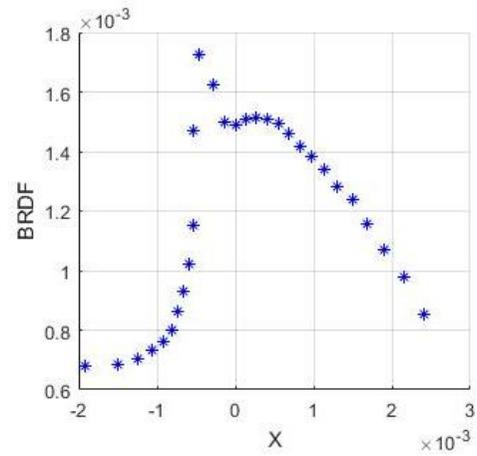
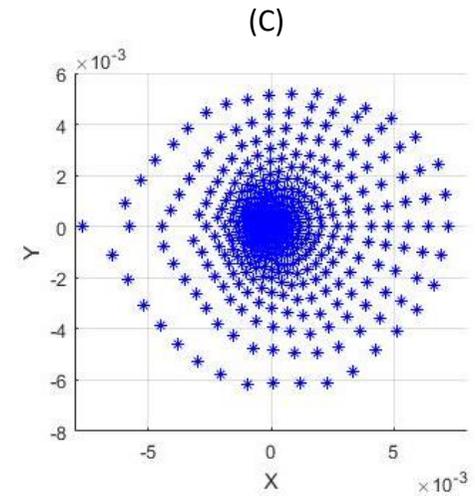
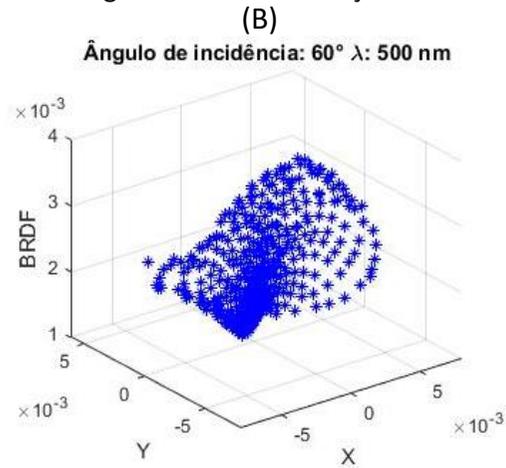
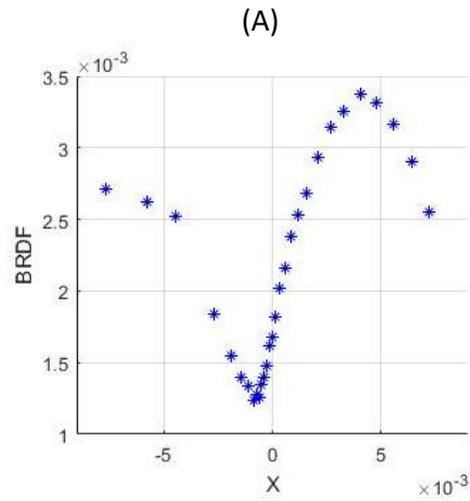
O pico, no gráfico 2D do plano azimutal 0 (Figura 6.34(A) e Figura 6.35(A)), para os ângulos de incidência de 15°, coincide com o ângulo especular geométrico esperado em todos os comprimentos de onda. Como também é observado na comparação do BRDF em função do ângulo refletido na Figura 6.37 em coordenadas esféricas. Para o ângulo de 30° há um pico que coincide com o ângulo especular nos comprimentos de onda de 500 e 600 nm e observa-se um leve deslocamento para 700 e 800 nm. Won (2014) verificou uma alteração no ângulo especular geométrico em função da rugosidade das superfícies das amostras. Os resultados indicam que o deslocamento pode estar relacionado com a morfologia porosa do Ni-P ou uma possível incerteza no posicionamento do motor.

Figura 6.34 - BRDF do filme de Ni-P enegrecido nos comprimentos de onda de 500 nm e 600 nm. Gráfico 2D do BRDF no plano azimutal 0 (A), perfil de refletância 3D (B) e vista de topo do perfil de refletância (C).



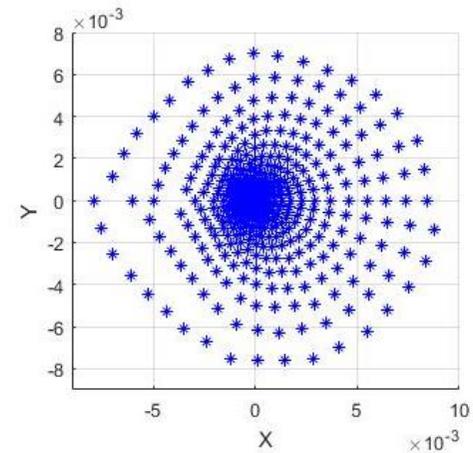
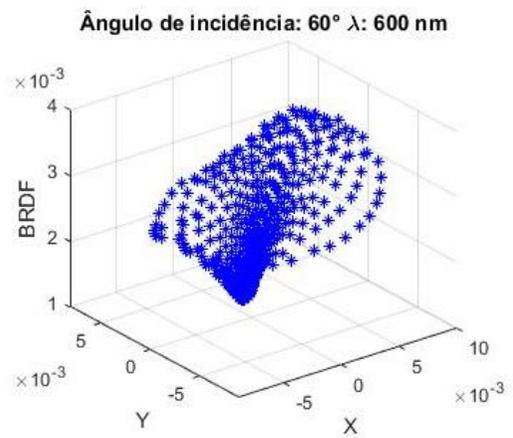
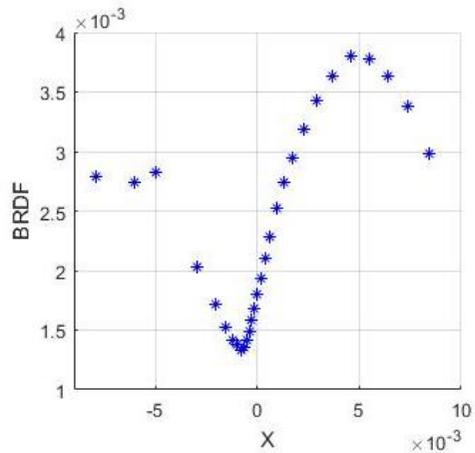
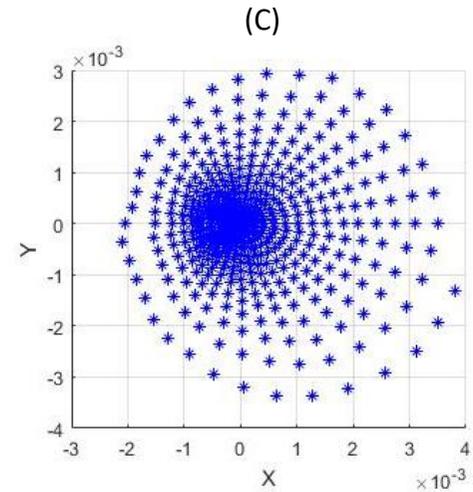
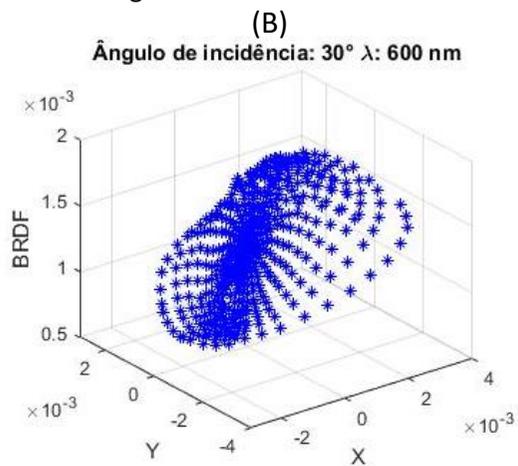
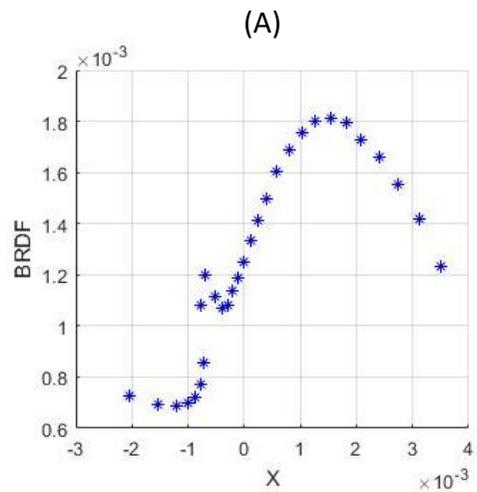
(Continua)

Figura 6.34 – Continuação.



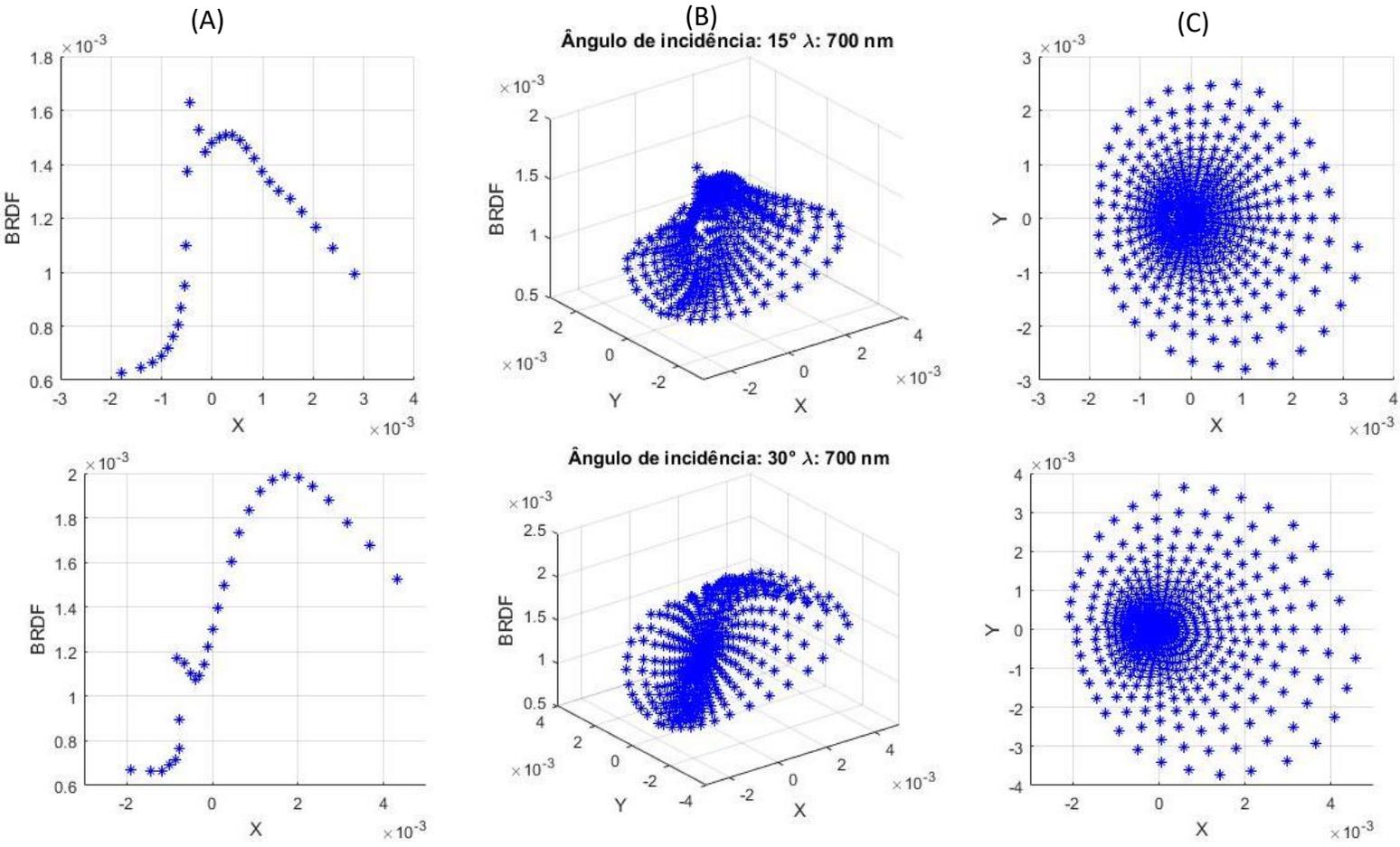
(Continua)

Figura 6.34 – Conclusão.



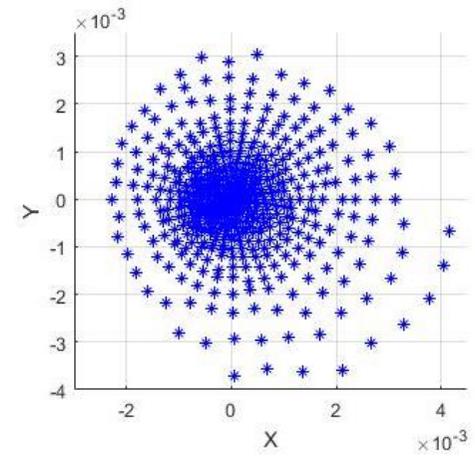
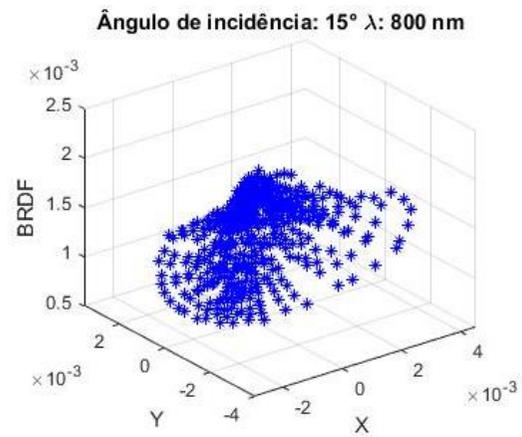
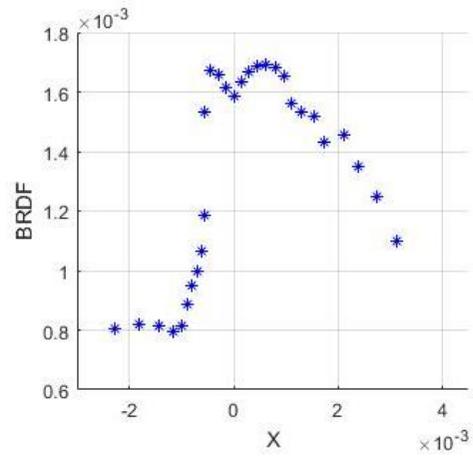
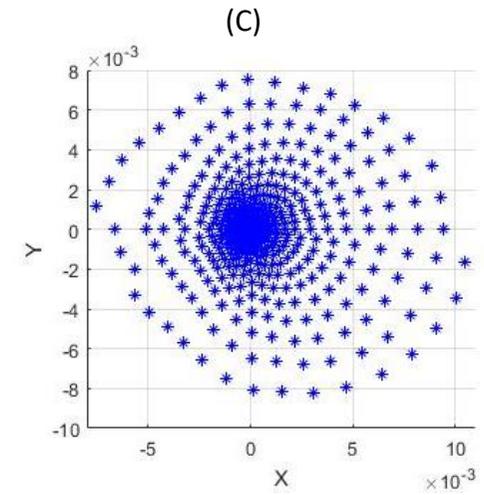
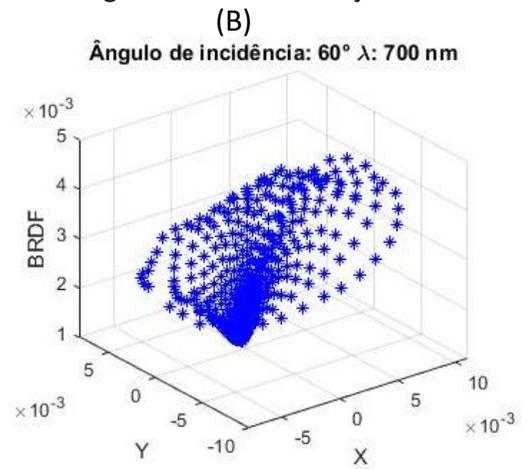
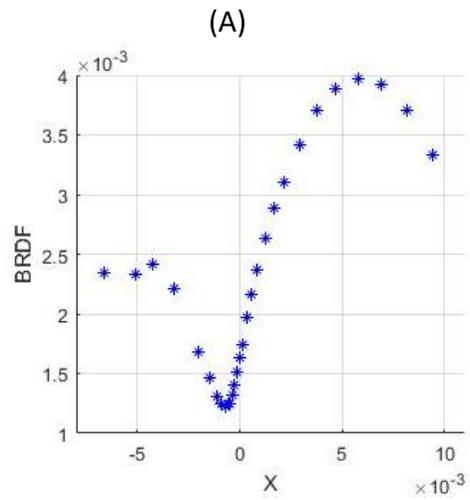
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.35 - BRDF do filme de Ni-P enegrecido nos comprimentos de onda de 700 nm e 800 nm. Gráfico 2D do BRDF no plano azimutal 0 (A), perfil de refletância 3D (B) e vista de topo do perfil de refletância (C).



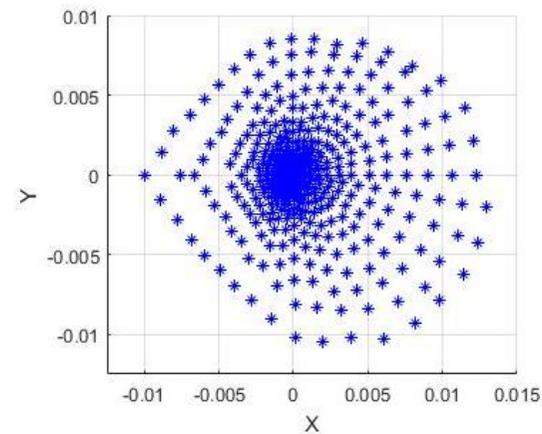
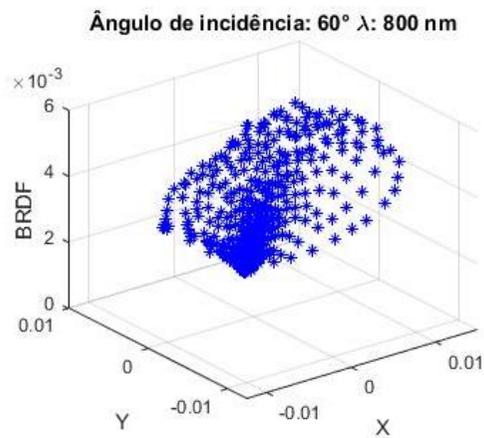
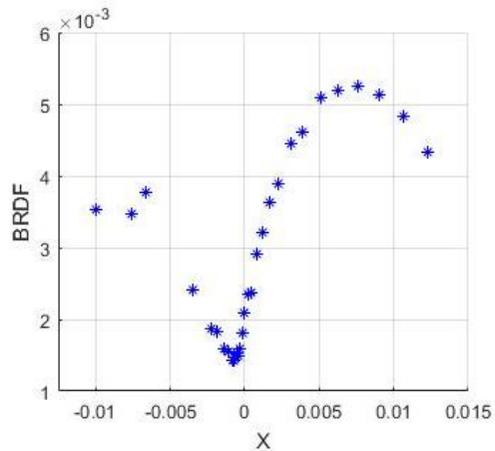
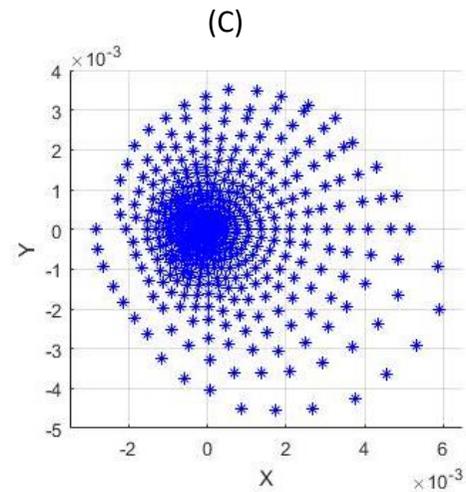
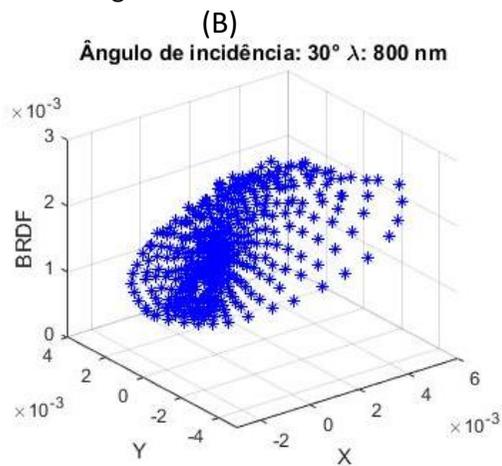
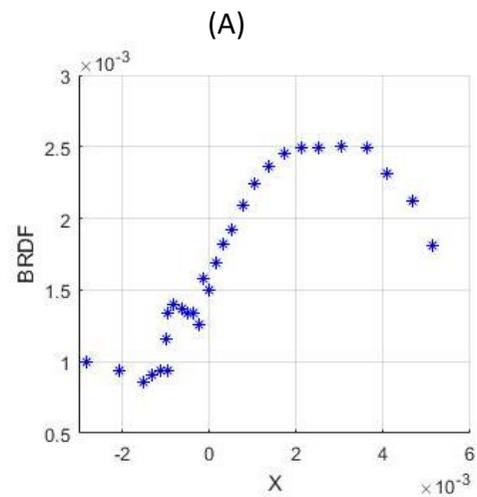
(Continua)

Figura 6.35 – Continuação.



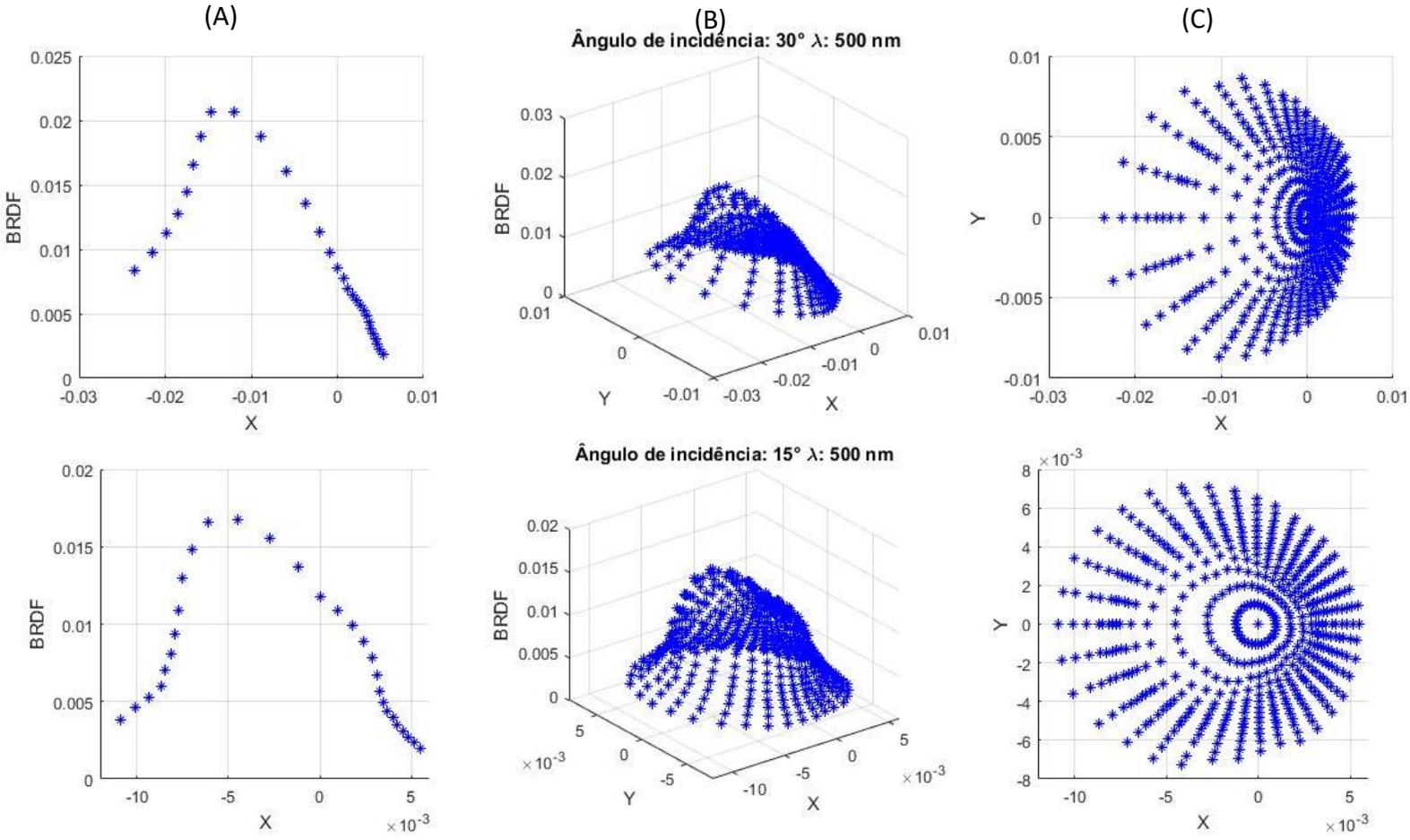
(Continua)

Figura 6.35 – Conclusão.

