

EFEITO DO TIPO DE ÓXIDOS FORMADOS PELA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA SELETIVIDADE DE SUPERFÍCIES SOLARES SELETIVAS À BASE DE NÍQUEL NEGRO

Raíssa Alves Queiroga, raissa_queiroga77@hotmail.com¹

Kelly Cristiane Gomes, gomes@cear.ufpb.br¹

Renato Alexandre Costa de Santana, renatoacs@ufcg.edu.br²

¹Universidade Federal da Paraíba, Campus I Lot. Cidade Universitaria, PB, 58051-900

²Universidade Federal de Campina Grande, R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58428-830

Resumo: Neste trabalho busca-se a otimização do processo de obtenção de superfície seletiva de níquel negro por eletrodeposição e caracterização das ligas obtidas. Os revestimentos foram obtidos através da eletrodeposição de níquel em multicamadas sobre substrato de aço SAE1020 com variação de pH (4,5-6) e densidade de corrente (10, 20, 40 e 60 mA/cm²) e tempo (120 e 390s), sob temperatura de 60°C de uma liga de níquel metálico por meio de um banho de Watts seguida de uma eletrodeposição de níquel negro. Os revestimentos obtidos sob densidade de corrente de 20mA/cm² se destacaram por sua boa resistência à corrosão (R_p : 17,251 kΩ; E_{Corr} : -0,2014V), alta absorvância no espectro de radiação solar e morfologia mais uniforme e compacta, tais revestimentos com essas características se destacam por sua alta resistência à corrosão, já que este apresenta boa absorvância associado à uma baixa espessura e morfologia compacta. Visto que com o aumento da rugosidade há o acúmulo de substâncias potencialmente corrosivas e que podem causar a corrosão por pite nas reentrâncias e não conformidades.

Palavras-chave: Superfícies Seletivas Solar. Eletrodeposição. Níquel Negro. Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

A conversão de energia solar renovável em energia elétrica, térmica ou química de forma sustentável e segura é baseada em materiais com propriedades ópticas e elétricas específicas (Dincer, 2000; Foster et al., 2010; Gillette, 1960; Kalogirou, 2004; Owusu & Asumadu-Sarkodie, 2016; Schurr, 1984; Sims, 2004; Valladares & Figueroa, 2017; Zou et al., 2016). A conversão de energia solar para térmica é obtida com revestimentos absorvedores de energia solar, que idealmente devem absorver toda a radiação solar. No entanto, ao aquecer-se o absorvedor solar e o substrato sob altas temperaturas, a emissão térmica de radiação no espectro do infravermelho próximo a médio torna-se bastante significativa. Portanto, um revestimento seletivo visa ter uma alta absorção solar, mas baixa emitância térmica, e uma forma de conseguir isso é usando um sistema de obtenção de filmes finos através da eletrodeposição de multicamadas, por exemplo, consistindo em um substrato de metal, uma camada intermediária reflexiva infravermelha e uma película superior absorvente solar. As propriedades ópticas de um revestimento seletivo ideal dependem da temperatura desejada da aplicação, pois a curva de radiação de um revestimento negro muda para o visível em altas temperaturas (Herrera-Zamora et al., 2020).

Os absorvedores solares fabricados com tinta preta comercial como materiais absorvedores têm vantagens como a fácil aplicação e baixo custo de produção; entretanto, o material absorvedor exibe faixas de absorção no infravermelho, aumentando, assim, a emitância térmica geralmente para mais de 80% (à 70 °C). Portanto, um revestimento seletivo com uma menor emitância térmica pode ser vantajoso pois melhora o desempenho térmico de conversão, permitindo assim um coletor com área menor para uma determinada necessidade de aquecimento (Lizama-Tzec et al., 2019).

Existem vários tipos de revestimentos seletivos que podem ser obtidos por eletrodeposição com cromo preto (Nunes et al., 2018a), cobalto preto (Kruidhof & van der Leij, 1979; Smith et al., 1980; Vitt, 1986) e níquel negro (Mason & Brendel, 1982) sendo os materiais mais estudados e aplicados. O cromo preto tem uma absorção solar um pouco maior, no entanto, o níquel negro tem as vantagens de uma corrente de deposição muito menor (Tharamani & Mayanna, 2007) e menor custo de produção através da eletrodeposição. Comercialmente, os revestimentos de cromo preto e de deposição por vaporização metálica dominam o mercado de revestimentos seletivo de baixa e média temperatura (Abbas, 2000; Kennedy, 2002; Nunes et al., 2018b; Selvakumar & Barshilia, 2012), no entanto, o níquel preto continua atraente para aplicações de baixa temperatura devido ao baixo custo, durabilidade, facilidade de aumento de escala de produção e boas propriedades ópticas, e podem ser a melhor solução para projetos de coletores específicos.

Desde a sua introdução por Tabor (1960), o níquel negro eletrodepositado foi implementado extensivamente, e seu desempenho e a durabilidade melhoraram significativamente ao longo dos anos. Por exemplo, adicionando tiocianato de sódio ao banho de galvanização, uma absorvância solar (α) de 0,94 e emitância térmica (ε) de 0,09 foi obtida (Gogna & Chopra, 1979).

Os revestimentos seletivos à base de níquel negro geralmente consistem em duas camadas: primeiro, um filme de níquel brilhante é eletrodepositado no substrato de metal e, em segundo lugar, uma camada de níquel preta é eletrodepositada no topo da camada de níquel brilhante. A camada de níquel brilhante é uma parte importante do revestimento seletivo por causa da emissividade muito baixa no intervalo do espectro de infravermelho. A eletrodeposição do filme preto de níquel é obtida pela formação de uma camada de hidróxido de níquel incolor na superfície do metal, que se torna preta quando oxidada para formar oxihidróxido de níquel, também comumente chamado de óxido de níquel hidratado (Cordoba-Torresi et al., 1991; Delahaye-Vidal et al., 1996; Lizama-Tzec et al., 2015; Natarajan et al., 1996; Tessier et al., 1999).

