

TINTAS SELETIVAS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE ENERGIA SOLAR TÉRMICA**Alves I.N.*, Carvalho M.J.*, Diamantino T.C.***

* Laboratório Nacional de Energia e Geologia I.P., Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal,
isabel.nascimento@lneg.pt

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2041>

RESUMO

As tintas espectralmente seletivas são atualmente uma potencial alternativa a outros revestimentos seletivos, como os obtidos por métodos de deposição a vácuo, para sistemas de energia solar térmica, tendo como benefícios a utilização de técnicas de aplicação e manutenção mais simples, disponibilidade comercial a mais baixo custo e elevada durabilidade. Existem apenas algumas tintas comerciais capazes de produzir revestimentos com elevado desempenho ótico e simultaneamente elevada estabilidade térmica, para algumas aplicações. Estas tintas são referidas como seletivas sensíveis ou insensíveis à espessura (TSSS e TISS). Este trabalho apresenta estas tintas seletivas, com referência aos constituintes que têm merecido maior atenção, a relação entre eles e as características óticas dos revestimentos e desempenho obtido nos diversos estudos efetuados, tanto em termos de eficiência das propriedades óticas, como de durabilidade de materiais. Pretende-se ainda dar uma visão atual da possibilidade de aplicação das tintas seletivas em sistemas de energia solar térmica a baixas-médias e altas temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: Tintas seletivas, TSSS, TISS, Energia Solar Térmica.

ABSTRACT

Spectrally selective paints are currently a potential alternative to other solar selective coatings, such as those obtained by vacuum deposition methods, for solar thermal energy systems, with the benefits of simpler application and maintenance techniques, commercial availability at lower cost and high durability. There are only a few commercial paints capable of producing coatings with high optical performance and simultaneously high thermal stability, for some applications. These paints are referred to as thickness spectrally selective sensitive or insensitive (TSSS and TISS). This work presents these selective paints, with reference to the constituents that have deserved greater attention, the relationship between them and the optical characteristics of the coatings and performance obtained in the various studies carried out, both in terms of the efficiency of the optical properties and the durability of materials. It is also intended to present a current view of the possibility of applying selective paints in solar thermal energy systems at low-medium and high temperatures.

KEYWORDS: Selective Paints, TSSS, TISS, Solar Energy

INTRODUÇÃO

A energia solar é considerada a maior e mais limpa fonte de energia renovável, a qual pode ser diretamente convertida em energia térmica a partir de tecnologias solares térmicas. Nas últimas décadas os sistemas de energia solar térmica têm despertado a atenção mundial pela sua elevada eficiência e capacidade de conversão energética de baixo custo, tanto a nível doméstico como industrial. Para que estas tecnologias se tornem competitivas os sistemas têm de ser seguros, de baixo custo, simples de operar e de elevada eficiência (Kumar e Dixit, 2019; Evangelisti et al., 2019). O modo de operação da maioria destas tecnologias recorre ao uso de coletores solares térmicos compostos por um material absorvedor que recebe e converte a radiação solar incidente em calor, o qual é transferido para um líquido de trabalho que circula pelo coletor (Gorjian et al, 2020). Os sistemas solares térmicos têm grande aplicação atualmente na geração de calor para aquecimento de água, aquecimento do ambiente, para cozinhar, tratamento de águas e para processos industriais (Evangelisti et al, 2019). A eficiência destes sistemas é avaliada pela perda energética ocorrida face à fração de energia convertida, sendo uma das vias destas perdas resultante da radiação térmica emitida. O recurso às superfícies solares seletivas, permite minimizar estas perdas (Trease et al, 2013). No entanto, como nenhum material por si só alcança os requisitos necessários de seletividade, a otimização das propriedades óticas e estruturais da superfície tem sido obtida pela combinação de materiais, modificação da superfície ou mesmo pela síntese de materiais absorvedores em multicamada, originando diversos tipos de revestimentos espectralmente seletivos. Para que a conversão da energia solar seja considerada eficiente nestes coletores os revestimentos seletivos devem exibir uma absorptância elevada, superior a 95% na região de UV-Vis-NIR (entre 0,3 e 2,5 μ m) e baixa emissividade <0,10% na região do IR ($\geq 2,5 \mu$ m) (Kumar e Dixit, 2019). Os revestimentos não seletivos têm um valor de refletância constante ao longo de todo o espectro e a emissividade é tanto maior quanto maior a temperatura de trabalho, o que se traduz num aumento de perdas térmicas. Por este motivo, desde a década de 50 com origem no trabalho desenvolvido por Tabor (1956) entre outros, as superfícies com revestimentos espectralmente seletivos assumiram a sua importância no desenvolvimento dos sistemas de conversão fototérmica, dando origem a muitas décadas de pesquisa e desenvolvimentos a nível mundial.