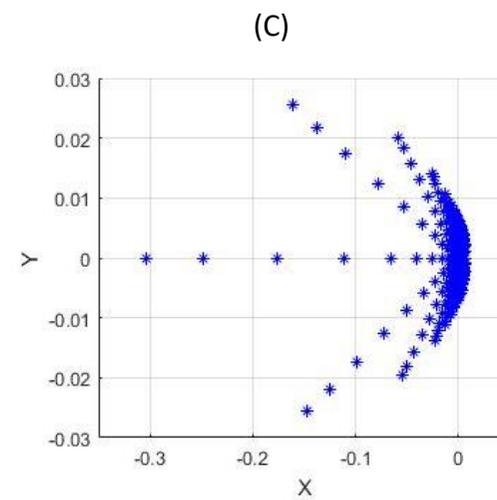
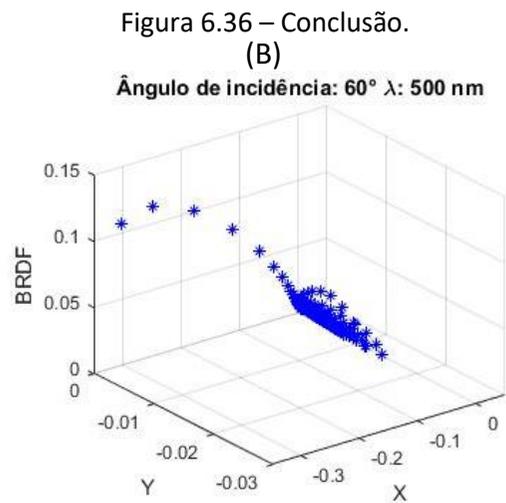
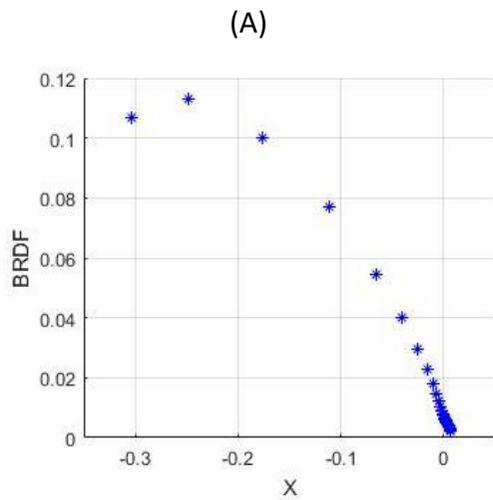


Fonte: Produção do autor.

Figura 6.36 - BRDF do alumínio anodizado preto no comprimento de onda de 500 nm. Gráfico 2D do BRDF no plano azimutal 0 (A), perfil de refletância 3D (B) e vista de topo do perfil de refletância (C).



(Continua)

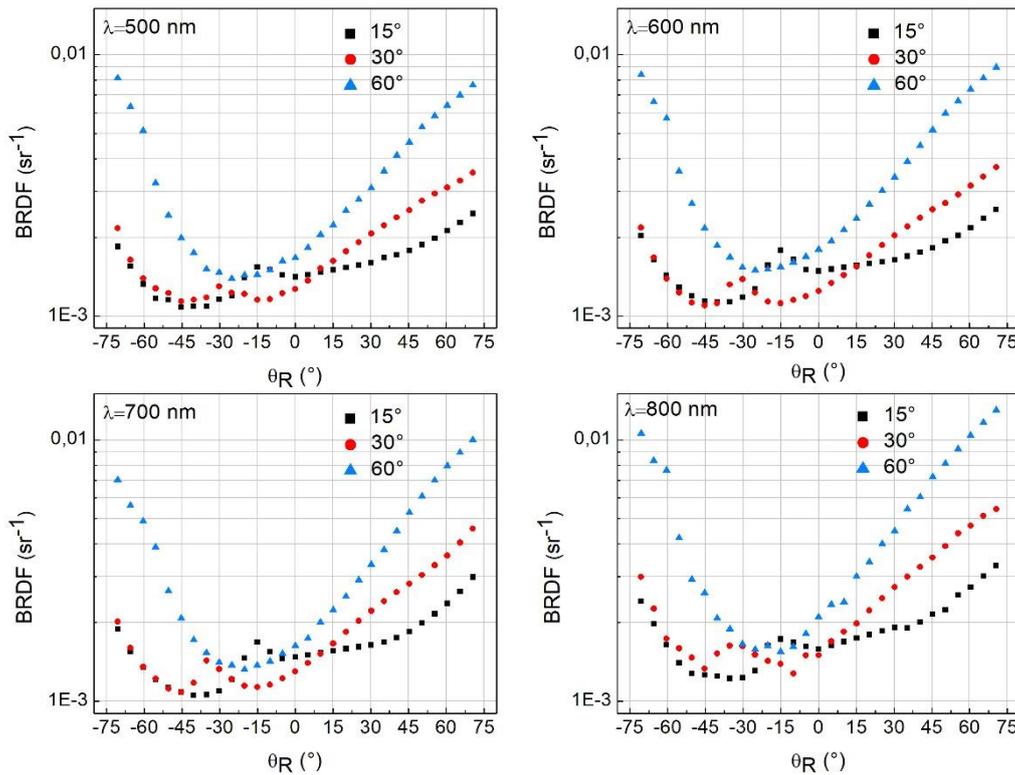


Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.37 nota-se que o aumento no ângulo de incidência implica no aumento do BRDF. Os maiores valores de BRDF são obtidos para incidência a 60° e para os maiores ângulos zenitais observados. O aumento do BRDF para grandes ângulos de incidência na superfície ocorre, provavelmente, devido aos poros cônicos perpendiculares ao substrato. A incidência em ângulos menores resulta em baixa refletância devido à capacidade da radiação eletromagnética adentrar e interagir com os poros. Essas interações se repetem até que o feixe seja majoritariamente absorvido. Nesse sentido, feixes de incidência com ângulos maiores colidiriam com as superfícies laterais dos poros.

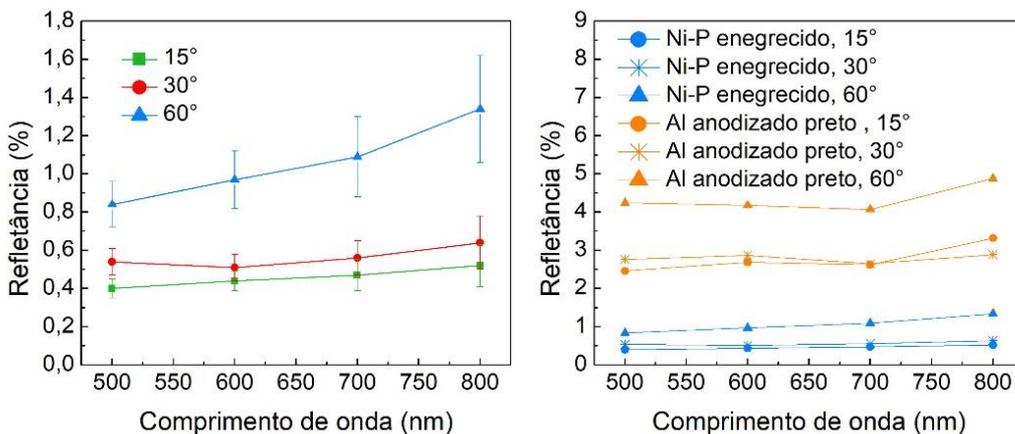
Os dados de BRDF foram utilizados para calcular a refletância (TIS) do filme de Ni-P enegrecido e do alumínio anodizado (Figura 6.38). Para o filme de Ni-P constata-se uma dependência relativamente baixa da refletância em função do comprimento de onda para incidência de 15° e 30° na faixa avaliada. No entanto, o aumento no ângulo de incidência para 60° resultou maiores refletância para os maiores comprimentos de onda. Nota-se que mesmo com aumento da refletância para incidência de 60° , ainda assim, os valores são inferiores aos do alumínio anodizado.

Figura 6.37 - Comparação do BRDF em função do ângulo refletido do plano nos ângulos de incidência de 15°, 30° e 60°.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.38 - Refletância total (TIS) obtida pela integração do BRDF.



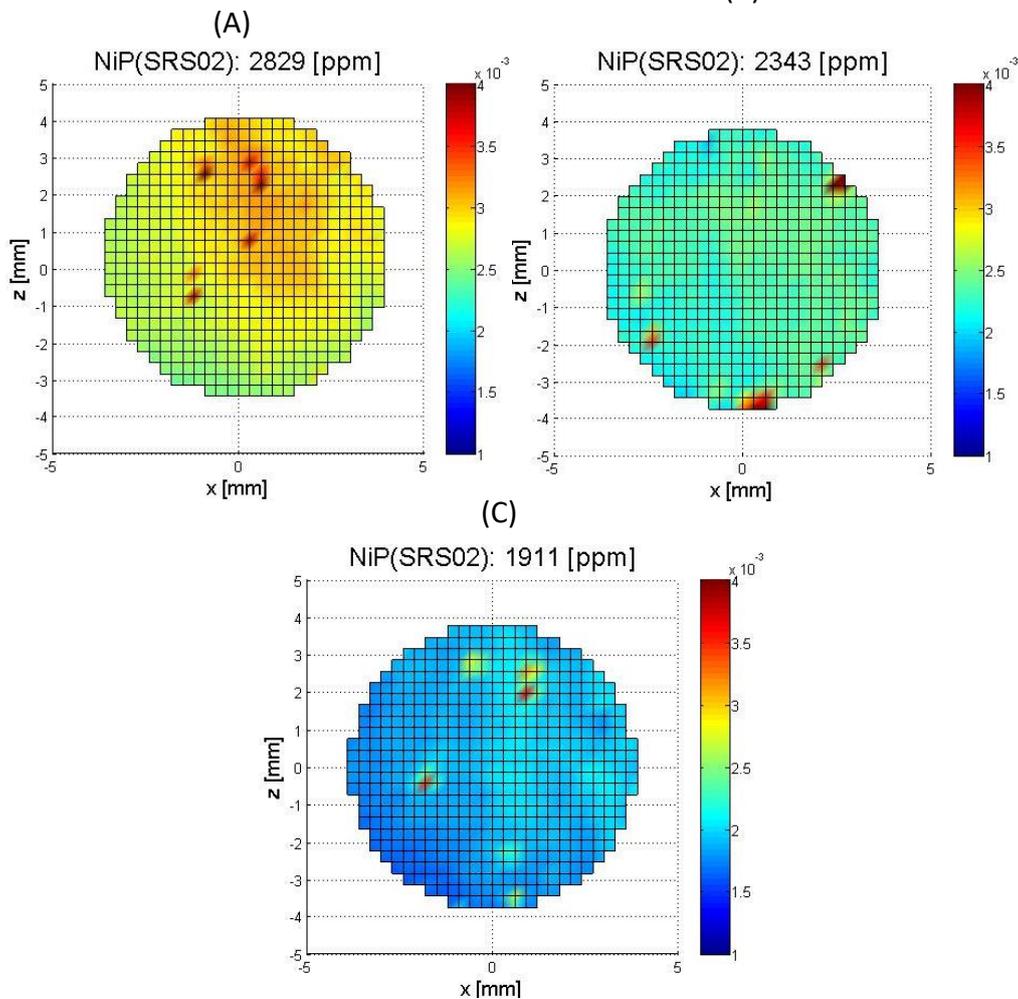
Fonte: Produção do autor.

6.3.6. Mapas de refletância

Os mapas de refletância de duas amostras planas com o filme de Ni-P enegrecido são apresentados na Figura 6.39 e Figura 6.40. Os mapas de refletância foram gerados com diâmetro de 8 mm. Nota-se que o filme de Ni-P enegrecido apresenta variações da superfície e em alguns locais há

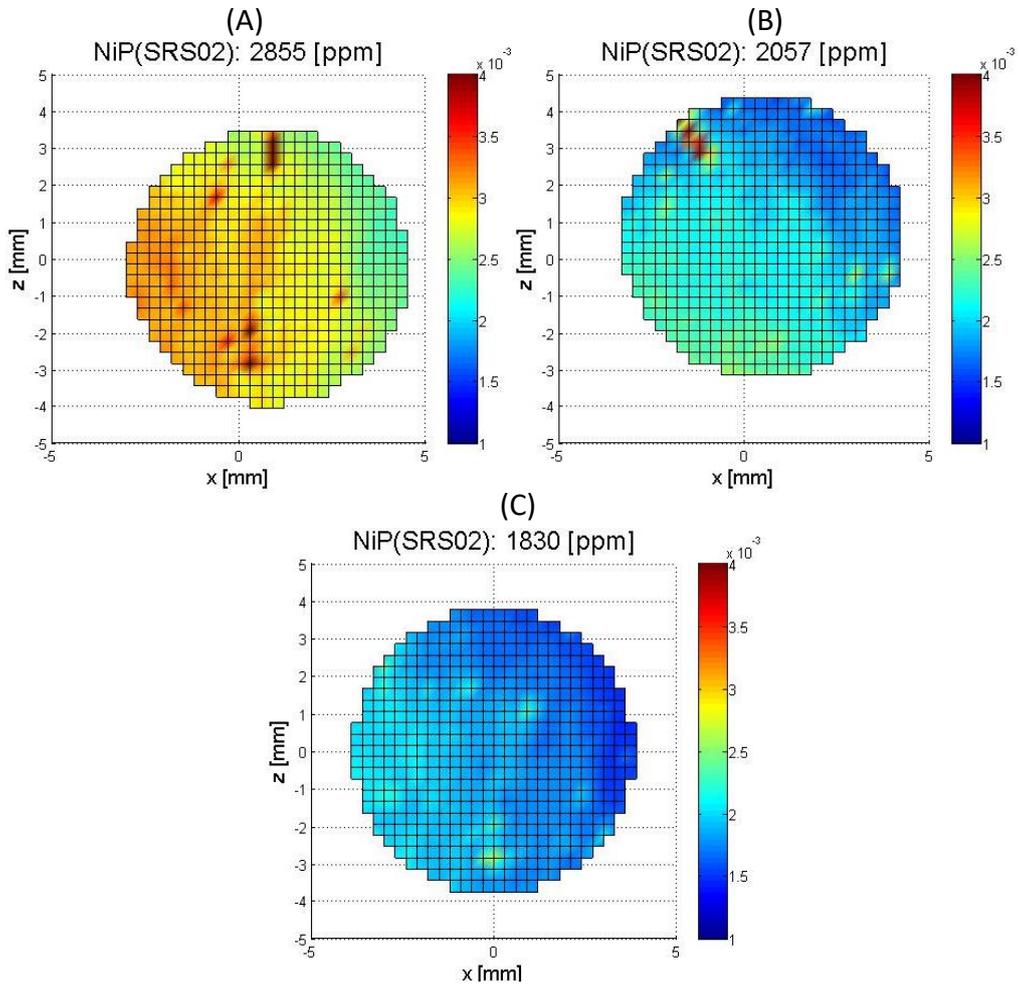
a presença de picos com valores consideravelmente maiores. Esse comportamento relaciona-se diretamente com os resultados descritos na Seção 6.2.2, na qual se verifica a formação de poros com diferentes diâmetros (Figura 6.21 e Figura 6.22) e profundidades (Figura 6.23) decorrentes do enegrecimento da camada de Ni-P obtida nos ensaios ENP IV. A Figura 6.41 mostra a refletância média obtida nos mapas. A refletância do Ni-P enegrecido não ultrapassou 0,3 % nos comprimentos de onda avaliados. Os dados de refletância utilizando o laser ultravioleta foram superiores em relação aos lasers com comprimentos de onda no visível (verde e vermelho).

Figura 6.39 - Mapas de Refletância do filme de Ni-P enegrecido na amostra plana (I) nos comprimentos de onda de 372 nm (A), 532 nm (B) e 633 nm (C).



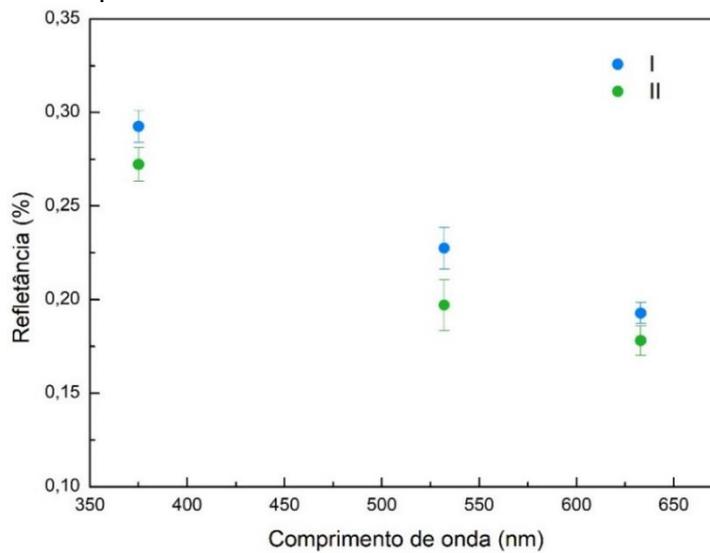
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.40 - Mapas de Refletância do filme de Ni-P enegrecido na amostra plana (II) nos comprimentos de onda de 372 nm (A), 532 nm (B) e 633 nm (C).



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.41 - Refletância média do filme de Ni-P enegrecido em função do comprimento de onda.



Fonte: Produção do autor.

6.3.7. Comparação dos métodos de caracterização ótica

A caracterização ótica do filme de Ni-P enegrecido foi realizada utilizando os métodos disponíveis no INPE (espectrofotômetro, refletômetro, TIS, monocromador e esfera integradora) e também pela média obtida nos mapas de refletância no PMOD (laser e esfera integradora). A refletância média das amostras de Ni-P enegrecidas durante 50 segundos é apresentada na Figura 6.42 para os cinco métodos comparados.

As variações observadas nos dados de refletância podem ser atribuídas a inúmeros fatores, pois, cada configuração emprega diferentes componentes, por exemplo, fontes, detectores e referências. A refletância mensurada pelo refletômetro e as obtidas das medidas BRDF empregam um feixe de incidência de 20° e 15° , respectivamente, enquanto no espectrofotômetro o feixe incide na amostra a 8° . Nas configurações experimentais com monocromador ou laser com esfera a incidência do feixe é normal à superfície. Como constatado na Seção 6.3.5 há influência na refletância em função do ângulo de incidência.

A refletância média calculada a partir dos mapas de refletância demonstrou a maior divergência em relação aos demais métodos. A metodologia de realizar a varredura completa no escuro, sendo a única diferença a ausência do alvo, e descontar das medidas da amostra e do padrão é um fator de influência relevante. Na montagem com o monocromador, também é realizada uma medida no escuro, mas diferentemente da outra metodologia, o instrumento bloqueia a radiação eletromagnética na entrada no monocromador para a aquisição dos dados no escuro do detector antes de cada medição. A medição do sinal com a radiação eletromagnética bloqueada permite avaliar as influências externas, no entanto, ao realizar a medida sem o alvo permite além de avaliar influência externa, possíveis interferências como refletância no percurso. Essas interferências podem levar a maiores refletâncias. Os desvios relativos à radiação espúria, por exemplo, podem chegar a 0,5% em alguns espectrofotômetros (SKOOG et al., 2006). Considerando a

baixa refletância do filme de Ni-P qualquer influência pode causar desvios significativos nos valores mensurados.

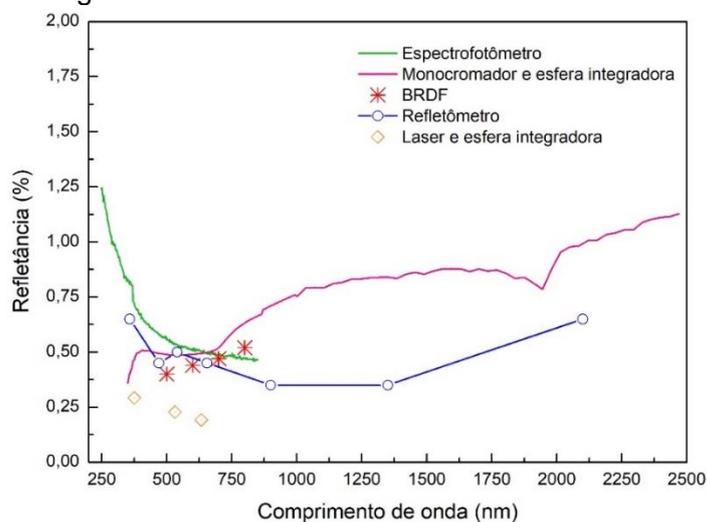
O princípio básico de todos os métodos utilizados estabelece uma relação entre um padrão de refletância conhecida e a refletância da amostra. O método com monocromador e as medidas de refletância integrando o BRDF utilizaram o mesmo padrão da Labsphere (SRT-99-050) com refletância média de 98,9 %. No refletômetro e espectrofotômetro foram empregados os padrões fornecidos pelos fabricantes dos instrumentos com refletância de 98,2 % e 99 %, respectivamente. O sistema com laser e esfera integradora foi o único, no qual, utilizou-se um padrão de refletância de 1 % fornecido pela Labsphere (SRS-02-010). A escolha de um padrão com refletância próxima a da amostra é indicada e, possivelmente, o principal fundamento dos desvios observados nas medidas de refletância realizadas no INPE e no PMOD. A seleção do padrão é um fator determinante principalmente considerando as baixas refletâncias do filme de Ni-P enegrecido. Diante disso, deve-se utilizar padrões de referência de elevada qualidade e preferencialmente certificados. Os padrões foram utilizados de acordo com a disponibilidade no Instituto, dados fornecidos pelos fabricantes dos dispositivos e relação de tamanho dos instrumentos e dos padrões.

Na região do ultravioleta nota-se a tendência do Ni-P enegrecido apresentar maiores refletâncias utilizando o espectrofotômetro, o refletômetro e a configuração experimental com laser e esfera integradora divergindo do método com monocromador. Considerando a baixa emissão da lâmpada nessa região, Figura 5.17, e a baixa refletância da amostra, podem-se considerar os demais métodos mais indicados na verificação da refletância no UV. As amostras da tinta MAP-PU1 e do alumínio anodizado preto apresentaram continuidade da curva nessa região (Figura 6.33), demonstrando a possibilidade de aplicação do método (monocromador e esfera integradora) para superfícies com maiores refletâncias.

Os dados de refletância obtidos apresentaram maior diferença a partir de 750 nm. Na configuração experimental com monocromador e esfera integradora, em 870 nm, há a troca da grade de difração e a partir de 1000 nm é utilizado o detector OL 750-HSD-350 PbSe (AC). O refletômetro emprega intervalos de medições significativamente superior a partir de 700 nm, os últimos 3 pontos de medições englobam faixas de 400, 700 e 800 nm. Além disso, em cada banda de medição o refletômetro utiliza detectores (*Wavelength-filtered detectors*) para mensurar a radiação total refletida. As duas metodologias empregam diferentes elementos e intervalos para medir a refletância na faixa de 335 nm a 2500 nm fundamentando a variação da diferença entre o refletômetro e a configuração experimental na faixa avaliada.

Diante da discrepância dos valores de refletância obtidos para as diferentes metodologias, instrumentos e intervalos de medições constata-se a relevância de unificar as medidas, para os elementos de radiômetros absolutos, em um único laboratório. A absorptância das cavidades é um dos dados mais importantes no cálculo da TSI, por isso é indispensável que a sua caracterização seja igualada pelos diferentes grupos de pesquisa. Isso justifica a relevância da criação do laboratório para calibração absoluta, o TRF (*Total Solar Irradiance Radiometer Facility*), das cavidades absorvedoras de radiação solar e dos radiômetros.

Figura 6.42- Comparação dos métodos de medida de refletância do filme de Ni-P enegrecido.



Fonte: Produção do autor.

6.4. Estudo da geometria das cavidades absorvedoras

A cavidade absorvedora (CA) de radiação solar é considerada o principal elemento do radiômetro absoluto. A cavidade também pode ser denominada como sensor do tipo corpo negro, pois deve absorver a maior parte da radiação incidente e ser um bom emissor. Uma cavidade em um corpo ligada ao exterior por um pequeno orifício é aproximada de um corpo negro. Na prática, as geometrias esféricas, cilíndricas, cônicas, cone invertido e dois cones formando um losango são as mais utilizadas. Os radiômetros absolutos utilizados nas medições da TSI empregam, geralmente, as geometrias cônicas e cilíndricas. Além das características óticas do sensor é fundamental que a cavidade de um radiômetro de substituição elétrica permita posicionar um fio resistor no substrato de prata na região similar a aquecida pela radiação solar. Em todas as geometrias simuladas foi considerado o interior revestido com o filme de Ni-P enegrecido utilizando os dados do BRDF no Zemax.