O processo de eletrodeposição de níquel pode ser conduzido usando alguns tipos diferentes de banhos aquosos (Abbott et al., 2015; Khorsand et al., 2014; LOWENHEIM, 1974; Rose & Whittington, 2014). Além disso, outras soluções aquosas, solventes eutéticos ou mesmo sal fundido ainda estão em pesquisa (Abbott et al., 2015). A eficiência da corrente catódica de diferentes soluções de galvanoplastia de níquel é geralmente acima de 90%. A eficiência mais baixa é observada para algumas soluções de níquel brilhante que foram formuladas para fornecer um alto nível de brilho. Valores acima de 95% são normalmente obtidos em soluções de níquel sem aditivos.

Os problemas importantes da eletrodeposição do níquel incluem: adesão ou mesmo descolamento e corrosão na camada superficial (Djokic, 2010; LOWENHEIM, 1974; Mohanty et al., 2001; Oluranti Sadiku-Agboola, 2012; Rashidi & Amadeh, 2010; Rose & Whittington, 2014; Schlesinger & Paunovic, 2010; Tsyntsa et al., 2013).

Os banhos mais populares, entre os métodos industriais de eletrodeposição de níquel, são as soluções do tipo Watts. Este tipo de banho foi inventado há cerca de 100 anos por O.P. Watts (Panossian, 1995). Os compostos básicos neste tipo de banho são sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. Esses banhos podem conter vários tipos de aditivos orgânicos (Abbott et al., 2015; Mockute & Bernotiene, 2000; Nakamura et al., 1994; Oliveira et al., 2006; Oluranti Sadiku-Agboola, 2012; Pavlatou et al., 2007; Rose & Whittington, 2014; Saravanan & Mohan, 2009; Schlesinger & Paunovic, 2010; Wehner et al., 2003) et al., 2003).

Esses compostos são geralmente divididos em dois grupos de diferentes tipos. O tipo I serve como um transportador e redutor das tensões que ocorrem na camada cristalina de revestimento do banho de galvanoplastia. A tensão interna se refere às forças criadas na camada superficial como resultado do processo de eletrocristalização em outro material e, às vezes, como resultado da co-deposição de heteroátomos. Este tipo de aditivo tem geralmente uma estrutura aromática com enxofre, por exemplo: ácido benzeno sulfônico, ácido 1,3,6-naftaleno sulfônico (sal de sódio), p-toluenossulfonamida, sacarina e ácido alilsulfônico. Os transportadores introduzem enxofre no depósito. Os aditivos do tipo II são comumente conhecidos como branqueadores. Hoje, uma ampla gama de compostos orgânicos é usada. Eles incluem: hidrato de cloral de formaldeído, o-sulfobenzaldeído, ácido alilsulfônico, 2-butino-1, 4-diol, tioureia, cumarina e muitos outros. Os branqueadores estão geralmente presentes em concentrações muito baixas e são consumidos pela eletrólise. Isso gera problemas com a determinação de aditivos adequados em banho (Vidal et al., 2010; Wojciechowski et al., 2017).

O desenvolvimento desta tese está focado em obter um revestimento eletrodepositado em multicamadas, por eletrodeposição pulsada, à base de níquel negro obtido através da otimização do banho de Watts, que apresente seletividade e resistência à corrosão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais, Reagentes e Parâmetros Experimentais

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e foram preparadas com água destilada. Foram compostos dois banhos, para eletrodeposição pulsada ou em multicamadas. O primeiro banho utilizado para se obter um revestimento de níquel metálico através do banho de Watts e o segundo banho para garantir um revestimento escuro de níquel, sobre a primeira camada eletrodepositada. Esse método tem por objetivo aumentar a seletividade dos revestimentos obtidos, aumentando, assim, a sua absorvância (Estrella-Gutiérrez et al., 2016; Herrera-Zamora et al., 2020; Lizama-Tzec et al., 2015; Mennucci et al., 2021; Wojciechowski et al., 2017).

Os reagentes foram pesados em vidro de relógio em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g. Os banhos eletrolíticos empregados na eletrodeposição da liga de níquel negro foram constituídos dos seguintes reagentes: sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico e cloreto de sódio. O sulfato de níquel é adicionado ao banho como fonte de níquel, o cloreto de níquel tem por função auxiliar na dissolução do ânodo e melhoria da uniformidade macroscópica do revestimento, o ácido bórico é adicionado como a agente tampão para garantir a estabilidade do pH do banho durante a deposição e o cloreto de sódio tem por função aumentar a condutividade e facilitar a deposição dos íons metálicos no substrato de aço.

A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam as concentrações utilizadas dos reagentes. Para se chegar a essas concentrações, foram realizados vários testes variando-se as concentrações dos componentes do banho para encontrar uma solução eletrolítica com uma composição química próxima à dos trabalhos encontrados na literatura (Herrera-Zamora et

al., 2020; Lira-Cantú et al., 2005; Lizama-Tzec et al., 2019; Mennucci et al., 2021; Rose & Whittington, 2014; Somasundaram et al., 2015; Teixeira, Raniero, et al., 2011; Teixeira, Simão, et al., 2011; Wojciechowski et al., 2017)

Tabela 1. Composição do Banho Eletrolítico de Watts.

Componente	Concentração (g/L)
Sulfato de Níquel	300
Cloreto de Níquel	45
Ácido Bórico	45

Tabela 2. Composição do Banho Eletrolítico de Níquel Negro.

Componente	Concentração (g/L)
Cloreto de Níquel	75
Cloreto de Sódio	30

Para a preparação do banho os reagentes foram pesados em vidro de relógio em uma balança analítica com precisão de 0,0001g e em seguidas adicionado à água destilada. A solução foi mantida sob agitação em um agitador magnético 752A da Fisatom, enquanto os reagentes eram misturados.

2.1.1. Preparação do Substrato

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de aço SAE 1020, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial total de 8 cm² (4 cm² cada face), o mesmo pode ser visualizado na Figura 1. A preparação do eletrodo de aço foi dividida em duas etapas: tratamento mecânico e tratamento químico.

Para o tratamento mecânico foi realizado um polimento com sete tipos de lixas: 100, 220, 360, 400, 600, 800 e 1200 mesh para a retirada de impurezas e homogeneização da superfície. O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10% de hidróxido de sódio (NaOH), para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1% de ácido sulfúrico (H₂SO₄) para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa.

