

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COATINGS CERÂMICOS DE ALTA EMISSIVIDADE COMO SOLUÇÕES
ENERGÉTICAS PARA FORNOS INDUSTRIAIS**

Eric Yoshimitsu Sako

São Carlos-SP
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

COATINGS CERÂMICOS DE ALTA EMISSIVIDADE COMO SOLUÇÕES
ENERGÉTICAS PARA FORNOS INDUSTRIAIS

Eric Yoshimitsu Sako

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

A todos que acreditam na ciência como base para um futuro sustentável e de esperanças.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2012); Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Eric Yoshimitsu Sako, realizada em 30/08/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Afonso Angélico (USP)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli por toda a confiança, o suporte e a orientação técnica e profissional, não só durante o período de realização da tese de doutorado, mas ao longo de todos os anos desde o início da iniciação científica. É motivo de orgulho ter passado por todas as etapas da trajetória acadêmica em seu renomado grupo de pesquisas.

A Eng^a. Heloisa Daltoso Orsolini pela amizade construída nos últimos anos e pelo suporte inestimável em todas as etapas do projeto, desde a formulação e preparação das tintas até os ensaios de avaliação de sua eficiência.

Ao Eng. Murilo Henrique Moreira pelo apoio e parceria durante a realização da etapa de desenvolvimento e validação dos modelos computacionais.

Ao Prof. Dr. Ricardo Afonso Angélico pelas importantes contribuições científicas durante as diversas reuniões técnicas realizadas desde as primeiras etapas do projeto.

Ao Prof. Dr. Domingos de Sousa Meneses pela realização dos ensaios de emissividade e pelas contribuições técnicas relativas aos aspectos óticos de materiais cerâmicos.

A Saint-Gobain PCR por disponibilizar o tempo e suporte necessário para condução da tese de doutorado.

Ao Dr. Fabiano Rodrigues por sempre incentivar o crescimento científico e acreditar desde o início no desenvolvimento deste trabalho.

À família e à esposa Rebeca por todo o suporte, carinho, amor e compreensão não só durante o doutorado, mas por toda a vida. Sem dúvidas, esse é o principal ponto que impulsiona meu crescimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Visando a busca por alternativas para reduzir os impactos gerados pelo consumo excessivo de fontes energéticas não-renováveis pelo setor industrial, o presente trabalho traz como principal contribuição tecnológica o desenvolvimento inovador de recobrimentos (*coatings*) de alta emissividade a partir de precursores refratários usualmente acessíveis e de custos relativamente baixos, tais como o espinélio (MgAl_2O_3), a titânia (TiO_2) e a zircônia (ZrO_2). Valores de emissividade tão altos quanto $\epsilon = 0.85$, mesmo em temperaturas elevadas (1500°C), foram obtidos graças à precisa engenharia de estrutura de bandas eletrônicas, que maximizou o mecanismo de transição eletrônica e de absorção de radiação na faixa do espectro relativa às temperaturas de interesse para os fornos industriais. Para garantir que os promissores resultados de laboratório se refletissem em ganhos industriais, este projeto de tese contou com o uso de técnicas de medição de emissividade com alto grau de confiabilidade e com o desenvolvimento de um modelo numérico de radiação a partir de softwares de código aberto, que confirmou os benefícios reais dos novos recobrimentos e abriu a possibilidade de simulação de diversos casos reais da indústria que opera em altas temperaturas. Por fim, por meio da avaliação de um extenso banco de dados acerca das configurações eletrônicas de compostos cerâmicos, propõem-se aqui a exploração de novos constituintes de alta emissividade que permitiriam o avanço para uma nova geração de *coatings* de baixo custo e alta eficiência energética.

Palavras-chave: *coatings*; alta emissividade; transição eletrônica; estruturas engenheiradas.

ABSTRACT

HIGH-EMISSIVITY CERAMIC COATINGS AS ENERGY SAVING SOLUTIONS FOR INDUSTRIAL FURNACE APPLICATIONS

Aiming at alternatives to reduce the impacts from the excessive consumption of non-renewable energy sources by the industrial sector, the present work highlights an important technological aspect with the development of innovative high emissivity coatings by using available and low cost refractory precursors, such as spinel (MgAl_2O_3), titanium oxide (TiO_2) and zirconium oxide (ZrO_2). High emissivity values ($\epsilon = 0.85$) were achieved even at high temperatures (1500°C), due to the precise engineering of electronic bands structures, which made the electronic transition mechanism into the major radiation absorption, mainly at the spectrum range associated with the usual temperatures experienced by industrial furnaces. In order to assure that the promising laboratory results would indeed lead to industrial gains, a very reliable emissivity measurement technique was carried out in this thesis and a radiation numeric model was developed by using an open source software which not only attested the actual benefits of such novel coatings, but also introduced new possibilities for simulating high temperature operations. In addition, an extensive database containing the electronic configuration of a vast number of ceramics molecules were evaluated, resulting in the discovery of distinct high emissivity compounds which could be explored for the next generation of low cost and high efficiency materials.

Keywords: coatings; high emissivity; engineered structures; electronic configuration.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE

- SAKO, E.Y.; ORSOLINI, H.D.; MOREIRA, M.H.; PANDOLFELLI, V.C. High-Temperature Ceramic Coatings for Energy Saving Applications. *Refractories World Forum* 12 [1], 61-64, 2020.

- SAKO, E.Y.; ORSOLINI, H.D.; MOREIRA, M.H.; MEO, C.E.; PELISSARI, P.I.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Review: Thermal ceramic coatings as energy saving alternatives for high temperature processes. *Int Journal App Ceram Technology* 17, 2492-2508, 2020.

- SAKO, E.Y.; ORSOLINI, H.D.; MOREIRA, M.H.; DE SOUSA MENESES, D.; PANDOLFELLI, V.C. Emissivity of spinel and titanate structures aiming at the development of industrial high-temperature ceramic coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 41, 2958-2967, 2021.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS e JUSTIFICATIVA.....	9
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
3.1 Conceitos fundamentais de transferência de calor	11
3.2 Coatings térmicos	25
3.3 Modelamento numérico do transporte de calor por radiação	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Composições avaliadas	43
4.2 Simulações termodinâmicas	45
4.3 Difração de raios X.....	46
4.4 Medidas de emissividade.....	46
4.5 Microscopia eletrônica de varredura	48
4.6 Análise de estrutura eletrônica.....	48
4.7 Avaliação da eficiência dos coatings.....	50
4.7.1 Etapa experimental de avaliação da eficiência dos coatings	51
4.7.2 Modelamento computacional e validação da eficiência dos coatings ...	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
6 CONCLUSÕES.....	107
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	111
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1.2.1 Índice de refração complexo ($n + i\mu$) e valor de refletância (R) calculado via equação de Fresnel [30-34]	19
Tabela 4.1.1 Descrição detalhada das amostras utilizadas neste trabalho, com seus objetivos esperados.	44
Tabela 4.1.2 Informações e quantidades das matérias-primas utilizadas para preparação das amostras de espinélio e titanato.	45
Tabela 5.1 Quantificação das fases identificadas nas amostras S1, S2 e S3.	66
Tabela 5.2 Quantificação de fases das amostras de titanato T1 e T2.	73

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1.1	Fracionamento da utilização de cada fonte de combustível utilizada para fornecimento de energia em 2018 [1].	1
Figura 1.1.2	Taxa de crescimento anual média das fontes renováveis de energia de 1990 a 20198 e a comparação com o índice contabilizando todas as fontes combustíveis (TPES) no mesmo período [1].	2
Figura 1.1.3	Consumo de energia renovável em 2018, dividido por setores [1].	3
Figura 1.1.4	Consumo total de energia em 1971 e em 2018, dividido por setores [2] (Mtoe: <i>Million tonnes of oil equivalent</i> , sigla em inglês para a unidade de energia definida como o calor de combustão da queima de petróleo cru).	3
Figura 3.1.1	Valores de coeficientes efetivo (K_{ef}), radiativo (K_{rad}), condutivo (K_{cond}) e convectivo (K_{conv}) para um isolante cerâmico genérico, evidenciando a redução da condução e aumento da radiação quanto maior a temperatura. Adaptado de Pelissari <i>et al</i> [24].	12
Figura 3.1.2	Desenho esquemático dos mecanismos de transferência de calor: condução, convecção e radiação.	13
Figura 3.1.1.1	Espectro de ondas eletromagnéticas. Adaptado de [23].	14
Figura 3.1.1.2	Poder emissivo espectral de um corpo negro para diferentes temperaturas. Adaptado de [23].	16
Figura 3.1.1.3	Emissão espectral (ϵ_λ) de um material real no estado sólido, de um gás, e de uma idealização de um corpo negro e de um corpo cinza. Adaptado de [23].	17

Figura 3.1.2.1	Diferenças entre (a) reflexão especular, (b) reflexão difusa perfeita e (c) reflexão difusa não-homogênea [29].	19
Figura 3.1.2.2	Propagação do fluxo de calor e o efeito de espalhamento resultante da interação dos feixes incidentes com a microestrutura do material. A setas pretas representam o fenômeno de espalhamento reverso (“ <i>backscattering</i> ”). Adaptado de [37].	21
Figura 3.2.1.1	(a) esquematização de otimização da reflexão por meio da aplicação do conceito de reflexão de Bragg e (b) micrografia das camadas depositadas. Adaptado de [8].	26
Figura 3.2.1.2	(a) esquematização da morfologia colunar de um coating aplicado por EB-PVD e (b) deposição via APS, resultando em coatings com grãos do tipo “ <i>splat</i> ”. Adaptado de [55].	28
Figura 3.2.1.3	Bandas de absorção para os principais gases atmosféricos. Adaptado de [57].	29
Figura 3.2.2.1	Emissividade de um composto SiC-C em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas variando na faixa de 1000K a 2000K [68,69].	32
Figura 3.2.2.2	Coeficiente de absorção (β_{abs}) de alguns compostos cerâmicos em função do comprimento de onda [23].	33
Figura 3.2.2.3	Variações do parâmetro de rede em função da composição no sistema binário $MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4 . Adaptado de Petrova <i>et al</i> [74].	35
Figura 3.2.2.4	Estrutura fotônica baseada na deposição de um filme fino de Pt em um substrato de Si, com destaque para as dimensões controladas de cada buraco: 8 μm de profundidade, distância de separação “a” de 4,2 μm e raio “R” de 1,05 μm [36].	37

Figura 3.2.2.5	Picos de emissão preferencial associados ao formato e aos tamanhos dos buracos na estrutura fotônica. Adaptado de [40].	37
Figura 3.2.2.6	Dados experimentais e teóricos de emissividade de um coating a base de Al_2O_3 em função da temperatura [76]. Não é mencionado qual faixa de comprimento de onda o experimento foi realizado.	38
Figura 4.4.1	Representação esquemática do aparato de medida de emissividade, equipado com dois espectrômetros e com mesa giratória, garantindo valores com alto grau de acurácia em uma larga faixa do espectro e em toda a extensão hemisférica. Adaptado de [92].	47
Figura 4.6.1	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos (DOS) disponíveis em função da energia para o SiO_2 em sua fase quartzo.	49
Figura 4.7.1.1	Ilustração esquemática do forno elétrico e dos posicionamentos das placas em seu interior. Os elementos resistivos de aquecimento se encontram embutidos nas reentrâncias das paredes laterais.	52
Figura 4.7.1.2	Procedimento experimental utilizado para a realização do teste de resfriamento das placas com e sem o recobrimento de alta emissividade. (a) conexão da câmera térmica com o computador, para controle à distância; (b) momento de abertura da porta da mufla, para iniciar teste de resfriamento; e (c) momento da captura da imagem pela câmera térmica durante a etapa de resfriamento da amostra.	53
Figura 4.7.1.3	Representação esquemática do funcionamento da câmera termográfica. 1: vizinhança; 2: objeto; 3: meio participante; 4: câmera [95].	54

- Figura 4.7.2.1 Forno mufla utilizado para os ensaios experimentais (Forno EDG, 3000 10P). (a) Vista isométrica da mufla, (b) abertura da porta revelando o revestimento isolante, (c) presença de termopares e disposição das resistências de aquecimento, (d) detalhe para a presença da resistência em reentrâncias da parede do forno. 55
- Figura 4.7.2.2 (a) câmara interna do forno com as peças de alumina porosa utilizadas como apoio; (b) amostras apoiadas às peças poros durante o teste. 57
- Figura 4.7.2.3 Geometria considerada durante a etapa de simulação. Em azul claro, são apresentadas as paredes adiabáticas internas da câmara do forno; em laranja, o suporte de alumina porosa; em cinza a placa de alumina sem recobrimento; e em azul escuro, a placa de alumina com o recobrimento de alta emissividade. 57
- Figura 4.7.2.4 Representação esquemática da rotina *snappyHexMesh* apresentando todos os seus estágios: (a) a geometria inicial, (b) a definição da malha de fundo, (c) os refinamentos nas faces, (d) a remoção de células, (e) o refinamento local em determinadas regiões com o recorte das células para conformar a superfície e, por fim, (f) o refinamento em determinadas camadas. Adaptado de [97]. 58
- Figura 4.7.2.5 (a) Vista da malha parcialmente recortada para apresentar as amostras e a placa de suporte, (b) detalhe apresentando o refinamento local ao redor das amostras. 59

Figura 4.7.2.6	Condições de contorno e iniciais térmicas do Cenário 1 - ensaio de resfriamento das amostras devido à abertura da porta do forno.	61
Figura 4.7.2.7	Evolução da temperatura na porta do forno elétrico. A curva contínua representa os valores medidos experimentalmente e a linha tracejada ilustra a função utilizada como condição de contorno no modelo.	61
Figura 4.7.2.8	Condições de contorno e condições iniciais térmicas do Cenário 2 - ensaio de aquecimento das amostras devido à inserção no forno a 1000°C.	63
Figura 5.1	Resultados de difração de raios X das amostras S1, S2 e S3, enfatizando a posição dos principais picos cristalinos do espinélio. As composições das fases detectadas podem ser visualizadas na Tabela 5.1.	66
Figura 5.2	Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras S1, S2, S3, CR e AS.	67
Figura 5.3	Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1000°C ($\lambda_{c1000^{\circ}\text{C}} = 2.28 \mu\text{m}$) das amostras S1, S2, S3, CR e AS.	68
Figura 5.4	Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras S1, S2, S3, CR e AS.	70
Figura 5.5	Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a	70

	1500°C ($\lambda_{c1500^\circ\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$) das amostras S1, S2, S3, CR e AS.	
Figura 5.6	Diagrama de fase do sistema binário MgO-TiO ₂ , calculado utilizando a simulação termodinâmica.	72
Figura 5.7	Diagrama de fase do sistema binário TiO ₂ -ZrO ₂ , calculado utilizando a simulação termodinâmica.	73
Figura 5.8	Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras T1, T2, CR e AS.	74
Figura 5.9	Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1000°C ($\lambda_{c1000^\circ\text{C}} = 2.28 \mu\text{m}$) das amostras T1, T2, CR e AS.	75
Figura 5.10	Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras S1, S2, S3, CR e AS.	75
Figura 5.11	Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1500°C ($\lambda_{c1500^\circ\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$) das amostras T1, T2, CR e AS.	76
Figura 5.12	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o Al ₂ O ₃ .	78
Figura 5.13	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o espinélio puro - MgAl ₂ O ₄ .	79
Figura 5.14	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para	80

	óxido de titânio – TiO_2 – em seu estado alotrópico mais usual (rutilo).	
Figura 5.15	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o MgTiO_3 , constituinte majoritário da composição S3.	81
Figura 5.16	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o MgTi_2O_5 (dititanato de magnésio), constituinte majoritário da composição T1.	82
Figura 5.17	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o ZrTiO_4 , constituinte majoritário da composição T2.	83
Figura 5.18	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o carbeto de silício (SiC).	85
Figura 5.19	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o óxido de cério (CeO_2).	86
Figura 5.20	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o dissiliceto de molibdênio (MoSi_2), principal elemento constituintes das tintas de alta emissividade de última geração da NASA [11].	87
Figura 5.21	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o óxido de crômio (Cr_2O_3).	88
Figura 5.22	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o óxido de cobre (CuO_2).	89

Figura 5.23	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o carbeto de titânio (TiC).	90
Figura 5.24	Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o carbeto de molibdênio (Mo ₂ C).	91
Figura 5.25	Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica de uma amostra de Al ₂ O ₃ recoberta pela tinta AS de duas formas distintas: pincel e <i>spray</i> .	92
Figura 5.26	Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1500°C ($\lambda_{c1500^{\circ}\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$) de uma amostra de Al ₂ O ₃ recoberta pela tinta AS de duas formas distintas: pincel e <i>spray</i> .	92
Figura 5.27	Micrografias de MEV obtidas para o substrato de alumina recoberto pela tinta AS sob duas formas distintas: (a) pincel e (b) <i>spray</i> .	94
Figura 5.28	Descrição do problema bidimensional de validação do modelo de radiação <i>fvDOM</i> do OpenFOAM - uma cavidade com paredes cinzas e uma fonte difusa de radiação no topo. O meio participa absorvendo parte da radiação [106].	95
Figura 5.29	Validação do modelo de radiação <i>fvDOM</i> do OpenFOAM. (a) Distribuição adimensional de temperatura (Φ_b) na direção z; (b) Fluxo de calor adimensional nas paredes (Ψ_b) na direção z (paredes verticais); e (c) Fluxo de calor adimensional nas paredes (Ψ_b) na direção y (base).	97