Este trabalho tem como objetivo apresentar os tipos de tintas seletivas que têm vindo a ser desenvolvidas para aplicação como revestimentos seletivos para as superfícies absorvedoras de radiação solar. É feita referência aos constituintes que têm merecido maior atenção no desenvolvimento destes produtos, a relação entre eles e as características óticas e físicas dos revestimentos e comportamento/desempenho obtido nos diversos estudos efetuados, tanto em termos de eficiência das propriedades óticas, como de durabilidade de materiais. Pretende-se ainda dar uma visão atual da possibilidade de aplicação das tintas seletivas em sistemas de energia solar térmica.

TINTAS SELETIVAS

Desde os primeiros desenvolvimentos para a obtenção de revestimentos seletivos solares a utilização de tintas foi uma alternativa introduzida para a substituição de outros métodos de deposição de revestimentos seletivos mais complexos e dispendiosos, como os métodos de eletrodeposição e deposição física ou química (PVD e CVD). As primeiras tintas utilizadas em sistemas de energia solar foram as tintas pretas com praticamente nenhuma seletividade (NS). (Trease et al, 2013, Bogaerts e Lampert, 1983).

A literatura apresenta 2 tipos de tintas espectralmente seletivas e que têm merecido atenção pelos investigadores. Ambas utilizam o conceito de multicamada absorvedor-refletor (estruturas tandem) e distinguem-se pelo efeito que a espessura do revestimento por pintura obtido provoca no desempenho da superfície. O primeiro tipo são as tintas denominadas tintas espectralmente seletivas sensíveis à espessura (TSSS - thickness sensitive spectrally selective), no qual o revestimento por pintura forma a camada absorvedora exterior e uma superfície metálica refletora na região do infravermelho forma a camada de base. No segundo tipo, tintas espectralmente seletivas insensíveis à espessura (TISS -thickness insensitive spectrally selective) são introduzidos pigmentos com propriedades de baixa emissividade, não necessitando de um substrato metálico de baixa emissividade na base (Wijewardane e Goswami, 2012). De acordo com Lundh et al (2010) é possível obter uma absorptância solar elevada de $\approx 0,95$ para qualquer um dos três tipos de tintas contudo diferindo na emissividade térmica (a 100 °C): 0,95, 0,5 e 0,2 para tintas NS (Meinel e Meinel, 1976), TISS (Orel et al, 2007a) e TSSS (Orel e Gunde, 2001), respetivamente.

As primeiras formulações das tintas seletivas surgiram nos anos 70, nas quais era utilizado um ligante de resina de silicone com dispersão de fuligem de carvão disperso ou pigmento inorgânico (CuFeMnOx preto em espinela) este último fornecendo revestimentos de tinta TSSS com uma absorptância solar de 0,90 e emissividade térmica, dependendo da espessura, de 0,18 a 0,25 e estabilidade de longo prazo adequada (Jerman et al, 2013). Propriedades óticas $\alpha_s=0,94$ e $\epsilon_T=0,15$, têm sido alcançadas em tintas espectralmente seletivas sensíveis à espessura (Wijewardane e Goswami, 2012).

A versão mais antiga de revestimentos de tinta TISS é um revestimento preto que consiste em um pigmento em espinela preto (Ferro Company, PK 3060) dispersos em ligantes de resina de poliuretano ou silicone, proporcionando revestimentos pretos TISS com uma absorvância solar a partir de 0,91. Os revestimentos de tinta TISS coloridos desenvolvidos a partir de pigmentos de vários tons, desde os pretos até às versões coloridas de revestimentos de tinta TISS são obtidos pela adição de pigmento em flocos metálicos. Os menores valores de ϵ_T alcançados para ambos os tipos de revestimentos situam-se entre 0,35–0,41 (Orel et al., 2007a).

A propriedade mais importante dos revestimentos de tinta TISS reside no facto que podem ser aplicados em superfícies metálicas e não metálicas, como polímeros. As vantagens destas tintas insensíveis à espessura são a longevidade e resistência química conferidas pela espessura mais elevada da camada aplicada, a variedade de cores e simples aplicação com seletividade espectral (Orel et al, 2007a).

O desenvolvimento destas tintas tem sido baseado na relação entre pigmentos de elevada refletância e suas dispersões em meios ligantes (resinas transparentes) (Yuan et al., 2013 e Steinbücher et al., 2017) e consequentemente a influência da espessura dos revestimentos obtidos na seletividade solar requerida. Estes trabalhos de investigação têm vindo a ser objeto de algumas patentes internacionais (Trease et al., 2013).