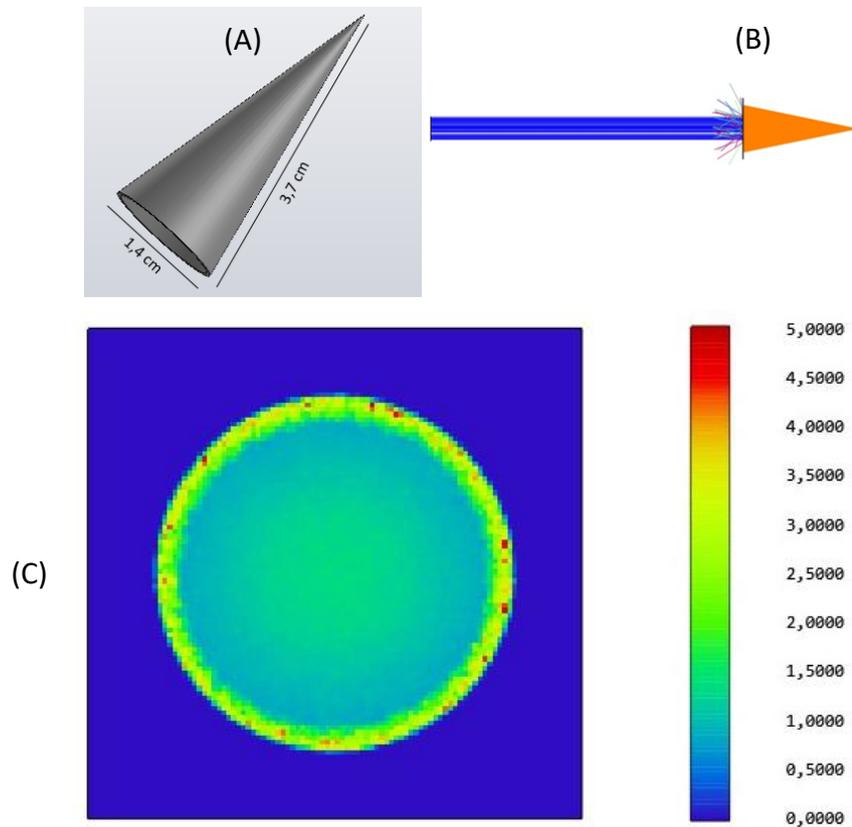
Inicialmente foram avaliadas três geometrias compostas por cones com e sem extensão cilíndrica conforme a Figura 6.43 a Figura 6. 45. As dimensões das cavidades consideraram a configuração e as dimensões do projeto do radiômetro absoluto em desenvolvimento. As cavidades apresentam diâmetro interno de 14 mm para garantir a entrada completa do feixe de 8 mm de radiação solar.

Na Figura 6.43(C) observa-se um aumento da irradiância no detector na borda externa utilizando a geometria cônica. A adição da extensão cilíndrica eliminou esse comportamento (Figura 6.44(C) e Figura 6.46(C)) e a distribuição da potência foi mais regular com alguns pontos de maior intensidade. No entanto observa-se que a CA II apresentou densidade levemente maior dos picos na região central e na CA III os picos estão melhor distribuídos ao longo da região iluminada do detector.

A refletância das cavidades (Tabela 6.6) relaciona a potência total no detector e a potência da fonte. Nota-se que a adição do cilindro na geometria resultou em uma refletância consideravelmente inferior. Além

disso, um cone com a extremidade côncava resultou em valores de refletância menores. Os resultados demonstram a importância da geometria nessa categoria de elementos sensores.

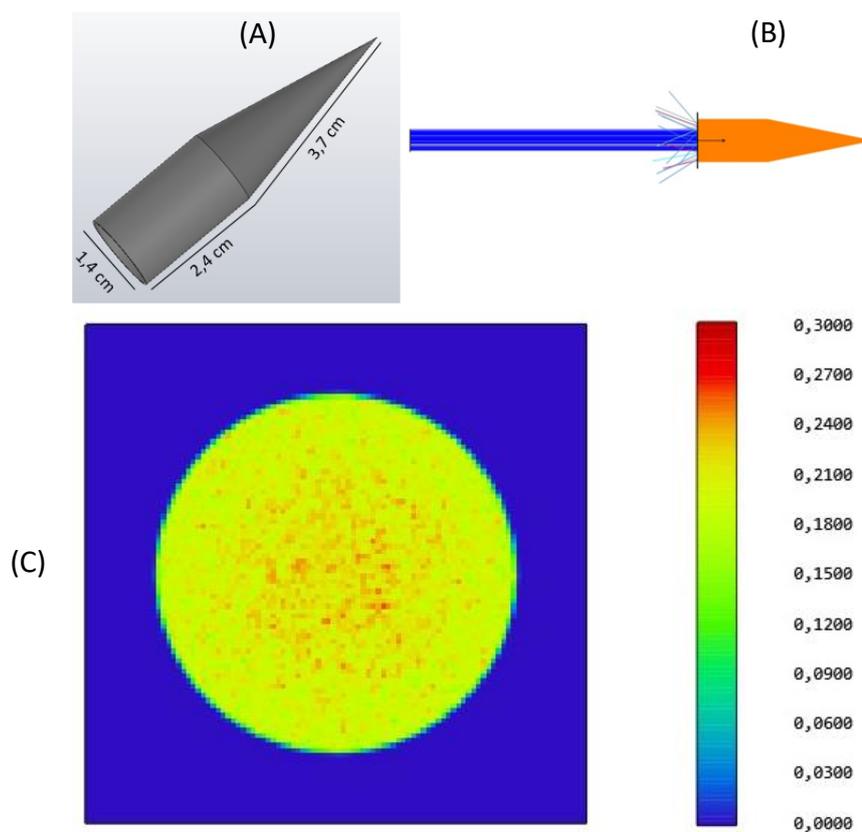
Figura 6.43 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora I (CA I).



Cavidade absorvedora cônica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

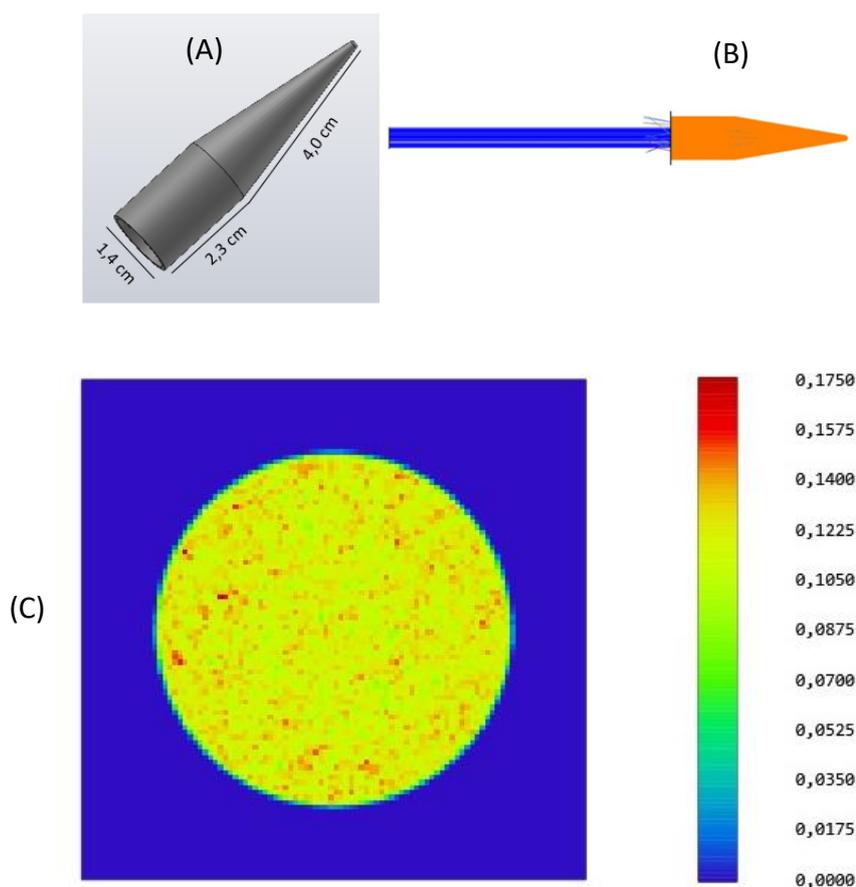
Figura 6.44 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora II (CA II).



Cavidade absorvedora cônica com extensão cilíndrica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Figura 6. 45 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora III (CA III).



Cavidade absorvedora cônica com extremidade côncava e extensão cilíndrica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.6 - Refletância das cavidades CA I, CA II e CA III obtidas no Zemax.

Cavidade	Refletância (ppm)
CA I	$(233 \pm 2) 10^{-2}$
CA II	$(3273 \pm 3) 10^{-4}$
CA III	$(1862 \pm 7) 10^{-4}$

Fonte: Produção do autor.

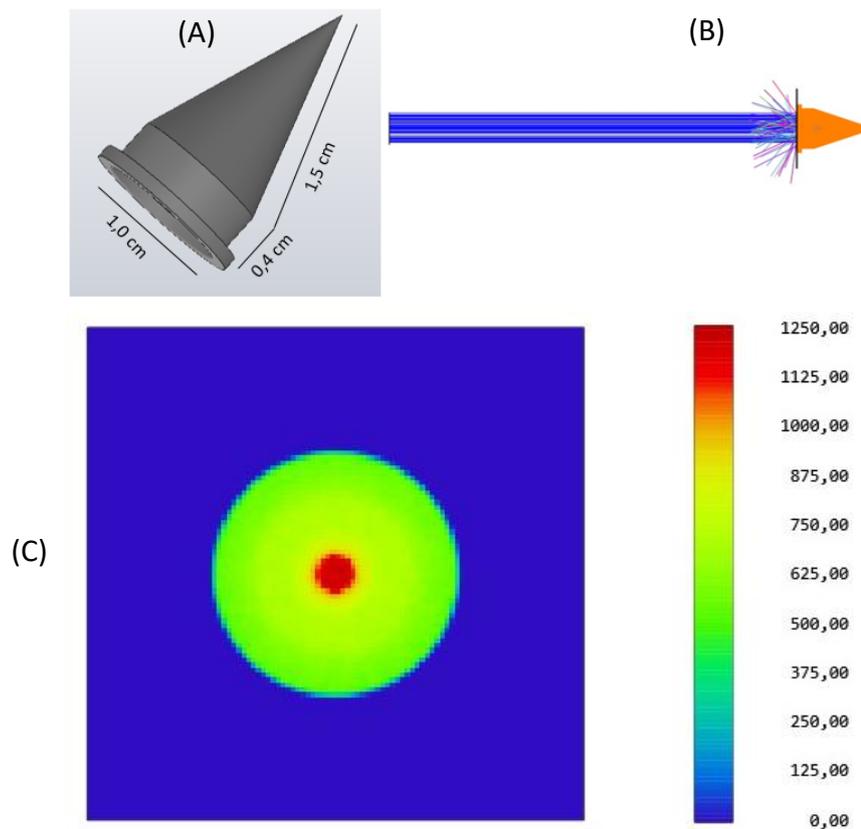
A cavidade absorvedora IV (Figura 6.46) foi desenhada com as dimensões similares as do sensor do radiômetro CLARA/NORSAT-1 (*Compact Lightweight Absolute Radiometer*), desenvolvido pelo PMOD/WRC. Na simulação apresentada na Figura 6.46(C) observa-se que a utilização de um feixe de 8 mm resultou em uma refletância

superior na região central do detector. Porém a geometria dessa cavidade foi projetada e otimizada para utilização de uma tinta preta especular e área de iluminação de 5 mm.

A cavidade V (Figura 6.47) possui diâmetro e extensões maiores e mesma inclinação ($18,5^\circ$) da região cônica da cavidade CA IV. A distribuição de potência no detector demonstrou maior refletância na região externa, perfil similar ao obtido para a CA I. Além disso, a menor dimensão da CA IV resultou em refletância de 504,32 ppm (Tabela 6.7). Mesmo assim a refletância simulada da cavidade CA IV revestida internamente com o filme de Ni-P enegrecido é inferior a 2200 ppm, refletância média medida de 3 cavidades do CLARA/NORSAT-1 utilizando o tinta preta MAP-PU1 (WALTER et al., 2017).

Os resultados apresentam perfil de distribuição de potência diferente para cavidades com a mesma inclinação do cone e com diferentes dimensões. Os resultados sugerem que o perfil de refletância depende de múltiplos fatores geométricos simultaneamente como a configuração (cone/cilindro), dimensões da cavidade, inclinação da região cônica e diâmetro do feixe incidente.

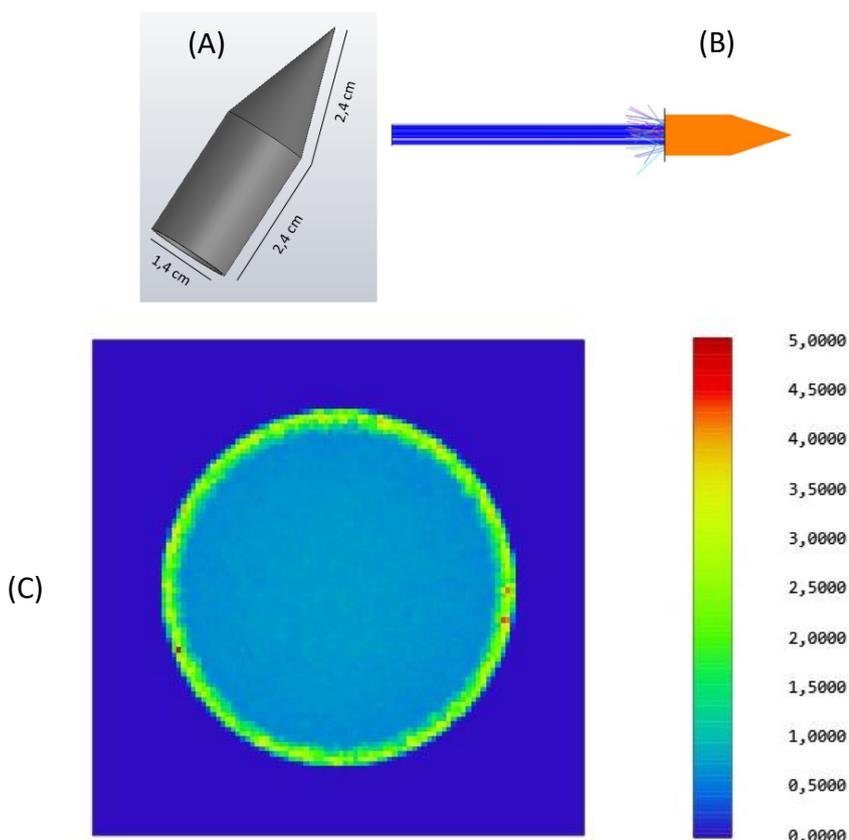
Figura 6.46 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora IV (CA IV).



Cavidade absorvedora cônica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.47 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora V (CA V).



Cavidade absorvedora cônica com extensão cilíndrica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.7 - Refletância das cavidades CA IV e CA V obtidas no Zemax.

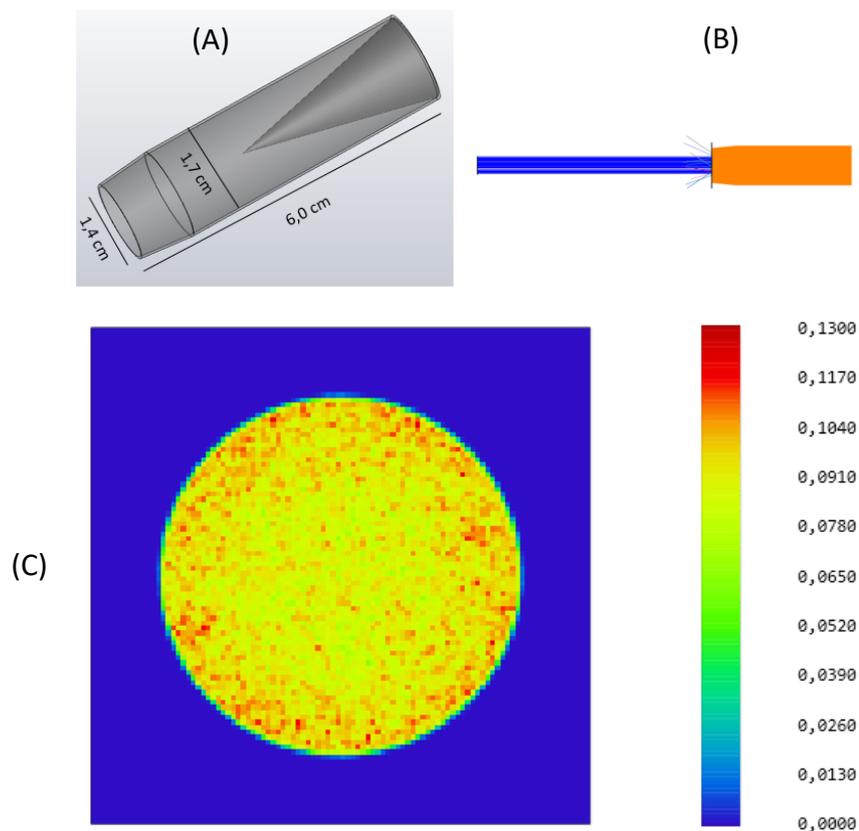
Cavidade	Refletância (ppm)
CA IV	$(5045 \pm 3) 10^{-1}$
CA V	$(1541 \pm 6) 10^{-3}$

Fonte: Produção do autor.

As Figura 6.48 e Figura 6.49 mostram duas cavidades absorvedoras com geometrias inspiradas nas cavidades do instrumento PMO6V, no entanto, apresentam dimensões diferenciadas. A cavidade VII apresentou distribuição de potência no detector com maior refletância na região externa quando comparado com a geometria da cavidade VI. A refletância (Tabela 6.8) obtida foi de aproximadamente 0,32 e 0,05 ppm para as

cavidades VI e VII, respectivamente. Observou-se uma refletância significativamente inferior para a cavidade VII, a qual apresenta diâmetro de entrada da radiação solar de 1,2 cm. De qualquer forma seria importante avaliar a utilização de diâmetros menores nas cavidades, uma vez que, qualquer desalinhamento entre a abertura de precisão e o centro da cavidade pode ocasionar diferenças na refletância, ou seja, é fundamental que o diâmetro da cavidade seja superior ao da abertura de precisão para garantir que toda a radiação solar penetre o interior da cavidade. Assim, é importante prever os possíveis desalinhamentos, como, por exemplo, pequenos erros de posicionamento ou devido a deslocamentos causados pelo veículo lançador durante a fase de lançamento.

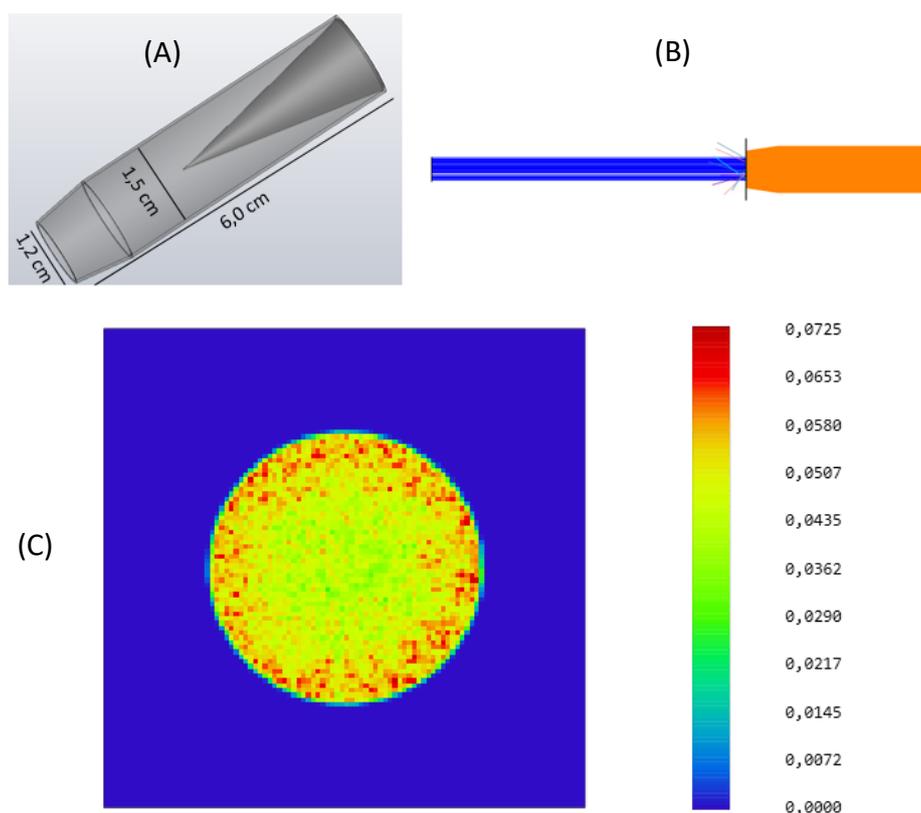
Figura 6.48 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora VI (CA VI).



Cavidade absorvedora cilíndrica com cone invertido interno (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.49 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora VII (CA VII).



Cavidade absorvedora cilíndrica com cone invertido interno (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.8 - Refletância das cavidades CA VI e CA VII obtidas no Zemax.

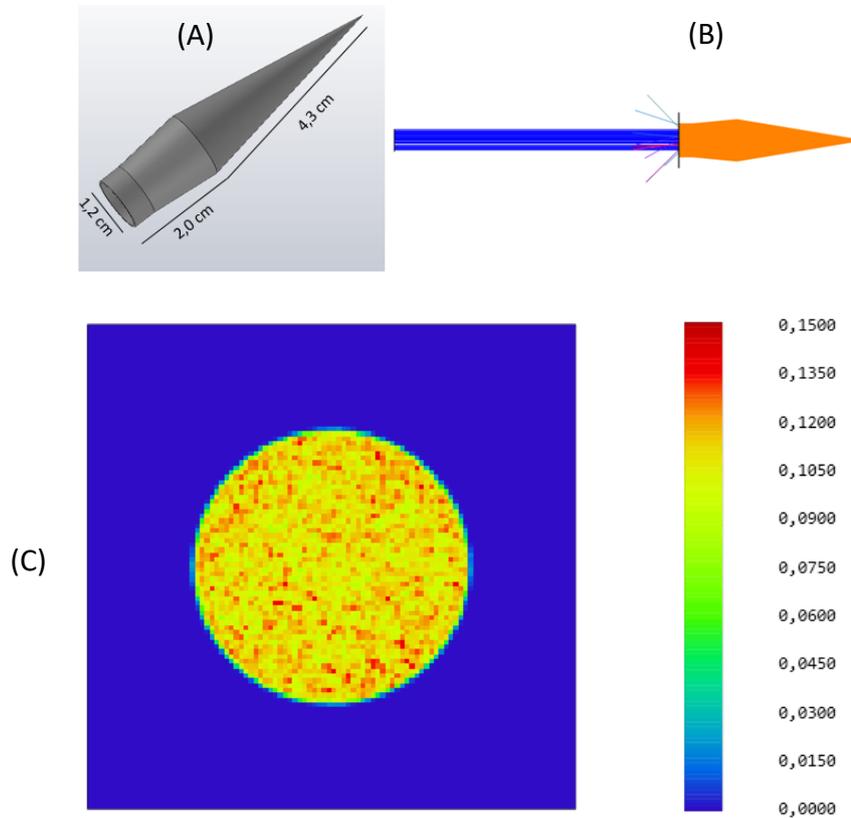
Cavidade	Refletância (ppm)
CA VI	$(3273 \pm 3)10^{-4}$
CA VII	$(504 \pm 2)10^{-4}$

Fonte: Produção do autor.

Duas geometrias diferentes foram avaliadas, a geometria da Figura 6.50 possui um estreitamento entre o diâmetro do cone e da extensão cilíndrica; e a Figura 6.51 também possui um estreitamento formando um losango com a parte cônica. Observa-se na Tabela 6.9 a refletância de 0,10 e 82,25 ppm para as cavidades VIII e IX, respectivamente. A geometria da cavidade IX demonstrou a maior refletância quando

comparada com outras geometrias com diâmetros e comprimentos similares.