	As barras translúcidas representam a razão de aspecto de cada caso.	
Figura 5.30	(a) Definição das regiões de interesse; (b) resultados de intensidade de radiação bruta obtidos em função do tempo do vídeo da câmera térmica; e (c) resultados de taxa de variação de intensidade radiativa (dl/dt) em função do tempo.	98
Figura 5.31	Comparação qualitativa dos resultados obtidos pelo modelamento numérico (esquerda) e aqueles obtidos com a câmera termográfica (direita) para o cenário 1 - ensaio de resfriamento, em diferentes instantes de tempo. Para melhor avaliação, as escalas de cor representam os mesmos limites para ambas as figuras em cada instante de tempo.	100
Figura 5.32	Comparação quantitativa dos resultados de fluxo radiante normalizado obtidos pelo modelamento numérico (denominados como “ <i>Sim</i> ”) e aqueles obtidos com a câmera termográfica (denominados como “ <i>Exp</i> ”) para o cenário 1 - ensaio de resfriamento em função do tempo.	101
Figura 5.33	Evolução de temperatura das placas com e sem a superfície recoberta com o coating durante simulação do Cenário 2.	103
Figura 5.34	Representação dos vetores de velocidade, linhas de corrente e campo escalar da magnitude da velocidade do ar ao final da simulação do Cenário 2 de aquecimento.	105

LISTA DE SÍMBOLOS

\vec{q}	Fluxo de calor	[W.m ⁻¹]
q	Taxa de transferência de calor	[W]
T	Temperatura	[K]
k	Condutividade térmica	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_{ef}	Condutividade térmica efetiva	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_{cond}	Condutividade térmica por condução	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_{conv}	Condutividade térmica por convecção	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_{rad}	Condutividade térmica por radiação	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
E_b	Energia emitida por um corpo negro	[J]
E	Energia emitida por um corpo real	[J]
λ	Comprimento de onda	[m]
$\lambda_{Christiansen}$	Comprimento de onda Christiansen	[m]
c	Velocidade da luz	[m.s ⁻¹]
h	Constante de Planck	[J.s]
k_B	Constante de Boltzmann	[J/K]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	[W.m ⁻² .K ⁻⁴]
ε	Emissividade total hemisférica	[-]
ε_λ	Emissividade espectral hemisférica	[-]
I	Intensidade de radiação de um corpo real	[W.m ⁻² .sr ⁻¹]
I_b	Intensidade de radiação de um corpo negro	[W.m ⁻² .sr ⁻¹]
I_R	Intensidade de radiação do feixe refletivo	[W.m ⁻² .sr ⁻¹]
I_A	Intensidade de radiação do feixe absorvido	[W.m ⁻² .sr ⁻¹]
I_T	Intensidade de radiação do feixe transmitido	[W.m ⁻² .sr ⁻¹]

n	Índice de refração	[-]
$n(\lambda)$	Parte real do índice de refração complexo	[-]
$\mu(\lambda)$	Parte imaginária do índice de refração complexo	[-]
R	Refletância	[-]
A	Absorbância	[-]
T	Transmitância	[-]
α	Coefficiente de absorção	[-]
j_λ	Função emissão	[W.m ⁻³ .Hz ⁻¹ .sr ⁻¹]
β_{ext}	Coefficiente de extinção	[m ⁻¹]
β_{scat}	Coefficiente de espalhamento	[m ⁻¹]
β_{abs}	Coefficiente de absorção	[m ⁻¹]
β_R	Coefficiente de extinção Rosseland	[m ⁻¹]
φ	Função de fase de espalhamento	[-]
F_{1-2}	Fator geométrico de visão (“ <i>view factor</i> ”)	[-]
J	Radiosidade	[J]
G	Intensidade de radiação incidente	[J]
\vec{s}	Vetor direção	[-]
θ	Ângulo zenital	[rad]
Φ	Ângulo azimutal	[rad]
Ω	Ângulo sólido	[sr]
Γ_i	Notação para superfície i nos modelamentos computacionais	[-]
Ω_i	Notação para volume i nos modelamentos computacionais	[-]
Φ_b	Distribuição adimensional da temperatura	[-]
Ψ_b	Fluxo de calor adimensional nas superfícies	[-]

dI/dt taxa de variação de intensidade radiativa em função do [u.a.]
tempo

1 INTRODUÇÃO

1.1. A atual situação do consumo de energia no mundo

De acordo com os últimos relatórios divulgados pela Agência Internacional de Energia, até 2018 13,5% de toda a energia gerada no mundo era proveniente de fontes renováveis, tais como hidroelétrica, solar ou biocombustíveis, conforme ilustrado na Figura 1.1.1 [1]. Se por um lado este número apresenta um aspecto positivo, uma vez que é o resultado de uma evolução de 2,0% ao ano nas duas últimas décadas (Figura 1.1.2), por outro ainda representa uma parcela muito pequena da esfera energética. De fato, isto se torna ainda mais preocupante quando se consideram os hábitos do mundo moderno, onde a energia é consumida a todo momento: desde a fervura da água para o café matinal até o uso dos ultramodernos *gadgets* que necessitam de cargas diárias de bateria.

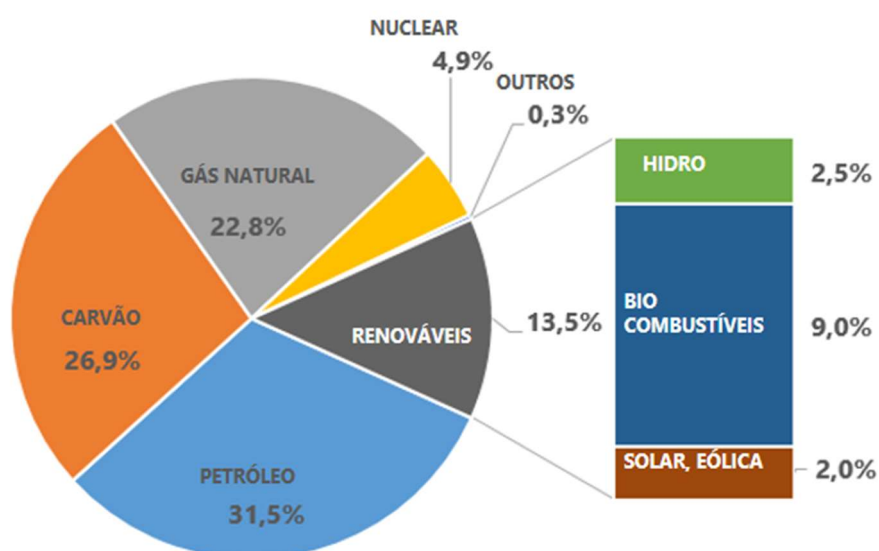


Figura 1.1.1. Fracionamento da utilização de cada fonte de combustível utilizada para fornecimento de energia em 2018 [1].

Na Figura 1.1.2, observa-se que o aumento da taxa de crescimento de fontes renováveis entre 1990 e 2018 se deve principalmente pelo crescimento particularmente mais elevado da geração de energia por meio de radiação solar e da força do vento, que obtiveram índices de 36,5% e 23%, respectivamente. Este resultado tem sido fruto do uso de tecnologia avançada, que contribuiu para propiciar tanto os menores custo de obtenção de painéis solares, quanto os moinhos mais eficientes na captação de energia eólica. Devido à crescente presença destes painéis em residências domésticas e o maior uso de biocombustíveis sólidos, principalmente nos países desenvolvidos, o setor residencial e de comércio é aquele que mais consome fontes de energia renovável, compondo 39% do total (Figura 1.1.3) [1].

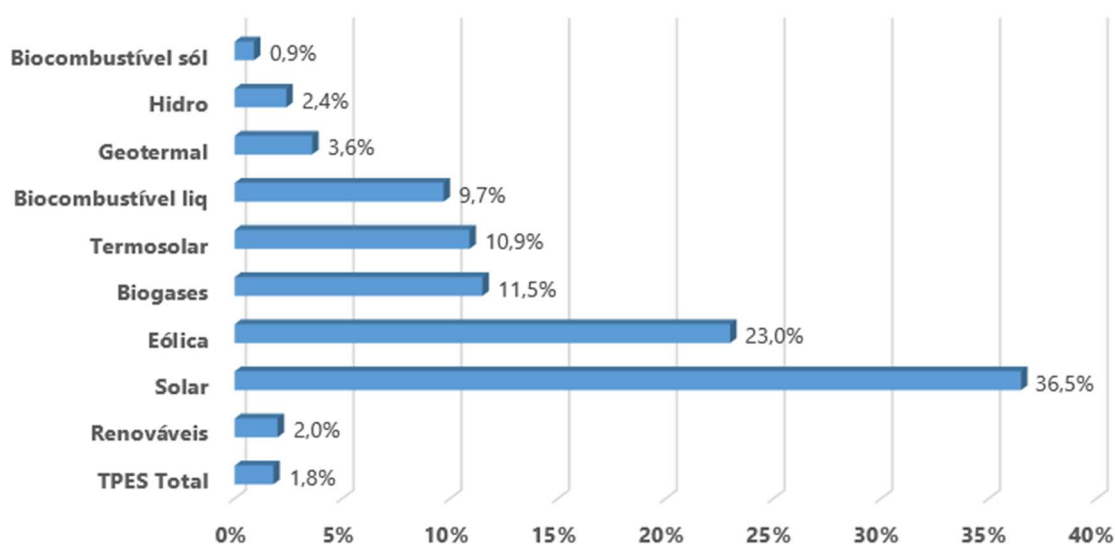


Figura 1.1.2. Taxa de crescimento anual média das fontes renováveis de energia de 1990 a 2018 e a comparação com o índice contabilizando todas as fontes combustíveis (TPES) no mesmo período [1].

Os dados recentes mostram que há uma tendência na redução do uso de fontes não-renováveis de energia, sendo este fato, porém, menos notório na área industrial, que ainda consome cerca de 90% de energia proveniente de carvão, óleo ou gás natural. Como a indústria tem representado na última década uma parcela equivalente a 38% do total de energia consumida no mundo

(Figura 1.1.4) [2], fica evidente que ainda há espaços significativos para avanços no consumo de energias renováveis neste setor produtivo.

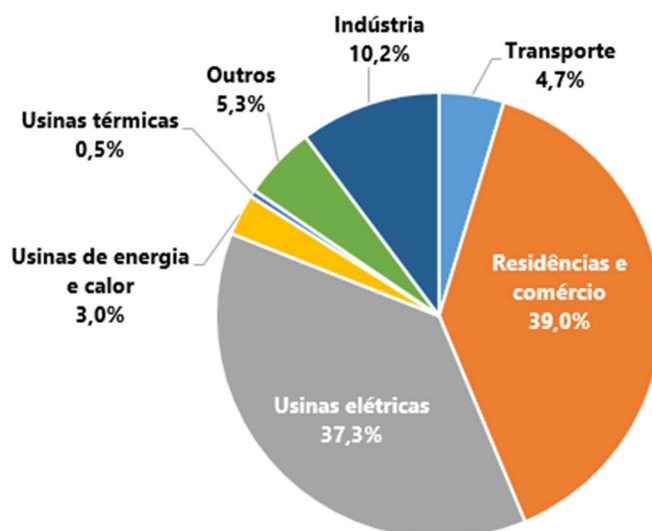


Figura 1.1.3. Consumo de energia renovável em 2018, dividido por setores [1].

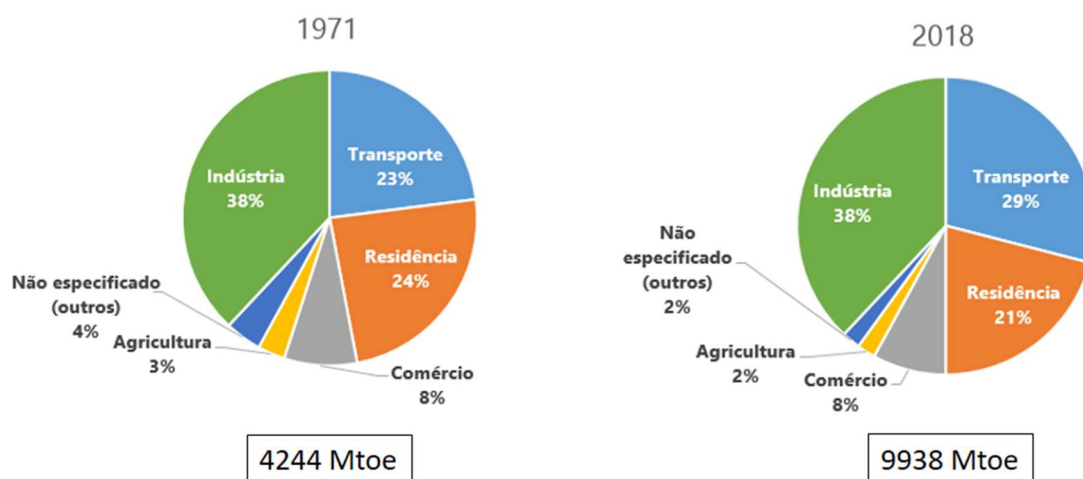


Figura 1.1.4. Consumo total de energia em 1971 e em 2018, dividido por setores [2] (Mtoe: *Million tonnes of oil equivalent*, sigla em inglês para a unidade de energia definida como o calor de combustão da queima de petróleo cru).

Outro dado relevante da Figura 1.1.4 é que, independentemente de sua origem, o consumo total de energia em 2018 foi superior ao dobro do número

obtido no levantamento feito na década de 70. Este crescimento tem sido motivo de preocupação de órgãos governamentais e ambientais, principalmente pelos efeitos de degradação do ecossistema, já que a combustão de fontes fósseis contribui para o incremento da poluição ambiental. De acordo com a Associação Internacional do Aço (*World Steel Association*), em média 1,85 t de CO₂ é emitido para cada tonelada de aço produzido, o que faz com que a indústria siderúrgica seja responsável por uma parcela entre 7% e 9% do total de emissão global de CO₂ [3].

Adicionalmente, o aumento do uso de fontes não-renováveis, em particular pelas indústrias, também pode resultar em um cenário de crise energética e falta de recursos para condução de atividades básicas do dia-a-dia [4]. Desta forma, em paralelo aos estudos e pesquisa para o desenvolvimento de novas fontes renováveis de energia e o aumento do potencial de utilização das mesmas, há também de se considerar as alternativas que visam reduzir o consumo de energia não-renovável, principalmente pelo setor industrial.

Dentre todos os ramos da indústria, aqueles que operam a altas temperaturas, como por exemplo as usinas siderúrgicas, requerem soluções avançadas para o gerenciamento térmico eficiente de suas etapas de produção, principalmente devido à questão de perda térmica através dos revestimentos refratários. De acordo com estudos da literatura que abordam diagramas de fluxo de calor, aproximadamente 50% do total de combustível utilizado em um forno convencional operado a gás é desperdiçado durante todo o ciclo de queima [5,6].

A aplicação dos mais diversos materiais em ambientes de alta temperatura é frequentemente associada a dois fatores cruciais: a estabilidade ou manutenção das propriedades do material nas faixas de temperatura envolvidas e o papel do mesmo na transferência de calor, que por ocorrer em alta temperatura, implica em grandes quantidades de energia sendo transformada e transferida. Em relação à transferência de calor, dois casos distintos são possíveis: aqueles em que se quer maximizá-la (resistências elétricas, dissipadores, sistemas de arrefecimento) e aqueles em que se deseja minimizá-la (fornos industriais, estufas, câmaras de queima), sendo este último um campo clássico da aplicação de materiais cerâmicos refratários, empregados

como isolantes quando é crítico que se mantenha um sistema em elevada temperatura. A funcionalidade destes materiais, responsáveis por garantir menores perdas térmicas ao longo de um processo produtivo, é baseada na baixa condutividade térmica e na capacidade de reduzir o fluxo de calor através do material

Apesar de vários outros trabalhos terem extensivamente se concentrado no âmbito de novos materiais isolantes [7-9], a sua temperatura máxima de uso, as limitações mecânicas e as restrições de custos ainda dificultam o uso mais difundido destes produtos no mercado. Adicionalmente, os mecanismos de transferência de calor dominantes em temperaturas elevadas é a radiação, que envolve conceitos complexos e não-lineares relacionados à interação entre fótons e matéria, impondo um significativo desafio adicional.

Neste contexto, uma alternativa extremamente interessante surge como possibilidade: o uso de *coatings* (ou recobrimentos) com propriedades termo-ópticas otimizadas, tais como a emissividade ou a refletividade. Inspirada pelo sucesso na prevenção de danos à superfície de ônibus espaciais durante sua reentrada na atmosfera da Terra [10,11], a ideia do uso de *coatings* de alta emissividade aplicados sobre revestimentos refratários tradicionais começou a ganhar força. Tais recobrimentos constituem uma fina camada de um material bem específico (ou uma combinação de materiais distintos) capaz de absorver uma quantidade considerável de calor e reemitir-la quase inteiramente de volta ao ambiente [12,13] interno de um forno, evitando assim a perda pela parede refratária.