O desenvolvimento de ambos os tipos de tintas espectralmente seletivas está interligado no campo dos pigmentos absorvedores e suas dispersões (Jerman et al, 2010, aditivos (Japelj et al, 2008) e na sua durabilidade (Kunic, 2009 e 2011)

COMPOSIÇÃO DAS TINTAS

As tintas são sistemas complexos compostos por uma resina polimérica (ligante), partículas de pigmentos adequadamente dispersos, aditivos e solventes. Muitos parâmetros influenciam a qualidade de uma tinta, como a química da resina, as propriedades da superfície do pigmento, que determinam sua compatibilidade com a matriz polimérica, a estabilidade das dispersões de pigmento no estado líquido e sua solidificação durante o processo de secagem (Jerman et al., 2013). Apesar das várias estratégias desenvolvidas nos últimos anos para produzir revestimentos com propriedades óticas melhoradas, os benefícios da presença de um ligante polimérico em revestimentos de tinta são reconhecidos, uma vez que, em combinação com vários pigmentos e aditivos, é ele que confere aos revestimentos a estabilidade necessária à radiação UV, resistência mecânica, resistência a riscos, hidrofobicidade entre outras propriedades (Kozelj et al., 2009). O problema coloca-se em como evitar uma redução de α_s e um aumento dos valores de ϵ_T de revestimentos por pintura. Para as tintas TSSS, este é superado pela produção de tintas com alto teor de partículas de pigmento na menor quantidade possível de ligante polimérico (Perše et al., 2015). Isso só pode ser alcançado para tintas com parâmetros controlados como a viscosidade do ligante, o teor de solventes e sua evaporação no processo de secagem e distribuição de pigmentos (Yuan et al., 2013).

Ligantes

No que respeita às tintas TSSS, para atender aos requisitos de seletividade solar, existe a necessidade de se obter filmes finos de resina transparente com elevada carga de pigmentos de alta refletância. A resistência mecânica, a resistência à corrosão e a durabilidade são propriedades conferidas principalmente pela resina ligante (Yuan et al., 2013). A seletividade dos revestimentos por pintura pode ser comprometida devido ao aumento da espessura da película do revestimento, o que resulta numa elevada emissividade térmica causada pela absorção no infravermelho do ligante orgânico (Ma et al., 2016, Steinbücher et al. 2017). A maioria das resinas utilizadas são silicones orgânicos que são ligantes termicamente resistentes, sendo alguns deles silicone-poliéster, poliuretano ou ligante de fluoropolímero (Wijewardane e Goswami, 2012). A viscosidade da resina é característica muito importante pois afeta a emissividade no infravermelho, do revestimento aplicado (Yuan et al., 2013).

Pigmentos

A TISS, por seu lado, é composta por uma mistura de óxidos inorgânicos, pigmentos absorvedores que garantem a absorvância solar e por partículas metálicas que agem como refletoras da radiação no infravermelho. Estas partículas alteram as propriedades óticas e influenciam a seletividade espectral do revestimento, dispensando assim a necessidade de ser aplicada a um substrato metálico para conferir a seletividade espectral. Contudo, a microestrutura de todos os pigmentos na película seca do revestimento e em particular a posição e orientação das partículas metálicas têm grande influência na seletividade obtida (Perse et al, 2013).

De uma forma geral, fatores como a dimensão da partícula de pigmento, concentração volumétrica de pigmento, e estado de dispersão de pigmento têm elevada influência no desempenho seletivo espectral dos revestimentos subsequentes.

Durante as últimas décadas, muitos tipos de pigmentos têm sido usados, sendo na sua maioria semicondutores ou óxidos de metais de transição (Cu, Mn, Co, Cr e Fe) com estrutura em espinela, sozinhos ou em misturas com outros compostos, os quais têm-se apresentado muito promissores como pigmentos absorvedores seletivos para sistemas de

conversão de energia solar térmica (Ma et al., 2016). As possíveis aplicações devido às suas propriedades únicas, como a inércia química, a alta resistência à corrosão, a alta resistência mecânica, a boa estabilidade térmica e as excelentes propriedades ópticas têm atraído grande interesse (Geng et al., 2011; Ma et al. 2016a, 2016b, 2016c e 2017). Pós de CuFeMnO_4 do tipo espinela, entre outros, têm sido usados como pigmentos de absorção solar para preparar revestimentos de tintas TSSS. Outros investigadores têm explorado outros pós do mesmo tipo de espinela como CuCoMnO_x , CuCr_2O_4 e $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,5, 1$) (Geng et al., 2011 e 2012) e óxidos de CuMn (ex. $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ com películas aplicadas em vários substratos de alumínio, aço inoxidável e substratos de vidro por Pal et al. (2013) e CuMn_2O_4 por Ma et al. (2016). Para as tintas TISS, têm sido relatados por Orel et al., (2007a e 2007b) e Japelj et al. (2008), a utilização de diferentes pigmentos como pigmentos pretos (espinelas de Cr-Fe e Cu-Cr e de óxido de ferro) que permitem aumentar a absorvância solar, pigmentos de óxidos inorgânicos que conferem cor (como azul, verde e vermelho) e partículas de alumínio ou pigmentos de flocos de alumínio com baixa emissividade térmica.