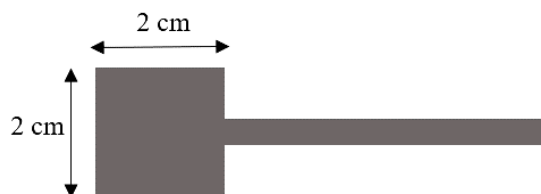


Figura 1. Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.

2.2. Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície do substrato de aço SAE 1020. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o cátodo (substrato) centralizado no interior dos ânodos (cilindro em forma de malha de platina), sem que houvesse contato entre ambos para depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico. O pH foi ajustado adicionando ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e hidróxido de amônio (NH₄OH) para reduzir e elevar o pH e evitar a precipitação dos componentes do banho durante o aquecimento, respectivamente. Foi utilizado um pHmetro de bancada da marca Quimis para realizar as medições de pH. As eletrodeposições foram realizadas através do postentostato/galvanostato Autolab PGSTATE 302N. Todos os depósitos foram realizados em sob temperatura de 60°C. Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato revestido foi enxaguado, em seguida foi seco em estufa e resfriado em dessecador.

O tempo para cada deposição foi estimado por meio da lei de Faraday:

$$Q = i \cdot t \quad (1)$$

na qual Q é a carga em Coulomb (C), para cada revestimento, i é a corrente em Ampère (A) e t o tempo em segundos (s). A relação entre os parâmetros de densidade de corrente e pH calculados para cada experimento são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de Eletrodeposição dos Revestimentos de Níquel.

Parâmetros de eletrodeposição	Banho de Watts 1ª camada	Banho de níquel Negro 2ª camada
pH	4	6,5
Temperatura (°C)	60	60
Densidade de Corrente (mA/cm ²)	80	10 – 20 – 40 – 60
Tempo de eletrodeposição (s)	390	120

Para se chegar a esses parâmetros foram realizados vários testes, variou-se a composição dos banhos, foram testadas composições de banho de liga de níquel-molibdênio, banhos eletrolíticos de Watts e níquel negro, sob temperatura de 60 °C, e pH 2,5 – 8, em substratos de aço 1020 e cobre, para verificar se as deposições em tais parâmetros seriam possíveis. Também foram realizados testes para a variável densidade de corrente e dentro do intervalo 10 - 200 mA/cm², de início encontrou-se dificuldade em se obter um revestimento escuro, compacto e homogêneo. Decidiu-se, por fim, utilizar-se deposição em multicamadas que se apresentou como melhor opção para início dos ensaios de caracterização.

2.3. Ensaios de Corrosão

Após a eletrodeposição, análise de composição química e ensaio de difração de raios-x os revestimentos foram caracterizados quanto à resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando-se a qualidade do depósito.

Para realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos com 50 mL de NaCl, como o esquema proposto na Figura 2. Um eletrodo de calomelano saturado (Hg/HgCl) como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de aço SAE 1020 revestido com a liga de níquel negro como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 0,1256 cm². A distância entre os eletrodos foi fixada durante todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado.

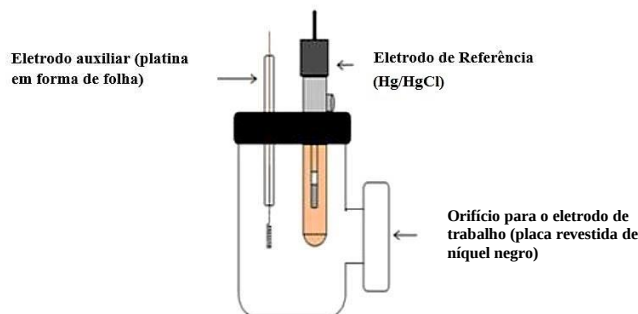


Figura 2. Esquema de Montagem de Célula de Corrosão.

No estudo de corrosão foi utilizado as medidas de Polarização Potenciodinâmicos Linear (PLP) e estudos de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE), para isso foi utilizado postentiotato/galvanostato Autolab PGSTATE 302N. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com conectado a um computador pelo *software* Nova 2.04. para as medidas de PLP e para as medidas de EIE.

As curvas de PLP foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mVs⁻¹ e os experimentos de impedância serão realizados com os potenciais de Potencial de circuito aberto (OCP), com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V.

Os dados de impedância foram exibidos como diagramas de Nyquist. A partir desse diagrama o valor para resistência da solução é obtida em alta frequência, enquanto em baixa frequência a resistência à transferência de carga é deduzida (Balaraju et al., 2006). As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday, com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

3. RESULTADOS

No processo de eletrodeposição, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros de acordo com a cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca desse assunto.

São apresentados e discutidos os resultados parciais obtidos no processo de obtenção e caracterização da liga Níquel Negro analisando-se a sua resistência à corrosão (polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica) no revestimento obtido sobre o substrato de aço.

3.1. Caracterização do Revestimento

Devido à dificuldade em se obter os revestimentos anteriormente propostos, optou-se por buscar a otimização do processo de eletrodeposição da liga de níquel negro. Neste momento a parte experimental da pesquisa encontra-se no início da caracterização dessas ligas, após a fase de testes. Portanto, os resultados apresentados são preliminares e introdutórios.

Os revestimentos obtidos após a eletrodeposição da primeira camada, através do banho eletrolítico de Watts, conforme condições apresentadas na Tabela 3, apresentaram aspecto acinzentado, aparência metálica, fosco, compacto e homogêneo. Sem presença de trincas ou inconformidades à olho nu.

Em seguida, após a secagem da amostra pós eletrodeposição da primeira camada de níquel, foi realizada a eletrodeposição da liga de níquel negro variando-se as densidades de corrente e condições de operação (Tab. 3) como pH do banho, tempo de deposição e densidade de corrente. As densidades de corrente variaram em 10, 20, 40 e 60 mA/cm².