Enquanto o desenvolvimento de *coatings* de alta emissividade visa maximizar a troca térmica por radiação entre uma superfície e seu ambiente, os recobrimentos de alta refletividade visam inibir o transporte radiativo e agem primariamente como barreiras térmicas. Esse último tipo de recobrimento é amplamente aplicado em aletas de turbinas de aeronaves, onde recebem o nome de TBC ("*thermal barrier coatings*") e são fundamentais para que as mesmas suportem as condições agressivas de operação e garantam o máximo de eficiência [14,15]. Por meio de um rígido controle de microestrutura e, conseqüentemente, de suas propriedades ópticas (alto coeficiente de

refletividade) e térmicas (baixa condutividade térmica), a aplicação de apenas 100µm de tais recobrimentos permitem uma redução de até 100°C de temperatura das aletas.

Um vasto número de estudos abrangentes acerca de TBC's tem sido publicado nas últimas duas décadas [14-19], porém, por razões que serão abordadas adiante, o desenvolvimento e avaliação de recobrimentos de alta refletividade não serão parte deste trabalho. No entanto, seus conceitos serão mencionados de forma breve no decorrer da seção de revisão bibliográfica a fim de exemplificar e deixar mais intuitivo os aspectos de reflexão da radiação, gerando uma melhor compreensão do uso de *coatings* para altas temperaturas.

Apesar dos inúmeros resultados positivos obtidos e reportados por diferentes grupos de pesquisa, o uso de *coatings* de alta emissividade em aplicações industriais não se mostrou tão promissor quanto o esperado. Isto se deve majoritariamente pelo fato da emissividade em si não ser uma propriedade tão simples e de sua medida requerer equipamentos especiais, que são desenhados a fim de se isolar o efeito e interferências de outros componentes ao redor (incluindo os gases atmosféricos). Por esta razão, muitos fabricantes de *coatings* não possuem o valor real da emissividade de seus produtos, o que certamente impacta na avaliação de sua eficiência quando em uso.

Além disso, há também de se considerar as dificuldades associadas à composição do *coatings*. As formulações mais avançadas dos materiais de alta emissividade desenvolvidos pela NASA (a agência federal aeronáutica e aeroespacial dos Estados Unidos), por exemplo, contêm cerâmicas a base de tântalo [20], que são extremamente custosas. Outros autores [21,22] reportaram resultados positivos com a utilização de óxido de cério (CeO_2) ou óxido de níquel (NiO) como agentes de "pigmento" para tais tintas, porém, apesar de garantirem um aumento considerável nos valores de emissividade, tais componentes se tornam instáveis em temperaturas elevadas, reagindo assim com o substrato refratário. De fato, dependendo dos produtos de reação, alguns compostos são até considerados prejudiciais quando em contato com o ser-humano.

Por fim, há de se considerar que a grande maioria dos materiais existentes não se comportam como corpos cinzas, apresentando assim valores

de emissividade dependentes do comprimento de onda, ou seja, a maior intensidade de emissão de fótons se dará dentro de um intervalo específico de comprimento de onda. Como a lei de Planck dita que este intervalo varia em função da temperatura, é importante que, para um *coating* atuar efetivamente, sua emissividade seja maximizada na mesma faixa de comprimento de onda crítica da sua temperatura de aplicação. Esse aspecto fundamental não é sempre considerado pelos produtores de *coatings*, que acabam comercializando produtos que de fato apresentam alto valor de emissividade, porém não necessariamente na sua temperatura de uso. Por vezes, há também transformações de fases e reações ocorrendo nestas temperaturas que não são estimadas e, por isso, afetam drasticamente a forma como a radiação irá interagir com a superfície de interesse.

Baseado neste cenário, fica claro que um recobrimento de alta eficiência deve interagir com os fótons incidentes de forma a maximizar a remissão de energia de volta para o processo. Quando atinge a superfície de um material opaco, um fóton é certamente refletido ou absorvido. Em um sistema de equilíbrio térmico, a lei Kirchoff determina que a quantidade de energia absorvida pelo volume participante é proporcional àquela reemitida. Logo, é de extrema importância entender claramente os mecanismos associados à absorção de radiação a fim de se desenvolver compostos capazes de aumentar a eficiência de *coatings* de alta emissividade.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Os processos industriais ainda se mantêm como os principais consumidores de energia no mundo, utilizando, porém, uma parcela muito pequena de combustíveis provenientes de fontes renováveis. Diante da limitada capacidade de extração de carvão, gás natural e outros derivados de fontes fósseis, este panorama atual pode culminar em uma crise energética maior do que qualquer outra precedente. Nos processos industriais em temperaturas elevadas tal preocupação é ainda mais significativa, uma vez que o consumo de energia para manter níveis de temperatura na faixa de 1400°C a 1600°C é expressivo.

Além das pesquisas a longo prazo para alavancar o uso de fontes renováveis de energia, o desenvolvimento de soluções para redução do consumo da parte não-renovável nas indústrias siderúrgicas também se mostra essencial. Portanto, o grande objetivo desta tese é o desenvolvimento de soluções inovadoras de alta emissividade, a base de compostos cerâmicos de fácil acesso e de custo relativamente baixo, para fabricação de recobrimentos (*coatings*) térmicos que garantam maior eficiência energética em processos industriais e estejam alinhados com as demandas globais no âmbito da conservação de energia.

Adicionalmente, detectou-se que o entendimento pleno das condições térmicas de tais equipamentos ainda é precário e que, por este motivo, as soluções utilizadas atualmente não são otimizadas. Logo, a aplicação e compreensão detalhada dos conceitos fundamentais das propriedades térmicas e termo-ópticas pode certamente auxiliar não só no desenvolvimento dos *coatings* de alta emissividade, mas também na identificação de soluções complementares de elevado impacto ecológico e financeiro nos equipamentos operando em temperaturas elevadas. Portanto, o presente trabalho também terá como incumbência uma avaliação sistêmica e detalhada dos princípios que regem os mecanismos de transferência de calor, das interações atômicas entre a radiação térmica e os materiais sólidos, assim como a estrutura de bandas destes materiais podem afetar tal interação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Conceitos fundamentais de transferência de calor

A Equação de Fourier (Equação 3.1) define matematicamente o fenômeno de transferência de calor, indicando que para uma diferença fixa de temperatura entre dois pontos no espaço, o fluxo de calor \vec{q} é proporcional ao gradiente de temperatura na direção oposta. O fator de proporcionalidade é conhecido como condutividade térmica (k), que também pode ser dependente da temperatura [23].

$$\vec{q} = -k \nabla T \quad (\text{Equação 3.1})$$

A condutividade térmica de um material é dependente dos três possíveis mecanismos de transferência de calor: condução, convecção e radiação, sendo que um deles sempre contribui de forma dominante para o valor de k de acordo com faixa de temperatura e a estrutura do material, como ilustrado na Figura 3.1.1 [24]. Assim sendo, a condutividade térmica efetiva (k_{ef}) pode ser aproximada como uma combinação linear das parcelas associadas à condução (k_{cond}), convecção (k_{conv}) e radiação (k_{rad}) (Equação 3.2).

$$k_{ef} = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde k_{α} é a condutividade térmica associada a cada mecanismo.

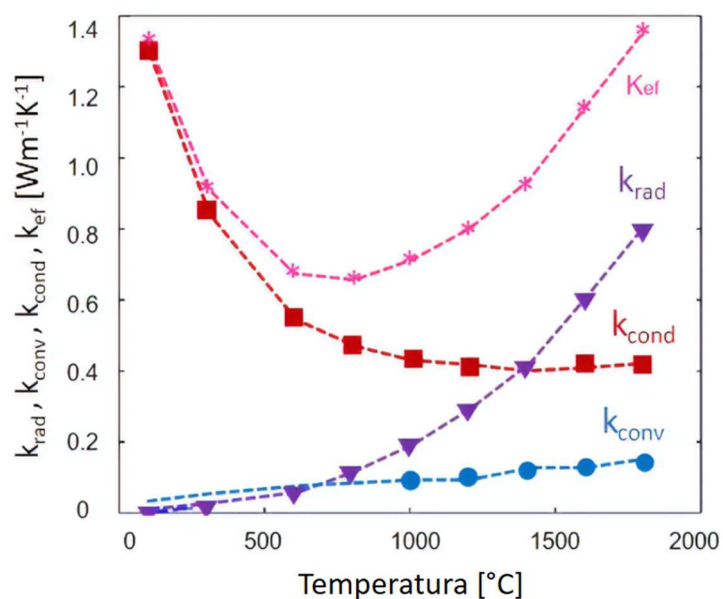


Figura 3.1.1. Valores de coeficientes efetivo (K_{ef}), radiativo (K_{rad}), condutivo (K_{cond}) e convectivo (K_{conv}) para um isolante cerâmico genérico, evidenciando a redução da condução e aumento da radiação quanto maior a temperatura. Adaptado de Pelissari *et al* [24].

Cada mecanismo de transferência de calor é comandado por alguns fenômenos específicos, como demonstrado na Figura 3.1.2. A condução, por exemplo, é associada principalmente ao transporte de energia em meios sólidos, onde é em geral dominante, sendo descrito pela propagação de fônons, que são ondas vibracionais capazes de propagar energia térmica pelo volume do material (ou seja, pela rede cristalina) e possuem energia quantizada, proporcional à constante de Planck e à frequência de vibração do átomo [25]. O mecanismo de convecção ocorre em meios fluidos e geralmente influencia com menor intensidade a transferência térmica entre um *coating* térmico e o substrato. A radiação, por sua vez, é descrita pelo transporte de fótons, ou ondas eletromagnéticas, que também são quantizados e não necessita de meio material para se propagar, assim como a energia emitida pelo sol, que se propaga pelo vácuo e alcança a terra.

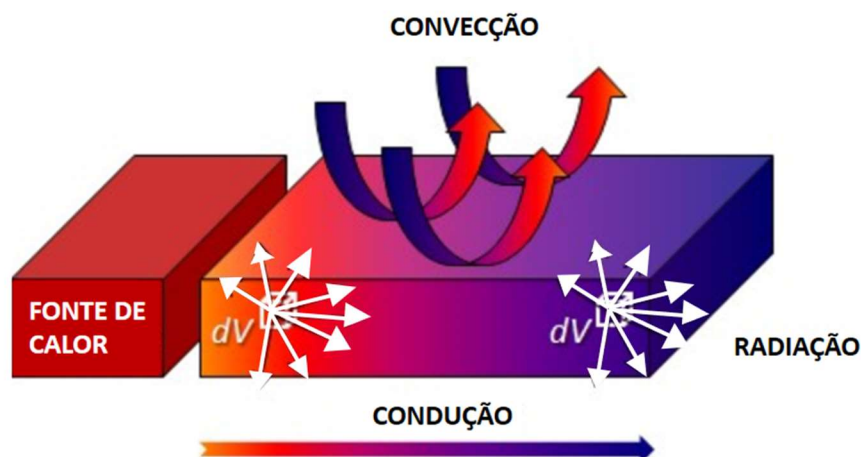


Figura 3.1.2. Desenho esquemático dos mecanismos de transferência de calor: condução, convecção e radiação.

A compreensão dos fenômenos físicos por trás dos diferentes mecanismos de transferência de calor e sua relação com a estrutura dos materiais é de fundamental importância para guiar o desenvolvimento de microestruturas que permitam a otimização de suas propriedades térmicas e termo-ópticas. Como visto na Figura 3.1.1, em temperaturas baixas, k_{eff} é majoritariamente dependente de k_{cond} , enquanto em temperaturas elevadas a parcela de k_{rad} assume o papel principal. Desta forma e considerando a faixa de temperatura de operação dos *coatings* térmicos, uma atenção especial deve ser então reservada aos aspectos relacionados à transferência de calor por radiação.

3.1.1 Radiação

A radiação é transferida de uma superfície a outra por meio da emissão e absorção de fótons, que são definidos no ramo da mecânica quântica como entidades que apresentam energia quantizada (*quantum*). De um ponto de vista simples, um fóton é também compreendido como uma onda eletromagnética com seus campos elétricos e magnético oscilando em direções perpendiculares [26]. Os fótons de radiação térmica apresentam comprimentos de onda na faixa

de 0,1 a 100 μm , compreendendo uma porção do espectro eletromagnético desde a região do ultravioleta até o infravermelho distante, como ilustrado na Figura 3.1.1.1 [23].

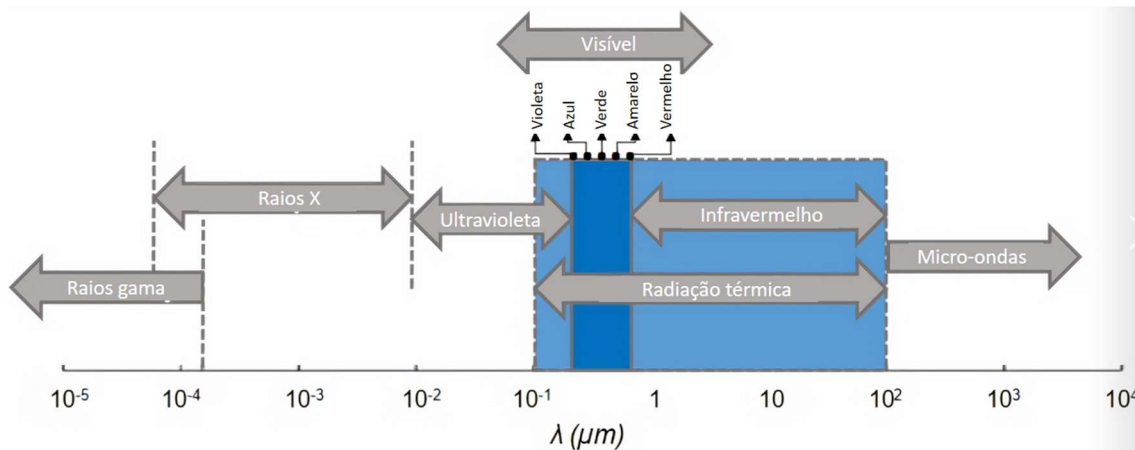


Figura 3.1.1.1. Espectro de ondas eletromagnéticas. Adaptado de [23].

Antes de aprofundar nos conceitos de transferência de calor por radiação, é importante lembrar que basicamente todos os corpos, em temperaturas maiores que 0K, emitem constantemente radiação eletromagnética para todas as direções. Esta é uma consequência direta das relações existentes entre os níveis de energia eletrônica, vibracional e rotacional dos átomos e moléculas em cada corpo [27]. Dada a natureza direcional da emissão radiativa, é necessário também fazer uma distinção entre quantidades emitidas dependendo de um vetor direcional específico S (definido pelos ângulos zenital e azimutal, θ and ϕ , respectivamente) e suas parcelas hemisféricas, ou seja, aquelas calculadas a partir da integração em todo o hemisfério. Nesta revisão, os campos direcionais são representados como funções explícitas dos ângulos zenital e azimutal, enquanto as quantidades hemisféricas são especificamente citadas no texto. Kontogeorgos *et al* [26] detalham de forma profunda o tratamento direcional dado a este problema, onde conceitos como os de ângulo sólido são definidos. Estes aspectos não serão aqui explicitamente apresentados por fugir do foco do trabalho.

Várias teorias no campo da mecânica quântica são dedicadas a explicar o fenômeno relacionado à radiação, principalmente no que diz respeito à emissão intrínseca a cada objeto [23,28]. A lei de Planck (Equação 3.3), por exemplo, descreve como a energia hemisférica emitida por um corpo negro varia em função do comprimento de onda, λ , para uma temperatura definida:

$$E_b(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{n^2 \lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{n k_b \lambda T}} - 1} \quad (\text{Equação 3.3})$$

A lei de Wien, expressa pela Equação 3.4, pode ser deduzida da lei de Planck resolvendo sua primeira derivada e obtendo os pontos críticos. Desta forma, pela lei de Wien, é possível determinar para cada temperatura, em K, o comprimento de onda, em μm , onde a radiação é emitida em sua intensidade máxima:

$$\lambda_{max}(T) \approx \frac{2.898 \cdot 10^{-3}}{T} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Por último, a lei de Stefan-Boltzmann (Equação 3.5) também se origina da lei espectral de Planck, por meio de sua integração para o intervalo de zero à infinito, obtendo assim a quantidade total de energia emitida. Na Equação 3.5, ϵ representa a emissividade total hemisférica do corpo (que será referida neste texto simplesmente como emissividade, em oposição à emissividade espectral que será devidamente abordada e cujo símbolo terá a subscrição λ , ϵ_λ), que se relaciona à capacidade do material em dissipar (emitir) energia e será melhor analisada nos próximos capítulos.

$$E_b(T) = \epsilon \sigma T^4 \quad (\text{Equação 3.5})$$

As equações mencionadas acima podem ser melhor visualizadas na Figura 3.1.1.2 [23]. Usando a lei de Planck, é possível plotar a curva do poder emissivo em função do comprimento de onda para qualquer temperatura. A lei de Wien, representada pela linha pontilhada, indica a variação do pico de

máxima emissão em direção aos menores valores de comprimento de onda com o aumento da temperatura. Por fim, a lei de Stefan-Boltzmann fornece a área total abaixo de cada curva. A compreensão destas leis básicas permite fazer suposições e melhor arquitetar o comportamento térmico de alguns materiais, a fim de se obter altos níveis de eficiência energética. Como exemplo, pode-se citar um forno operando a 1800°C, onde haverá irradiação de uma maior população de fótons com comprimento de onda próximo a 1 μm , como visto na Figura 3.1.1.2. Isto significa que uma barreira térmica eficiente deve ser desenvolvida de forma a refletir ou extinguir a radiação eletromagnética desta faixa do espectro.