Dispersantes

O grau de dispersão dos pigmentos afeta diretamente as propriedades óticas dos revestimentos (Gunde et al., 2003) e as propriedades reológicas da tinta (Wijewardane e Goswami, 2012; Perse et al., 2015; Jerman et al., 2011). O uso de dispersantes possibilita interações adequadas com a superfície das partículas de pigmento e, por outro lado, compatibilidade adequada com o ligante polimérico, promovendo partículas de pigmento uniformemente e finamente dispersas sem aglomerados ou agregados (Jerman et al., 2012).

O processo de dispersão de um pigmento envolve a funcionalização das partículas do pigmento. As moléculas de silano têm sido preferidas, pois podem modificar as superfícies por meio de interações químicas mais fortes, e ligação irreversível dos silanos na superfície do pigmento. A proposta é modificar o comportamento hidrofílico da superfície para organofílico (Perše et al., 2015). Dispersantes simples à base de trialcóxissilano [X-SiOR 'onde X = grupo orgânico com várias funcionalidades (amino, acril, epoxi isocianato) e $\text{OR}' = \text{alcoxi, metoxi, acetoxi, etc.}$] têm sido usados como dispersantes para fazer tintas TSSS (Jerman et al., 2012).

Nos últimos anos, foi divulgado um novo método para modificação de superfície de pigmentos em tintas TSSS e TISS. A incorporação de compostos oligoméricos de silsesquioxano poliédricos (POSS) em ligantes de resina polimérica resulta em melhorias que podem afetar a morfologia, as propriedades reológicas e viscoelásticas. Foram usados por diferentes autores (Jerman et al., 2010, 2011 e 2012; Perše et al., 2015) dispersantes trisilanol POSS com vários tipos de grupos R periféricos no núcleo da molécula tipo gaiola. O resultado foi o aumento da produtividade, melhores propriedades mecânicas e melhor acabamento superficial (Perše et al., 2015).

Solventes

A composição de solventes pode alterar drasticamente a qualidade da tinta. Os materiais podem cristalizar fora da solução ou as dispersões podem tornar-se instáveis. A extensão da diluição é crítica para a aplicação das tintas espectralmente seletivas. A elevada diluição, quando não acautelada uma eficiente dispersão, a tinta tende a flocular. Contudo, se a tinta não for suficientemente diluída, dependendo da técnica de aplicação, pode resultar em camadas não uniformes ou contínuas. Em ambos os casos a seletividade espectral é afetada negativamente, com possível diminuição de absorvância solar por falha de adequada dispersão dos pigmentos, ou aumento de emissividade térmica devido ao aumento da espessura da camada de ligante polimérico (Perše et al., 2013 e 2015; Jerman et al., 2012).

O procedimento de preparação destas tintas é em parte comum a todos os procedimentos relacionados à preparação de revestimentos TSSS e TISS. Várias patentes foram publicadas com a descrição do processo de preparação de tintas seletivas, produção de pigmentos em pó e seu tratamento / dispersão e tecnologias de aplicação para a realização de revestimentos. Trease et al., 2013, apresenta um artigo de revisão histórico destes documentos/procedimentos.

Existem várias técnicas de aplicação de tintas sobre diversos substratos como por exemplo “spray coating”, “coil coating”, “dip coating”, “brushing” etc, sendo referidas em grande parte da literatura apresentada. Independentemente da técnica de aplicação, as tintas são sujeitas a condições de fluxo complexas durante o processo de aplicação. A alteração das propriedades reológicas das tintas, nas várias etapas do seu tempo de vida, desde o armazenamento da tinta em lata, processo de aplicação e secagem dos revestimentos no substrato são referidas por Perse et al, 2013 e 2015.