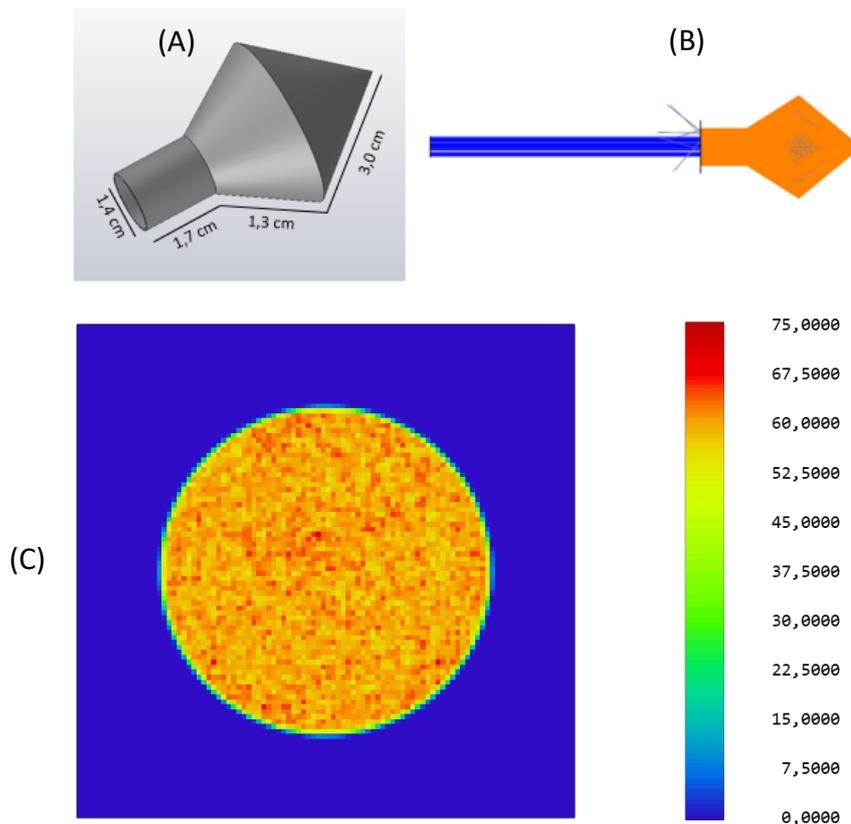
Figura 6.50 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora VIII (CA VIII).



Cavidade absorvedora cônica com duas extensões (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.51 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora IX (CA IX).



Cavidade absorvedora inspirada em um losango e extensão cilíndrica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano (C).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.9 - Refletância das cavidades CA VIII e CA IX obtidas no Zemax.

Cavidade	Refletância (ppm)
CA VIII	$(105 \pm 7)10^{-3}$
CA IX	$(8224 \pm 3)10^{-2}$

Fonte: Produção do autor.

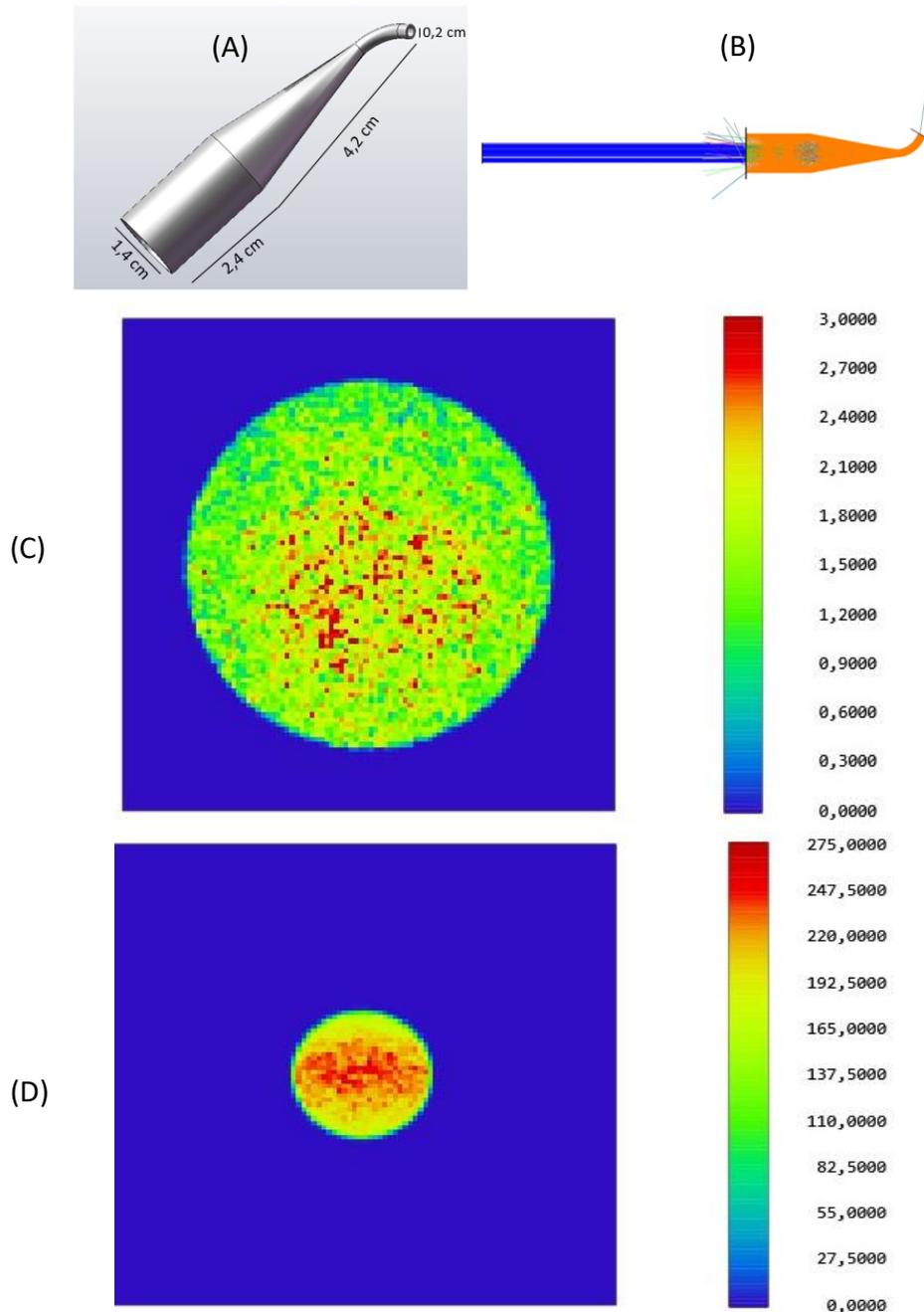
A obtenção de camada de um material preto absorvedor no interior das cavidades cônicas é um desafio, seja na utilização de Ni-P enegrecido, nanotubos de carbono e até mesmo as tradicionais tintas pretas. Mesmo utilizando a técnica aparentemente mais simples houve a necessidade de incluir um tubo com curvatura de 90° nas cavidades do ACRIM II e ACRIM

III para minimizar o menisco formado durante o processo de pintura (WILLSON, 1980).

No processo de obtenção do Ni-P enegrecido constatou-se a inviabilidade de obter um filme com coloração preta profunda em uma geometria fechada como as demonstradas na Figura 6.43 a Figura 6.47. A dificuldade está especialmente no enegrecimento, pois a cavidade fechada não permite o fluxo da solução e dos gases formados durante o processo causando a remoção do filme de Ni-P antes de atingir a coloração almejada. Diante disso foram realizadas simulações no Zemax para cavidades absorvedoras de radiação solar com extremidades curvas abertas para possibilitar o enegrecimento do filme de Ni-P depositado no interior da cavidade. As curvaturas adicionadas possuem diâmetro interno de 0,2 cm devido às limitações mecânicas para a construção da matriz de alumínio.

As propriedades de espalhamento foram simuladas para duas cavidades cônicas com extremidades curva (Figura 6.52 e Figura 6.53) com diâmetros e dimensões dos cilindros diferentes. A potência observada nos detectores próximos aos cilindros apresentou alguns picos dispersos com valores levemente superiores na região central. Um aumento aproximado de 20% no diâmetro e comprimento do cilindro resultou na diminuição da refletância de 35,23 % (Tabela 6.10). Para as geometrias CA VI e CA VII os detectores posicionados na curva demonstram uma parcela da radiação eletromagnética deixando a cavidade sem ser absorvida pelo filme Ni-P enegrecido. A radiação das extremidades curvas das cavidades relaciona a potência total no detector posicionado na saída curva e a potência da fonte. A refletância na extremidade curva foi de 12,2 ppm e 2,73 ppm para as cavidades CA VI e CA VII, respectivamente.

Figura 6.52 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com extremidade curva X (CA X).



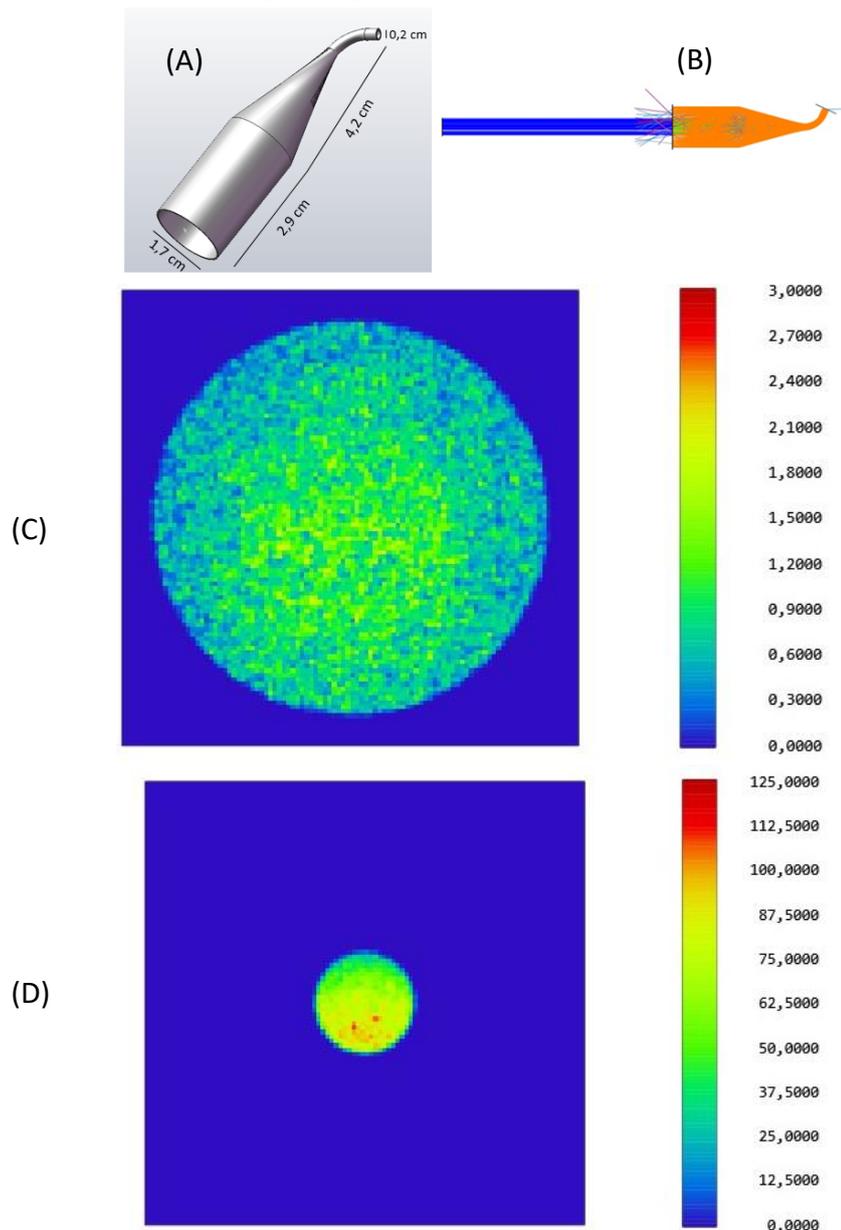
Cavidade absorvedora composta por um cone com extensão cilíndrica e extremidade curva (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano posicionado próximo ao cilindro (C) e à abertura na extremidade curva (D).

Fonte: Produção do autor.

Apesar da baixa refletância simulada para as cavidades CA VI e CA VII é essencial que não ocorram perdas através da extremidade curva. Duas estratégias foram consideradas para eliminar ou minimizar a refletância

nessa região. A forma mais simples seria fabricar a cavidade com extremidade curva aberta e posteriormente fecha-la utilizando uma cola ou pasta condutiva, preferencialmente com prata na composição. Outra solução seria adicionar um tubo longo e com curvas para assegurar a absorção dessa parcela de radiação eletromagnética.

Figura 6.53 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com extremidade curva XI (CA XI).

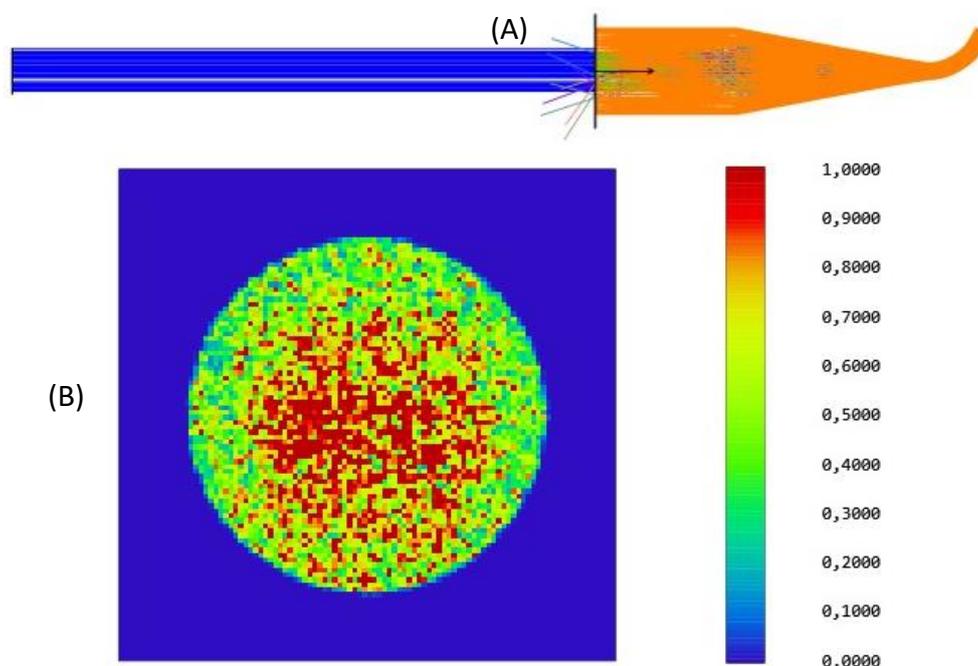


Cavidade absorvedora composta por um cone com extensão cilíndrica e extremidade curva (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano posicionado próximo ao cilindro (C) e à abertura na extremidade curva (D).

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.54 é apresentada a simulação no Zemax para uma cavidade (CA VIII) com as mesmas dimensões da CA VI e com extremidade curva fechada. Analisando a distribuição de potência dos detectores com a curva aberta e fechada verifica-se uma distribuição semelhante: maior número de picos com intensidade superior na região central. A refletância (Tabela 6.10) da cavidade de extremidade fechada CA VIII foi inferior aos valores obtidos para cavidade com extremidade curva aberta de mesmas dimensões.

Figura 6.54 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com extremidade curva fechada (CA XII).



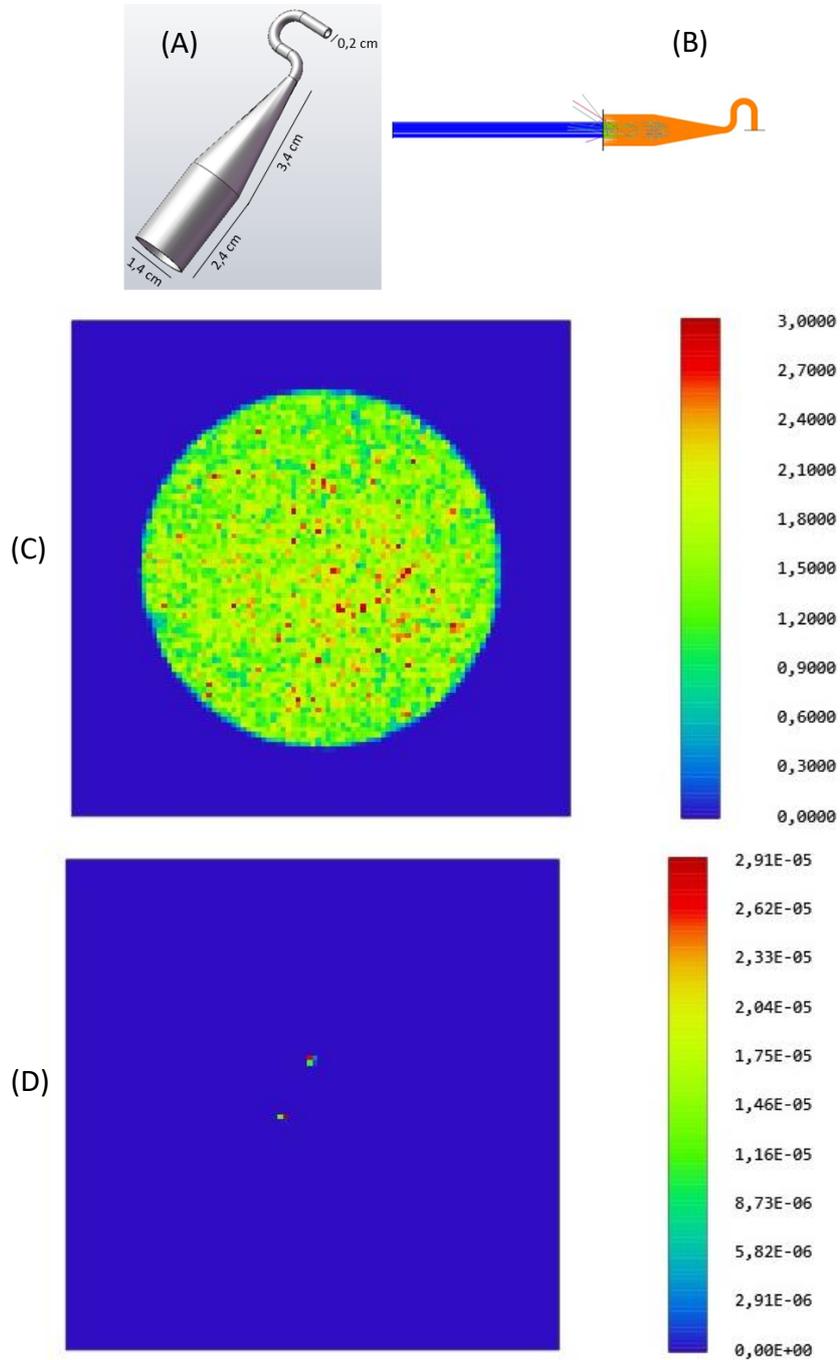
Visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (A). Distribuição da potência no detector plano posicionado próximo ao cilindro (B).

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.55 e Figura 6.56 são visualizadas as simulações das cavidades com um tubo na extremidade. Nota-se uma distribuição regular da irradiância e a presença de alguns picos distribuídos no detector posicionado próximo ao cilindro. O detector na saída do tubo demonstrou picos de irradiância com valores extremamente baixos. A refletância (Tabela 6.10) das cavidades absorvedoras CA XI e CA X sugerem que a adição de um tubo com curvas resultou na absorção da radiação eletromagnética que estava saindo na extremidade da CA VI. No entanto,

a fabricação de cavidades absorvedoras com o filme de Ni-P enegrecido ao longo de todo o tubo é um grande desafio técnico.

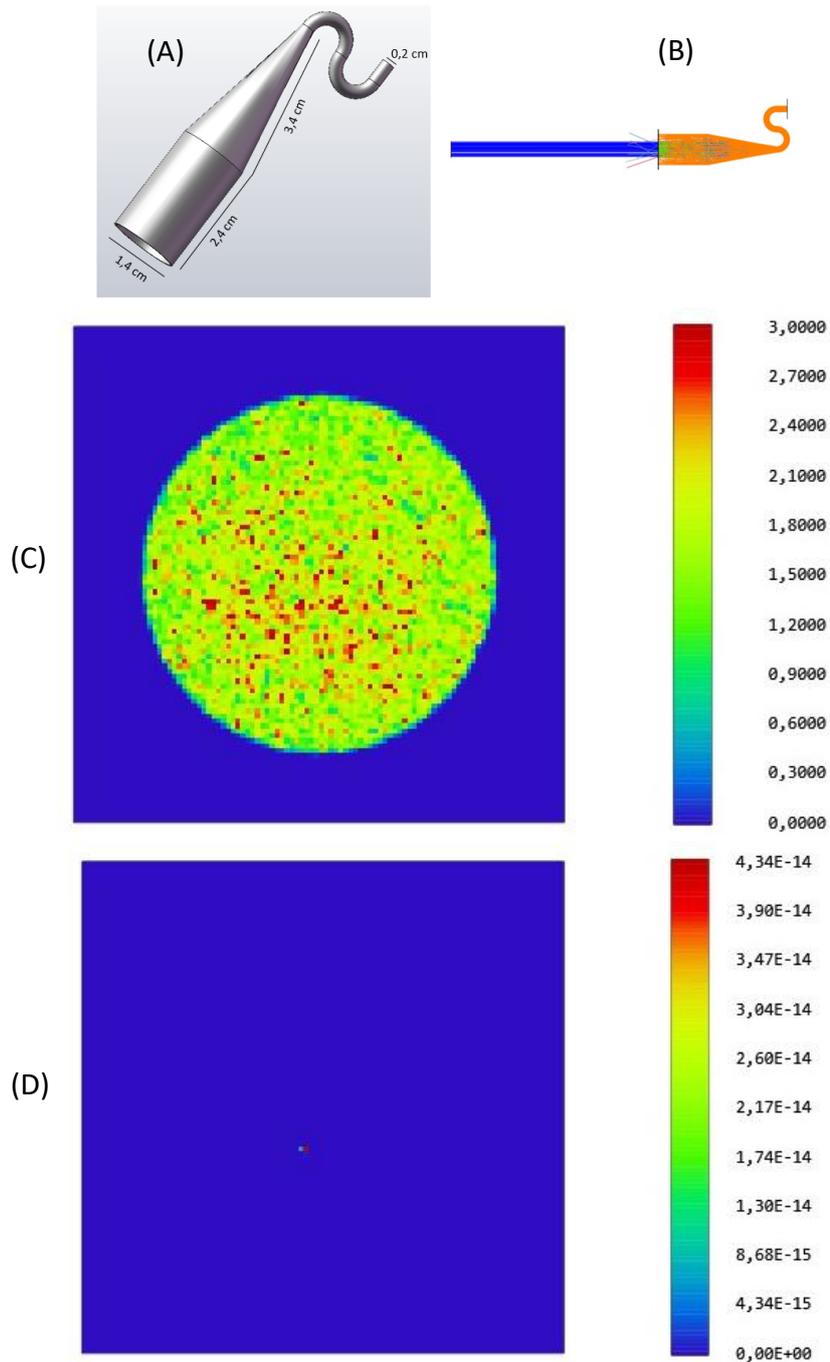
Figura 6.55 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com tubo na extremidade (CA XIII).



Cavidade absorvedora composta por um cone com um tubo e extensão cilíndrica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano posicionado próximo ao cilindro (C) e à abertura na extremidade curva (D).

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.56 - Simulação no Zemax da cavidade absorvedora com tubo de curvatura dupla na extremidade (CA XIV).



Cavidade absorvedora composta por um cone com um tubo e extensão cilíndrica (A), visualização dos feixes espalhados na simulação no Zemax (B) e distribuição da irradiância no detector plano posicionado próximo ao cilindro (C) e à abertura na extremidade curva (D).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.10 - Refletância das cavidades cônicas com extremidades curvas obtidas no Zemax.

Cavidade	Refletância (ppm)	Perda na Extremidade curva (ppm)
CA X	$(280 \pm 2)10^{-2}$	$(1234 \pm 4)10^{-2}$
CA XI	$(183 \pm 1)10^{-2}$	$(274 \pm 1)10^{-2}$
CA XII	$(106 \pm 5)10^{-2}$	NA
CA XIII	$(274 \pm 20)10^{-2}$	$(6 \pm 4)10^{-9}$
CA XIV	$(286 \pm 1)10^{-2}$	$(511 \pm 9)10^{-20}$

Fonte: Produção do autor.