Os revestimentos apresentaram aspecto escuro, rugoso, compactos – com aumento da densidade de corrente apresentaram espessamento do revestimento e diminuição da aderência ao substrato, conforme observa-se na Figura 19.



Figura 3. Liga de níquel obtida após eletrodeposição de banho de Watts em substrato de aço SAE1020.

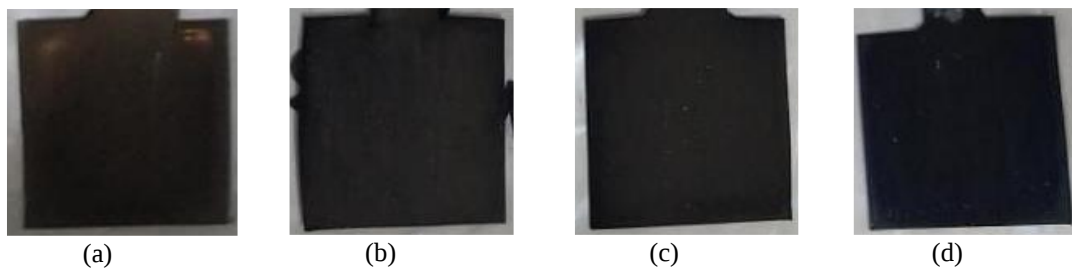


Figura 4. Revestimentos de níquel negro obtidos através da eletrodeposição em multicamadas, com variação de densidade de corrente (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm², (c) 40 mA/cm² e (d) 60mA/cm².

Pode-se observar (Fig. 5) o espessamento do revestimento e rugosidade com o aumento da densidade de corrente. Apresentando, até mesmo, aspecto azulado nas bordas devido ao efeito de borda, que aumenta as deposições de íons metálicos nas extremidades da placa (Oh et al., 2004; Rajput et al., 2015; Tan & Lim, 2003).

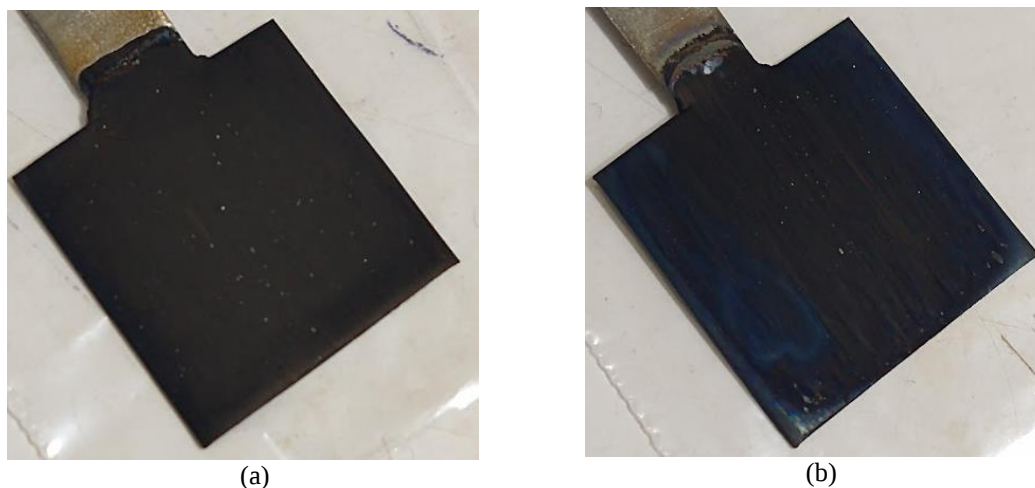


Figura 5. Revestimentos de níquel negro eletrodepositados com densidades de (a) 20 mA/cm² e (b) 60 mA/cm².

3.2. Análises por Espectrofotometria UV-Vis-NIR

Após identificar em qual densidade de corrente e tempo de deposição a absorptância apresentou o melhor resultado em filmes eletrodepositados sobre o substrato de aço. Estes valores foram estabelecidos como fixos (390s e 120s) e a fabricação do filme foi realizada variando a densidade de corrente no banho. Dessa forma, o resultado da absorptância medida na faixa de 220 nm a 1400 nm para esses filmes (depositados no substrato de aço) pode ser analisada na Figura 6.

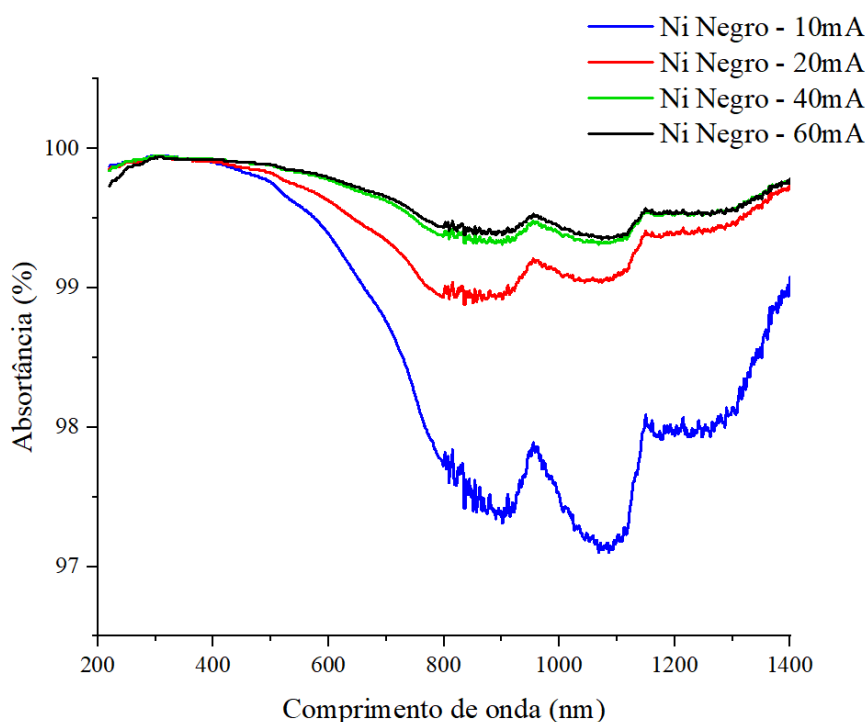


Figura 6. Espectro de absorptância para diferentes filmes absorvedores depositados sobre substrato de aço com variação de densidade de corrente.