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DE TINTAS SELETIVAS

O processo de corrosão é um problema universal para qualquer um dos revestimentos solares, que decorre diretamente da associação da estabilidade de longo prazo de um revestimento absorvedor solar com a eficiência de conversão fototérmica. O problema não é trivial, pois impõe a necessidade de fabrico de revestimentos anticorrosivos sem afetar a sua seletividade espectral (Kozelj et al, 2009). Questões como boa aderência e coesão do revestimento e adsorção completa do ligante nas superfícies do pigmento, para preencher os vazios entre as partículas do pigmento, promovem uma boa estabilidade mecânica do revestimento. Ainda a baixa permeabilidade da película e propriedades de hidrofobicidade contribuirão para revestimentos seletivos estáveis (Steinbücher et al. 2017).

O desenvolvimento de absorvedores solares seletivos continua atualmente a ser um desafio devido ao custo e às ineficiências dos materiais em vários domínios.

A escolha dos diferentes constituintes deve ser feita previamente de forma a garantir as características pretendidas de absorvência, emissividade e estabilidade a longo prazo às temperaturas de operação.

Diferentes revestimentos seletivos são usados para diferentes aplicações dependendo da gama de temperaturas de trabalho que são pretendidas. Para baixas e médias temperaturas, os revestimentos são utilizados em coletores solares não concentradores e para altas temperaturas os revestimentos seletivos estáveis são usados em coletores concentradores (Kumar e Dixit, 2019).

Para o estudo do tempo de vida esperado para revestimentos orgânicos de tintas TSSS e TISS com base em resinas, mais estáveis à temperatura, de poliuretano com dispersantes de trisilanol POSS, Kunic et al (2011) observaram excelente aderência do revestimento com tempo de vida esperado de mais de 20 e 25 anos para a tinta TISS e TSSS, respetivamente, a aplicar em sistemas de solares térmicos de baixa-média temperatura. Resultados coincidentes foram relatados por Geng et al. (2012) para tintas TSSS com ligante à base de resina epoxídica. Ma et al. (2016a), propõem tinta TSSS de silicone modificada com resina epoxídica e com pigmentos cerâmicos tipo espinelas CuMn_2O_4 , para aplicações em coletores solares térmicos para baixas e médias temperaturas, com absorvências de 0,895-0,905 e emissividades térmicas de 0,186-0,310 e com estabilidade térmica a 300°C. Contudo para 400°C estas propriedades óticas sofrem drásticas alterações o que indica instabilidade térmica e degradação do revestimento.

A integração de coletores solares em edifícios é uma aplicação cada vez mais comum (Evangelisti et al., 2019). Orel et al. (2007b) concluiu que as tintas TISS à base de poliuretano por comparação com tintas à base de resina epoxídica, são a melhor opção para coletores solares para fachadas, com excelente aderência a substratos de variados polímeros, o que os torna adequados ao fabrico de absorvedores solares poliméricos. Kunic et al. (2009) apresentam um revestimento de tinta TISS testado à temperatura de 200°C, superior à temperatura de estagnação, mas inferior à temperatura de decomposição da resina de poliuretano, como uma opção válida para coletores solares com cor para fachadas de edifícios, com ou sem cobertura de vidro. Quesada et al. (2012) apresenta os desenvolvimentos da aplicação de TISS aos sistemas integrados em fachadas solares opacas ativas, fazendo uma síntese dos revestimentos desenvolvidos por Orel et al. (2007a), Japelj et al. (2008), Kojelj et al. (2009) e Jerman et al. (2010).

Os desenvolvimentos mais recentes de revestimentos absorvedores para o domínio de baixas a médias temperaturas foram reunidos e apresentados por Gorjian et al. (2020), com referência à utilização de tintas e introdução de partículas para aumento da sua seletividade. Para coletores planos, que detêm a maior parte da indústria de sistemas solares térmicos de baixa temperatura, os desenvolvimentos relevantes são aplicados à indústria. Gorjian et al. (2020) referem a introdução de nanotubos de carbono e partículas de óxido cúprico (CNTs/CuO) em tintas pretas não seletivas tornando-as com elevada absorvência ($\alpha_s=0,964$). Abdelkader et al. (2020), referem a utilização de superfícies absorvedoras seletivas pela introdução destes nanomateriais em tinta preta comercial e aplicação por projeção. Foi obtido um revestimento com elevada seletividade ($\alpha_s=0,964$ e $\epsilon_T=0,124$), considerado adequado para aplicações em aquecimento de edifícios e secagem de produtos agrícolas.

Sest et al. (2018) dispersou nanopartículas de grafeno como um aditivo inibidor de corrosão em revestimentos de tintas espectralmente seletivas sensível à espessura (TSSS). A adição de pequena quantidade de nanopartículas de grafeno à tinta permitiu melhorar significativamente o comportamento anticorrosivo. Estes revestimentos foram preparados com produtos facilmente acessíveis e a baixo custo, o que torna estes revestimentos de tinta espectralmente seletivos sensíveis à espessura atraentes para a produção industrial em substratos de alumínio, sendo que a combinação das características de seletividade elevada e resistência à corrosão podem oferecer novas possibilidades de aplicações.