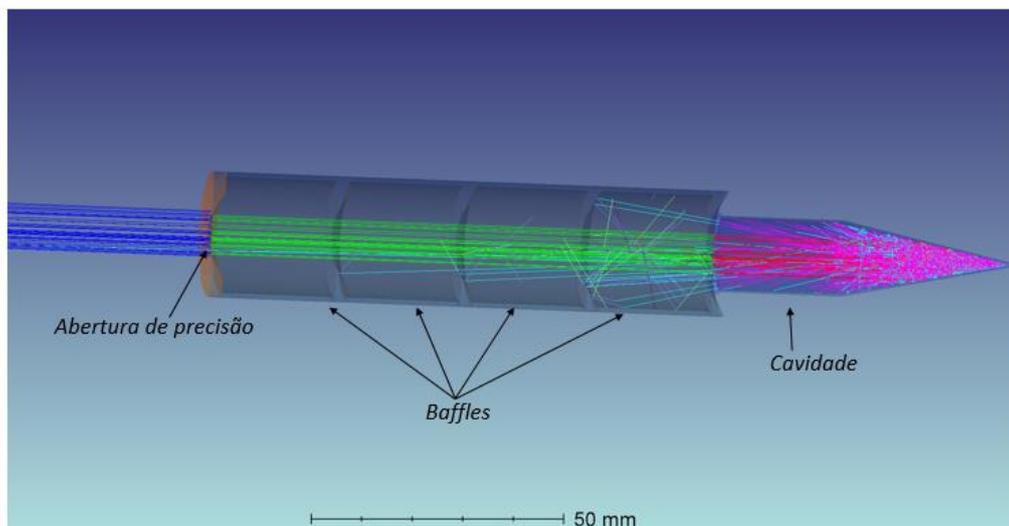
6.5. Distribuição da irradiância no interior da cavidade: estudo exploratório

Utilizando o Zemax também foi realizado um estudo exploratório preliminar para avaliar a região iluminada pela radiação solar na cavidade. A definição de como a radiação atinge e aquece o interior da cavidade é fundamental para, posteriormente, posicionar o fio resistor no substrato de prata e fornecer calor na região próxima à região aquecida pela radiação solar. Os efeitos da não equivalência são causados por uma configuração térmica ligeiramente diferente da cavidade exposta a radiação e da cavidade de referência (*shutter* fechado) podendo gerar fluxos de calor distintos. Por isso a importância do posicionamento do fio resistor e também a determinação das correções de não equivalência na TSI.

Na Figura 6.57 é apresentado a configuração montada com a abertura de precisão e os *baffles* formando um dos canais do radiômetro. A cavidade absorvedora foi considerada revestida internamente com o filme de Ni-P enegrecido. Conforme demonstrado na Figura 6.58 foi posicionado internamente um detector retangular próximo ao cilindro (4 mm x 26 mm) e um próximo ao cone (4 mm x 35 mm) para conhecer a distribuição de potência no interior da cavidade.

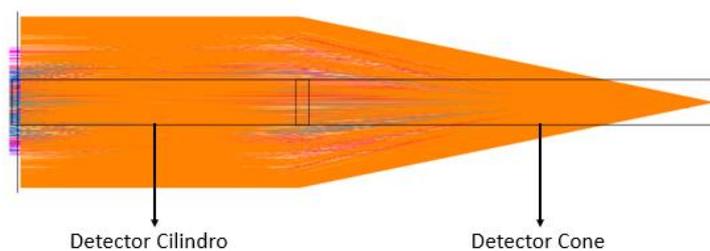
A Figura 6.59 apresenta o detector posicionado no cilindro e verifica-se que não há feixes incidindo nessa região. No entanto, nessa simulação não foi considerado o efeito de espalhamento na abertura de precisão, fator que poderia acarretar na incidência de feixes no interior do cilindro. A Figura 6. 60 mostra o detector posicionado no cone e observa-se que a radiação incide de forma regular na região cônica entre - 3,5 mm a 17,5 mm. Ou seja, o fluxo de radiação incidente é absorvido nos últimos 21 mm do cone. Dessa forma, constata-se, preliminarmente, que o fio resistor deve circundar somente a região posterior do cone de forma homogênea.

Figura 6.57 – Representação da simulação no Zemax da cavidade absorvedora (CAII) juntamente com os *baffles* que compõem um dos canis do radiômetro.



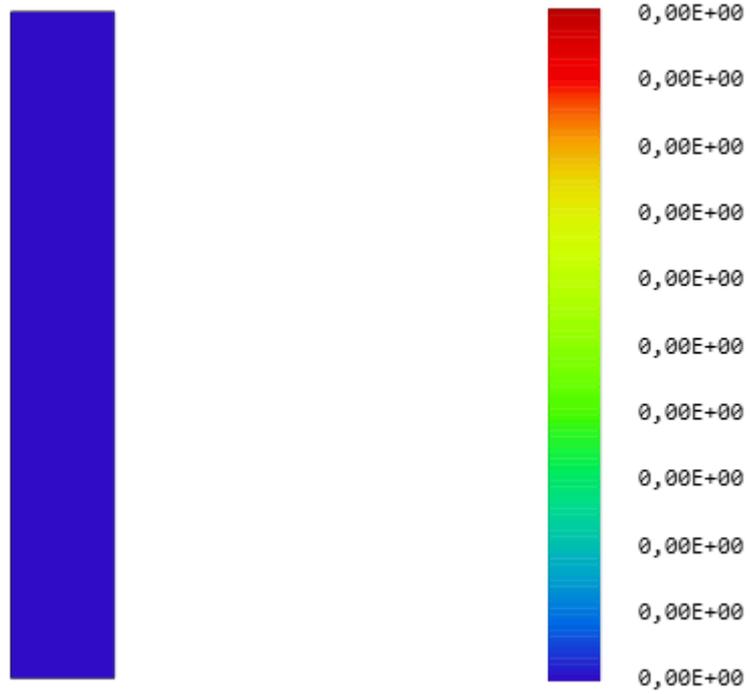
Fonte: Produção de Berni.

Figura 6.58 - Representação do posicionamento dos detectores no interior da cavidade (CAII).



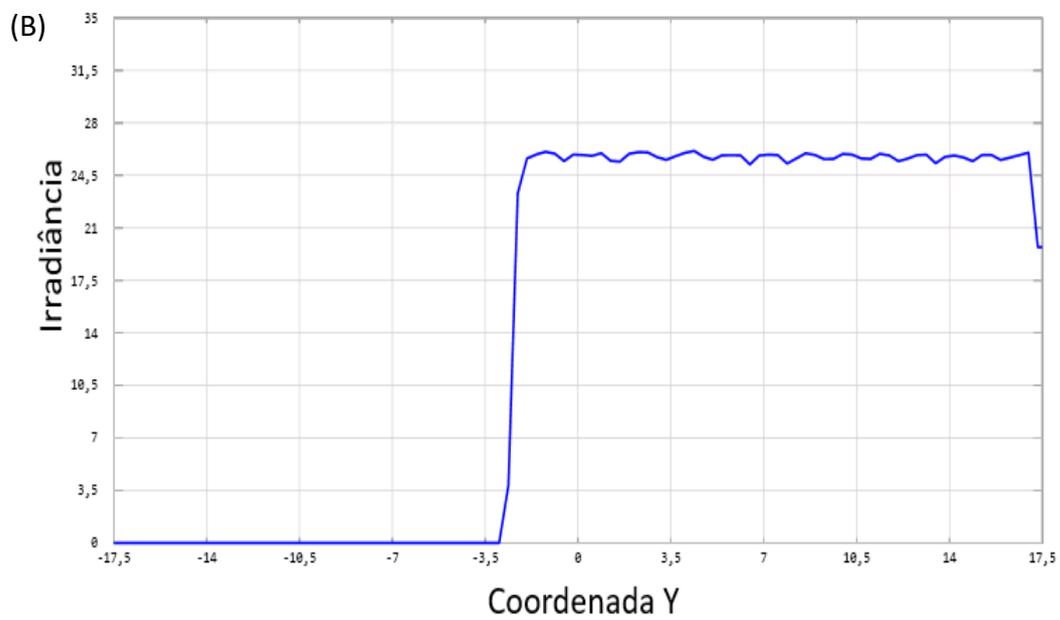
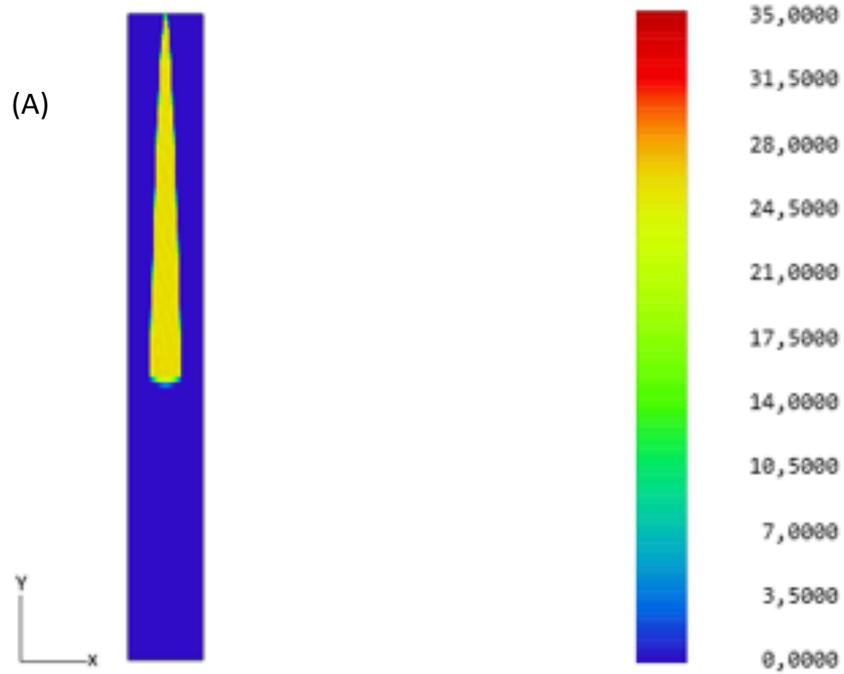
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.59 - Distribuição da irradiância no detector plano posicionado no interior do cilindro.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6. 60 - Distribuição da irradiância no detector plano posicionado no interior do cone (A) e distribuição da irradiância no detector ao longo da direção Y (B).

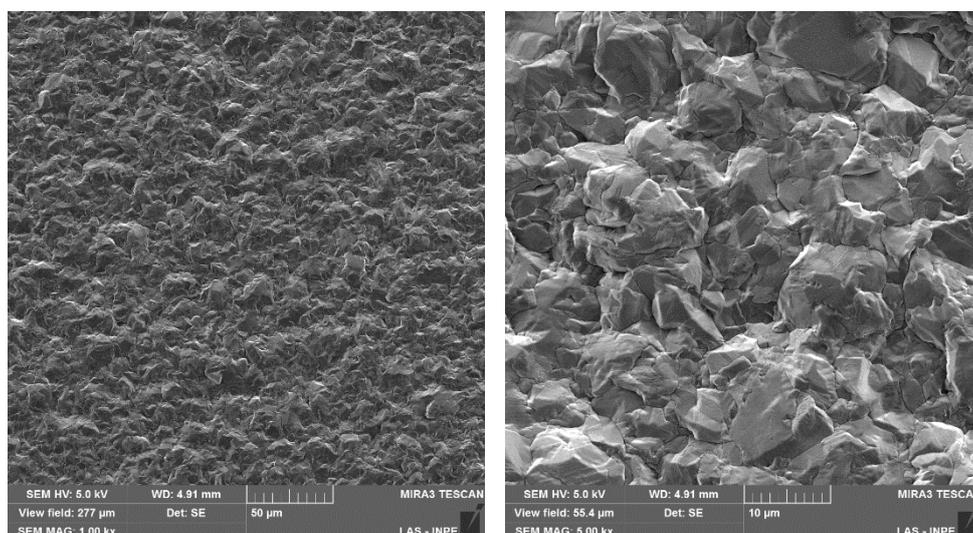


Fonte: Produção do autor.

6.6. Desenvolvimento da cavidade absorvedora

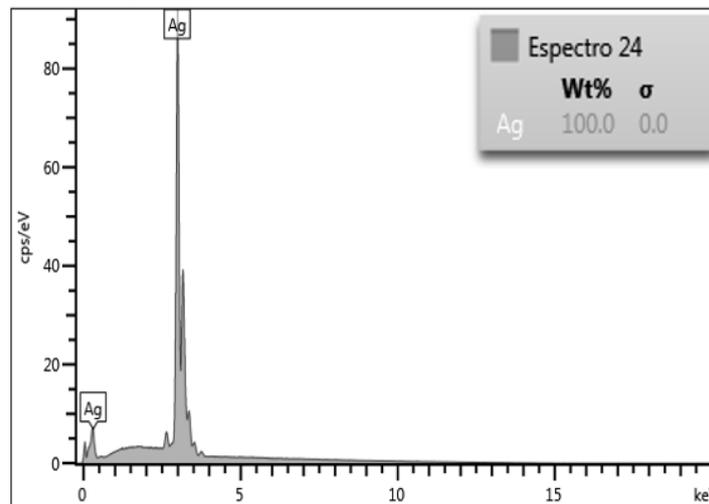
A utilização de prata como base do elemento sensor é fundamental para prover alta condutividade térmica ao longo da cavidade. A obtenção das cavidades de prata foi realizada utilizando uma matriz de alumínio e um banho comercial fornecido pela Electrochemical. A Figura 6.61 mostra as imagens dos eletrodepósitos de prata obtidos utilizando densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$. Verifica-se que o substrato é integralmente recoberto pelos eletrodepósitos geométricos e não há porosidade aparente. Geralmente, em banhos sem a presença de aditivos, a prata eletrodepositada apresenta morfologia dendrítica, no entanto, dependendo da composição do banho podem também apresentar estruturas geométricas (SCHLESINGER, 2010). O espectro de EDS, Figura 6.62, confirma a deposição de prata pura e não foi possível identificar elementos codepositados ou impurezas através dessa análise.

Figura 6.61 - Micrografia da prata eletrodepositada.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.62 - Espectro EDS da área analisada de base de prata eletrodepositada.

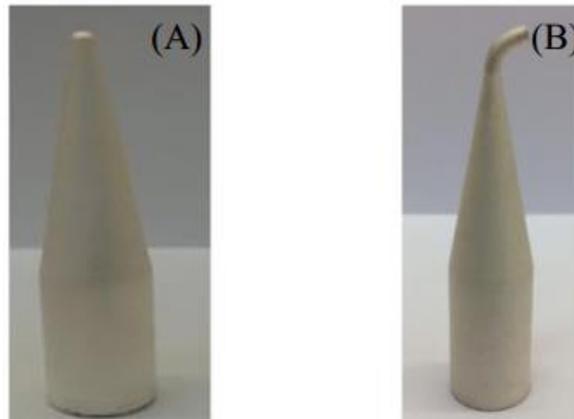


Fonte: Produção do autor.

Duas geometrias da cavidade absorvedora, avaliadas na Seção 6.4, foram construídas durante o desenvolvimento do trabalho (Figura 6.63). A seleção das geometrias considerou as refletâncias obtidas no estudo e a facilidade de produção mecânica da matriz de alumínio. A construção da cavidade com extremidade curva aberta permitiu melhorar consideravelmente o processo de enegrecimento da cavidade. O ataque químico da camada de Ni-P com ácido nítrico gera uma reação ainda mais intensa quando confinada no interior da cavidade. A extremidade aberta permite o fluxo de solução e dos gases nitrosos formados durante o ataque químico para o enegrecimento da camada.

A Figura 6.64 mostra o interior da cavidade com o filme de Ni-P enegrecido. A realização do mesmo processo de enegrecimento na cavidade cônica com a extremidade fechada (Figura 6.63(A)) não resultou em filme com coloração preta intensa e na maioria dos ensaios ocorreu a dissolução completa da camada de níquel na solução, mesmo para curto períodos do enegrecimento. É evidente a importância da geometria também no processo de enegrecimento, dessa forma, buscou-se o equilíbrio entre a otimização da geometria em relação às propriedades óticas e as condições necessárias para a realização dos processos químicos e eletroquímicos.

Figura 6.63 - Cavidade cônica absorvedora de radiação solar cônica (A) e cavidade de extremidade curva (B).



Fonte: Produção do autor.

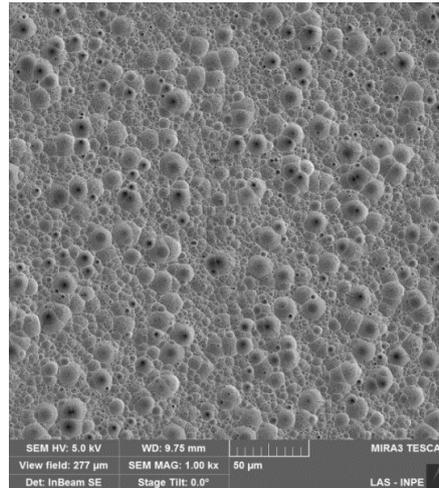
Figura 6.64 - Interior da cavidade com extremidade curva revestida com Ni-P enegrecido.



Fonte: Produção do autor.

O tempo de enegrecimento do filme de Ni-P depositado no interior das cavidades nos ensaios ENP IV foi de 30 segundos a 40°C. A diferença de tempo de ataque, em relação às amostras planas, deve-se as influências observadas devido a geometria e para assegurar que não ocorresse a dissolução completa da camada na solução ácida, principalmente na extremidade curva, na solução ácida. A morfologia do filme de Ni-P enegrecido no interior da cavidade é apresentada na Figura 6.65. Observa-se que a superfície interna da cavidade revestida de Ni-P foi efetivamente atacada e ocorreu a formação de poros. No entanto, o número de poros formados é significativamente inferior aos formados no enegrecimento do filme de Ni-P (ensaio ENP IV) nas amostras planas conforme foi apresentado na Figura 6.21.

Figura 6.65 - Morfologia de topo do filme de Ni-P enegrecido na cavidade de prata.



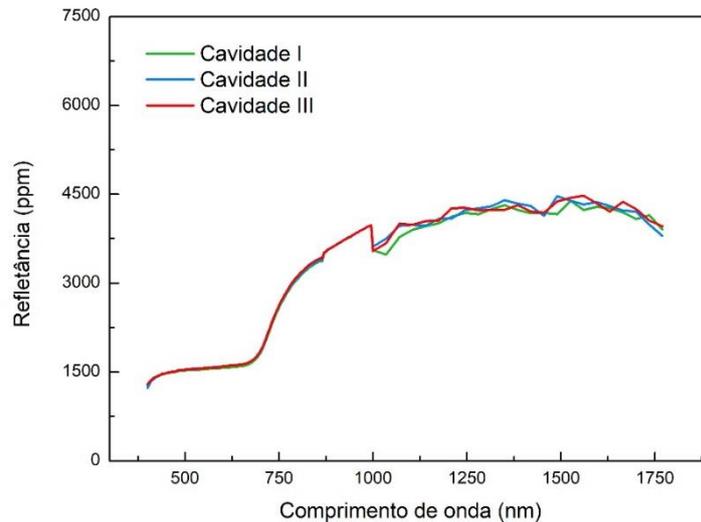
Fonte: Produção do autor.

6.7. Caracterização ótica da cavidade absorvedora

A refletância espectral de três cavidades com a extremidade curva é apresentada na Figura 6.66. As medidas foram realizadas na configuração experimental com monocromador e esfera integradora na região de 400 nm a 1800 nm. Nota-se as mesmas discontinuidades nas curvas devido a mudança de grade de difração (870 nm) e detector (1000 nm) observadas nas amostras planas como apresentado na Figura 6.32.

A refletância da cavidade entre 400 nm e 700 nm é em torno de 1500 ppm (0,15%) e aumenta bruscamente para 4000 ppm (0,4%) a partir de 700 nm. O aumento da refletância no infravermelho nas amostras planas (Figura 6.32) é mais tênue comparado com as cavidades. Essa diferença na região do infravermelho provavelmente ocorre devido às diferenças observadas na morfologia do filme de Ni-P enegrecido. É nítida a formação de um menor número de poros e de menores diâmetros em relação as amostras planas. Evidenciando, apesar da coloração preta intensa, a importância da morfologia na absorção da radiação eletromagnética. Segundo Brow, Brewer e Milton (2002) a espessura da camada preta é um dos fatores que limita severamente a baixa refletância da superfície no infravermelho.

Figura 6.66 - Refletância espectral das cavidades absorvedora de radiação solar.



Fonte: Produção do autor.

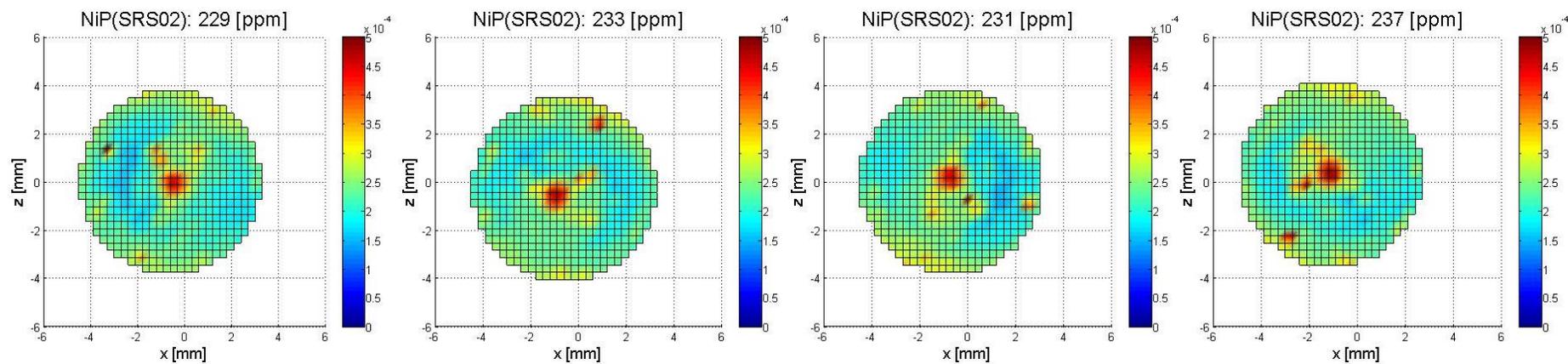
6.7.1. Mapas de refletância

O mapa de refletância espacial foi realizado em duas dimensões através de uma varredura com o laser, na mesma região da cavidade iluminada pela radiação solar, em cada comprimento de onda. Por isso os mapas foram gerados com um círculo de 8 mm considerando a abertura de precisão do radiômetro. A varredura foi realizada em uma área maior para possibilitar que coincida a origem da área medida e o centro da cavidade. Os mapas de refletância de duas cavidades (I e II), visualizados na Figura 6.67 e Figura 6.68, foram feitos utilizando três lasers 633 nm , 532 nm e 372 nm.

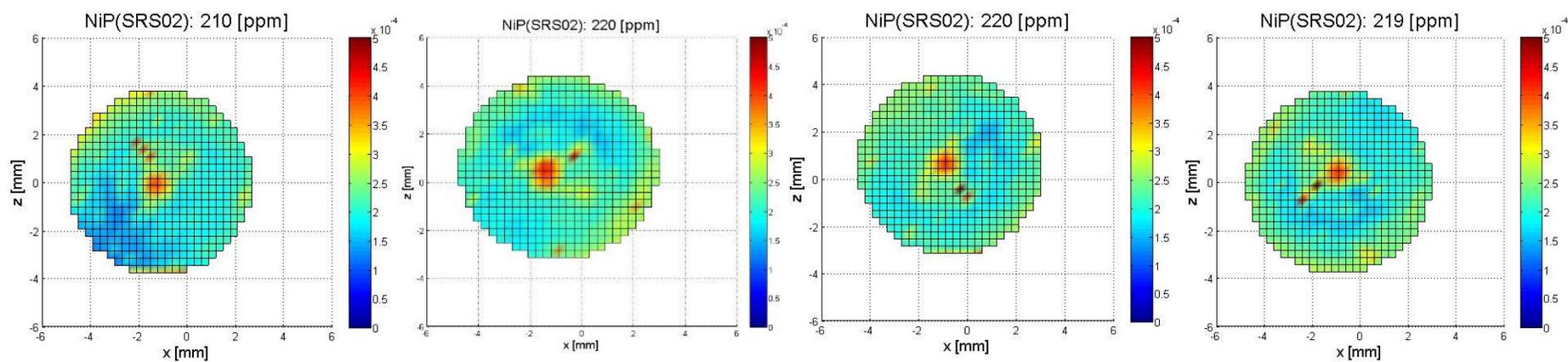
As duas cavidades avaliadas apresentaram comportamento diferente, enquanto na cavidade I verifica-se maior refletância na região central, a mesma região, na cavidade II é a de menor refletância. A região de maior refletância na cavidade I pode ter ocorrido devido à remoção excessiva do filme de Ni-P na extremidade curva considerando o sentido do fluxo dos gases nitrosos e também a maior dificuldade de interromper a reação na curva durante a lavagem realizada posteriormente ao enegrecimento. Essas diferenças são esperadas considerando a variabilidade da camada e a reação não homogênea na superfície durante o enegrecimento.

Figura 6.67 - Mapas de refletância da cavidade I.