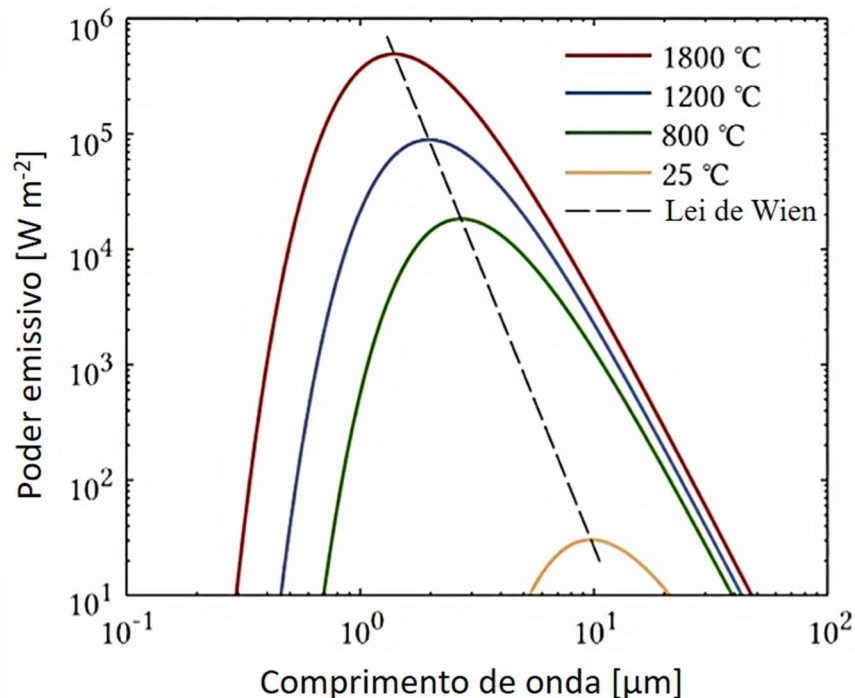


Figura 3.1.1.2. Poder emissivo espectral de um corpo negro para diferentes temperaturas. Adaptado de [23].

As equações relacionadas à energia radiativa emitida por um certo corpo apresentam uma correlação direta com três conceitos fundamentais: emissividade, corpo cinza e corpo negro. Corpos negro e cinza são idealizações que seguem a equação de radiação de Planck, sendo o primeiro um emissor perfeito, ou seja, o valor de sua emissividade hemisférica total é igual a um ($\epsilon =$

1). Um corpo cinza, por outro lado, emite radiação com menor intensidade, apesar de sua curva de energia irradiada ainda seguir a teoria acima. Ambos conceitos são representações de materiais reais apenas em certas circunstâncias, uma vez que há falhas em se prever a emissividade em todo o espectro. A Figura 3.1.1.3 ilustra claramente os diferentes comportamentos espectrais de um material real no estado sólido, um gás, a idealização de um corpo negro e um corpo cinza, em função do comprimento de onda.

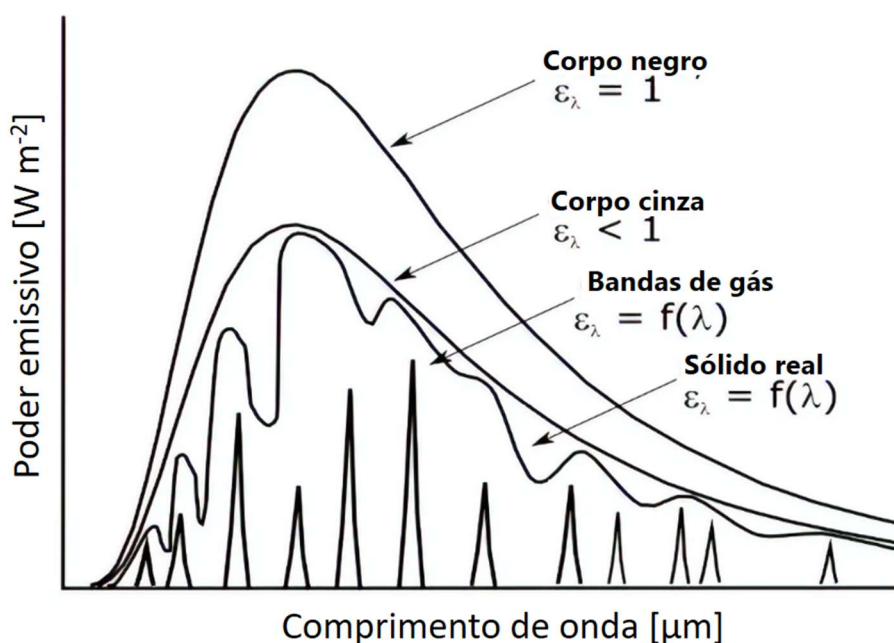


Figura 3.1.1.3. Emissão espectral (ϵ_λ) de um material real no estado sólido, de um gás, e de uma idealização de um corpo negro e de um corpo cinza. Adaptado de [23].

Em relação à emissividade (ϵ), é importante mencionar que seu valor varia em um intervalo de 0 a 1 e representa relativamente o quanto de energia um material emite quando comparado a um corpo negro (um emissor perfeito):

$$\epsilon(\lambda, T) = \frac{E(\lambda, T)}{E_b(\lambda, T)} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Apesar da emissividade parecer um conceito bem simples, existem muitos aspectos intrínsecos de cada material que afetam seu valor e dificultam obter medidas exatas, os quais serão melhor discutidos nas próximas sessões.

3.1.2 As interações entre a radiação e a matéria

Quando um feixe de radiação monocromático com intensidade I_i atinge uma superfície de um sólido translúcido, dois fenômenos contribuem para o decréscimo da intensidade da porção transmitida: a reflexão e a absorção. Matematicamente, esta situação pode ser descrita como:

$$I_i(\theta, \phi) = I_R(\theta, \phi) + I_A(\theta, \phi) + I_T(\theta, \phi) \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde I_R é a intensidade do feixe refletido em um dada direção $\vec{s}(\theta, \phi)$, I_A é a intensidade do feixe absorvido em um dada direção $\vec{s}(\theta, \phi)$, e I_T , a intensidade residual transmitida. Quando cada parcela é considerada independente da direção e expressa relativamente à intensidade total de radiação incidente $I_i(\theta, \phi)$, a Equação 3.7 assume sua mais usual expressão:

$$R + A + T = 1 \quad (\text{Equação 3.8})$$

O fenômeno de reflexão (R) ocorre quando a radiação atinge uma interface entre dois meios com índices de refração distintos. Na reflexão do tipo especular, uma onda proveniente de uma direção única é redirecionada ao mesmo plano e com o mesmo ângulo de incidência. A reflexão difusa ocorre quando a intensidade do raio refletido depende do ângulo de observação. A diferença entre os fenômenos difuso e especular são apresentadas na Figura 3.1.2.1 por meio de uma ilustração esquemática [29].

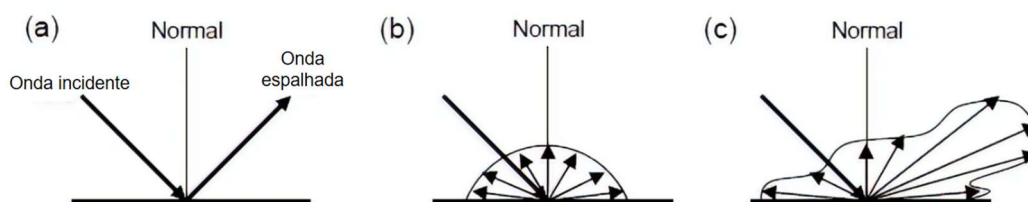


Figura 3.1.2.1. Diferenças entre (a) reflexão especular, (b) reflexão difusa perfeita e (c) reflexão difusa não-homogênea [29].

Para uma radiação incidente perpendicular a uma superfície ópticamente lisa, a fração de intensidade que é refletida pode ser calculada por meio da equação de Fresnel (Equação 3.9), definida como:

$$R(\lambda) = \frac{[n(\lambda)-1]^2 + \mu(\lambda)^2}{[n(\lambda)+1]^2 + \mu(\lambda)^2} \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde $R(\lambda)$ corresponde ao valor de refletância, $n(\lambda)$ à parte real do índice de refração complexo e $\mu(\lambda)$ à sua parte imaginária. A Tabela 3.1.2.1 mostra valores típicos de refletância para diferentes materiais em temperatura ambiente e avaliados em comprimento de onda igual a 1.0 μm [30-34].

Tabela 3.1.2.1. Índice de refração complexo ($n + i\mu$) e valor de refletância (R) calculado via equação de Fresnel, considerando temperatura ambiente e comprimento de onda igual a 1.0 μm [30-34].

Materiais	n	μ	R
Al	1.5	9.3	0.93
Au	0.3	6.2	0.97
Ag	0.07	7.1	0.96
Al ₂ O ₃	1.8	2.0×10^{-3}	0.07
ZrO ₂	2.1	1.0×10^{-4}	0.13
Polidimetilsiloxano	1.4	1.0×10^{-6}	0.03
Polivinilpirrolidona	1.5	1.9×10^{-3}	0.04

Os metais normalmente exibem alto valores da parte imaginária do índice de refração como consequência de sua alta densidade de elétrons livres [35]. Tal característica intrínseca permite aos metais apresentarem elevada refletividade em uma faixa abrangente de comprimentos de onda, incluindo a porção relativa à radiação térmica onde cerâmicas são semitransparentes. Esta é a razão principal pelo qual *coatings* metálicos são aplicados como espelhos radiativos.

Entretanto, apesar das propriedades dos metais serem extremamente adequadas para *coatings* de alta refletividade, sua instabilidade em altas temperaturas e em ambientes agressivos limita seu uso extensivo para esse propósito. Os polímeros exibem propriedades interessantes de reflexão difusa, porém também se restringem a temperaturas menores que 300°C. As cerâmicas, por sua vez, apresentam baixos valores de refletância, de acordo com a lei de Fresnell, mas podem ser utilizadas para manufatura de materiais de alta refletividade por meio de engenharia de microestrutura, trabalhando com a modulação do índice de refração espacial. Um bom exemplo desta técnica é a construção de uma estrutura em camadas, intercalando materiais cerâmicos com índices de refração bem distintos entre eles, o que fará com que o percentual de intensidade refletida seja maximizado a cada mudança de interface. Como será visto no capítulo seguinte, a correta seleção dos tipos de cerâmicas utilizadas e da espessura das camadas pode fazer com que um revestimento composto de materiais intrinsecamente semitransparentes ainda assim apresente um alto valor de refletividade.

Em relação ao mecanismo de absorção de radiação térmica, ele ocorre pela excitação de elétrons a um nível mais alto de energia nas bandas de condução dos metais e semicondutores, ou pela polarização de cerâmicas e polímeros eletricamente carregados. Em materiais cerâmicos, a absorção é associada basicamente às polarizações iônica e eletrônica, uma vez que os íons e as nuvens de elétrons ressonam com os fótons na região do infravermelho.

O coeficiente de absorção dos materiais é diretamente relacionado a sua emissividade. De acordo com a lei de Kirchhoff, em equilíbrio térmico a emissividade de um material deve ser igual à sua absorção, conforme visto pela

Equação 3.10. Esta é a forma mais geral da lei de Kirchhoff e pode ser utilizada sem qualquer restrição. Para corpos difusos, onde não há dependência angular para absorção e emissão, a lei de Kirchhoff será função apenas do comprimento de onda e da temperatura [26].

$$\alpha_{\lambda}(\theta, \phi, T) = \epsilon_{\lambda}(\theta, \phi, T) \quad (\text{Equação 3.10})$$

onde $\alpha_{\lambda}(\theta, \phi, T)$ é o coeficiente de absorção direcional espectral e $\epsilon_{\lambda}(\theta, \phi, T)$ é a emissividade direcional espectral.

Além da reflexão ou absorção, um fóton pode ser também espalhado quando encontra a superfície de um objeto. O espalhamento é definido como a variação da direção de propagação de um fóton como consequência da interação com a microestrutura do material, como mostrado na Figura 3.1.2.2. Neste caso, o feixe incidente passa por um espalhamento do tipo elástico (quando a energia do fóton não se altera) ou inelástico (quando a energia se altera, sendo ela reduzida ou acumulada) [37].

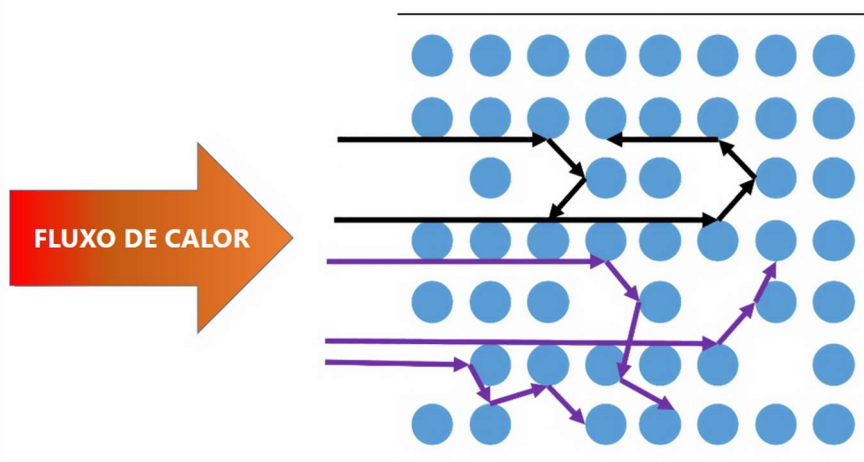


Figura 3.1.2.2. Propagação do fluxo de calor e o efeito de espalhamento resultante da interação dos feixes incidentes com a microestrutura do material. As setas pretas representam o fenômeno de espalhamento reverso (“backscattering”). Adaptado de [37].

O espalhamento é maximizado quando a radiação incidente apresenta comprimento de onda próximo ao tamanho médio das estruturas onde as interações irão ocorrer. Esta é a razão pela qual os poros de diâmetro próximo a 0.1 μm irão reduzir a condutividade térmica a 1600°C (temperatura na qual o pico de emissão concentra-se nos arredores de $\lambda = 0.1 \mu\text{m}$). Além dos poros, a radiação pode também interagir com partículas sólidas, interfaces, fases distintas ou qualquer outro tipo de defeito [38]. Esta informação é bastante relevante para o desenvolvimento de materiais visando a maximização do efeito de espalhamento, uma vez que sua microestrutura pode ser projetada a fim de coincidir com o comprimento de onda dos fótons de maior intensidade radiativa na temperatura de uso, podendo esta ser facilmente calculada pela lei de Wien (Equação 3.4).

3.1.3 Transferência de calor por radiação

Como demonstrado, a transferência de calor por radiação depende da interação complexa entre as ondas eletromagnéticas e a estrutura da matéria, que resulta em um dos efeitos na energia incidente: reflexão, absorção e emissão, espalhamento ou transmissão. Várias abordagens teóricas tentaram correlacionar a propagação de ondas eletromagnéticas e sua participação na condutividade térmica dos materiais [39-41]. Apesar de existirem numerosos modelos, a extensão de sua validade é limitada a certas circunstâncias e considerações [36]. A aproximação clássica é feita por meio da Equação de Transporte Radiativo, mais conhecida como RTE (do inglês, “*Radiative Transfer Equation*”), que computa a energia efetiva de uma onda eletromagnética passando através de um meio. A Equação 3.11 define a RTE e suas variáveis dependentes.

$$\frac{1}{c} \frac{dI_{\lambda}(S)}{dt} + \frac{dI_{\lambda}(S)}{dS} = j_{\lambda} - \beta_{ex} I_{\lambda}(S) + \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \beta_{scat} \varphi d\Omega \quad (\text{Equação 3.11})$$

onde I_{λ} é a intensidade da radiação monocromática, dt e ds são as derivadas no tempo e no espaço, respectivamente, c é a velocidade da luz, j_{λ} é a função

emissão, β_{ext} é o coeficiente de extinção, β_{scat} é o coeficiente de espalhamento, φ é a função de fase do espalhamento e Ω é o ângulo sólido.