Observa-se que os revestimentos que foram depositados com maior densidade de corrente obtiveram maiores índices de absorptância, isso deve-se ao escurecimento do revestimento e a maior espessura dos revestimentos obtidos e, principalmente devido a intercamada de níquel metálico, já que esta contribui significativamente para o aumento da absorptância, diminuição da emitância e, por conseguinte, com o aumento da seletividade do revestimento (el Nady et al.,

2016; FAROOQ et al., 1998; Farooq & Raja, 2008), porém, a emissão radiativa também aumenta diminuindo assim a seletividade do revestimento, o que não é interessante (Kennedy, 2002; Lira-Cantú et al., 2005; Lizama-Tzec et al., 2015, 2019).

Sendo, portanto, indicado que o revestimento apresente alta absorvância associado à um revestimento de baixa espessura. O que pode ser observado no revestimento de níquel negro obtido sob densidade de corrente de 20 mA/cm², já que este apresenta boa absorvância associado à uma baixa espessura e morfologia compacta.

Lizama-Tzec et al (2015) reporta resultados semelhantes em eletrodeposição de níquel negro, onde para uma alta absorvância solar é desejável ter uma refletância muito baixa na faixa de comprimento de onda do espectro solar, em comprimentos de onda maiores a emissão radiativa pode se tornar importante e que para os revestimentos estudados em que foram utilizadas eletrodeposição em dupla camada e em duas densidades de corrente diferentes, pode-se observar que a refletância na região do visível é menor do que para revestimentos obtidos com uma única camada de revestimento de níquel.

A alta absorvância de revestimentos eletrodepositados em dupla camada é interessante, pois a quantidade de carga passada durante a deposição é menor do que para os revestimentos obtidos pela eletrodeposição de uma única camada preparados em 120 e 180s, indicando que o mecanismo eletroquímico pode mudar com a densidade de corrente, a morfologia do filme é diferente e isso afeta as propriedades ópticas dos filmes (Estrella-Gutiérrez et al., 2016; Lizama-Tzec et al., 2015).

Embora os coletores solares para aquecimento de água funcionem a baixas temperaturas, os materiais de revestimento precisam ser estáveis até temperaturas muito mais altas para suportar as condições que podem surgir quando o fluxo de água é interrompido, por exemplo, por um vazamento ou durante a instalação dos coletores. Neste caso, a temperatura de estagnação pode chegar a 180°C.

Alguns pesquisadores (Badawy et al., 2017; Estrella-Gutiérrez et al., 2016; Herrera-Zamora et al., 2020; Lizama-Tzec et al., 2015, 2019; Yousif, 1995; Yousif & Abdulgafar, 2018), estudaram o efeito do tratamento térmico em revestimentos de níquel negro, os revestimentos que passaram por tratamentos térmicos sob temperaturas de 400 °C apresentaram uma seletividade melhorada quando comparados com os revestimentos sem tratamento térmico. No entanto, sua absorvância é significativamente menor. Portanto, continua a ser um desafio importante na engenharia de fabricação de materiais termossolares aumentar a absorvância na região do espectro visível sem aumentar a emissividade na região do infravermelho, já que esta depende diretamente da emitância e a absorvância dos materiais.

3.3. Ensaio de Corrosão

3.3.1. Resistência à Corrosão

As medidas depolarização potenciodinâmica (PP) através da extrapolação das curvas de Tafel forneceram como respostas os valores de potencial de corrosão (E_{Corr}), corrente de corrosão (I_{Corr}) e resistência à polarização (R_p) mostrados na Tabela 3 anteriormente. A Figura 7 apresenta as curvas obtidas para os experimentos realizados.

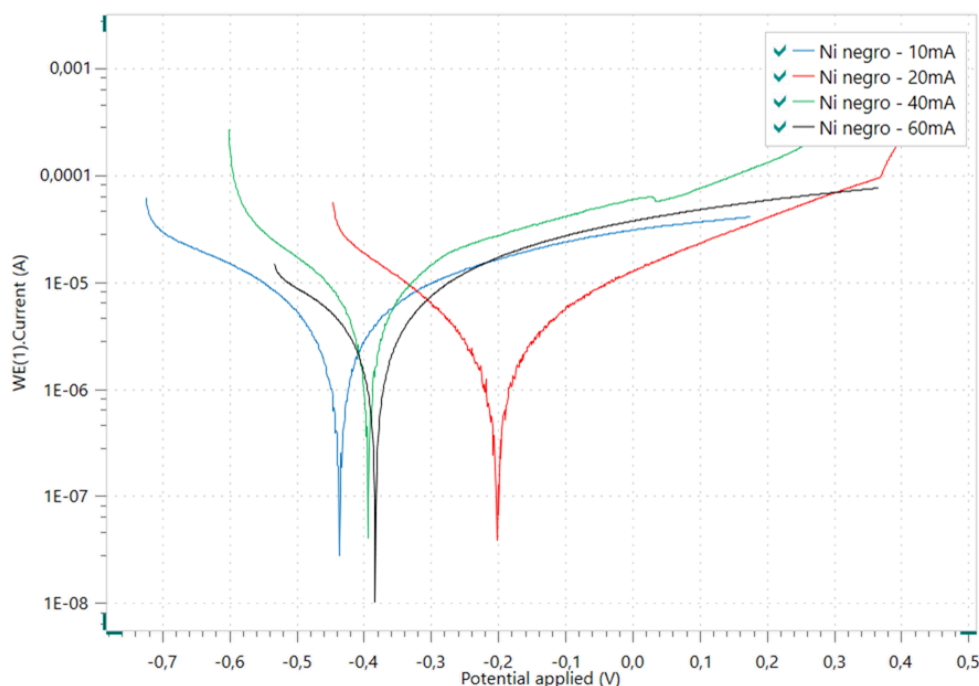


Figura 7. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear da liga de Níquel Negro.

Através da Figura 7, podemos observar que os revestimentos eletrodepositados com densidade de corrente de 20 e 60 mA/cm² foram os que apresentaram melhores resultados (Tab. 4), já que os valores dos potenciais de corrosão são mais positivos.