Outras experiências de introdução de nanopartículas dispersas em tinta preta (tais como ligas NiAl, NiO e CuO) para aumento de seletividade têm sido realizadas (Ashamaileh et al., 2010).

Gorjian et al. (2020), referem ainda a utilização de uma tinta preta solar seletiva ThurmaloX250 aplicada às paletas de Al em coletores de tubos de vácuo. Andemeskel et al., 2017, estudou a influência da espessura pela aplicação de várias camadas da mesma tinta, obtendo sempre elevada absorvência solar (0,94) mas com eficiência térmica apenas para baixas espessuras. A tecnologia de coletores de tubos de vácuo é uma das tecnologias dominantes para as quais os fabricantes estão também interessados em obter uma melhor eficiência.

Nos últimos anos o maior enfoque tem sido dado aos revestimentos seletivos com elevada estabilidade térmica a longo prazo, em vácuo ou ao ar, para aplicações a altas temperaturas em sistemas de energia solar de concentração.

A tecnologia de foco pontual (torre solar) como de foco linear (coletor cilíndrico-parabólicos), são as tecnologias que ocupam maior destaque devido aos baixos custos de operação, elevada eficiência de conversão e flexibilidade para utilização em larga escala como as centrais solares (Noc et al. 2019; Xu et al., 2020). Inúmeros materiais têm sido investigados para conferir propriedades de antirreflexo, melhor transmissão, menor acumulação de detritos orgânicos, resistência à abrasão, resistência à corrosão e absorção solar seletiva (Isravel et al., 2020). A potencialidade das tintas seletivas serem aplicadas no campo da energia solar a temperaturas de operação mais elevadas é atualmente alvo de estudo, considerando a necessidade de uma otimização da sua formulação (Ladgaonkar et al., 2014 e Wang et al., 2018) para estabilidade térmica a temperaturas $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma tinta não seletiva comercial Pyromark 2500 tem vindo a ser aplicada como revestimento em recetores centrais de torre, sendo que inicialmente era utilizada em caldeiras e aeronaves ultrassónicas, apresentando 97% de absorvância solar. A esta tinta preta de base silicone são adicionadas cargas que incrementam a sua resistência térmica. A elevada absorvância e facilidade de aplicação têm sido as razões para esta opção, em detrimento de alguns revestimentos absorvedores seletivos. No entanto, possui elevada emissividade térmica e baixa durabilidade. Martinez et al., 2020, sugere duas formas de ultrapassar estas dificuldades, sendo a primeira o desenvolvimento de novos revestimentos absorvedores com elevada absorvância solar, baixa emissividade térmica e maior durabilidade que se apresentem como viáveis comercialmente tanto para o fabrico (aplicação dos revestimentos), como para a manutenção de grandes componentes. E a segunda é melhorar as propriedades da tinta Pyromark 2500 associadas à durabilidade e propriedades mecânicas. Com o estudo físico-químico do processo de cura e a sua relação com as propriedades mecânicas do revestimento, realizados pelos autores, foi possível obter a informação necessária para a melhoria da durabilidade deste revestimento por pintura. De acordo com Xu et al., 2020, o fabricante da tinta Pyromark 2500 afirma que esta tinta resiste a temperaturas superiores a 1093° , no entanto a emissividade à temperatura de interesse ($>400^{\circ}\text{C}$ atualmente e $> 600^{\circ}\text{C}$ para a próxima geração de tecnologias CSP) é demasiado alta e a sua absorvância solar diminui com o período de exposição a elevadas temperaturas (750°C). Noc et al., 2020 discutem a anterior utilização desta tinta e realizaram um estudo da estabilidade a longo prazo e mecanismos de degradação e a relação entre o desempenho e o tempo de vida previsto para uma superfície absorvedora composta pelo substrato Inconel617 revestida por uma tinta à base de resina de silicone com pigmento preto de espinela de $\text{CuFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