Muitos métodos têm sido propostos para resolver a RTE, sendo que Howel *et al* [42,43] listam aqueles mais utilizados e citam as vantagens e desvantagens de cada um. Por meio do método difuso desenvolvido por Clark [44], a RTE pode ser combinada com as equações diferenciais parciais de transferência de calor, resultando no cálculo de k_{rad} . A partir de desenvolvimentos seguintes do método difusivo e combinando-o com a opacidade óptica média de Rosseland, a aproximação de Rosseland é derivada conforme Equação 3.12:

$$k_{rad} = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_R} \quad (\text{Equação 3.12})$$

onde β_r é o coeficiente de extinção de Rosseland (m^{-1}). A Equação 3.12 é válida para um material opaco, considerando que o índice de refração é constante para valores distintos de temperatura e comprimento de onda da radiação.

O método difuso definido acima tem sido amplamente utilizado para previsão da condutividade térmica radiativa de materiais em altas temperaturas, apesar de não haver nenhum método unificado que atenda todas as aplicações de interesse. Análises subsequentes da Equação 3.12 mostram que a única variável que é relacionada ao meio e pode ser modificada no valor de k_{rad} é o coeficiente de extinção de Rosseland. Como β_R é dependente das características do material, é possível engenheirar sua microestrutura visando alterar a parcela da radiação na condutividade térmica efetiva. O coeficiente de extinção de Rosseland é expresso como:

$$\frac{1}{\beta_R} = \frac{\int \beta_{ext}^{-1} \frac{dI_B(T)}{dT} d\lambda}{\int \frac{dI_B(T)}{dT} d\lambda} \quad (\text{Equação 3.13})$$

onde β_{ext} é o coeficiente de extinção espectral do material e $I_B(T)$ é a distribuição de radiação térmica de Planck (Equação 3.3).

O coeficiente de extinção β_{ext} está relacionado aos fenômenos de absorção e espalhamento no meio e pode ser expressado pela Equação 3.14:

$$\beta_{ext}(\lambda) = \beta_{abs}(\lambda) + \beta_{scat}(\lambda) \quad (\text{Equação 3.14})$$

Baseado nas discussões acerca do coeficiente de Rosseland, fica claro que a interação da radiação com a matéria é dependente do comprimento de onda. Adicionalmente, a lei de Wien determina a faixa de comprimento de onda onde o pico de emissão apresenta a maior intensidade, a qual também se altera em função da temperatura do corpo. Portanto, o fenômeno de transferência de radiação térmica será totalmente distinto para diferentes temperaturas, mesmo para um único material.

Fluídos e sólidos possuem comportamentos um tanto quanto distintos em relação a como eles interagem com a radiação. O primeiro absorve e emite radiação em faixas estreitas de comprimento de onda, também conhecidas como bandas de absorção/emissão. Os “gaps” entre essas bandas são chamados de janelas e são extremamente importantes quando se lida com problemas de transferência de calor envolvendo corpos não-cinzas. Os sólidos, por sua vez, apresentam um espectro de emissão muito mais amplo. Na Figura 3.1.1.3 é possível observar as principais diferenças entre o comportamento de absorção e emissão entre sólidos e fluídos. Este aspecto particular de absorção espectral dos gases tem sido explorado a fim de se otimizar a transferência de calor em unidades industriais [45, 46], uma vez que é possível maximizar o fluxo radiativo através dos *gaps* de absorção do gases e, conseqüentemente, alcançar taxas de aquecimento mais elevadas. Este tipo de engenharia de fluxo térmico ocorre, por exemplo, quando se utiliza *coatings* térmicos na superfície dos revestimentos refratários de tais fornos.

3.2 Coatings térmicos

Os *coatings* térmicos são materiais aplicados na superfície de outros sólidos com o intuito de modificar suas propriedades termo-ópticas e melhorar o controle da transferência de calor por radiação. Para atingir tal objetivo, algumas propriedades como emissividade e os coeficientes de absorção e espalhamento podem ser otimizados por meio de microestruturas e composições químicas específicas.

O uso de *coatings* de alta emissividade em fornos de craqueamento resultou em melhoras significativas no fluxo térmico e nos custos de processos, devido à sua característica singular de reemitir fótons em todo o espectro de comprimento de ondas [47-49]. Por outro lado, em fornos aquecidos por resistência elétrica, as janelas entre as bandas de absorção dos gases não é um problema e, portanto, o uso de *coatings* de alta refletividade pode melhorar a eficiência térmica, reduzindo significantivamente as perdas térmicas [50,51]. Desta forma, fica evidente que o uso de *coatings* térmicos pode ser de grande relevância nos projetos de otimização da eficiência térmica de processos a alta temperatura, porém a escolha do melhor tipo de *coating* baseado somente em suas propriedades termo-ópticas, composição e método de aplicação não é trivial.

3.2.1 Coatings de alta refletividade

Como discutido anteriormente, as cerâmicas constituem a classe de materiais mais apropriada para operar como barreiras térmicas nas temperaturas típicas envolvidas na maioria dos processos industriais. Entretanto, os valores apresentados na Tabela 3.1.2.1 indicam que as cerâmicas são intrinsecamente agentes refletores ruins, sendo que a viabilização de *coatings* de alta refletividade à base de compostos cerâmicos é atingida por meio de alterações estruturais. Um bom exemplo neste caso é a utilização do conceito de reflexão de Bragg [52], onde se depositam várias camadas finas de materiais com diferentes índices de refração, otimizando assim a interação construtiva de

ondas refletidas nas distintas camadas. A Figura 3.2.1.1 [30] ilustra o referido mecanismo, onde percebe-se que a combinação do índice de refração dos materiais com as espessuras apropriadas de cada camada pode ser cuidadosamente estudada a fim de maximizar o efeito de reflexão para um determinado comprimento de onda. Em nosso dia-a-dia, é possível deparar-se com a aplicação do conceito de reflexão de Bragg na manufatura dos *coatings* anti-reflexos aplicados na superfície das lentes de óculos [53].

As principais vantagens associadas a este tipo de estrutura fotônica são a possibilidade de se atingir elevados valores de reflexão (acima de 99%) e uma rota de processamento muito bem estabelecida e com custo relativamente baixo. Por outro lado, devido ao efeito de interferência destrutiva, esta técnica somente pode ser aplicada em um intervalo de comprimento de ondas que é considerado curto se comparado à faixa de comprimento de ondas associada à radiação térmica em temperaturas elevadas.

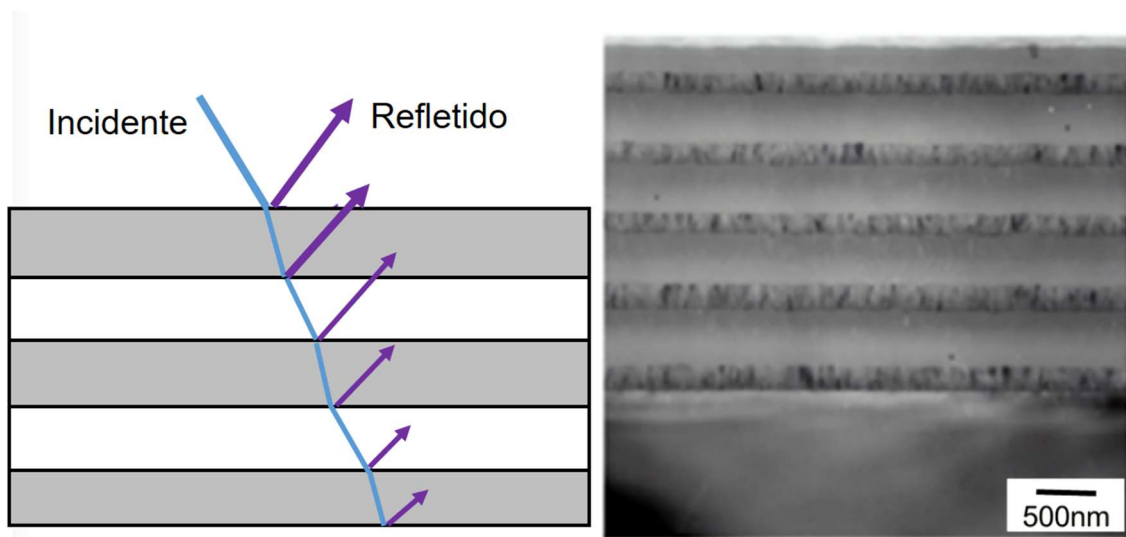


Figura 3.2.1.1. (a) esquematização de otimização da reflexão por meio da aplicação do conceito de reflexão de Bragg e (b) micrografia das camadas depositadas. Adaptado de [8].

Uma outra maneira de se desenvolver estruturas altamente refletivas é por meio do controle do tamanho e formato de seus poros e partículas, visando maximizar o efeito de espalhamento reverso da radiação (*backscattering*) [54].

Por meio de seu estudo com base em simulação numérica, Pelissari *et al* demonstraram a possibilidade de engenheirar espumas cerâmicas a fim de se minimizar o transporte de calor por radiação térmica em altas temperaturas [24]. De acordo com os autores, existe uma faixa ótima de tamanho médio de poro que reduz a condutividade térmica efetiva e que parece ser independente da temperatura e do material. Esta mesma estratégia também tem sido aplicada para desenvolvimento de estruturas de barreira térmica engenheiradas, mais conhecidas como TBC (*“thermal barrier coatings”*).

Os TBCs são principalmente utilizados em turbinas aeronáuticas para proteger as superligas de níquel das altas temperaturas dos gases de combustão. O controle do tamanho médio de poros e grãos são importantíssimos para garantir máximo espalhamento da radiação incidente, permitindo às turbinas operarem em temperaturas mais elevadas que a temperatura de fusão das ligas metálicas que constituem suas hélices [14]. Diferentes técnicas de aplicação têm sido desenvolvidas para a produção de *coatings* de barreira térmica e cada uma resulta em um tipo distinto de microestrutura. O método conhecido como EB-PVD (do inglês *“electron beam physical vapor deposition”*) produz uma morfologia colunar com tamanho de grão maior, enquanto o APS (*“atmospheric plasma spray”*) resulta em morfologia do tipo *“splat”*, como pode ser visto nas Figuras 3.2.1.2 (a) e (b), respectivamente. A microporosidade assim como as microtrincas encontradas na estrutura do coating aumentam a refletância, que pode atingir valores tão altos quanto 80% para certos comprimentos de onda [55].

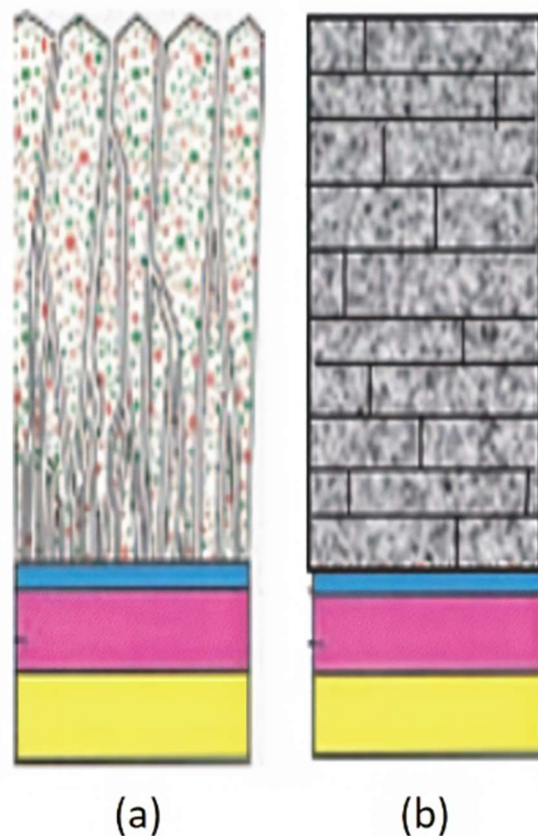


Figura 3.2.1.2. (a) esquematização da morfologia colunar de um coating aplicado por EB-PVD e (b) deposição via APS, resultando em coatings com grãos do tipo “*splat*”. Adaptado de [55].

Além de turbinas de aeronaves, coatings de alta refletividade também são uma opção viável para aplicações em fornos industriais a fim de se reduzir o consumo total de energia. Eldrige [56] demonstrou que a vida útil de tubulações metálicas em fornos reatores de hidrocarbonetos aumenta com o uso de tais recobrimentos na superfície de partes específicas. A diminuição da temperatura da parede da tubulação variou entre 11 e 30°C, reduzindo conseqüentemente sua taxa de deformação e o número de reparos necessários.

Simmat *et al* [57] desenvolveram um coating de alta refletividade a base de coríndon (Al_2O_3) e avaliaram seu desempenho quando aplicado na superfície dos refratários de revestimento de fornos do tipo túnel para queima de peças de cerâmica tradicional. Segundo os autores, um revestimento de baixa emissividade teria a capacidade de refletir uma maior porção da radiação

inerente ao processo de volta para o interior do forno e, portanto, reduzir as perdas pelas paredes refratárias. Os testes industriais de fato mostraram menores temperaturas de carcaça do forno, o que evidencia uma reduzida perda térmica pelo perfil refratário, e uma menor média de consumo de gases combustíveis. Entretanto, tal efetividade do coating somente pode ser observada nas regiões de menor temperatura no forno túnel, o que muito provavelmente está associado à menor participação dos gases de combustão como meio participante. A Figura 3.2.1.3 [58] ilustra os picos de absorção para as principais moléculas gasosas presente na atmosfera, onde nota-se que o CO_2 , um dos principais produtos de combustão, possui bandas de absorção em comprimentos de onda mais baixos, ou seja, aqueles associados a altas temperaturas. Já para comprimentos mais altos, há grandes janelas onde não há interação do gás com a radiação, o que explicaria o maior sucesso de *coatings* refletivos reportado por Simmat. Por esse motivo, a tecnologia de *coatings* de alta emissividade também tem atraído bastante atenção como opção de grande interesse para aplicações industriais.

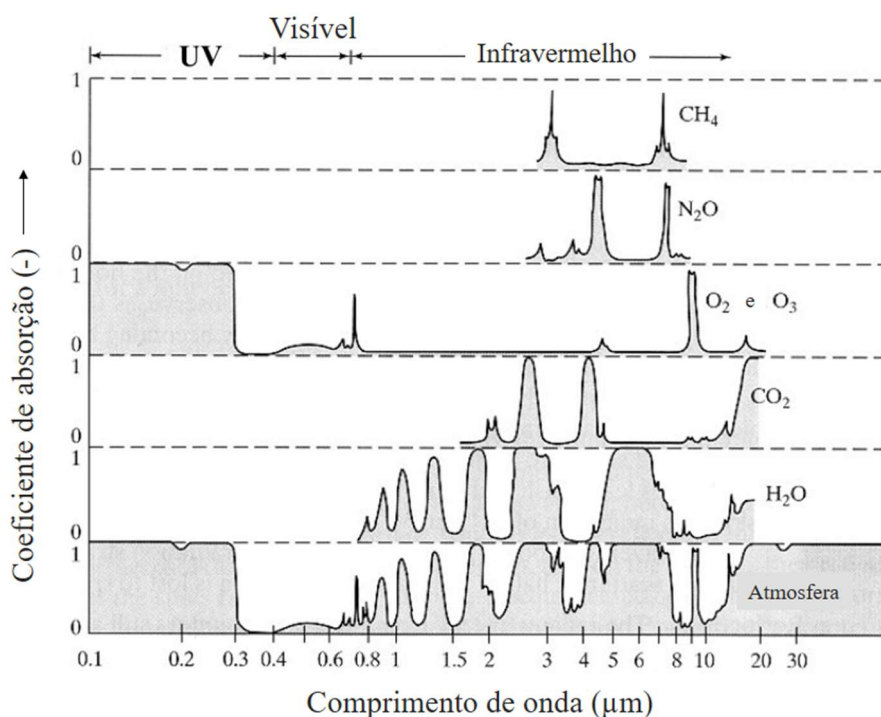


Figura 3.2.1.3. Bandas de absorção para os principais gases atmosféricos. Adaptado de [58].

3.2.2 Coatings de alta emissividade

Os conceitos por trás da lei de Kirchoff (Equação 3.10) são aspectos fundamentais no desenvolvimento de materiais de alta emissividade, uma vez que um emissor adequado necessita obrigatoriamente apresentar elevado nível de absorção [59]. Assim sendo, a etapa mais importante no desenvolvimento de soluções de alta emissividade é a compreensão dos mecanismos associados à absorção da radiação.

Em teoria, qualquer onda eletromagnética pode ser absorvida por materiais cerâmicos por dois diferentes mecanismos: polarização e transição eletrônica [60]. Apesar de existirem três tipos de polarização (eletrônica, iônica e orientacional), apenas as do tipo iônica e eletrônica podem ser geradas por meio de ondas eletromagnéticas contidas no espectro de radiação térmica (dados os seus níveis de frequência). Alguns estudos indicam que é possível aumentar a polarização eletrônica em materiais cerâmicos adicionando íons de maior raio iônico, enquanto a polarização iônica é favorecida pelo enfraquecimento das ligações entre os íons. Em relação à contribuição da transição eletrônica para a absorção de ondas eletromagnéticas, pode-se dizer que materiais cerâmicos geralmente não apresentam uma resposta significativa por este mecanismo por possuírem um *gap* muito grande de energia entre as bandas de condução e de valência. Por esta razão, somente ondas eletromagnéticas de alta energia conseguiriam interagir com os elétrons de tal forma a contribuir para o índice de absorção. No entanto, é possível reduzir tal *gap* de energia por meio da dopagem de íons com diferentes estados de valência na rede cristalina do composto cerâmico. Isto irá gerar novos estados de energia dentro do *gap* entre bandas, facilitando a excitação de um elétron da banda de valência para a de condução e, conseqüentemente, aumentando a absorção da radiação incidente [10].