Tabela 4. Resultados obtidos através da Polarização Potenciodinâmica Linear.

Amostra	Parâmetros	
	E _{Corr} (V)	R _p (kΩ)
10 mA/cm ²	-0,4373	12,818
20 mA/cm ²	-0,2014	17,251
40 mA/cm ²	-0,3937	6,397
60 mA/cm ²	-0,3829	11,531

Este comportamento pode ser causado pela morfologia do revestimento, visto que o revestimento obtido com densidade de 20mA/cm² é mais uniforme e compacto. Revestimentos compactos e homogêneos de níquel se destacam por sua alta resistência à corrosão (Khorsand et al., 2014; Mennucci et al., 2021; Oluranti Sadiku-Agboola, 2012), visto que com o aumento da rugosidade há o acúmulo de substâncias potencialmente corrosivas e que podem causar a corrosão por pite nas reentrâncias e não conformidades dos revestimentos, através da absorção de espécies de íons agressivos (Cl⁻) (Khorsand et al., 2014).

Jian-mei Li et al. (2013) destaca que filmes de níquel preto otimizados e eletrodepositados em multicamadas possuem maior resistência à corrosão do que filmes de níquel metálico eletrodepositados nas mesmas condições, exceto pela variação da densidade de corrente de eletrodeposição.

Dessa forma, fica claro a importância de se investigar em profundidade a importância do fator de influência da densidade de corrente nas propriedades dos revestimentos de níquel negro para além da corrosão.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, quatro revestimentos obtidos por eletrodeposição em multicamadas para a produção de revestimentos de níquel preto foram comparados. Verificou-se que a aplicação direta das condições relatadas na literatura produziu depósitos pulverulentos e com baixa aderência em altas densidades de corrente, e revestimentos compactos e aderentes em menores densidades de corrente. Num caso foi depositado um revestimento preto compacto, mas a adesão ao substrato foi fraca (60 mA/cm²). Ficou evidente que os resultados podem ser devidos à mudança no substrato em relação aos trabalhos originais. Experimentos em menores densidades de corrente identificaram intervalos em que todos os procedimentos foram capazes de produzir depósitos negros. Ainda assim, ficou claro que a otimização era necessária para produzir um revestimento com a qualidade de acabamento desejada em relação à cor, compactidade e aderência. O trabalho progrediu com o procedimento que deu os melhores resultados, e as condições ótimas finais foram encontradas com uma eletrodeposição de camada de níquel metálico obtido através de um banho de Watts composto por sulfato de níquel (300 g.l⁻¹), cloreto de níquel (45 g.l⁻¹), ácido bórico (45 g.l⁻¹), seguido por uma sobrecamada eletrodepositada de níquel negro de um banho composto por cloreto de níquel (75 g.l⁻¹), cloreto de sódio (30 g.l⁻¹), uma densidade de corrente de 20 mA/cm² por 2 min de deposição sob 60 °C. Imediatamente antes da eletrodeposição, foi necessário um pré-tratamento ácido para garantir a adesão ao substrato. A superfície preta apresentou microrugosidade com nanoflocos. A cor preta do revestimento foi atribuída à interferência óptica causada pela textura da superfície. 3.2. Análises por Espectrofotometria indicam que os revestimentos apresentaram bom índice de absorvância no espectro de infravermelho, mostrando o potencial de seletividade dos revestimentos estudados. Curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram boa resistência à corrosão. O trabalho continua para ajustar as condições de brilho do revestimento, pois valores específicos são importantes para as diferentes aplicações.

5. REFERÊNCIAS

- Abbas, A. (2000). Solchrome solar selective coatings - an effective way for solar water heaters globally. *Renewable Energy*, 19, 145–154. www.elsevier.com/locate/renene
- Abbott, A. P., Ballantyne, A., Harris, R. C., Juma, J. A., & Ryder, K. S. (2015). A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, 176, 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.051>
- Badawy, W. A., Nady, H., & Abd El-Hafez, G. M. (2017). Electrodeposited Zn-Ni alloys as promising catalysts for hydrogen production-Preparation, characterization and electro-catalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 1146–1156. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.228>
- Balaraju, J. N., Anandan, C., & Rajam, K. S. (2006). Influence of codeposition of copper on the structure and morphology of electrodeless Ni-W-P alloys from sulphate- and chloride-based baths. *Surface and Coatings Technology*, 200(12–13), 3675–3681. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.010>