$\lambda = 633 \text{ nm}$



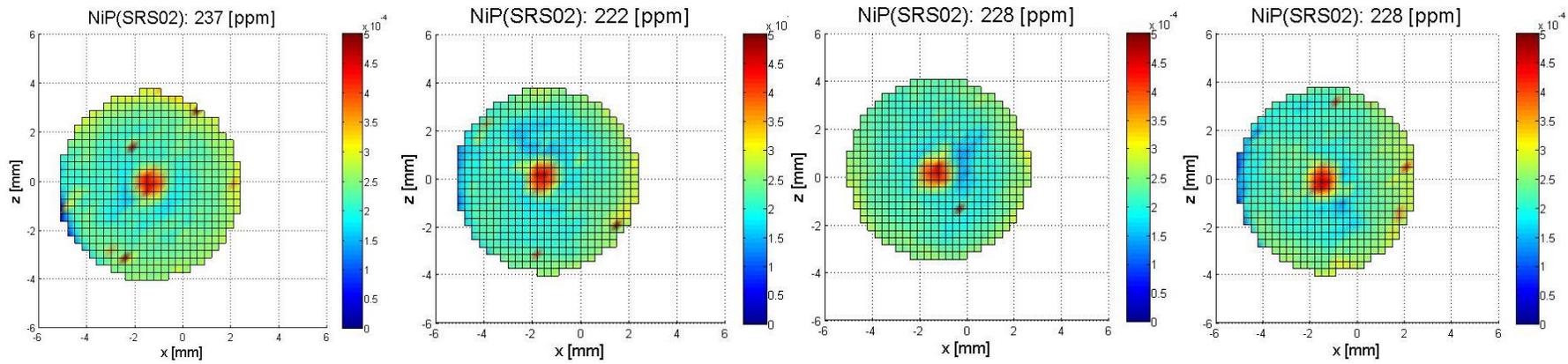
$\lambda = 532 \text{ nm}$



(Continua)

Figura 6.67 – Conclusão.

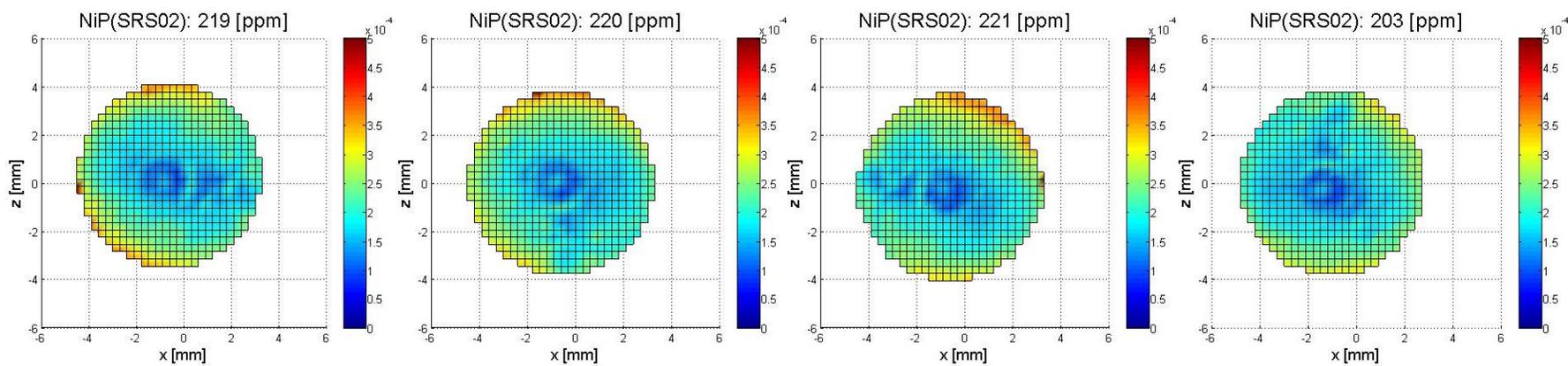
$\lambda = 372 \text{ nm}$



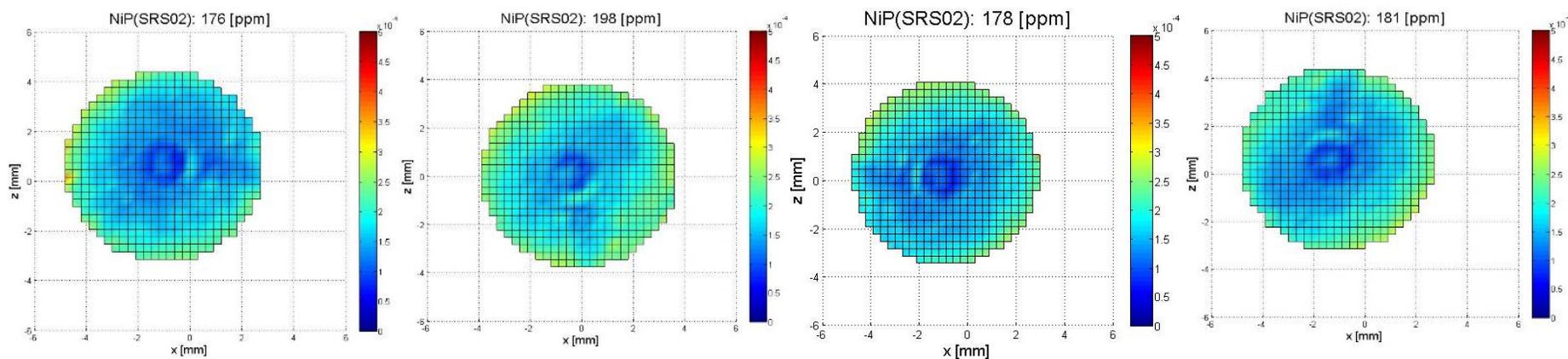
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.68 - Mapas de refletância da cavidade II.

$\lambda = 633 \text{ nm}$



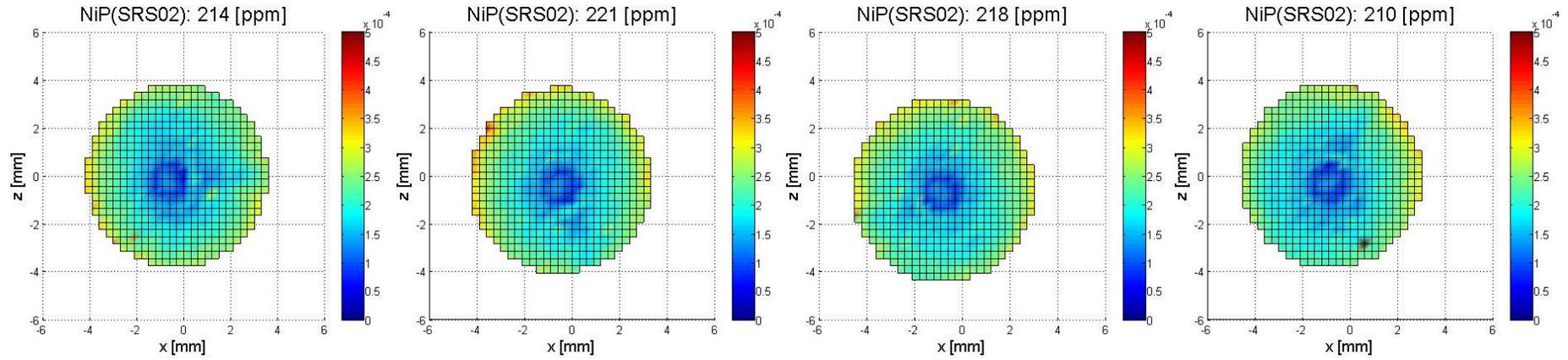
$\lambda = 532 \text{ nm}$



(Continua)

Figura 6.68 – Conclusão.

$\lambda = 372 \text{ nm}$

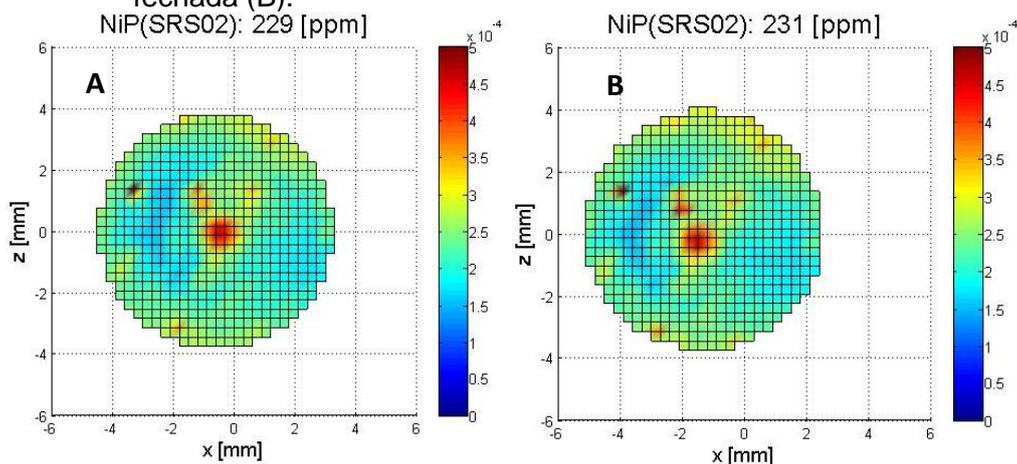


Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.69 mostra a comparação dos mapas de refletância da cavidade I com extremidade curva aberta e fechada. O fechamento da extremidade não implicou no aumento nem em mudanças no comportamento da refletância. Além disso, a diferença de refletância inferior a 2 ppm observada nas simulações no Zemax para as cavidades com extremidade curva aberta e fechada (Seção 6.4) é menor que o desvio padrão obtido nas medições. Os resultados das medições sugerem que a radiação eletromagnética, observada no orifício da extremidade curva, no estudo da geometria da cavidade, é absorvida pelo filme de Ni-P enegrecido nas interações do caminho de volta.

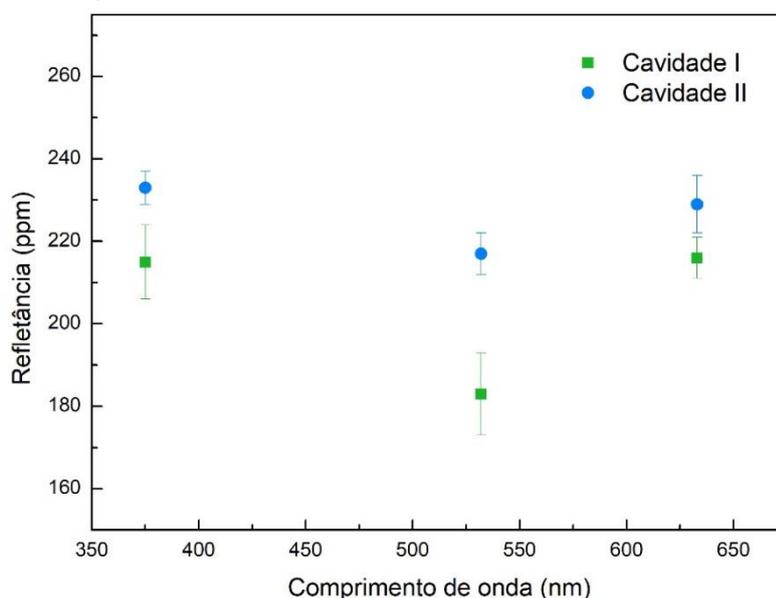
A refletância média dos mapas das cavidades em cada comprimento de onda é mostrada na Figura 6.70. A refletância das duas cavidades variou entre 170 ppm e 240 ppm. Os valores de refletância médios obtidos para o laser UV e vermelho foram similares e para o laser verde foram levemente menores. A refletância média das cavidades do radiômetro CLARA/NORSAT-1, caracterizada no mesmo dispositivo experimental, é de 2200 ppm. A cavidade do CLARA utiliza como material absorvedor a tinta MAP-PU1 e possui diâmetro de 10 mm (WALTER et al., 2017).

Figura 6.69 - Mapas de refletância da cavidade com extremidade curva aberta (A) e fechada (B).



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.70 - Refletância média do filme de Ni-P enegrecido em função do comprimento de onda.



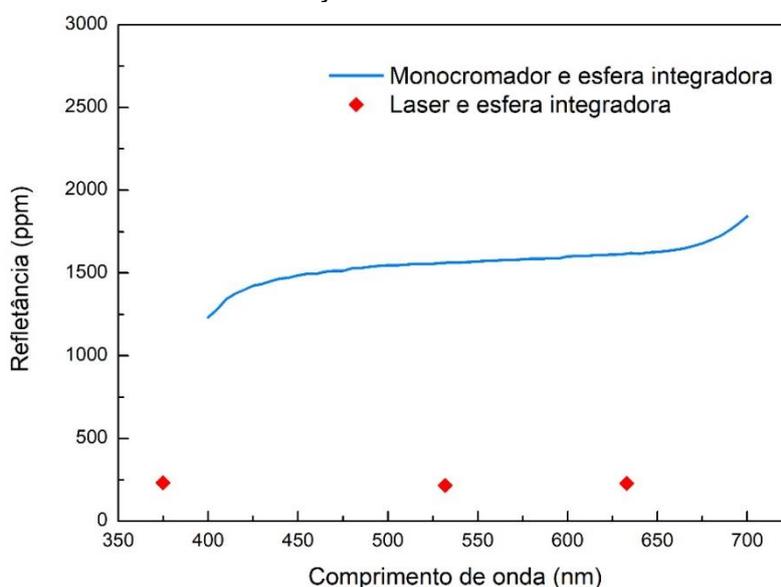
Fonte: Produção do autor.

6.7.2. Comparação dos métodos de caracterização das cavidades

A refletância solar das cavidades é utilizada para corrigir o valor da TSI em relação à parcela da radiação solar que não é absorvida pela cavidade nos radiômetros absolutos, por isso, as medições de refletância são muito importantes.

As medidas de refletância das cavidades absorvedoras utilizando duas metodologias são apresentadas na Figura 6.71. Observa-se uma diferença significativa nos valores obtidos entre os métodos utilizando o monocromador e esfera integradora (INPE) e utilizando laser e esfera integradora (PMOD/WRC).

Figura 6.71 - Comparação dos métodos de medida de refletância das cavidades absorvedoras de radiação solar.



Fonte: Produção do autor.

Os mesmos tópicos considerados como as possíveis fontes de diferença nas medições para as amostras planas, na Seção 6.3.7, também podem ser considerados para as cavidades. Logo, as incertezas devido as medidas no escuro e principalmente dos padrões são fontes importantes.

Os primeiros mapas de refletância utilizando o adaptador para posicionar as cavidades na esfera integradora, similar ao utilizado no sistema com o monocromador, gerou inclinação nas cavidades. Para minimizar a incerteza devido a inclinação foi necessário reajustar o adaptador e fixar a cavidade somente na parte frontal do adaptador. O alinhamento dos sistemas e das cavidades foi realizado da melhor forma possível para que o feixe atravessasse o centro das aberturas da esfera integradora e conseqüentemente incidisse no centro da cavidade. A avaliação dos mapas de refletância apontou a necessidade de movimentar o círculo gerado de 8 mm para coincidir com o centro da cavidade em torno de 1 mm. Esses fatores que contribuem para as incertezas e somente foram identificados na construção dos mapas de refletância. Na calibração das cavidades (laser 633 nm) do TIM as incertezas devido à centralização do cone, orientação do cone em relação ao ângulo

azimutal e a inclinação contribuem com 7,74 %, 5,78% e 5,44 %, respectivamente. As incertezas devido ao posicionamento e alinhamento da cavidade são os principais fatores do balanço de incertezas em relação a outras fontes quantificadas como: estabilidade do laser, linearidade do detector, posição do detector, posição do feixe no *chopper* e operador (HEUERMAN et al., 2006).

A refletância das cavidades simuladas no Zemax foi muito inferior às obtidas experimentalmente. As simulações utilizaram como dados o BRDF obtido no filme de Ni-P enegrecido em substrato de alumínio plano. No entanto, a morfologia do filme de Ni-P no interior da cavidade apresentou densidade de poros significativamente menor. O BRDF foi realizado nas amostras planas de 50 mm de diâmetro devido ao tamanho do feixe incidente. Para reduzir as diferenças sugere-se que o BRDF seja determinado no mesmo filme depositado no interior da cavidade de prata. Apesar das diferenças as simulações de traçado de raio foram fundamentais para auxiliar no estudo das geometrias.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados e desenvolvidos os processos para obtenção de um elemento sensor e também a caracterização ótica do filme de Ni-P enegrecido. O trabalho explorou a deposição *electroless* de Ni-P, em amostras planas, estudando diferentes valores de pH do banho durante o processo e também o tempo de deposição. A espessura da camada está relacionada com o tempo de deposição e também com a taxa de deposição, a qual é influenciada por diferentes fatores inclusive o pH. Os resultados demonstraram a influência do pH no teor de fósforo ao longo da camada e conseqüentemente na morfologia e estrutura cristalina do filme de Ni-P. Os revestimentos exibiram pico amplos, nos difratogramas, atribuídos ao caráter relativamente amorfo devido aos diferentes teores de fósforo incorporados à matriz de níquel.

O método de ataque químico à superfície de Ni-P com ácido oxidante mostrou-se adequado para produzir um filme de Ni-P enegrecido. A morfologia dessa camada apresentou diferentes densidades e tamanho de poros em função das características no filme depositado e também do tempo de enegrecimento. Esse efeito é atribuído as diferentes resistências químicas do filme devido ao teor de fósforo. As características morfológicas do Ni-P enegrecido mostraram-se importantes na obtenção de filme com refletâncias inferiores a 1 % na região de 250 a 2500 nm.

As medidas de refletância utilizando diferentes equipamentos demonstraram divergências nos valores. As variações observadas são atribuídas a diferença de metodologia empregada nas medições e principalmente devido a utilização de padrões de refletância demasiadamente diferentes da refletância do filme enegrecido. Apesar dessas diferenças, o filme de Ni-P enegrecido apresentou baixa refletância e valores significativamente inferiores a tinta MAP-PU1 e do alumínio anodizado de coloração preta inorgânica.

O estudo do perfil de refletância permitiu simular diferentes geometrias das cavidades absorvedoras de radiação solar considerado o interior revestido com

o filme de Ni-P enegrecido utilizando os dados de BRDF. Os resultados demonstraram a grande influência da geometria na obtenção de um elemento sensor com baixas refletâncias. Algumas das geometrias com as menores refletâncias nas simulações demonstraram obstáculos para a fabricação e aplicação no radiômetro em desenvolvimento. As principais dificuldades foram para a construção da matriz de alumínio e o processo de enegrecimento, o qual exigiu a adição de extremidades curvas abertas permitindo o fluxo de solução durante o processo. Dessa forma, a morfologia do filme de Ni-P enegrecido apresentou menor densidade de poros na cavidade quando comparado com as amostras planas. Apesar da diferença morfológica do filme de Ni-P enegrecido, as cavidades apresentaram refletância extremamente baixa mostrando-se adequadas para a aplicação no radiômetro absoluto em desenvolvimento no Instituto.

7.1. Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas as sugestões de continuidade do trabalho:

- a) Avaliação de diferentes condições operacionais para a obtenção do filme de Ni-P e sua influência no processo de enegrecimento;
- b) Verificação da influência da geometria dos poros na refletância. Neste trabalho foram obtidos poros cônicos, no entanto, em alguns testes verificou-se a possibilidade de obter-se diferentes formatos (APÊNDICE B);
- c) Avaliação da degradação em ambiente espacial e também estudo de diferentes composições do filme para diminuir a degradação;
- d) Estudo da aderência do filme no substrato de prata;
- e) Utilização de diferentes materiais absorvedores de radiação solar;
- f) Estudo da influência da porosidade nos perfis de refletância;

- g) Estudo das possíveis metodologias para fechar a extremidade curva da cavidade;
- h) Viabilidade de construção da matriz em impressora 3D e ativação dessa superfície para a deposição;
- i) Construção de um sistema experimental para as medidas dos mapas de refletância no instituto;
- j) Estudo detalhado de todas as incertezas de cada metodologia de medida de refletância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHTIANI, A. A.; FARAJI, S.; IRANAGH, S. A.; FARAJI, A. H. The study of electroless Ni–P alloys with different complexing agents on ck45 steel substrate. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. S1541–S1545, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001354>>. Acesso em: 2 out. 2017.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM B700-08**: standard specification for electrodeposited coatings of silver for engineering use. West Conshohocken, PA, 2014. 6 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E903-12**: standard test method for solar absorptance, reflectance, and transmittance of materials using integrating spheres. West Conshohocken, PA, 2012. 17 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C1549-16**: standard test method for determination of solar reflectance near ambient temperature using a portable solar reflectometer. West Conshohocken, PA, 2016. 6 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1918-16**: standard test method for measuring solar reflectance of horizontal and low-sloped surfaces in the field. West Conshohocken, PA, 2016. 5 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G173-03(2012)**: standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface. West Conshohocken, PA, 2012. 21 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E490-00a**: standard solar constant and zero air mass solar spectral irradiance tables. West Conshohocken, PA, 2014. 16 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM B733-15**: standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on metal. West Conshohocken, PA, 2015. 14 p.

BALARAJU, J. N.; RADHAKRISHNAN, P.; EZHILSELVI, V.; ANIL KUMAR, A.; CHEN, Z.; SURENDRAN, K. P. Studies on electroless nickel polyalloy coatings over carbon fibers/cfrp composites. **Surface and Coatings Technology**, v. 302, p. 389–397, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216305321>>. Acesso em: 2 out. 2017.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. 2. ed. New York: Wiley, 2000. 864 p. ISBN-10: 0471043729.

BARKSTROM, B. R. The earth radiation budget experiment (erbe). **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 65, p.1170–1185, 11 nov. 1984.

BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. **Atmosfera, tempo e clima**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 495 p. ISBN: 9780415465700.

BERNI, L. A.; RIBEIRO, M. S.; PAES, T. F.; BELOTO, A. F. System for measuring the spatial reflectance distribution of material surfaces. **Journal of Physics**, v. 605, n. 1, p. 6, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1742-6596/605/i=1/a=012003>>.

BONINO, J.; BRUET-HOTELLAZ, S.; BORIES, C.; POUDEROUX, P.; ROUSSET A. Thermal stability of electrodeposited ni-p alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 1193–1197, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018423701791>>.

BRAZOLIN, H. **Desenvolvimento de processos de anodização em ligas de alumínio para uso espacial**. São José dos Campos: INPE, 2015. 18 p.

BREDAEL, E.; BLANPAIN, B.; CELIS, J. P.; ROOS, J. R. On the amorphous and crystalline state of electrodeposited nickel-phosphorus coating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 1, p. 294–299, 1994.

Brenner, A.; Grace, R. E. **Nickel plating by chemical reduction**. US2532283 A (US Patent), 5 dez. 1947. Disponível em: <<https://www.google.com.br/patents/US2532283?hl=pt-BR&dq=Abner+Brenner>>.

BRETT, A. M. C. F. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Portugal: Livraria Almedina, 1996. 471 p. ISBN: 9724009726.

BROWN, R. J. C.; BREWER, P. J.; MILTON, M. J. T. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 2749–2754, 2002.

BUTLER, J. J.; JOHNSON, B. C.; RICE, J. P.; SHIRLEY, E. L.; BARNES, R. A. Sources of differences in on-orbital total solar irradiance measurements and description of a proposed laboratory intercomparison. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 113, n. 4, p. 187–203, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4651614/>>.

CAIN, M. L.; BOWMAN, W. D.; HACKER, S. D. **Ecologia**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2018. 691 p. ISBN: 8582714696.

CHENG, J. **The principles of astronomical telescope design**. Nova York: Springer Science & Business Media, 2010. 634 p. ISBN: 0387887911.

COHEN, S.; STANHILL, G. Widespread surface solar radiation changes and their effects: dimming and brightening. *In*: LETCHER, T. M. (Org.). **Climate Change**. 2. ed. Boston: Elsevier, 2015. Cap. 29, p.491-511. ISBN: 9780444635242.

CUI, G.; NING, L.; DEYU, L.; JIAN, Z.; QINGLON, W. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 24, p. 6808–6814, 2006.

DALY, B. P.; BARRY, F. J. Electrochemical nickel – phosphorus alloy formation. **International Materials Reviews**, v. 48, n. 5, p. 326–338, 2003.

DA SILVA, A. V. R. **Nossa estrela** : o sol. São Paulo: Livraria da Física, 2006. 166p. Sociedade Brasileira de Física. ISBN: 8588325659.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p. ISBN: 9788574307022.

DUARTE, L. DA C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. DE; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

EBRAHIMI, F.; YAZDI, S. S.; NAJAFABADI, M. H.; ASHRAFIZADEH, F. Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorptance of black electroless nickel–phosphorus coating. **Thin Solid Films**, v. 592, n. Part A, p. 88–93, 2015.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609015008391>>.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física quântica**. 9. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1994. 928 p. ISBN: 8570013094.

ERB, U.; AUST, K. T.; PALUMBO, G. Electrodeposited nanocrystalline metals, alloys, and composites. In: KOCH, C. C. (Org.). **Nanostructured materials**. 2. ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2007. Cap. 6, p.235-292. ISBN: 9780815515340.

FARRIER, L. M. **Influence of surface roughness on the specular reflectance of low gloss coatings using bidirectional reflectance measurements**. 2007. 60 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade de Dayton, Dayton-EUA, 2007. Disponível em:

<<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a464906.pdf>>.