De acordo com o trabalho publicado por Liu *et al* [61], a modificação da estrutura cristalina pela substituição de um cátion original por outro com diferente raio iônico (solução sólida substitucional) resultará em distorções significativas do parâmetro de rede. Como a absorção na região de baixos comprimentos de

onda é diretamente relacionada às vibrações não-harmônicas da rede, este mecanismo de dopagem se torna muito eficiente para melhorar o índice de absorção (e também o valor de emissividade) de alguns compostos. Adicionalmente, para íons com elétrons na camada de valência “d”, tal como o titânio, o valor de energia necessário para excitar seus elétrons de valência resulta em bandas de alta absorção ótica exatamente na região do espectro de radiação térmica [62,63].

Como exemplo prático, Wang et al [64] incorporou NiO a um composto no sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂ e o aqueceu até 1020°C por 2h. O valor de emissividade direcional do material resultante aumentou de 0.82 para 0.9. Outros pesquisadores também publicaram recentemente um aumento no valor de emissividade quando se utiliza elementos de terras raras como o agente dopante principal em compostos regulares, tais como alumina, zircônia e silicatos [65,66].

Além destes efeitos, dependendo da eletroneutralidade do agente dopante, também é possível reduzir o *gap* de energia para a banda de condução introduzindo novos níveis de valência e aumentando a probabilidade de transições eletrônicas. Zhang *et al* [67] preparam espinélio de ferrita (Fe₃O₄) dopado com níquel (Ni) e concluíram que, devido à hibridização dos orbitais 3d dos elétrons dos íons de Ni e dos orbitais 2p dos elétrons dos íons de oxigênio, a adição de Ni²⁺ favoreceu a transição eletrônica das bandas de valência para as de condução na região do infravermelho médio e próximo.

Um importante aspecto no desenvolvimento de *coatings* de alta emissividade é selecionar compostos capazes de absorver e emitir radiação na faixa de comprimentos de onda de interesse. Há um elevado número de estudos focados na avaliação da absorbância de pigmentos refratários em temperatura ambiente. Apesar de todos estes esforços, as medidas de propriedades óticas em temperatura ambiente podem ser enganosas, uma vez que as mesmas se alteram significativamente em temperaturas elevadas. Por exemplo, a Figura 3.2.2.1 ilustra o espectro de emissividade de um composto SiC-C em diferentes temperaturas em função do comprimento de onda [68,69]. Como pode ser observado, há uma variação dramática nas propriedades óticas medidas em diferentes temperaturas. De acordo com os autores, esta variação negativa da

emissividade com a temperatura é, de fato, esperada devido à maior formação de uma camada oxidada de sílica na superfície do carbeto de silício, o que reduz sua eficiência termo-ótica.

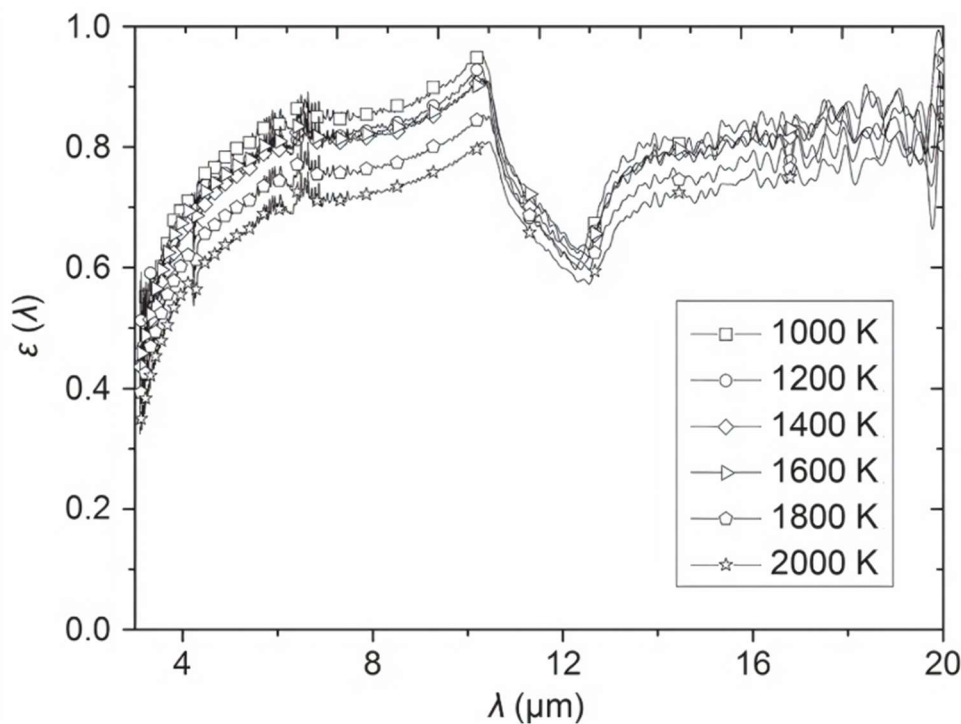


Figura 3.2.2.1. Emissividade de um composto SiC-C em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas variando na faixa de 1000K a 2000K [68,69].

Por se tratar de uma das instituições pioneiras no desenvolvimento de tintas de alta emissividade, a NASA foi a que mais próximo chegou na obtenção de um coating ótico capaz de apresentar elevada emissividade em uma larga faixa de comprimentos de onda e em diferentes temperaturas [10,11]. No entanto, para tal, os *coatings* da NASA evoluíram de composições simples a base de SiC para formulações contendo dissilicetos de molibdênio e tântalo (MoSi_2 e TaSi_2) como principais pigmentos de emissividade [70].

A principal razão da evolução para o uso de compostos intermetálicos específicos está situada no baixo comportamento de absorção dos refratários óxidos tradicionais [71]. A Figura 3.2.2.2 [23] apresenta comparativamente os valores do coeficiente de absorção (β_{abs}) de alguns compostos cerâmicos em

função do comprimento de onda, onde é possível verificar que tais refratários convencionais apresentam uma queda no valor de β_{abs} para menores valores de comprimento de onda. Isto ocorre pois os mecanismos de polarização e de transição eletrônica não são ativados nesta faixa de energia e, conseqüentemente, não há interação com os fótons correspondentes. Como o valor de β_{ext} depende não só de β_{abs} , mas também de β_{scat} (Equação 3.14), estes óxidos poderiam ainda sim contribuir para extinção da energia radiativa incidente, porém, pelos motivos citados acima, sem necessariamente ocasionar a re-emissão de fótons, uma vez que a extinção se daria somente pela otimização dos mecanismos de espalhamento.

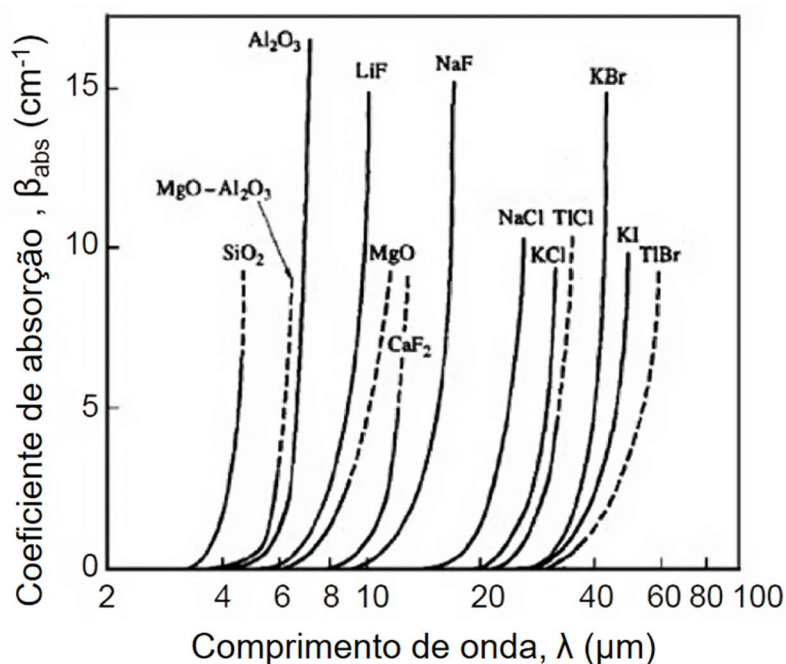


Figura 3.2.2.2. Coeficiente de absorção (β_{abs}) de alguns compostos cerâmicos em função do comprimento de onda [23].

Os fundamentos descritos acima deixam claro que encontrar compostos disponíveis comercialmente com comportamento otimizado e intrínseco de absorção não é uma tarefa fácil, principalmente visando aplicações em altas temperaturas onde a estabilidade química é um aspecto relevante. Há, no entanto, uma matéria-prima refratária utilizada de forma bastante habitual na indústria e que poderia se destacar como uma excelente alternativa para a

produção de *coatings* de alta emissividade, atendendo todos os critérios citados anteriormente: o espinélio de magnésia-alumina.

Além de apresentar um elevado ponto de fusão (2135°C) [63], as estruturas do tipo espinélio são compostas por células cúbicas de face centrada formadas por ânions de oxigênio, e com os cátions ocupando 1/8 dos interstícios octaédricos e metade dos interstícios tetraédricos [62]. Comparados a outras estruturas, o parâmetro de rede do espinélio é considerado amplo, favorecendo a acomodação de uma grande quantidade de íons com diferente raios iônicos [72]. Assim sendo, apesar de apresentar baixa absorção em seu estado puro e estequiométrico [73], o espinélio de alumina-magnésia poderia de fato ser uma solução viável de alta emissividade se dopado com os elementos corretos. O próprio estudo de Zhang *et al* [67] citado acima é um ótimo exemplo dos efeitos da dopagem de estruturas de espinélio resultando em transições eletrônicas mais efetivas. No entanto, os elevados valores de emissividade apresentados estavam restritos à faixa de comprimento de onda entre 3 e 5 μm e em um intervalo de temperatura relativamente baixo (500°C), que não engloba as temperaturas críticas associadas à maioria dos processos industriais.

Em um estudo anterior na década de 90, Petrova *et al* [74] avaliou criteriosamente o sistema binário $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ a fim de se obter o respectivo diagrama de fases. Os autores identificaram a formação de uma série contínua de soluções sólidas com uma estrutura do tipo espinélio ($\text{Mg}[\text{AlMgTi}]\text{O}_4$) entre os compostos originais, ocasionado pela substituição heterovalente $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$. Apesar das propriedades óticas de tal estrutura não terem sido levadas em consideração, um pigmento a base do composto $\text{Mg}[\text{AlMgTi}]\text{O}_4$ poderia potencialmente apresentar alta emissividade devido a algumas características particulares, tal como:

- Presença de íons titânio na estrutura, com elétrons na camada de valência d, que, como mencionado anteriormente, apresenta energia necessária para excitar um elétron para a banda de condução similar à energia de um fóton emitido em temperaturas entre 1300°C e 1500°C;

- Capacidade da solução sólida complexa de acomodar cátions de diferentes valências (Al^{+3} , Mg^{+2} e Ti^{+4}) no mesmo tipo de interstício, que adiciona níveis energéticos distintos na estrutura eletrônica da estrutura original;

- A presença destes íons distintos no mesmo interstício (principalmente no caso do íon titânio) ocasiona uma distorção significativa no parâmetro de rede, que aumenta a anarmonicidade da estrutura e favorece a absorção de radiação. Os autores inclusive identificaram variações relevantes nos parâmetros de rede quando é formada uma solução sólida entre os compostos terminais MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 , como mostrado na Figura 3.2.2.3 [74]. De fato, a distorção é ainda maior para o Mg_2TiO_4 puro, uma vez que ele apresenta uma quantidade maior de íons Ti^{+4} na sua estrutura.

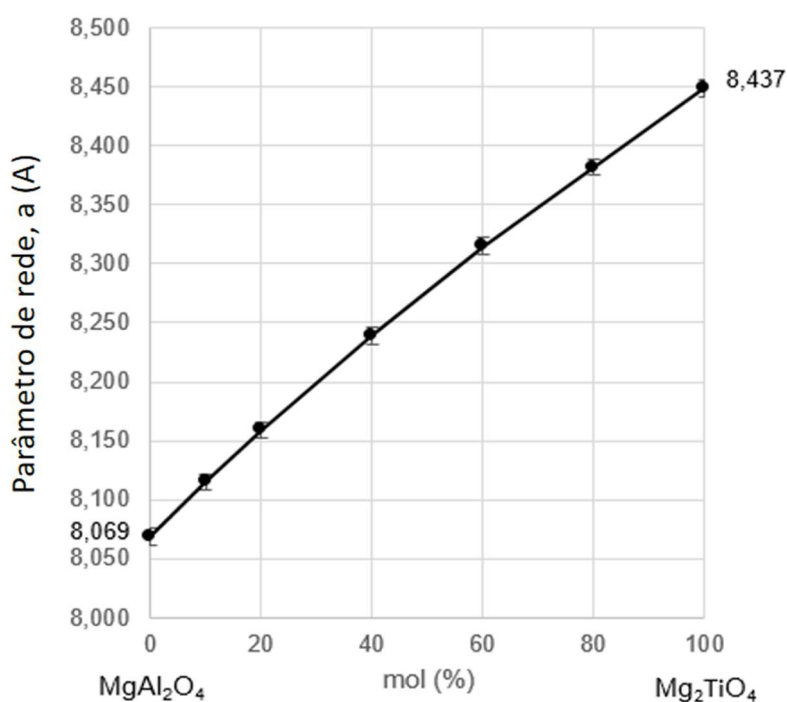


Figura 3.2.2.3. Variações do parâmetro de rede em função da composição no sistema binário MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 . Adaptado de Petrova *et al* [74].

Além da engenharia de estruturas cristalinas, outros estudos têm focado na maximização do comportamento emissivo por meio da modulação da interação entre ondas eletromagnéticas e a microestrutura dos materiais, gerando então as chamadas estruturas fotônicas. Uma possível estrutura

fotônica destacada por Liang e Han [75] é a de um coating multi-camadas composto por dois materiais de índices de refração distintos. Similar ao refletor de Bragg aplicado em *coatings* de alta refletividade, onde a espessura de cada camada é ajustada ao comprimento de onda incidente, o mecanismo de interferência se torna um importante aspecto aqui. No entanto, neste tipo de estrutura fotônica, a espessura das camadas depositadas é otimizada a fim de prevalecer o fenômeno de interferência destrutiva, resultando em reflexão reduzida e, conseqüentemente, em maior emissividade, de forma oposta ao ilustrado na Figura 3.2.1.1. A grande desvantagem associada às estruturas fotônicas concentra-se no seu alto custo e dificuldades de aplicação em grande escala, uma vez que envolve a deposição de camadas micrométricas, tornando assim a sua utilização na indústria refratária praticamente impossível.

Outra possibilidade de otimização da emissividade de uma superfície é pelo controle de sua topologia e da forma como esta interage com a radiação. A presença de buracos e defeitos na superfície pode ser coerentemente induzida com o intuito de maximizar a absorção da radiação incidente, agindo como uma cavidade de um corpo negro. As Figuras 3.2.2.4 (a) e (b) [36] mostram, respectivamente, a seção transversal de um filme fino de platina (Pt) depositada em um substrato de silício e o padrão de buracos obtidos. Intrinsecamente, a Pt é um material refletor, porém a geometria imposta em sua superfície, com a profundidade controlada de cada orifício, inibe a interação construtiva da radiação e, portanto, qualquer comportamento refletivo. Apesar disto, a distribuição de buracos cilíndricos e suas dimensões garantem este tipo de interação apenas com fótons em um curto intervalo do espectro, como mostra os dados da Figura 3.2.2.5 [40].

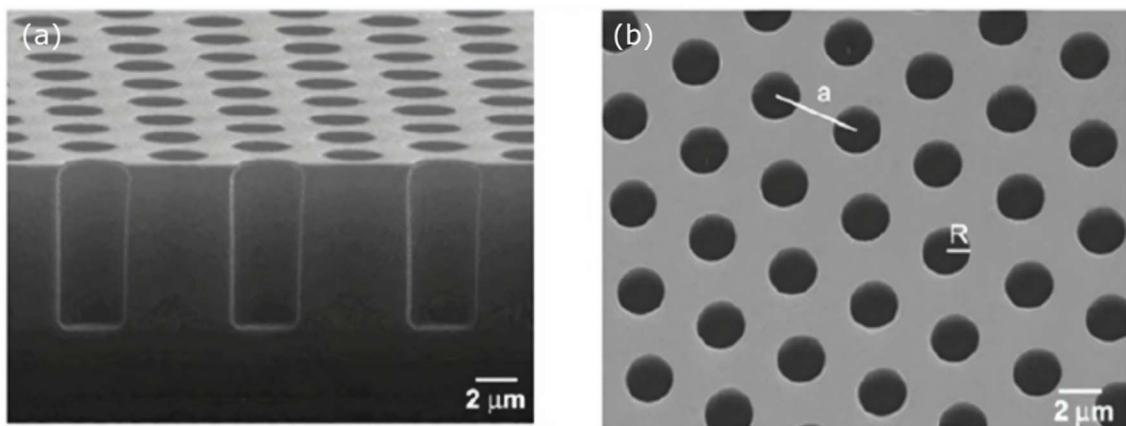


Figura 3.2.2.4. Estrutura fotônica baseada na deposição de um filme fino de Pt em um substrato de Si, com destaque para as dimensões controladas de cada buraco: 8 μm de profundidade, distância de separação “a” de 4,2 μm e raio “R” de 1,05 μm [36].