- Cordoba-Torresi, S. I., Gabrielli, C., Hugott-Le Goff, A., & Torresi, R. (1991). Electrochromic Behavior of Nickel Oxides Electrodes - I. Identification of the Colored State Using Quartz Crystal Microbalance. *Journal Electrochemical Society*, 138(6), 1548–1553.
- Delahaye-Vidal, A., Beaudoin, B., Sac-Epce, N., Tekaiia-Elhissen, K., Audemer, A., & Figlarz, M. (1996). Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode. *Solid State Ionics*, 84, 239–248.
- Dincer, I. (2000). Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4, 157–175. www.elsevier.com/locate/rser
- Djokic, S. S. (2010). *Modern Aspects of Electrochemistry - Electrodeposition: Theory and Practice* (Vol. 48). Springer Science. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5589-0>
- el Nady, J., Kashyout, A. B., Ebrahim, S., & Soliman, M. B. (2016). Nanoparticles Ni electroplating and black paint for solar collector applications. *Alexandria Engineering Journal*, 55(2), 723–729. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.12.029>
- Estrella-Gutiérrez, M. A., Lizama-Tzec, F. I., Arés-Muzio, O., & Oskam, G. (2016). Influence of a metallic nickel interlayer on the performance of solar absorber coatings based on black nickel electrodeposited onto copper. *Electrochimica Acta*, 213, 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.125>
- FAROOQ, M., GREEN, A. A., & HUTCHINS, M. G. (1998). High performance sputtered Ni:SiO₂ composite solar absorber surfaces. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54.
- Farooq, M., & Raja, I. A. (2008). Optimisation of metal sputtered and electroplated substrates for solar selective coatings. *Renewable Energy*, 6(33), 1275–1285. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2007.06.025>
- Foster, R., Ghassemi, M., & Cota, A. (2010). *SOLAR ENERGY Renewable Energy and the Environment* (A. Ghassemi, Ed.). Taylor & Francis Group.
- Gillette, R. B. (1960). Selectively Emissive Materials for Heat Absorbers Solar. *Solar Energy*, 4, 24–32.
- Gogna, P. K., & Chopra, K. L. (1979). Selective black nickel coatings on zinc surfaces by chemical conversion. *Solar Energy*, 23(5), 405–408. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(79\)90148-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(79)90148-8)
- Herrera-Zamora, D. M., Lizama-Tzec, F. I., Santos-González, I., Rodríguez-Carvajal, R. A., García-Valladares, O., Arés-Muzio, O., & Oskam, G. (2020). Electrodeposited black cobalt selective coatings for application in solar thermal collectors: Fabrication, characterization, and stability. *Solar Energy*, 207(December 2019), 1132–1145. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.042>
- Kalogirou, S. A. (2004). Solar thermal collectors and applications. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 30, Issue 3, pp. 231–295). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.001>
- Kennedy, C. E. (2002). *Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials* (1st ed., Issue July). National Renewable Energy Laboratory. <https://doi.org/10.2172/15000706>
- Khorsand, S., Raeissi, K., & Ashrafizadeh, F. (2014). Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Applied Surface Science*, 305, 498–505. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.123>
- Kruidhof, W., & van der Leij, M. (1979). COBALT OXIDE AS A SPECI'ALLY SELECTIVE MATERIAL FOR USE IN SOLAR COLLECTORS. *Solar Energy Materials*, 2, 69-79*.
- Li, J.-M., Cai, C., Song, L.-X., Li, J.-F., Zhang, Z., Xue, M.-Z., & Liu, Y.-G. (2013). Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(8), 2300–2306. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62732-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62732-6)
- Lira-Cantú, M., Morales Sabio, A., Brustenga, A., & Gómez-Romero, P. (2005). Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1–4), 685–694. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.045>
- Lizama-Tzec, F. I., Herrera-Zamora, D. M., Arés-Muzio, O., Gómez-Espinoza, V. H., Santos-González, I., Cetina-Dorantes, M., Vega-Poot, A. G., García-Valladares, O., & Oskam, G. (2019). Electrodeposition of selective coatings based on black nickel for flat-plate solar water heaters. *Solar Energy*, 194(July), 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.10.066>
- Lizama-Tzec, F. I., Macías, J. D., Estrella-Gutiérrez, M. A., Cahue-López, A. C., Arés, O., de Coss, R., Alvarado-Gil, J. J., & Oskam, G. (2015). Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar-thermal energy conversion. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(8), 5553–5561. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2195-5>
- LOWENHEIM, F. A. (1974). *Modern Electroplating* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Mason, J. J., & Brendel, T. A. (1982). Maxorb-a new selective surface on nickel. *Optical Coatings for Ennergy Efficiency and Solar Applications*, 324(139). <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>
- Mennucci, M. M., Montes, R., Bastos, A. C., Monteiro, A., Oliveira, P., Tedim, J., & Ferreira, M. G. S. (2021). Nanostructured black nickel coating as replacement for black Cr(VI) Finish. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/app11093924>
- Mockute, D., & Bernotiene, G. (2000). The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 135, 42–47.

- Mohanty, U. S., Tripathy, B. C., Singh, P., & Das, S. C. (2001). Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 579–583.
- Nakamura, Y., Kaneko, N., Watanabe, M., & Nezu, H. (1994). Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel. *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, 24, 227–232.
- Natarajan, C., Ohkubo, S., & Nogami, G. (1996). Influence of film processing temperature on the electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide. *Solid State Ionics*, 86–88, 949–953.
- Nunes, R. A. X., Costa, V. C., Sade, W., Araújo, F. R., & Silvaa, G. M. (2018a). Selective surfaces of black chromium for use in solar absorbers. *Materials Research*, 21(1). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0556>
- Nunes, R. A. X., Costa, V. C., Sade, W., Araújo, F. R., & Silvaa, G. M. (2018b). Selective surfaces of black chromium for use in solar absorbers. *Materials Research*, 21(1), 1–5. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0556>
- Oh, Y.-J., Chung, S.-H., & Lee, M.-S. (2004). Optimization of Thickness Uniformity in Electrodeposition onto a Patterned Substrate. *Materials Transactions*, 45(10), 3005–3010.
- Oliveira, E. M., Finazzi, G. A., & Carlos, I. A. (2006). Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. *Surface and Coatings Technology*, 200(20–21), 5978–5985. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.09.013>
- Oluranti Sadiku-Agboola. (2012). The properties and the effect of operating parameters on nickel plating (review). *International Journal of the Physical Sciences*, 7(3). <https://doi.org/10.5897/ijps11.1163>
- Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. In *Cogent Engineering* (Vol. 3, Issue 1). Cogent OA. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>
- Panossian, Z. (1995). Banho de Níquel Tipo Watts: Função dos Principais Constituintes. *Revista Tratamento de Superfície*, XVI(74), 32–38.
- Pavlatou, E. A., Raptakis, M., & Spyrellis, N. (2007). Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4571–4577. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.113>
- Rajput, M. S., Pandey, P. M., & Jha, S. (2015). Micromanufacturing by selective jet electrodeposition process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76(1–4), 61–67. <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5470-3>
- Rashidi, A. M., & Amadeh, A. (2010). Effect of electroplating parameters on microstructure of nanocrystalline nickel coatings. *Journal of Materials Science and Technology*, 26(1), 82–86. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60013-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60013-8)
- Rose, I., & Whittington, C. (2014). Nickel Plating Handbook. In *Nickel Institute*. Nickel Institute. <https://doi.org/10.1002/9783527813964.ch12>
- Saravanan, G., & Mohan, S. (2009). Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science*, 51(1), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.005>
- Schlesinger, M., & Paunovic, M. (2010). Modern Electroplating. In M. Schlesinger & M. Paunovic (Eds.), *Journal of The Electrochemical Society* (5th ed.). JOHN WILEY & SONS, INC. <https://doi.org/10.1149/1.2425993>
- Schurr, S. H. (1984). ENERGY USE, TECHNOLOGICAL CHANGE, AND PRODUCTIVE EFFICIENCY: An Economic-Historical Interpretation. *Annual Reviews Energy*, 9, 409–425.
- Selvakumar, N., & Barshilia, H. C. (2012). Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. In *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Vol. 98, pp. 1–23). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.028>
- Sims, R. E. H. (2004). Renewable energy: A response to climate change. *Solar Energy*, 76(1–3), 9–17. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(03\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(03)00101-4)
- Smith, G. B., Ignatiev, A., & Zajac, G. (1980). Solar selective black cobalt: Preparation, structure, and thermal stability. *Journal of Applied Physics*, 51(8), 4186–4196. <https://doi.org/10.1063/1.328276>
- Somasundaram, S., Pillai, A. M., Rajendra, A., & Sharma, A. K. (2015). High emittance black nickel coating on copper substrate for space applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.149>
- Tabor, H. Z., & Hakerem, B. (1960). *Surfaces for Collectors of Solar Radiation*.
- Tan, Y. J., & Lim, K. Y. (2003). Understanding and improving the uniformity of electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 167(2–3), 255–262. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00916-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00916-7)
- Teixeira, R. L. P., Raniero, L., Simao, R. A., Coelho, B., & Oliveira, A. C. (2011). Temperature influence on the thermal and structural properties of electrodeposited nanostructured black nickel cermet on high conductive C81100 copper. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 6(1), 86–92. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctq052>
- Teixeira, R. L. P., Simão, R. A., Coelho, B., & Oliveira, A. C. (2011). Nanostructuring of black nickel low cost solar absorbing electrodeposited on C81100 high conductive copper. *Recent Researches in Energy and Environment - 6th IASME / WSEAS International Conference on Energy and Environment, EE'11*, 17–25.