FRÖHLICH, C.; LEAN, J. Total solar irradiance: present knowledge and future needs. **Crossroads for European Solar and Heliospheric Physics**. v. 417, p. 239–242, 1998. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/1998ESASP.417..239F>>.

FRÖHLICH, C.; CROMMELYNCK, D. A.; WEHRLI, C.; ANKLIN, M.; DEWITTE, S.; FICHOT, A.; FINSTERLE, W.; JIMÉNEZ, A.; CHEVALIER, A.; ROTH, H. In-flight performance of the virgo solar irradiance instruments on Soho. **Solar Physics**, v. 175, n. 2, p. 267–286, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1004929108864>>.

FRÖHLICH C. Solar radiometry. In: HUBER M.C.E., PAULUHN A., CULHANE J.L., TIMOTHY J.G., WILHELM K., ZEHNDER A. (eds) **Observing photons in space**. New York, NY: Springer, 2013. v. 9. ISBN: 9781461478034. ISSI Scientific Report Series.

GOOCH & HOUSEGO. **OL 740-20 operation manuals**. n. M000043, rev. D. Florida-EUA, 2011. 32 p.

HEUERMAN, K.; HARBER, D.; EBBETS, A.; KOOP, G.; LOGAN, L. Calibration of the absorptance cavities for the spaceflight solar radiometer TIM. In: SPIE OPTICS +

PHOTONICS, 2006, San Diego-CA, EUA. **Proceedings...** v. 6296, p. 62961H. doi: 10.1117/12.679668. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.679668>>.

HICKEY, J. R.; ALTON, B. M.; KYLE, H. L.; HOYT, D. Total solar irradiance measurements by erb/nimbus-7. a review of nine years. **Space Science Reviews**. v. 48, n. 3, p. 321–334, 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00226011>>.

HONG, I. K.; KIM, H.; LEE, S. B. Optimization of barrel plating process for electroless Ni–P plating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3767–3774, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13007090>>.

HOSSEINI NAJAFABADI, M.; ASHRAFIZADEH, F.; MONIRVAGHEFI, M. Optimization of nanostructured black electroless ni-p coating for solar absorber. **International Journal of Modern Physics**. v. 5, p. 670–678, 2012. Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2010194512002619>>.

JACKMAN, C. H.; DOUGLASS, A. R. Overview of the upper atmosphere research satellite: observations from 1991 to 2002. **Advances in Space Research**, v. 31, n. 9, p. 2101–2104, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273117703001479>>.

KHALIFA, O. R. M.; AL HAMED, E. A.; SHOEIB, M. A.; MOHAMED, H. A.; AHMED, S. Y. Behavior of black nickel tin solar absorber coating. **International Research Journal of Management and Commerce**, v. 1, n. 6, p. 88–96, 2014.

_____. Characterization of black nickel solar absorber coatings on aluminium substrate. **Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 3, n. 2, p. 1–13, 2015.

KOPP, G.; LAWRENCE, G.; ROTTMAN, G. Total irradiance monitor design and on-orbit functionality. In: OPTICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, SPIE'S ANNUAL MEETING, 48., 2004, San Diego-CA, EUA. **Proceedings Volume 5171, Telescopes and Instrumentation for Solar Astrophysics**. 2004. v. 5171, p. 14–25. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?PSI/5171/14/1&Agg=doi>>.

KOOP, G.; HEUERMAN, K; HARBER, D.; DRAKE, G. The TSI radiometer facility: absolute calibrations for total solar irradiance instruments. In: OPTICAL ENGINEERING + APPLICATIONS, 2007, San Diego-CA, EUA. **Proceedings Volume 6677, Earth Observing Systems XII**. 2007. v. 6677, p. 667709–667712. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.734553>>.

KOPP, G.; FEHLMANN, A.; FINSTERLE, W.; HARBER, D.; HEUERMAN, K.; WILLSON, R. Total solar irradiance data record accuracy and consistency improvements. **Metrologia**, v. 49, n. 2, p. S29–S33, 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0026-1394/49/i=2/a=S29?key=crossref.69863d2b51cf4157d4a3c8dd1a0a0491>>.

KOPP, G. **Driving solar measurements**. São José dos Campos: INPE, 2014. Palestra

realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em 21 out. 2014.

_____. **Current *SORCE & TCTE* data plots** (updated 9 jan. 2018), 2018. Disponível em: <<http://spot.colorado.edu/~kopp/TSI/>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

KOPP, G.; HARBER, D.; HEUERMAN, K. TSI instrument validations on the TSI radiometer facility. In: AMERICAN GEOPHYSICAL UNION (AGU), FALL MEETING, 2011, San Francisco-CA - EUA. **Proceedings... AGU**, 2011. Abstract id. GC23A-0910.

KOPP, G.; LAWRENCE, G. The total irradiance monitor (TIM): instrument design. **Solar Physics**, v. 230, p. 91–109, 2005. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11207-005-7446-4.pdf>>

KOPP, G.; LAWRENCE, G.; ROTTMAN, G. The total irradiance monitor (TIM): science results. In: ROTTMAN, G.; WOODS, T.; GEORGE, V. (Org.). **The Solar Radiation and Climate Experiment (SORCE)**. New York, NY: Springer New York, 2005. Cap.10, p.129-139. ISBN: 9780387376257.

KRISHNAN, K. H.; JOHN, S.; SRINIVASAN, K. N.; PRAVEEN, J.; GANESAN, M.; KAVIMANI, P. M. An overall aspect of electroless Ni-P depositions—a review article. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 6, p. 1917–1926, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-006-0134-7>>.

KUMAR, S. N.; MALHOTRA, L. K.; CHOPRA, K. L. Low cost electroless nickel black coatings for photothermal conversion. **Solar Energy Materials**, v. 3, n. 4, p. 519–532, 1980. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0165163380900039>>.

KUNDU, S.; KALYAN DAS, S.; SAHOO, P. Properties of electroless nickel at elevated temperature-a review. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 1698–1706, 2014.

KYLE, H.; HOYT, D.; HICKEY, J. A review of the nimbus-7 erb solar dataset. **Solar Physics**, v. 152, n. 1, p. 9–12, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01473176>>.

KYLE, H. L.; HOYT, D. V.; HICKEY, J. R.; MASCHHOFF, R. H.; VALLETTE, B. J. **Nimbus-7 earth radiation budget calibration history**. Part 1: the solar channels. Washington: NASA, 1993. 74p. (NASA Reference Publication 1316). ID: 19940009490.

LAWRENCE, G. M.; ROTTMAN, G. J.; KOOP, G. A.; HARDER, J. W.; McCLINTOCK, W. E.; WOODS, T. N. Total irradiance monitor (TIM) for the EOS *SORCE* mission. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OPTICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2000, San Diego-CA, EUA. **Proceedings Volume 4135, Earth Observing Systems V**. v. 4135, p. 4110–4135, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.494214>>.

LOU, H. H.; HUANG, Y. Electroplating. In: LEE, S. (Ed.). **Encyclopedia of chemical processing**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. p. 839–848. doi:10.1081/E-ECHP-120007747.

MAŁECKI, A.; MICEK-ILNICKA, A. Electroless nickel plating from acid bath. **Surface and Coatings Technology**, 2000. v. 123, n. 1, p. 72–77.

MARSCHNER, S. R.; WESTIN, S. H.; LAFORTUNE, E. P. F.; TORRANCE, K. E.; GREENBERG, D. P. Image-based brdf measurement including human skin. In: EUROGRAPHICS WORKSHOP ON RENDERING, 10., 1999, Granada, Spain. **Proceedings...** Vienna: Springer, 1999. p.131-144. ISBN: 9783709168097.

MARTONCHIK, J. V; BRUEGGE, C. J.; STRAHLER, A. H. A review of reflectance nomenclature used in remote sensing. **Remote Sensing Reviews**, v. 19, n. 1–4, p. 9–20, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02757250009532407>>.

MATTOX, D. M. Atomistic film growth and some growth-related film properties. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. 2. ed. Boston: William Andrew Publishing, 2010, p. 333–398.

MAZY, E.; STOCKMAN, Y.; HELLIN, M. L. Design and modelisation of a straylight facility for space optical instrument. In: SPIE OPTICAL SYSTEMS DESIGN, 2012, Barcelona, Spain, 2012. **Proceedings...** v. 8550, p. 855007–855011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.981159>>.

MCCLUNEY, W. R. **Introduction to radiometry and photometry**. Boston / London: Artech Gouse, 1994. 402 p. ISBN: 0890066787.

MECHERIKUNNE, A.; KYLE, H.; LEE, R. Solar constant data from earth radiation budget measurements. **Climate Impact of Solar Variability**, p. 309–316, 1990. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19910003185.pdf>>.

MENDOZA, B. Total solar irradiance and climate. **Advances in Space Research**, v. 35, n. 5, p. 882–890, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273117705004710>>.

MEYEN, S.; MONTECCHI, M.; KENNEDY, C.; ZHU, G.; GRAY, M.; CRAWFORD, J.; HIEMER, S.; PLATZER, W.; HEIMSATH, A.; O'NEIL, M.; ZIEGLER, S.; BRÄDLE, S.; FERNANDEZ, A. **Guidelines**: parameters and method to evaluate the solar reflectance properties of reflector materials for concentrating solar power technology. Official reflectance guideline version 2.5 - SolarPACES, 2013. Disponível em: <http://elib.dlr.de/84546/1/201306_SolarPACES-Reflectance-Guidelines-V2_5.pdf>.

MIZUNO, K. ISHII, J.; KISHIDA, H.; HAYAMIZU, Y.; YASUDA, S.; FUTABA, D. N.; YUMURA, M.; HATA, K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. **Proceedings of the National Academy of Science**, 2009. v. 106, p. 6044–6047.

NOVO, E. M. L. M. **Sensoriamento remoto princípios e aplicações**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2010. 388 p. ISBN: 9788521205401.

NOVO, M. M. M.; BITENCOURT, C. S.; TIBA, P. R. T.; SILVA, D. G. M.; PANDOLDELLI, V. C. Fundamentos básicos de emissividade e sua correlação com os

materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. **Cerâmica**, v. 60, p. 22–33, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000100004&nrm=iso>.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 2. ed. São Paulo: Hemus, 2007. 352 p. ISBN: 9788528904420.

PANJA, B.; SAHOO, P. Friction performance of electroless Ni-P coatings in alkaline medium and optimization of coating parameters. **Procedia Engineering**, v. 97, n. Supplement C, p. 47–55, 2014.

PARR, A. C.; DATLA, R. U.; GARDNER, J. **Optical radiometry**. Cambridge-MA, EUA: Academic Press, 2005. p. 586. ISBN: 9780124759886.

PERSKY, M. J. Review of black surfaces for space-borne infrared systems. doi: 10.1063/1.1149739: **Review of Scientific Instruments**, v. 70, n. 5, p. 2193–2217, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1149739>>.

PILLAI, A. M.; RAJENDRA, A.; SHARMA, A. K. Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 9, n. 6, p. 785–797, 2012.

POMPEA, S. M.; BREault, R. P. Characterization and use of black surfaces for optical systems. In: BASS, M. *et al.* (Org.). **Handbook of optics: volume ii - devices, measurements, and properties**. 2. ed. New York: McGraw Hill Professional, Access Engineering, 1995, p. 70.

POZZONI, F. J.; PINTO, C. T.; LAMPARELLI, R. A. C.; JUNIOR, J. Z.; ANTUNES, M. A. H. **Calibração de sensores orbitais**. São Paulo: Oficina de Textos, 2015. p. 96. ISBN: 9788579751677.

RAO, C. R. K.; TRIVEDI, D. C. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 5, p. 613–631, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504001791>>.

RYKOWSKI, R. **BSDF data interchange file format specification**. Zemax customer portal, 2008. Disponível em: <<http://customers.zemax.com/os/resources/learn/knowledgebase/bsdf-data-interchange-file-format-specification>>. Acesso em: 8 jan. 2017.

SANTOS, W. A. T. Dos. **Galvanoplastia de metais preciosos**. São Paulo: 7 maio 2010. 91 transparências. Minicursos 2010, Conselho Regional de Química – IV Região (SP). Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/galvano_mpreciosos_2010.pdf>

SAXENA, V.; RANI, R. U.; SHARMA, A. K. Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 855–862, 2006.

SCHLESINGER, M. Electroless and electrodeposition of silver. In: SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. (Eds.). **Modern electroplating**. 5. ed. Hoboken-NJ, EUA: John Wiley & Sons, 2010. Cap. 5, p. 131–138.

_____. Electroless deposition of nickel. In: SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. (Eds.). **Modern electroplating**. 5. ed. Hoboken-NJ, EUA: John Wiley & Sons, 2010. Cap. 18, p. 447-458.

SCHMUTZ, W.; FEHLMANN, A.; FINSTERLE, W. Total solar irradiance measurements with PREMOS/PICARD. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS (AIP) CONFERENCE, 2013, Davos Dorf, Switzerland. **AIP Conference Proceedings**, v.1531, n.1, p.624-627, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.4804847>>.

SHA, W.; WU, X.; KEONG, K. G. Applications of electroless nickel–phosphorus (Ni–P) plating. **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, p. 263–274, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845698089500153>>. Acesso em: 5 set. 2016.

SHA, W.; WU, X.; KEONG, K. G. **Electroless copper and nickel-phosphorus plating**: processing, characterisation and modelling. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2011. 304p. ISBN: 9780857090966.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Education, 2008. 576p. ISBN 9788576051602.

SHAFFEI, M. F.; EL-REHIM, S. S. ABD; SHAABAN, N. A.; HUISEN, H. S. Electrolytic coloring of anodic aluminum for selective solar absorbing films: use of additives promoting color depth and rate. **Renewable Energy**, v. 23, n. 3, p. 489–495, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148100001294>>.

SILAIMANI, S. M.; JOHN, S. Review on recent advances in electroforming during the last decade. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 17, n. 12, p. 553–560, 2001. Disponível em: <<http://cecri.csircentral.net/1248/>>.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de química analítica**. 9.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006. 1088p. ISBN: 9788522116607.

SOLANKI, S. K.; KRIVOVA, N. A.; HAIGH, J. D. Solar irradiance variability and climate. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 51, p. 311–351, 2013.

SOMASUNDARAM, S.; PILLAI, A. M.; RAJENDRA, A.; SHARMA, A. K. High emittance black nickel coating on copper substrate for space applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, Suppl. C, p. 263–269, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815011731>>.

STEINKE, E. T. **Climatologia fácil**. São Paulo: Oficina de Textos, 2012. 144p. ISBN:

9788579750519.

STENGER, V. **Rugosidade superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre Florianópolis**. 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2008. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/91611>>.

STOVER, J. C. Introduction to light scatter. In: _____ (Ed.). **Optical scattering: measurement and analysis**. 2. ed. Bellingham-WA, EUA: SPIE, 1995. Cap. 1, p. 3-27. ISBN: 9780819478443.

STUPNIŠEK-LISAC, E.; KARŠULIN, M. Electrochemical behaviour of nickel in nitric acid. **Electrochimical Acta**, v. 29, n. 10, p. 1339–1343, 1984. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468684870073>>.

SUDAGAR, J.; LIAN, J.; SHA, W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - a critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 183–204, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>>.

SURFACE OPTICS. **Measurement of solar reflectance for roof coatings and materials using 410-solar reflectometer**. San Diego-CA, EUA, 2014. Disponível em: <<https://surfaceoptics.com/solar-reflectance-roof-coatings/>>. Acesso em: 15 set. 2017.

SURFACE OPTICS. **410-solar user's guide**. San Diego, CA: Surface Optics Corporation, 2010. 42 p. 410-Solar Reflectometer (330 to 2,500 nanometers). MODEL 0410-0030 Command Module. MODEL 0410-0039 Measurement Head.

SURREY NANOSYSTEMS. **The science of Vantablack**. Vantablack®. Newhaven, UK, 2017. Disponível em: <<https://www.surreynanosystems.com/vantablack>>. Acesso em: 16 out. 2017.

TAN, Y.; SUN, D.; YU, H.; YANG, B.; GONG, Y.; YAN, S.; CHEN, Z.; CAI, Q.; WU, Z. Crystallization mechanism analysis of noncrystalline ni-p nanoparticles through xrd, hrtem and xafs. **Crystengcomm**, v. 16, n. 41, p. 9657–9668, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CE01130A>>.

UMA RANI, R.; SHARMA, A. K.; MINU, C.; POORNIMA, G.; TEJASWI, S. Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 2, p. 333–339, 2010.

US DEPARTMENT OF COMMERCE. Christian E. Johnson. **Ultra-black coating due to surface morphology**. US4233107A (US Patent), 20 abr. 1979. Disponível em: <<http://www.google.tl/patents/US4361630>>.

VIEIRA, L. E. A.; SOLANKI, S. K.; KRIVOVA, N. A.; USOSKI, I. Evolution of the solar irradiance during the holocene. **Astronomy & Astrophysics**, v. 531, p. A6, 2011.

VIEIRA, R. A. **Estudo das modificações de superfícies de aços ferramenta e aços rápido com filmes funcionais e aderentes de TiN e de ain obtidos via deposição reativa por PVD**. 2005. 209 p. (INPE-14203-TDI/1104). Tese (Doutorado em Ciência e

Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2005/10.26.11.13>>.

WALTER, B.; LEVESQUE, P.; KOOP, G.; ANDERSEN, B.; BECK, I.; FINSTERLE, W.; GYO, M.; HEUERMAN, K.; KOLLER, S.; MINGARD, N. The CLARA / NORSAT-1 solar absolute radiometer : instrument design , characterization and calibration. **Metrologia**, v. 54, n. 5, p. 674–682, 2017.

WANG, Y. F.; FU, W. G.; FENG, M.; CAO, X. W. Investigation of the structure and the physical properties of nickel-phosphorus ultra-black surfaces. **Applied Physics A**, v. 90, n. 3, p. 549–553, 2008.

WIERZBICKA, M.; MALECKI, A. The detailed mechanism of oxidation of ni-p alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 55, n. 3, p. 981–987, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1010106506249>>.

WILLSON, R. C. Active cavity radiometer type IV. **Applied Optics**, v. 18, n. 2, p. 179–188, 1979. Disponível em: <<http://www.acrim.com/ReferenceFiles/Willson/ActivecavityradiometertypeIV.pdf>>.

WILLSON, R. C. Active cavity radiometer type V. **Applied Optics**, v. 19, p. 3256, 1980. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/ao/fulltext.cfm?uri=ao-19-19-3256&id=24327>>

WILLSON, R. C. Solar total irradiance observations by active cavity radiometers. **Solar Physics**, v. 74, n. 1, p. 217–229, nov. 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00151292>>.

WILLSON, R. C. Nothe ACRIMSAT/ACRIM3 experiment — extending the precision, long-term total solar irradiance climate database. **The Earth Observer**, v. 13, n. 2, p. 14–17, 2001. Disponível em: <http://www.acrim.com/ReferenceFiles/EarthObserver_may_jun01.pdf>.

WON, Y. **A study of scattering characteristics for micro- scale rough surface**. 2014. 117 p. Dissertação (Master of Science in Optical Engineering) – ROSE-HULMAN Institute of Technology, Terre Haute-IN, EUA, 2014. Disponível em: <https://scholar.rose-hulman.edu/optics_grad_theses/3/>.

YAN, T.; LI, L.; WANG, L. A simple nickel activation process for electroless nickel-phosphorus plating on carbon fiber. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 340–349, 2013.

YIN, Z.; CHEN, F. Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni–P alloys on aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. 34–40, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213003332>>.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física IV: óptica e física moderna**. 14. ed. São Paulo: Pearson, 2009. 552 p. ISBN: 9788543006710.

ZARKADAS, G. M.; STERGIOU, A.; PAPANASTASIOU, G. Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO_3 solutions. *Electrochemistry: from Nanostructures to Power Plants: **Electrochimica Acta***, v. 50, n. 25, p. 5022–5031, 2005. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605005554>>.

ZHOU, X. W.; JIN, H. M.; ZHANG, L. N. Influence of pH value on microstructure and thermal stability of Ni–P electroless coating prepared in acidic condition. ***Chinese Chemical Letters***, v. 20, n. 7, p. 845–848, 2009. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001841709000473>>.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Publicados:

CARLESSO, F.; BERNI, L. A.; VIEIRA, L. E. A.; SAVONOV, G. S.; NISHIMORI, M.; LAGO, A. DAL; MIRANDA, E. **Nickel-Phosphorous Development for Total Solar Irradiance Measurement**. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ASTRONOMICAL UNION, v. 12, p. 221-223, 2016.
(<https://doi.org/10.1017/S1743921317003805>)

BERNI, L. A. ; VIEIRA, L. E. A. ; SAVONOV, G. S. ; LAGO, A. DAL ; MENDES, O. ; SILVA, M. R. ; GUARNIERI, F. ; SAMPAIO, M. ; BARBOSA, M. J. ; BOAS, J. V. VILAS ; BRANCO, R. H. F. ; NISHIMORI, M. ; SILVA, L. A.; CARLESSO, F. ; GÓMEZ, J. M. RODRÍGUEZ ; ALVES, L. R. ; CASTILHO, B. VAZ ; SANTOS, J. ; PAULA, A. SILVA; CARDOSO, F. **Preliminary Design of the Brazilian's National Institute for Space Research Broadband Radiometer for Solar Observations**. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ASTRONOMICAL UNION, v. 12, p. 224-226, 2016.
(<https://doi.org/10.1017/S1743921317003866>)

RODRIGUES, J.; CARLESSO, F.; VIERIA, L; AVES, L; **A Irradiância Solar: Conceitos Básicos**. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2018.

Trabalho completo publicado em anais de congresso (aprovado):

CARLESSO, F.; RODRIGUES, J.; BERNI, L. A.; VIEIRA, L. E. A.; SAVONOV, G. S.; VILELA, W.; MIRANDA, E. L. **Projeto Preliminar de um Radiômetro Absoluto para Medir a Irradiância Solar Total**. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 2018, Gramado – RS.

Resumos publicados em anais de congressos:

SAVONOV, G. S.; CARLESSO, F.; BERNI, L. A.; VIEIRA, L. E. A.; MIRANDA, E. L. **Investigation of Nickel-Phosphorous Black Coating for Solar Energy Absorber**. In: XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado - RS.

BERNI, L. A.; VIEIRA, L. E. A.; SAVONOV, G. S.; LAGO, A. DAL; MENDES, O.; CARLESSO, F.; SILVA, M. R.; GUARNIERI, F.; SAMPAIO, M.; BARBOSA, M. J.; VILAS BOAS, J. V.; BRANCO, R. H. F.; NISHIMORI, M.; SILVA, L. A.; RODRIGUEZ, J.; ALVES, L. R.; CASTILHO, B. V.; SANTOS, G.; PAULA, A. S.; CARDOSO, F. **Brazilian TSI Radiometer Project**. In: International Astronomical (IAU) Symposium 328: Living around active stars, 2016, Maresias - SP. International Astronomical (IAU) Symposium 328: Living around active stars, 2016.

CARLESSO, F.; BERNI, L. A.; SAVONOV, G. S.; VIEIRA, L. E. A.; LAGO, A. D.; NISHIMORI, M.; MIRANDA, E. L.; KOPP, G. **Nickel-Phosphorous Development for Total Solar Irradiance Measurement**. In: International Astronomical Union (IAU) Symposium 328: Living around active stars, 2016, Maresias-SP. International Astronomical Union (IAU) Symposium 328: Living around active stars, 2016.

Apresentações:

Este trabalho foi apresentado e discutido nas seguintes reuniões técnicas:

- a) Os resultados foram apresentados ao grupo do Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos, na Suíça, e as discussões incluíram pesquisadores como o Dr. Werner Schmutz, Dr. Wolfgang Finsterle e Dr. Benjamin Walter.
- b) Reunião do grupo de trabalho de especialistas em desenvolvimento de instrumentação para observações solares no Instituto Max Planck para Pesquisa do Sistema Solar, na Alemanha. Essa reunião incluiu o investigador líder do instrumento Total Irradiance Monitor, Dr. Greg Kopp.
- c) Apresentação na reunião Space Systems and Operation, Materials and Process and Human Space Flight of ISO TC20/SC14 no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
- d) Apresentação de Seminário “Radiômetro absoluto de banda larga” na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

APÊNDICE A – DISPOSITIVO PARA A ELETROFORMAÇÃO DA CAVIDADE

Figura A.1 Dispositivo projetado em alumínio revestido em Politetrafluoretileno para a eletroformação da cavidade.