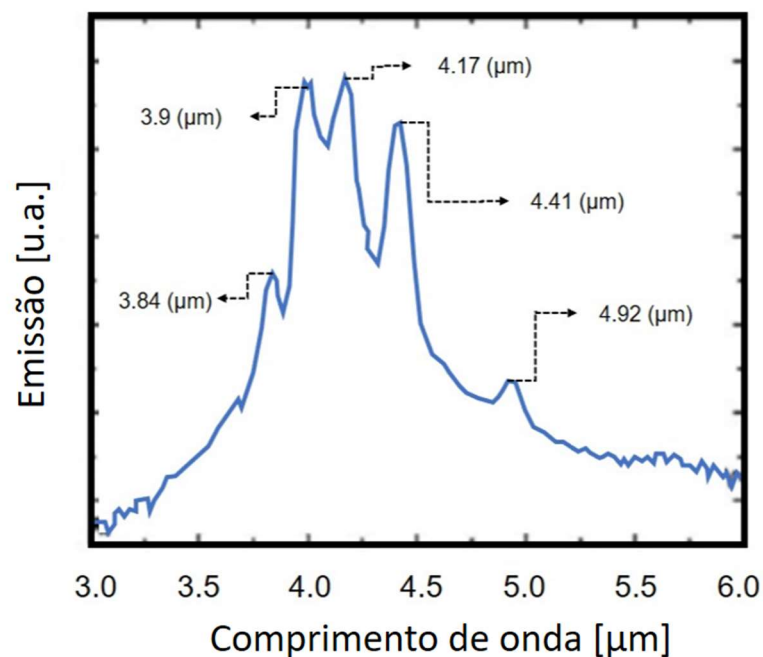


Figura 3.2.2.5. Picos de emissão preferencial associados ao formato e aos tamanhos dos buracos na estrutura fotônica. Adaptado de [40].

Além da beleza por trás da engenharia e do desenvolvimento de estruturas fotônicas específicas para otimizar a interação da matéria com um determinado tipo de fóton, estes resultados deixam também evidente a

importância dos aspectos morfológicos e superficiais das tintas aplicados pelos métodos mais convencionais, tal como o uso do pincel ou da técnica de *spray*. Dentre estes aspectos, destaca-se a espessura do *coating*, como ilustrado nos resultados de He *et al* [76] na Figura 3.2.2.6, que identificaram uma rápida variação de emissividade em um *coating* a base de alumina para valores de espessura abaixo de 40 μm . Acima deste valor, os valores se aproximam de um patamar fixo, fato este que também foi encontrado em outros compostos cerâmicos, tais como o SiC e o Si₃N₄. Portanto, independente de seus constituintes básicos, um recobrimento térmico eficiente possui sempre um valor crítico de espessura, que é dependente de seu coeficiente de absorção e deve ser levado em consideração durante a preparação de amostras para medidas de emissividade.

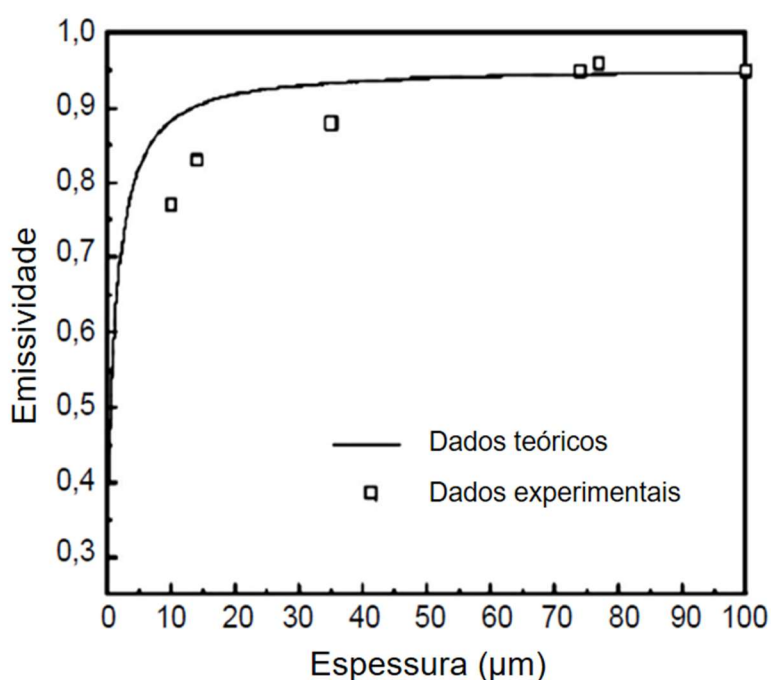


Figura 3.2.2.6. Dados experimentais e teóricos de emissividade de um coating a base de Al₂O₃ em função da temperatura [76]. Não é mencionado qual faixa de comprimento de onda o experimento foi realizado.

3.3 Modelamento numérico do transporte de calor por radiação

Conforme mencionado no item 3.1, a RTE (*"Radiative Transfer Equation"*), Equação 3.11, é a aproximação matemática clássica que calcula o residual de energia sendo transferida em um determinado elemento de volume, após se computar todos os efeitos combinados de absorção, reflexão e emissão dos componentes pertencentes ao meio em questão. A extinção de energia pela ação do meio participante e o acréscimo de fótons oriundos de fenômenos de espalhamento ocorrendo em elementos adjacentes, são exemplos de efeitos combinados que contribuem para o montante de energia sendo transferida. Esses mecanismos são complexos e inter-relacionados, além de ocorrer praticamente de forma simultânea, uma vez que a radiação se propaga na velocidade da luz. Por esses motivos, a solução analítica desta equação íntegro-diferencial não é trivial, especialmente se considerado o fenômeno em três dimensões, e para esse fim recorre-se então à utilização de métodos computacionais, por meio de simulações numéricas. [36].

Para que tais simulações apresentem resultados com elevado grau de sucesso, é necessário primeiramente que informações básicas, tais como a geometria da situação estudada, o número de elementos/volumes de controle, o tipo de malha, os fenômenos físicos a serem resolvidos e as propriedades dos componentes participantes, sejam corretamente definidos [77]. A partir deste ponto, é possível resolver a equação de transferência de radiação por meio da aplicação de métodos numéricos, que fazem uso de um processo de discretização da RTE em equações algébricas, que por sua vez são resolvidas na forma de um sistema linear matricial a partir das condições de contorno previamente definidas [78].

Os métodos numéricos de maior destaque são: método das diferenças finitas, métodos dos elementos finitos e método dos volumes finitos [79,80], sendo esse último o escolhido para o presente trabalho. O Método dos Volumes Finitos (MVF) consiste na divisão de um domínio contínuo em pequenos elementos finitos que são, em geral, não estruturados na forma de triângulos, quadriláteros, tetraedros e hexaedros, formando uma malha. Uma das

vantagens deste método é a de lidar com vários tipos de geometria, inclusive complexas, uma vez que, apesar dessa divisão em malha, as propriedades dos elementos em suas posições continuam idênticas em cada ponto correspondente àquelas encontradas na geometria não-particionada [81,82]. A malha define apenas as fronteiras do volume de controle global, não sendo necessariamente relacionada a um sistema de coordenadas. Quanto mais refinada for a malha, ou seja, quanto maior o número de volumes dentro da malha, maior será a precisão da solução, porém maior será o tempo computacional demandado e os custos envolvidos. Malhas não estruturadas costumam ser a melhor opção, dado que são mais refinadas em regiões de grande variação entre nós e mais grosseiras em regiões de pouca variação, reduzindo assim o tempo de processamento e otimizando recursos [77].

Para de fato ser possível a resolução da Equação de Transferência de Radiação (RTE) e obter o termo de geração interna de calor da equação de conservação de energia, existem diferentes modelos de radiação normalmente utilizados, tais como o modelo P-1 e o método das Ordenadas Discretas, além de outros com os modelos de Rosseland, de Transferência Discreta e de Monte Carlo cujas descrições completas podem ser encontradas nas referências [42] e [83].

O modelo P-1, ou aproximação diferencial, é o caso mais simples do modelo mais geral denominado de P_N (ou modelo da aproximação dos esféricos harmônicos), que é baseado na expansão da intensidade de radiação I em uma série ortogonal de esféricos harmônicos. Além da capacidade de considerar os efeitos do espalhamento anisotrópico, as vantagens deste modelo se concentram no fato do mesmo ser fácil de implementar, de que sua resolução não exige muito custo computacional e de apresentar uma acurácia relativamente boa, contanto que o caminho ótico não seja muito pequeno, ou seja, na ordem de grandeza do comprimento de onda de um fóton [42,84].

O método das Ordenadas Discretas é provavelmente a técnica mais amplamente utilizada para representar a dependência angular da intensidade de radiação em aplicações de transferência de calor. Nesta aproximação, a RTE é satisfeita exatamente ao longo de um conjunto de direções discretas, que

posteriormente são utilizadas para realizar a integração por toda a unidade esférica por meio de regras de aproximação [85].

Para as resoluções dos problemas numéricos citados acima, invariavelmente ao modelo e método selecionado, a abordagem mais comum consiste no uso de softwares comerciais que apresentam a funcionalidade para tal. Destes, os mais populares são o Abaqus, o ANSYS e o COMSOL [86], sendo, porém, que apenas o Ansys e o COMSOL apresentam a implementação dos modelos de radiação térmica. Estes, por sua vez, se diferenciam em termos de flexibilidade e eficiência computacional, sendo possível no COMSOL adicionar equações inteiramente novas enquanto no ANSYS tal possibilidade não é encontrada [87]. Uma comparação mais detalhada e abrangente entre estes softwares pode ser melhor avaliada no trabalho de Salvi et al [87].

Embora ferramentas comerciais apresentem diversas vantagens como maior facilidade de implementação, modelos pré-validados e suporte técnico disponível para auxílio, ferramentas do tipo *open-source* são de extremo interesse tanto em cenários industriais (redução expressiva de custos) bem como no escopo acadêmico (permitindo que qualquer pesquisador reproduza os resultados obtidos, independente da posse de licenças de determinados programas). Assim, no presente trabalho, o uso de uma alternativa de código livre foi adotado: o software OpenFOAM®, que apresenta tanto modelos de transferência de calor por radiação, como modelos conjugados de domínios sólidos e fluídos [88]. Além disto, diversos trabalhos já reportaram o uso desta ferramenta para aplicações de análise de transporte de calor por radiação bem como validaram seus resultados com casos analíticos [89-91]. Esta validação também foi realizada durante este trabalho e será apresentada nas seções subsequentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Composições avaliadas

A Tabela 4.1.1 apresenta a descrição detalhada das cinco composições que foram produzidas neste trabalho com o objetivo de analisar os efeitos do mecanismo de dopagem nos valores de emissividade. S1 representa o espinélio regular de alumina-magnésia (MgAl_2O_4 – 28 %-p MgO e 72 %-p Al_2O_3), e, com base nesta composição de referência, S2 e S3 foram desenvolvidas por meio da adição de diferentes agentes dopantes, cuidadosamente selecionados com o intuito de maximizar a distorção do parâmetro de rede e otimizar a transição eletrônica de suas camadas de valência. Após a confirmação da relevância dos íons Ti^{4+} incorporados na estrutura cristalina do espinélio, também decidiu-se produzir e avaliar duas composições de titanatos (T1 e T2), objetivando otimizar o papel do titânio nas propriedades de absorção/emissão.

De forma resumida, as amostras podem ser descritas conforme abaixo:

- S1 é um espinélio regular de alumina-magnésio, selecionado como referência de uma estrutura de espinélio sem dopantes;
- S2 é uma solução sólida complexa, selecionada baseada no diagrama de fases de Petrova *et al* [74];
- S3 é uma estrutura de espinélio invertido, com os íons Mg^{2+} ocupando as posições dos íons Al^{3+} e os íons Ti^{4+} posicionados nos interstícios dos Mg^{2+} ;
- T1 é um composto de titanato de magnésio, selecionado por apresentar uma estrutura com maior teor de Ti^{4+} (íons com elétrons na camada de valência “d”);
- T2 é um composto de titanato de zircônio, selecionado por apresentar uma estrutura com ambos os cátions (Ti^{4+} e Zr^{4+}) contendo elétrons em sua camada de valência “d”;

Em adição às amostras de espinélio e titanato, a Tabela 4.1.1 também apresenta uma referência comercial (CR), denominada “ITC 100HT Ceramic Coating”, fornecida pela empresa ITC Coatings (Forth Worth, Texas, USA), e

uma amostra de refratário de alta-alumina não recoberto (AS), produzido em escala de laboratório como um valor de referência de um revestimento padrão de fornos de tratamento térmico. Tal amostra é de um concreto com 95% de Al_2O_3 , queimado a 1500°C por 5h.

Tabela 4.1.1 – Descrição detalhada das amostras utilizadas neste trabalho, com seus objetivos esperados.

Amostra	Descrição	Objetivo
S1	MgAl_2O_4 <i>Espinélio de alumina-magnésia (MA) estequiométrico – estrutura de espinélio</i>	Composição de referência
S2	$\text{Mg}(\text{Al},\text{Ti},\text{Mg})\text{O}_4$ <i>Estrutura de espinélio complexo modificada</i>	Criar distorções na rede pela adição de íons 4+ na estrutura
S3	MgTiO_3 <i>Titanato de magnésio invertido – estrutura de espinélio</i>	Inversão da posição dos íons Mg^{2+} e inclusão de íon 4+ nos interstícios da estrutura regular de espinélio MA
T1	MgTi_2O_5 <i>Dititanato de magnésio – estrutura pseudobrookita</i>	Aumentar a presença de íons Ti^{4+} nos interstícios da estrutura
T2	ZrTiO_4 <i>Titanato de zircônia – estrutura αPbO_2</i>	Maximizar a absorção pelo uso somente de cátions 4+, com uma distribuição aleatória nos interstícios
CR	<i>Referência comercial de alta emissividade</i>	Referência de um produto comercial do mercado
AS	<i>Substrato refratário de alta alumina</i>	Amostra representativa de uma parede de forno de tratamento térmico

As principais características das matérias-primas utilizadas na preparação das amostras e suas quantidades em cada mistura são apresentadas na Tabela 4.1.2. As composições foram obtidas inicialmente por meio de uma mistura a seco das proporções em peso de cada precursor em um equipamento de moinho de bolas por 3 horas, que, posteriormente, passou por uma peneira de malha #325 ($45\mu\text{m}$) a fim de se remover os aglomerados maiores. Com o auxílio de uma prensa pneumática manual, a mistura fina foi então prensada a seco, sem utilização de ligante orgânico, em amostras de 20mm x 20mm x 75 mm. Como o objetivo desta etapa era apenas dar um formato ao pó obtido para facilitar seu manuseio, não definiu-se uma especificação para a pressão de compactação e

a densidade do compactado. A condição de sinterização (7h a 1500°C) foi selecionada de acordo com o diagrama de fase apresentado por Petrova *et al* [74] para o sistema binário $MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4 , ou seja, aquela necessária para total geração dos compostos S2 e S3. As peças queimadas foram posteriormente moídas em um moinho vibratório de disco por 10s até atingirem tamanho de partícula $< 45 \mu m$.

Tabela 4.1.2. Informações e quantidades das matérias-primas utilizadas para preparação das amostras de espinélio e titanato.

Matérias-primas	Formulações (%-p)				
	S1	S2	S3	T1	T2
Alumina calcinada (<i>Almatis, Alemanha</i>) (99.5% Al_2O_3 ; $d_{50} = 3.0 \mu m$)	72	16			
Magnésia cáustica (<i>RHI Magnesita, Brasil</i>) (97% MgO , $CaO/SiO_2 = 0.4$; $d_{max} < 13 \mu m$)	28	45	67	21	
Óxido de titânio em pó (<i>Tronox, Brasil</i>) (99% TiO_2 , $d_{max} < 45 \mu m$)	-	39	33	79	40
Óxido de zircônio em pó (<i>Saint-Gobain, EUA</i>) (80% ZrO_2 , 10% SiO_2 , 8% Fe_2O_3 , $d_{max} < 45 \mu m$)	-				60
Total	100	100	100	100	100

4.2 Simulações termodinâmicas

O software termodinâmico FactsSage (FactSage™ 6.2; Thermfact and GTT-Technologies, Universidade Federal de São Carlos, FAI, São Carlos, Brazil) foi utilizado para simular os diagramas de fase que melhor representavam os sistemas avaliados. Apesar do diagrama $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 já ter sido reportado na literatura [74], o objetivo foi checar se os titanatos de magnésio e de zircônio poderiam ser encontrados como fases termodinamicamente estáveis em temperaturas elevadas nos sistemas binários MgO - TiO_2 e ZrO_2 - TiO_2 , respectivamente.