COMENTÁRIOS FINAIS

Apesar dos inúmeros estudos realizados nas últimas décadas para os revestimentos solares seletivos, muitos desafios ainda se mantêm, como o estudo de resinas com baixa emissividade térmica mesmo a espessuras de revestimento mais altas. São necessários desenvolvimentos de novos ligantes com resistência térmica e pouca influência na radiação térmica no infravermelho, com elevada seletividade e estabilidade térmica. As tintas espectralmente seletivas e tintas de elevada absorvância para aplicação no campo da energia solar a temperaturas de operação mais elevadas são atualmente alvo de estudo, considerando a necessidade de uma otimização da sua formulação para garantir a estabilidade térmica do revestimento a temperaturas $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. São ainda necessários mais estudos respeitantes à estabilidade destes revestimentos em diferentes condições atmosféricas e aos seus mecanismos de degradação por forma a que existam garantias de durabilidade e assim permitir uma maior implementação dos sistemas solares térmicos de baixa, média e alta temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabalho teve o Apoio financeiro dos projetos DURASOL (FCOMP-01-0124-FEDER-027507 (Ref. FCT RECI/EMS-ENE/0170/2012)) e LIFESOLAR POCI-01-0145-FEDER-016709 FCT (PTDC/EMS-ENE/0578/2014) apoiado pelo COMPETE 2020 e LISBOA 2020 no âmbito do Acordo de Parceria PORTUGAL 2020 através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e apoiado pela FCT através dos Fundos Nacionais.

REFERÊNCIAS

Abdelkader T K., Zhang Y., Gaballah E. S., Wang S., Wan Q., Fan Q. (2020). Energy and exergy analysis of a flat-plate solar air heater coated with carbon nanotubes and cupric oxide nanoparticles embedded in black paint. *Journal of Cleaner Production* 250, 119501, 1-11.

AlShamaileh E. (2010). Testing of a new solar coating for solar water heating applications. *Solar Energy* 84, 1637-1643.

- Andemeskel A., Suriwong T., Wamae W. (2017). Effects of Aluminum Fin Thickness Coated with a Solar Paint on the Thermal Performance of Evacuated Tube Collector. *Energy Procedia* 138, 429-434.
- Bogaerts W. F., Lampert C. M. (1983). Review materials for photothermal solar energy conversion. *Journal of Materials Science* 18, 2847-2875.
- Evangelisti L., Vollaro R. L., Asdrubali F. (2019). Latest advances on solar thermal collectors: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114, 109318, 1-20.
- Geng Q. F., Zhao X., Gao X. H., Liu G. (2011). Sol-Gel Combustion-Derived CoCuMnO_x Spinels as Pigment for Spectrally Selective Paints. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 827-832 (2011).
- Geng I., Zhao X., Gao X., Yu H., Yang S., Liu G. (2012). Optimization design of CuCr_xMn_{2-x}O₄-based paint coatings used for solar selective applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 105, 293-301.
- Gorjian S., Ebadi H., Calise F., Shukla A., Ingraio C. (2020). A review on recent advancements in performance enhancement techniques for low-temperature solar collectors. *Energy Conversion and Management* 222, 113246, 1-30.
- Gunde M. K., Orel Z. C., Hutchins M. G. (2003). The influence of paint dispersion parameters on the spectral selectivity of black-pigmented coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80, 239-245.
- Japelj B., Vuk A. S., Orel B., Perše S. L., Jerman I., Kovač J. (2008). Preparation of a TiMEMO nanocomposite by the sol-gel method and its application in coloured thickness insensitive spectrally selective (TISS) coatings. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 92, 1149-1161.
- Jerman I., Koželj M., Orel B. (2010). The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane dispersant and low surface energy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 94, 232-245.
- Jerman I., Mihelcic M., Verhovsek D., Kovac J., Orel B. (2011). Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as pigment surface modifiers for fluoropolymer based Thickness Sensitive Selective (TSSS) paint coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 423-431.
- Jerman I., Kozelj M., Perse L. S., Orel B. (2013). Paint coatings for Polymeric solar absorbers and their applications. *Polymeric Materials for Solar Thermal Applications*, Köhl, M. et al (eds), Cap.9.2, pp.167-184, Wiley-VCH.
- Kozelj M., Vuk A. S., Jerman I., Orel B. (2009). Corrosion protection of Sunselect, a spectrally selective solar absorber coating, by (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1733-1742.
- Kumar R., Dixit A. (2019). Corrosion resists Ni, Co co-pigmented nanoporous anodized alumina. *Journal of Alloys and Compounds* 810, 151833, 1-9.
- Kunič R., Koželj M., Orel B., Vuk A. Š., Vilčnik A., Perše L. S., Merlini D., Brunold S. (2009). Adhesion and thermal stability of thickness insensitive spectrally selective (TISS) polyurethane-based paint coatings on copper substrates. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 93, 630-640.
- Kunič R., Mihelčič M., Orel B., Perše L. S., Bizjak B., Kovač J., Brunold S. (2011). Life expectancy prediction and application properties of novel polyurethane based thickness sensitive and thickness insensitive spectrally selective paint coatings for solar absorbers. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 95, 2965-2975.
- Isravel R. S., Saravanan S., Vijayan V. (2020). A review of material and coatings in solar collectors. *Materials Today: Proceedings* 21, 497-499.
- Noc L., Sest E., Kapun G., Zepeda F. R., Binyamin Y., Merzel F., Jerman I. (2019) High-solar-absorptance CSP coating characterization and reliability testing with isothermal and cyclic loads for service-life prediction. *Energy Environ. Sci.* 12, 1679.
- Ladgaonkar P. S., Patil Abhishek A., Patil A. M. (2014). Review Paper on Selective Coating of Absorber Tube for Parabolic Trough Collector. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 3(4).