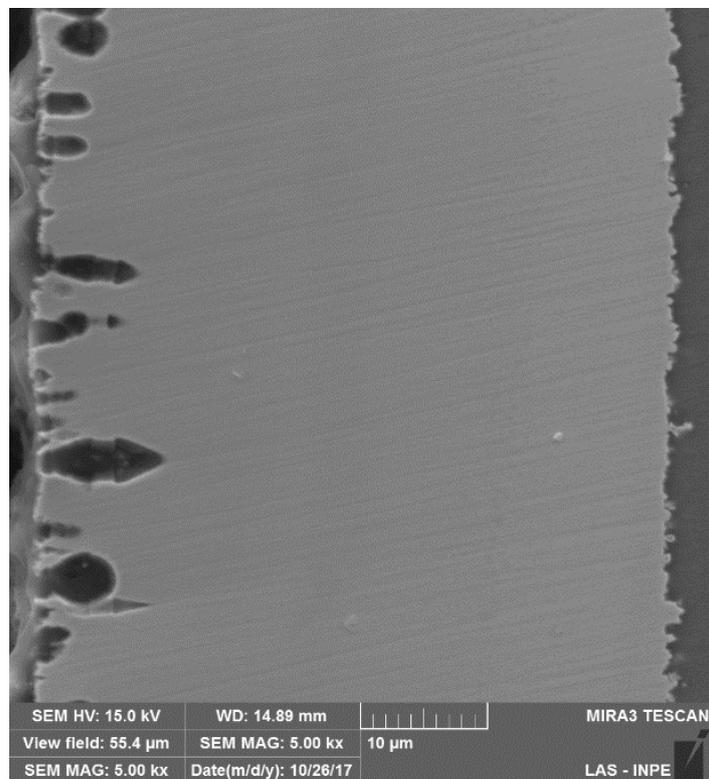
Item	Quant.	Descrição Material	FL.
1	01 PC	Carbeto	03A08
2	01 PC	Alumínio	03A08
3	01 PC	Linha proteladora	04A08
4	01 PC	Alumínio	05A08
5	01 PC	Carbeto	06A08

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPaciais		INSTRUMENTO Ver. Tabela de Tabela de	
C. Impresso Data: 20/08/2014 Hora: 14:00:00 Usuário: [nome]	Nº: XXXXXXXX Data: 20/08/2014 Hora: 14:00:00 Usuário: [nome]	Tipo: XXXXXXXX-XX-XX-XXX Nº: XXXXXXXX-XX-XX-XXX	Data: 20/08/2014 Hora: 14:00:00 Usuário: [nome]

Fonte: Produção do autor.

APÊNDICE B – Ni-P ENEGRECIDO

Figura B.1 Seção transversal de Ni-P enegrecido.



Fonte: Produção do autor.

0.0018	0.0 014 8	0.0 012 7	0.0 011 4	0.0 010 4	1.00 E- 03	0.0 010 4	9.8 3E- 4	0.0 010 3	0.0 010 6	0.0 011 2	0.0 012 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00182	0.0 014 9	0.0 012 6	0.0 011 5	0.0 011 3	0.00 104	0.0 010 7	9.8 7E- 4	0.0 010 4	0.0 011 3	0.0 011 3	0.0 012 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TIS 0.0038																								
0.00154	0.0 015 9	0.0 015 4	0.0 015 3	0.0 015 1	0.00 151	0.0 015 1	0.0 015 1	0.0 015 3	0.0 014 2	0.0 015 1	0.0 015 7	0.0 015 4	0.0 015 8	0.0 016 3	0.0 016 3	0.0 017 3	0.0 017 3	0	0	0	0	0	0	0
0.00184	0.0 017 6	0.0 016 8	0.0 016 6	0.0 016 1	0.00 159	0.0 015 5	0.0 015 4	0.0 016 7	0.0 016 4	0.0 016 7	0.0 017 6	0.0 017 6	0.0 018 8	0.0 019 2	0.0 021 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00182	0.0 017 7	0.0 016 4	0.0 016 4	0.0 015 8	0.00 154	0.0 015 3	0.0 015 4	0.0 015 4	0.0 015 7	0.0 015 9	0.0 016 3	0.0 016 2	0.0 017 1	0.0 018 9	0.0 018 1	0.0 020 1	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00176	0.0 016 5	0.0 015 7	0.0 015 4	0.0 015 1	0.00 151	0.0 015 8	0.0 014 9	0.0 015 15	0.0 015 2	0.0 015 2	0.0 016 6	0.0 016 1	0.0 017 3	0.0 018 8	0.0 018 9	0.0 021 3	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00175	0.0 016 4	0.0 015 4	0.0 015 1	0.0 015 3	0.00 154	0.0 015 4	0.0 014 8	0.0 014 5	0.0 015 2	0.0 015 5	0.0 015 7	0.0 015 7	0.0 017 7	0.0 017 8	0.0 019 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00173	0.0 015 7	0.0 015 1	0.0 014 7	0.0 014 3	0.00 136	0.0 013 6	0.0 013 9	0.0 013 8	0.0 013 7	0.0 014 2	0.0 014 6	0.0 015 2	0.0 016 3	0.0 017 5	0.0 018 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00175	0.0 015 3	0.0 014 9	0.0 014 4	0.0 013 9	0.00 14	0.0 013 2	0.0 013 3	0.0 013 7	0.0 014 2	0.0 014 7	0.0 015 4	0.0 015 4	0.0 016 6	0.0 018 6	0.0 019 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0017	0.0 015 7	0.0 014 5	0.0 013 4	0.0 013 5	0.00 13	0.0 013 1	0.0 013 1	0.0 012 9	0.0 013 5	0.0 014 2	0.0 014 2	0.0 015 3	0.0 016 7	0.0 018 18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00159	0.0 015 1	0.0 014 3	0.0 013 1	0.0 012 7	0.00 128	0.0 012 6	0.0 012 2	0.0 011 9	0.0 013 9	0.0 013 9	0.0 014 5	0.0 015 4	0.0 016 7	0.0 018 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00159	0.0 015 4	0.0 014 6	0.0 013 6	0.0 013 3	0.00 124	0.0 012 2	0.0 012 1	0.0 012 9	0.0 012 8	0.0 013 2	0.0 013 3	0.0 014 5	0.0 015 5	0.0 017 5	0.0 019 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00184	0.0 016 3	0.0 014 1	0.0 013 5	0.0 012 6	0.00 126	0.0 012 5	0.0 012 8	0.0 013 4	0.0 014 4	0.0 014 5	0.0 015 4	0.0 016 4	0.0 018 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00173	0.0 015 9	0.0 014 5	0.0 012 9	0.0 012 2	0.00 123	0.0 012 2	0.0 012 1	0.0 012 9	0.0 012 8	0.0 014 2	0.0 014 7	0.0 016 9	0.0 018 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Continua)

0.0017	0.0 015 3	0.0 012 8	0.0 012 1	0.0 011 8	0.00 113	0.0 011 4	0.0 011 4	0.0 011 2	0.0 012 2	0.0 012 9	0.0 013 9	0.0 015 9	0.0 018 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00176	0.0 015 1	0.0 013 8	0.0 012 4	0.0 012 1	0.00 118	0.0 011 2	0.0 011 3	0.0 011 9	0.0 012 9	0.0 013 1	0.0 014 5	0.0 016 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00163	0.0 013 6	0.0 012 4	0.0 011 7	0.0 010 5	9.94 E-4	0.0 010 7	0.0 011 4	0.0 011 4	0.0 011 1	0.0 012 5	0.0 012 9	0.0 015 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00178	0.0 014 9	0.0 013 6	0.0 012 1	0.0 011 6	0.00 113	0.0 011 2	0.0 010 6	0.0 011 3	0.0 011 7	0.0 012 7	0.0 014 9	0.0 017 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00157	0.0 013 7	0.0 012 2	0.0 011 7	0.0 010 7	0.00 101	0.0 010 2	0.0 010 2	0.0 010 2	0.0 011 2	0.0 012 1	0.0 013 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00162	0.0 014 2	0.0 012 2	0.0 011 4	0.0 011 1	0.00 103	0.0 010 2	0.0 010 6	0.0 011 1	0.0 011 5	0.0 012 4	0.0 013 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00154	0.0 013 4	0.0 011 7	0.0 010 5	0.0 01 1	9.84 E-4	0.0 010 1	0.0 010 1	0.0 010 3	0.0 010 7	0.0 011 9	0.0 013 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TIS 0.0038																									
0.00127	0.0 012 5	0.0 011 5	0.0 011 8	0.0 011 5	0.00 12	0.0 012 9	0.0 013 4	0.0 014 4	0.0 015 8	0.0 016 5	0.0 017 3	0.0 018 6	0.0 02 6	0.0 021 7	0.0 022 1	0.0 022 5	0.0 021 8	0.0 020 8	0.0 018 5	0.0 016 9	0	0	0	0	0
0.00124	0.0 011 6	0.0 011 2	0.0 011 9	0.0 011 6	0.00 121	0.0 012 9	0.0 013 7	0.0 014 5	0.0 015 3	0.0 016 2	0.0 017 4	0.0 018 9	0.0 02 2	0.0 022 2	0.0 023 6	0.0 023 6	0.0 025 6	0.0 025 6	0.0 026 1	0	0	0	0	0	0
0.0012	0.0 011 7	0.0 011 3	0.0 011 2	0.0 011 7	0.00 121	0.0 012 4	0.0 013 3	0.0 014 2	0.0 015 1	0.0 016 9	0.0 016 9	0.0 018 5	0.0 019 9	0.0 021 7	0.0 022 3	0.0 023 7	0.0 024 3	0.0 025 2	0	0	0	0	0	0	0
0.00123	0.0 012 3	0.0 011 2	0.0 011 3	0.0 010 9	0.00 116	0.0 012 7	0.0 013 1	0.0 014 2	0.0 015 2	0.0 016 1	0.0 017 1	0.0 018 2	0.0 019 5	0.0 020 9	0.0 022 3	0.0 022 7	0.0 023 8	0.0 025	0	0	0	0	0	0	0
0.00121	0.0 012 3	0.0 011 2	0.0 011 6	0.0 011 4	0.00 113	0.0 011 8	0.0 012 4	0.0 012 8	0.0 013 1	0.0 013 9	0.0 015 3	0.0 017 5	0.0 018 6	0.0 019 3	0.0 020 5	0.0 021 5	0.0 022 5	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00124	0.0 012 1	0.0 011 8	0.0 011 7	0.0 011 6	0.00 119	0.0 012 4	0.0 012 8	0.0 013 8	0.0 013 4	0.0 014 5	0.0 016 2	0.0 017 7	0.0 017 2	0.0 019 7	0.0 020 7	0.0 021 7	0.0 023	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00123	0.0 012 1	0.0 011 7	0.0 011 2	0.0 011 4	0.00 113	0.0 012 1	0.0 013 1	0.0 014 7	0.0 014 3	0.0 014 8	0.0 014 8	0.0 014 1	0.0 017 1	0.0 018 6	0.0 019 9	0.0 020 6	0.0 021	0	0	0	0	0	0	0	0

(Continua)

0.00123	0.0 012 6	0.0 011 3	0.0 011 1	0.0 011 5	0.00 12	0.0 012 6	0.0 013 3	0.0 012 1	0.0 012 5	0.0 013 6	0.0 014 4	0.0 015 9	0.0 017 4	0.0 017 8	0.0 02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00122	0.0 012 5	0.0 011 3	0.0 010 6	0.0 010 4	0.00 1	0.0 010 4	0.0 010 7	0.0 011 1	0.0 011 9	0.0 012 1	0.0 012 9	0.0 013 6	0.0 013 8	0.0 014 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00117	0.0 012 1	0.0 010 8	0.0 010 3	9.8 E-4	0.00 102	0.0 01	0.0 010 2	0.0 011 3	0.0 011 7	0.0 012 6	0.0 012 9	0.0 012 9	0.0 014 2	0.0 015 9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0012	0.0 011 8	0.0 010 9	0.0 010 3	0.0 01	0.00 101	0.0 010 2	0.0 010 9	0.0 011 8	0.0 012 2	0.0 013 2	0.0 015 1	0.0 017 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0012	0.0 012 2	0.0 011 1	0.0 010 5	9.7 2E-4	9.94 E-4	0.0 010 7	0.0 010 6	0.0 011 8	0.0 012 8	0.0 013 9	0.0 016 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00129	0.0 013 6	0.0 011 5	0.0 010 9	0.0 011 1	0.00 111	0.0 012	0.0 012 3	0.0 013 2	0.0 014 2	0.0 017 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0014	0.0 014 6	0.0 011 8	0.0 011 3	0.0 010 5	0.00 111	0.0 011 7	0.0 012 3	0.0 013 8	0.0 016 3	0.0 018 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00127	0.0 012 8	0.0 011 2	0.0 010 3	0.0 011	0.00 105	0.0 011 9	0.0 012 1	0.0 013 9	0.0 016 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00124	0.0 012 4	0.0 011 7	0.0 010 3	0.0 010	0.00 107	0.0 011 2	0.0 012 3	0.0 015 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00128	0.0 011 7	0.0 010 7	0.0 010 4	0.0 010 5	0.00 108	0.0 011 9	0.0 013 2	0.0 016 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00128	0.0 012 3	0.0 010 9	0.0 010 6	0.0 011 1	0.00 115	0.0 012 4	0.0 014 6	0.0 017 9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00127	0.0 012 3	0.0 011 4	0.0 011	0.0 010 8	0.00 119	0.0 012 8	0.0 015 4	0.0 018 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TIS 0.0051																									
0.00155	0.0 014 2	0.0 012 4	0.0 011 3	0.0 011	0.00 109	0.0 011 7	0.0 010 6	0.0 012 5	0.0 013 3	0.0 015 1	0.0 016 9	0.0 019 1	0.0 020 7	0.0 023 5	0.0 025 9	0.0 028 2	0.0 031 4	0.0 035 2	0.0 038 7	0.0 041 7	0.0 044 7	0.0 046 2	0.0 044 4	0	0
0.0015	0.0 014	0.0 012	0.0 011	0.0 011	0.00 11	0.0 010 8	0.0 011 6	0.0 012 8	0.0 013 3	0.0 014 5	0.0 016 2	0.0 017 8	0.0 019 3	0.0 022 8	0.0 025 8	0.0 027 8	0.0 029 8	0.0 032 9	0.0 037 1	0.0 041 4	0.0 044	0.0 05	0	0	0

(Continua)

0.00146	0.0 012 4	0.0 011 2	0.0 011 2	0.0 011 2	0.00 109	0.0 011 3	0.0 011 5	0.0 011 5	0.0 012 3	0.0 013 9	0.0 015 3	0.0 016 6	0.0 019 4	0.0 022 6	0.0 024 6	0.0 028 6	0.0 030 9	0.0 033 5	0.0 037 5	0.0 039 3	0.0 043 5	0	0	0	0
0.00135	0.0 013	0.0 011 4	0.0 011 8	0.0 010 9	0.00 103	0.0 010 4	0.0 011 3	0.0 012 1	0.0 013 6	0.0 013 7	0.0 014 7	0.0 016 8	0.0 018 9	0.0 021 5	0.0 023 6	0.0 026 9	0.0 029 4	0.0 032 2	0.0 035 4	0.0 039 7	0	0	0	0	0
0.00139	0.0 013 2	0.0 011 7	0.0 011 9	0.0 011 3	0.00 105	0.0 010 6	0.0 011 5	0.0 012 4	0.0 012 9	0.0 013 6	0.0 015 9	0.0 017 3	0.0 019 7	0.0 020 1	0.0 023 3	0.0 025 5	0.0 028 4	0.0 030 6	0.0 035 2	0.0 041 9	0	0	0	0	0
0.00171	0.0 017 2	0.0 013 7	0.0 011 9	0.0 011 9	0.00 117	0.0 011 7	0.0 012 3	0.0 012 4	0.0 013 3	0.0 014 9	0.0 015 3	0.0 017 7	0.0 019 1	0.0 021 3	0.0 023 3	0.0 026 5	0.0 029 4	0.0 031 6	0.0 033 1	0.0 035 3	0	0	0	0	0
0.00175	0.0 017	0.0 014	0.0 012 8	0.0 012 1	0.00 123	0.0 011 8	0.0 012 1	0.0 012 6	0.0 013 1	0.0 014 8	0.0 017 2	0.0 019 8	0.0 020 1	0.0 023 5	0.0 025 1	0.0 028 1	0.0 031 4	0.0 031 6	0	0	0	0	0	0	0
0.00177	0.0 017	0.0 015 3	0.0 013 9	0.0 012 6	0.00 129	0.0 013 1	0.0 013 5	0.0 013 8	0.0 014 9	0.0 016 9	0.0 018 1	0.0 020 3	0.0 021 6	0.0 024 6	0.0 027 9	0.0 029	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00156	0.0 016 9	0.0 015 7	0.0 013 6	0.0 013 4	0.00 136	0.0 013 7	0.0 013 8	0.0 014 2	0.0 016 5	0.0 017 5	0.0 019 5	0.0 021 1	0.0 024 2	0.0 026 4	0.0 030 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00164	0.0 017 9	0.0 015 3	0.0 014 2	0.0 014 6	0.00 138	0.0 014 4	0.0 015 1	0.0 016 2	0.0 017 6	0.0 019 2	0.0 022 2	0.0 023 2	0.0 027 6	0.0 033 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00172	0.0 019 8	0.0 016 3	0.0 015 5	0.0 015 6	0.00 162	0.0 016 8	0.0 018 2	0.0 019 6	0.0 021 8	0.0 024 8	0.0 027 6	0.0 033 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00166	0.0 019 2	0.0 016	0.0 015 3	0.0 016 6	0.00 168	0.0 017 8	0.0 019 3	0.0 021 6	0.0 023 9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00175	0.0 019 9	0.0 017 1	0.0 017 5	0.0 018 6	0.00 201	0.0 022	0.0 024 8	0.0 026 9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0016	0.0 017 4	0.0 015 2	0.0 015 4	0.0 016 4	0.00 184	0.0 020 7	0.0 024 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00152	0.0 016 1	0.0 015 3	0.0 016 4	0.0 017 4	0.00 198	0.0 023 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00148	0.0 017 4	0.0 016 1	0.0 017 4	0.0 019 2	0.00 206	0.0 025 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Continua)

0.00148	0.0 016 5	0.0 015 9	0.0 018 1	0.0 020 3	0.00 229	0.0 027	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00163	0.0 017 2	0.0 018 1	0.0 020 1	0.0 022 7	0.00 266	0.0 032 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00155	0.0 016 5	0.0 017 3	0.0 019 1	0.0 021 9	0.00 252	0.0 031 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TIS 0.0079																									
0.00417	0.0 032 7	0.0 025 3	0.0 020 3	0.0 018 3	0.00 17	0.0 015 1	0.0 014 5	0.0 013 3	0.0 014 1	0.0 013 3	0.0 014 9	0.0 015 9	0.0 016 3	0.0 018 3	0.0 019 8	0.0 024 1	0.0 026 1	0.0 029 3	0.0 034 4	0.0 038 4	0.0 043 4	0.0 045 5	0.0 048 6	0.0 050 7	0.0 054 7
0.0038	0.0 029 8	0.0 023 7	0.0 019 3	0.0 016 5	0.00 147	0.0 013 6	0.0 012 9	0.0 011 8	0.0 012	0.0 012 9	0.0 015	0.0 013 8	0.0 016 5	0.0 018 8	0.0 020 8	0.0 023 1	0.0 026 7	0.0 029 8	0.0 035 5	0.0 041 3	0.0 048 1	0.0 053 9	0.0 056 9	0	0
0.00377	0.0 031 2	0.0 026 2	0.0 021 8	0.0 019 1	0.00 172	0.0 015 6	0.0 015 3	0.0 016 6	0.0 015	0.0 014 2	0.0 016 4	0.0 018	0.0 02	0.0 021 8	0.0 024 3	0.0 026 7	0.0 029 9	0.0 034 9	0.0 039 8	0.0 044 4	0.0 051 4	0.0 059 6	0.0 068 3	0	0
0.00358	0.0 030 1	0.0 024 9	0.0 021 1	0.0 018 8	0.00 168	0.0 015 6	0.0 015 6	0.0 015 1	0.0 016	0.0 016 2	0.0 017 1	0.0 019 9	0.0 022 4	0.0 024 1	0.0 027 4	0.0 030 8	0.0 035 1	0.0 039 9	0.0 046 3	0.0 051 9	0.0 058 3	0	0	0	0
0.00364	0.0 031 2	0.0 025 6	0.0 021 5	0.0 019 3	0.00 182	0.0 017 1	0.0 016 8	0.0 015 9	0.0 016	0.0 017 1	0.0 018 3	0.0 020 1	0.0 021	0.0 023 4	0.0 026 1	0.0 029 4	0.0 032 1	0.0 037 5	0.0 043 2	0.0 048 6	0.0 055 3	0.0 061 6	0	0	0
0.00496	0.0 041 5	0.0 032 6	0.0 026 2	0.0 023 6	0.00 215	0.0 02 8	0.0 018 9	0.0 017 5	0.0 018	0.0 018 8	0.0 020 5	0.0 023 1	0.0 026 7	0.0 028 5	0.0 029 7	0.0 033 6	0.0 038 9	0.0 041 3	0.0 046 4	0.0 051 3	0.0 057 1	0	0	0	0
0.00479	0.0 041 4	0.0 032 4	0.0 027 4	0.0 025 1	0.00 226	0.0 022 3	0.0 020 5	0.0 021 3	0.0 021	0.0 022 5	0.0 024 9	0.0 026 3	0.0 029 4	0.0 031 5	0.0 036 2	0.0 039 3	0.0 041 9	0.0 047 4	0.0 051 5	0.0 055 8	0	0	0	0	0
0.00484	0.0 042 9	0.0 035	0.0 030 2	0.0 028 5	0.00 267	0.0 024 6	0.0 025 3	0.0 024 7	0.0 024	0.0 027 2	0.0 030 7	0.0 034 1	0.0 038	0.0 040 8	0.0 044 7	0.0 048 8	0.0 051 1	0.0 055 8	0.0 057 8	0	0	0	0	0	0
0.00478	0.0 043 9	0.0 035 9	0.0 031 6	0.0 031 2	0.00 304	0.0 029 5	0.0 028 9	0.0 030 8	0.0 032 7	0.0 035 4	0.0 039 5	0.0 044 5	0.0 049 3	0.0 051 6	0.0 053 4	0.0 054 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00465	0.0 044 7	0.0 038	0.0 035 9	0.0 036	0.00 359	0.0 036 9	0.0 038 9	0.0 042 8	0.0 046 8	0.0 050 1	0.0 055 4	0.0 061 6	0.0 069 5	0.0 070 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00486	0.0 049 6	0.0 044 5	0.0 043 7	0.0 045 4	0.00 498	0.0 053 2	0.0 057 5	0.0 065 9	0.0 074 6	0.0 086 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Continua)

0.00461	0.0 050 6	0.0 047 8	0.0 049 3	0.0 055 3	0.00 633	0.0 073 9	0.0 087 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00436	0.0 051 2	0.0 051 3	0.0 054 3	0.0 064	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00384	0.0 044 9	0.0 044 9	0.0 048	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00405	0.0 046 2	0.0 047 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00417	0.0 049 4	0.0 055 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00421	0.0 051 3	0.0 054 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00429	0.0 050 6	0.0 058 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00417	0.0 049 2	0.0 059 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DataEnd																								

ANEXO B – TINTA MAP-PU1

B.1 Ficha técnica das características da tinta MAP-PU1

A.12.8. MAP – PU1		
PRODUCT		
Type	Matt-black, Thermal-control Paint	
Chemical Composition	Polyurethane / Carbon Black	
Manufacturer	Société MAP S.A.	Tel: +33 (0)5 34 01 27 00
	Z.I. rue Clément Ader,	Fax: +33 (0)5 61 60 28 77
	F-09100 Pamiers	Email: map@map-coatings.com
	France	www.map-coatings.com
EXPERIENCE & AVAILABILITY		
Development Status	Special Commercial Product	
Cost Range	Low	
Lot Reproducibility	Good	
Space Experience	Fair	
GENERAL PROPERTIES (Physical, Mechanical, Thermal, Electrical, Optical)		
Nature	Typical Value	Remarks
Thickness	50 to 60 μm .	Manufacturer's Data
Solar Absorptance	0.96 ± 0.02 (Aluminium substrate, coating 50 μm thick)	ECSS-Q-70-09, depends on topcoat thickness
Hemispherical Emittance	0.89	ECSS-Q-70-09
Normal Emittance	0.88 ± 0.04	ECSS-Q-70-09
Shelf Life	6 Months	Manufacturer's Data
PROPERTIES RELEVANT TO SPACE USE (Effects of and/or on environment)		
Nature	Typical Value	Type of Test
Outgassing	TML = 0.91%, RML = 0.52%, CVCM = 0.00%	ECSS-Q-70-02 (without primer)
	TML = 0.99%, RML = 0.49%, CVCM = 0.00%	ECSS-Q-70-02 (with PS primer)
	TML = 1.10%, RML = 0.60%, CVCM = 0.00%	ECSS-Q-70-02 (with WP primer)
Thermal Cycling	Pass	200 cycles 10^{-6} torr (-150°C; +100°C).
SPECIAL RECOMMENDATIONS		
<ul style="list-style-type: none">• Room temperature curing.• On some substrates it is necessary to use PS or WP primer to improve adhesion.• Usable on flexible substrates (Kapton).		