- Tessier, C., Haumesser, P. H., Bernard, P., & Delmas, C. (1999). The Structure of Ni(OH)₂: From the Ideal Material to the Electrochemically Active One. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(6), 2059–2067.
- Tharamani, C. N., & Mayanna, S. M. (2007). Low-cost black Cu-Ni alloy coatings for solar selective applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(8), 664–669. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.12.004>
- Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Pellicer, E., Celis, J., & Sort, J. (2013). Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt – tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. *Electrochimica Acta*, 104, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.022>
- Valladares, O. G., & Figueroa, I. P. (2017). *Aplicaciones térmicas de la energía solar en los sectores residencial, servicios e industrial* (1st ed.). Universidad Nacional Autónoma de México; Instituto de Energías Renovables.
- Vidal, M., Amigo, J. M., Bro, R., Ostra, M., & Ubide, C. (2010). Quantitative determination of additives in a commercial electroplating nickel bath by spectrophotometry and multivariate analysis. *Analytical Methods*, 2(1), 86–92. <https://doi.org/10.1039/b9ay00158a>
- Vitt, B. (1986). CHARACTERIZATION OF A SOLAR SELECTIVE BLACK COBALT COATING. In *Solar Energy Materials* (Vol. 13).
- Wehner, S., Bund, A., Lichtenstein, U., Plieth, W., Dahms, W., & Richter, W. (2003). Electrochemical investigations on the influence of electrolyte composition of Watts baths with special regard to throwing power. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 457–463.
- Wojciechowski, J., Baraniak, M., Pernak, J., & Lota, G. (2017). Nickel coatings electrodeposited from watts type baths containing quaternary ammonium sulphate salts. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(4), 3350–3360. <https://doi.org/10.20964/2017.04.70>
- Yousif, K. M. (1995). Modification of the electrodeposition method of molybdenum black coatings for solar energy applications. *Metal Finishing*, 93(6), 90–94. [https://doi.org/10.1016/0026-0576\(95\)96246-K](https://doi.org/10.1016/0026-0576(95)96246-K)
- Yousif, K. M., & Abdulgafar, S. A. (2018). Characterization of Black Nickel Solar Absorber Coatings on Brass Substrates. *ICOASE 2018 - International Conference on Advanced Science and Engineering*, 336–340. <https://doi.org/10.1109/ICOASE.2018.8548880>
- Zou, C., Zhao, Q., Zhang, G., & Xiong, B. (2016). Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. *Natural Gas Industry B*, 3(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2016.02.001>

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EFFECT OF THE TYPE OF OXIDES FORMED BY THE ELECTRODEPOSITION TECHNIQUE ON THE SELECTIVITY OF BLACK NICKEL-BASED SELECTIVE SOLAR SURFACES

Raíssa Alves Queiroga, raissa_queiroga77@hotmail.com¹

Kelly Cristiane Gomes, gomes@cear.ufpb.br¹

Renato Alexandre Costa de Santana, renatoacs@ufcg.edu.br²

¹Universidade Federal da Paraíba, Campus I Lot. Cidade Universitária, PB, 58051-900

²Universidade Federal de Campina Grande, R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58428-830

Abstract. This work seeks to optimize the process of obtaining a selective surface of black nickel by electrodeposition and characterization of the alloys obtained. The coatings were obtained through multilayer nickel electrodeposition on SAE1020 steel substrate with pH variation (4.5-6) and current density (10, 20, 40 and 60 mA/cm²) and time (120 and 390s), at a temperature of 60°C of a metallic nickel alloy by means of a Watts bath followed by an electrodeposition of black nickel. The coatings obtained under current density of 20mA/cm² stood out for their good corrosion resistance (R_p : 17.251 kΩ; E_{corr} : -0.2014V), high absorbance in the solar radiation spectrum and more uniform and compact morphology, such coatings with these characteristics stand out for their high corrosion resistance, since it has good absorbance associated with a low thickness and compact morphology. Since with the increase in roughness, there is the accumulation of potentially corrosive substances that can cause pitting corrosion in the recesses and non-conformities.

Keywords: Solar Selective Surfaces. Electrodeposition. Black Nickel. Corrosion.