- Lundh M., Blom T., Wackelgard E. (2010). Antireflection treatment of thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paints for thermal solar absorbers. *Solar Energy* 84, 124-129.
- Orel B., Spreizer H., Vuk A. S., Fir M., Merlini D., Vodlan M., Köhl M. (2007). Selective paint coatings for coloured solar absorbers: Polyurethane thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints (Part II). *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 108-119.
- Orel B., Spreizer H., Perše L.S., Fir M., Vuk A. S., Merlini D., Vodlan M., Köhl M. (2007). Silicone-based thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints as selective paint coatings for coloured solar absorbers (Part I). *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 93-107.
- Orel Z. C., Gunde M. K. (2001). Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 68, 337-353.
- Ma P., Geng Q., Gao X., Yang S., Liu G. (2016). Solution combustion of spinel CuMn_2O_4 ceramic pigments for thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings. *Ceramics International* 42, 11966-11973.
- Ma P., Geng Q., Gao X., Yang S., Liu G. (2016). $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based ceramic spectrally selective coatings for efficient solar absorber applications. *Journal of Alloys and Compounds* 675, 423-432.
- Ma P., Geng Q., Gao X., Yang S., Liu G. (2016). CuCr_2O_4 Spinel Ceramic Pigments Synthesized by Sol-Gel Self-Combustion Method for Solar Absorber Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 2814–2823.
- Ma P., Geng Q., Liu G. (2017). Photothermal Conversion Applications of the Transition Metal (Cu, Mn, Co, Cr, and Fe) Oxides with Spinel Structure. *Magnetic Spinels - Synthesis, Properties and Applications*, Prof. Mohindar Seehra (eds), InTech.
- Martínez N., Rico A., Múnez C.J., Prieto C., Poza P. (2020). Improving durability of silicone-based paint coatings used in solar power plants by controlling consolidation procedures. *Solar Energy* 199, 585-595.
- Perše L.S., Bizjak A., Orel B. (2013). The role of rheological properties and spraying parameters on the spectral selectivity of Thickness Insensitive Spectrally Selective (TISS) paint coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 110, 115-125.
- Perše L. S., Mihelčič M., Orel B. (2015). Rheological and optical properties of solar absorbing paints with POSS-treated pigments. *Materials Chemistry and Physics* 149-150, 368-377.
- Quesada G., Rousse D., Dutil Y., Badache M., Hallé S. (2012). A comprehensive review of solar facades. Opaque solar facades. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2820-2832
- Šest E., Dražič G., Genorio B., Jerman I. (2018). Graphene nanoplatelets as an anticorrosion additive for solar absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176, 19-29.
- Steinbücher, M., Venturini, P., Hafner, J., Zupančič, M., Gregorčič, P. and Golobič, I., (2017). The impact of a silane pigment treatment on the properties of thickness-sensitive spectrally selective paints. *Acta Chim. Slov.* 64, 938–944.
- Trease C.H., Hadavinia H., Barrington P.E., (2013) Solar Selective Coatings: Industrial State-of-the-Art; Recent *Patents on Materials Science*, 6, 1-19.
- Tabor H., (1956). Transactions of the conference on the use of solar energy. *Bulletin research Council Israel*, 119-128.
- Wang, X., Yu, X., Fu, S., Lee, E., Kekalo, K., and Liu, J. (2018). Design and optimization of nanoparticle-pigmented solar selective absorber coatings for high-temperature concentrating solar thermal systems. *Journal of Applied Physics* 123.
- Wijewardane S., Goswami D. Y. (2012). A review on surface control of thermal radiation by paints and coatings for new energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1863–1873.
- Xu K., Du M., Hao L., Mi J., Yu Q., Li S. (2020). A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. *Journal of Materiomics* 6, 167-182.

Yuan L., Weng X., Deng L. (2013). Influence of binder viscosity on the control of infrared emissivity in low emissivity coating. *Infrared Physics & Technology* 56, 25–29.