4.3 Difração de raios X

Com o objetivo de avaliar se o espinélio original foi de fato modificado e se as novas fases foram propriamente formadas, as amostras descritas acima foram caracterizadas via difração de raios X usando um difratômetro Bruker (modelo D8 Advance, Alemanha), com radiação de Cu ($K\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$) e filtro de níquel. A faixa de 2θ avaliada variou de 5 a 90° , com passo de $0,2^\circ$ e intervalo de medida igual a dois segundos. As análises quantitativas (método de Rietveld) foram conduzidas usando o software Topas (Bruker, Alemanha). Neste caso, além da identificação e quantificação das novas fases, como as diferentes fases de titanato, esta técnica foi muito útil para identificar pequenos deslocamentos dos picos originais referentes aos parâmetros de rede da estrutura do espinélio original.

4.4 Medidas de emissividade

As medidas de emissividade foram realizadas no laboratório CEMHTI/CNRS em Orleans, na França, onde um novo dispositivo foi desenvolvido e reportado por De Sousa Meses [92]. O sistema consiste em uma mesa giratória circular controlada por computador e equipada com uma referência de corpo negro e um sistema de aquecimento axissimétrico via laser de CO_2 integrado. Este equipamento pode conduzir medidas de emissividade no domínio espectral variando entre o infravermelho distante até a luz visível e também em uma larga faixa de temperaturas. O aparato inclui dois espectrômetros e foi construído para atingir condições experimentais otimizadas, ou seja, estabilidade de atmosfera e caminhos óticos únicos para a aquisição dos fluxos térmicos. A Figura 4.4.1 ilustra esquematicamente o equipamento de medida de emissividade descrito acima.

Para esta etapa, amostras retangulares ($7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 3\text{mm}$) de todas as composições apresentadas na Tabela 4.1.1 foram preparadas e seus resultados foram comparados aos resultados obtidos para a produto comercial de referência (CR) e para o substrato de alta-alumina (AS). A espessura das amostras foi

escolhida a fim de garantir um meio opaco na faixa de frequência avaliada, evitando assim qualquer efeito de outro material presente abaixo da amostra. As medidas de emissividade foram realizadas a 1000°C e a 1500°C, no intervalo de comprimento de onda entre 1 e 10 μm , que cobre o espectro contendo os fótons emitidos em uma larga faixa de temperatura (desde a temperatura ambiente até 1500°C, de acordo com a equação de Planck e a lei de Wien apresentados na Figura 3.1.1.2).

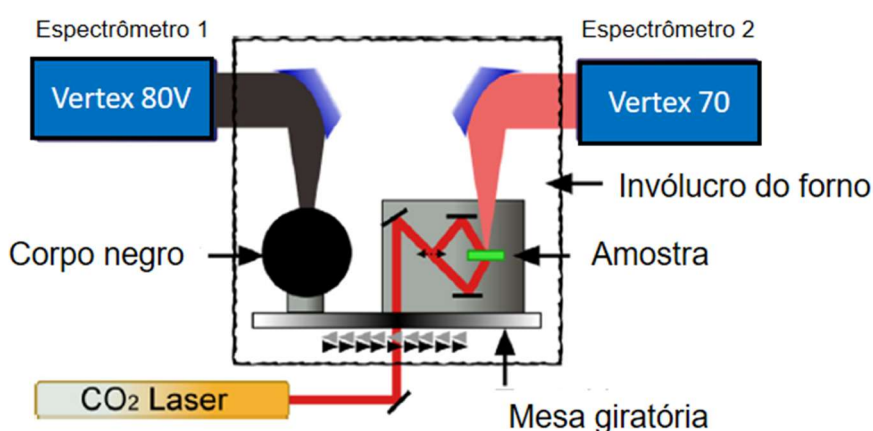


Figura 4.4.1. Representação esquemática do aparato de medida de emissividade, equipado com dois espectrômetros e com mesa giratória, garantindo valores com alto grau de acurácia em uma larga faixa do espectro e em toda a extensão hemisférica. Adaptado de [92].

Com o objetivo de avaliar se tipos distintos de aplicação poderiam exercer efeitos significativos nos valores de emissividade de um recobrimento com mesma composição, foram realizadas então novas medidas de emissividade para o produto comercial, denominado aqui como CR, aplicado em um substrato de alumina padrão sob dois métodos distintos: com uso de pincel ou com a aplicação de *spray*. Os substratos possuíam formato cúbico com dimensões de 10mm x 10mm x 10mm e, após aplicação do recobrimento com a tinta CR, os mesmos passaram por um processo de secagem em estufa a 110°C por 24h, seguido de tratamento térmico a 1450°C por 5h. Esse procedimento visava garantir que o *coating* se encontra devidamente aderido à superfície do substrato

e que, portanto, não haveria riscos de destacamento durante as medidas de emissividade. Em virtude da maior restrição de acesso ao laboratório de medidas de emissividade nos últimos dois anos de desenvolvimento deste projeto, não foi possível realizar análise semelhante com as demais amostras aqui avaliadas.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Após as medidas de emissividade, as amostras do substrato contendo o *coating* “CR” aplicado por dois métodos distintos foram cortadas e polidas para a avaliação de sua secção transversal por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Phenom Particle X. A avaliação por MEV permite analisar primeiramente a microestrutura do material refratário, mapeando as fases presentes e detectando a morfologia e a distribuição dos cristais. Adicionalmente, por meio da microscopia eletrônica de varredura também é possível avaliar detalhadamente as interfaces de reação entre o recobrimento e a superfície do substrato, além dos potenciais efeitos de rugosidade.

4.6 Análise de estrutura eletrônica

Com o objetivo de melhor compreender os resultados de emissividade obtidos e sua relação com a estrutura atômica de cada composto, foi realizada uma análise de densidade de estados eletrônicos dos principais constituintes de cada amostra por meio da utilização da ferramenta computacional denominada Jarvis-DFT. JARVIS representa a sigla em inglês para *Joint Automated Repository for Various Integrated Simulations* e trata-se de uma infraestrutura de dados integrada, do tipo *open source*, desenvolvida para *design* e descoberta de materiais por meio do uso de técnicas de *machine learning* e da teoria quântica do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) [93,94]. O banco de dados do JARVIS possui aproximadamente 40.000 materiais cadastrados, além de mais de um milhão de valores de propriedades calculadas e 25 modelos de *machine learning* para previsões de propriedades.

Para os propósitos deste estudo, utilizou-se o banco de dados contendo valores de *bandgap* e densidade de estados (*density of state – DOS*), que é representado como um espectro do número de níveis de energia eletrônica permitido (ocupados e não-ocupados) em função de um certo intervalo de energia. Os valores de DOS são geralmente redimensionados em relação à energia de Fermi do sistema. A Figura 4.6.1 exemplifica um resultado de DOS obtido na base de dados do JARVIS-DTF para um composto cerâmico comum, o óxido de silício (SiO_2) em sua fase quartzo, onde é possível compreender melhor as informações que são dali retiradas.

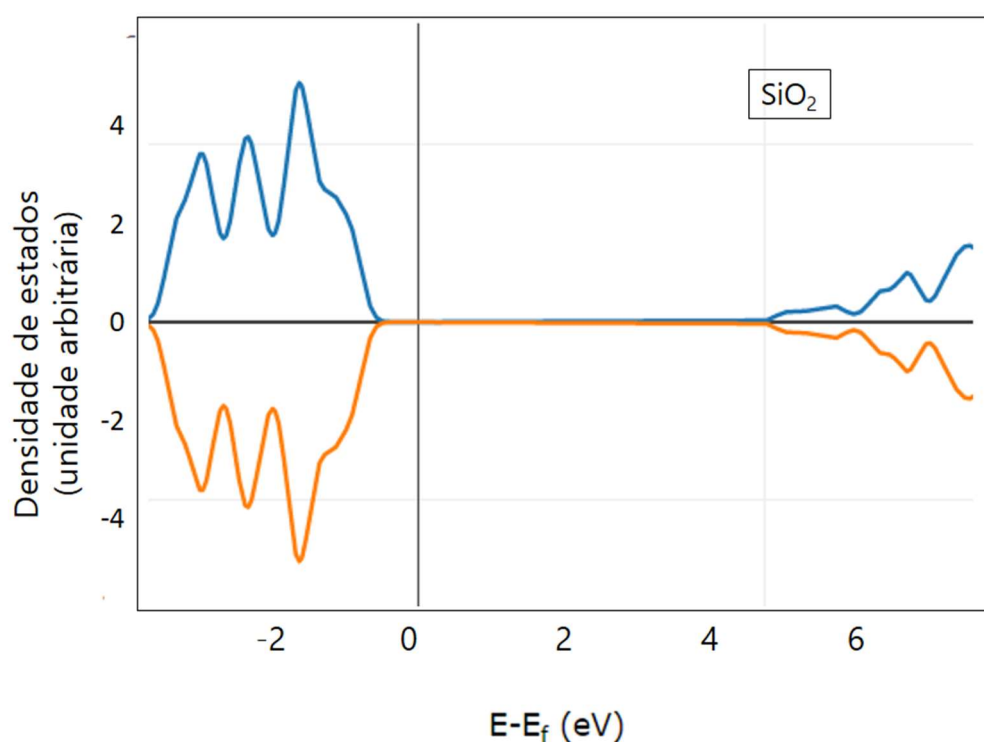


Figura 4.6.1. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos (DOS) disponíveis em função da energia para o SiO_2 em sua fase quartzo.

Nesta figura, pode-se interpretar que, para um determinado valor de energia incidente (escala x), há somente o valor respectivo de densidade de estados permitido. Se o valor de DOS for zero, não haverá absorção desse fóton. Há sempre uma curva azul e uma curva alaranjada, que são associadas às orientações magnéticas dos elétrons (spins negativos e positivos) e por isso são

curvas “espelhadas”, sendo que o que importa nesta avaliação é o valor absoluto da densidade e o nível energético associado. Vale lembrar também que os comprimentos de onda de interesse (altas temperaturas) variam entre 1.0 e 2.5 μm , que correspondem a fótons com 0.5 a 1.3 eV, e também que o valor zero na escala de energia dos gráficos corresponde ao valor da energia de Fermi de cada composto, ou seja, o valor de energia indicado já considera exatamente a energia necessária para passar do estado eletrônico ocupado ao estado excitado. Esse tipo de resultado, portanto, nos auxilia a compreender se um dado composto apresenta um potencial de transição eletrônica para um determinado nível de radiação incidente, o qual, conseqüentemente, contribuirá positivamente para o seu valor de absorção.

4.7 Avaliação da eficiência dos coatings

Com o objetivo de investigar experimentalmente se as tintas de alta emissividade desenvolvidas neste estudo se traduziam em efeitos benéficos que poderiam ser utilizados de forma prática em condições industriais, um procedimento combinado de avaliação experimental e de simulação numérica foi proposto e conduzido nesta etapa. A parte experimental consiste em computar a perda térmica de duas placas cerâmicas, uma com a superfície recoberta por uma camada de *coating* de alta emissividade e outra sem recobrimento, inseridas em um forno aquecido e sujeitas a um resfriamento forçado por um determinado período de tempo. Além de já servir para corroborar os resultados de emissividades obtidos no ensaio específico citado no item 4.4, esses dados também foram utilizados como valores de validação do modelo desenvolvido na etapa de simulação numérica. Com um modelo então devidamente validado, partiu-se para a avaliação de uma situação simulada de aquecimento das mesmas placas, a fim de se observar ganhos potenciais no processo de tratamento térmico que fossem oriundos da presença do *coating*.

4.7.1 Etapa experimental de avaliação da eficiência dos coatings

Nesta parte do trabalho, foi utilizado um forno elétrico (forno 3000 10P, EDG Equipamentos) aquecido por resistências elétricas e duas placas de alumina com dimensões 7cm x 4cm x 1cm, sendo que em uma delas foi aplicada uma camada do *coating* produzido com a composição T2 (Tabela 4.2.2) com espessura suficiente (>3mm) para garantir que a mesma fosse opaca. A tinta contendo o titanato de zircônio foi formulada utilizando o software EMMA, desenvolvido pela Elkem, aplicando o modelo de empacotamento de partículas de Andreasen com coeficiente de empacotamento $q = 0,28$, escolhido por experiência prévia adquirida. Além do agente emissor, sua composição também compreende aluminas tabulares ($d < 45\mu\text{m}$ e $0 < d < 0,2 \text{ mm}$, Almatís, Alemanha) e reativa (CL 370, Almatís, Alemanha) utilizadas para promover um melhor ajuste na curva de empacotamento ideal do sistema, assim como alumina coloidal (AERODISP W 640 ZX, Evonik) e água para promover fluidez satisfatória. Após definida a formulação da tinta, as matérias-primas foram devidamente pesadas e a mistura foi realizada em um misturador de bancada com a utilização de um disco rotativo de alta velocidade por 10 minutos para garantir a homogeneização da tinta. A viscosidade que a tinta apresentou após mistura foi satisfatória para ser aplicada na placa de alumina com o auxílio de um pincel, não sendo muito baixa a ponto de escorrer após aplicação, nem muito alta de forma a dificultar o seu espalhamento.

As duas placas, com e sem a presença do recobrimento, foram então posicionadas dentro do forno e as mesmas foram aquecidas até a temperatura de 1000°C. A Figura 4.7.1.1 ilustra esquematicamente o *set-up* experimental do forno elétrico, onde nota-se, além da presença das placas, que também foram utilizadas duas peças de alumina porosa (7,5cm x 11,5cm x 2,0cm), que serviram como base de sustentação e como guia de posicionamento para as placas quando estas foram posicionadas em seu interior. Para fins de referência, nos resultados que se seguem nos próximos capítulos, a placa da direita será sempre aquela sem o *coating* e a placa da esquerda é a amostra com o recobrimento na superfície.

Após o sistema atingir a temperatura de 1000°C e as placas permanecerem nesta condição por pelo menos trinta minutos, a porta do forno foi aberta a fim de se impor um resfriamento forçado na face das placas. Para uma melhor avaliação dos efeitos da presença do *coating*, seria mais interessante conduzir este experimento em temperaturas até mais elevadas, porém, nestas condições ($T > 1000^{\circ}\text{C}$), a abertura da porta poderia gerar danos estruturais ao revestimento do forno em decorrência da excessiva variação térmica. Este processo de resfriamento foi devidamente registrado na forma de vídeo com o uso de uma câmera termográfica (FLIR Thermal Imaging Camera, modelo T460) durante cinco minutos. A realização de filmagens se faz vantajosa, pois a mesma permite selecionar e trabalhar os dados de qualquer *frame* inseridos em todo o período de aquisição, enquanto o registro de fotos poderia resultar em perdas de informações importantes.

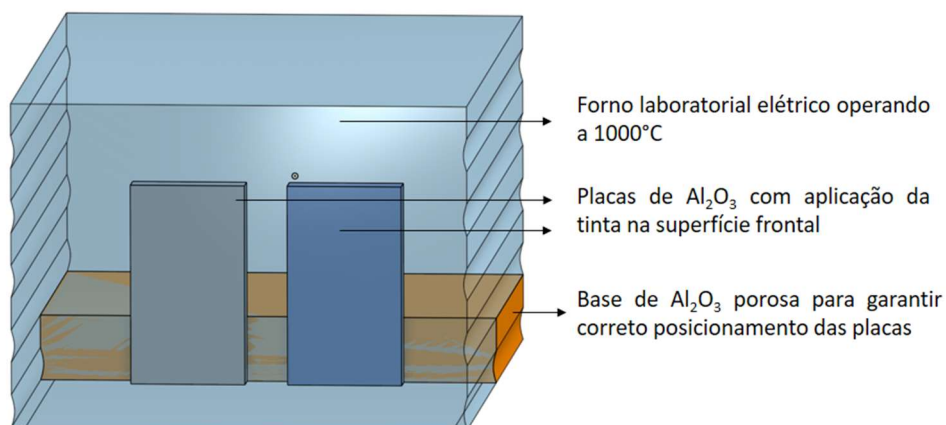


Figura 4.7.1.1. Ilustração esquemática do forno elétrico e dos posicionamentos das placas em seu interior. Os elementos resistivos de aquecimento se encontram embutidos nas reentrâncias das paredes laterais.

Para garantir a máxima estabilidade, a câmera foi fixada em um tripé profissional e alinhada no plano médio de abertura da câmara do forno, estando distante deste por 95cm. A câmera foi conectada a um computador para que o processo de aquisição de imagens e vídeos fosse controlado à distância e, dessa forma, evitando a movimentação do equipamento. O filtro das lentes foi previamente ajustado para que a temperatura de ensaio estivesse dentro da

faixa permitida para uso. A Figura 4.7.1.2 apresenta fotografias que melhor ilustram o procedimento experimental acima descrito.

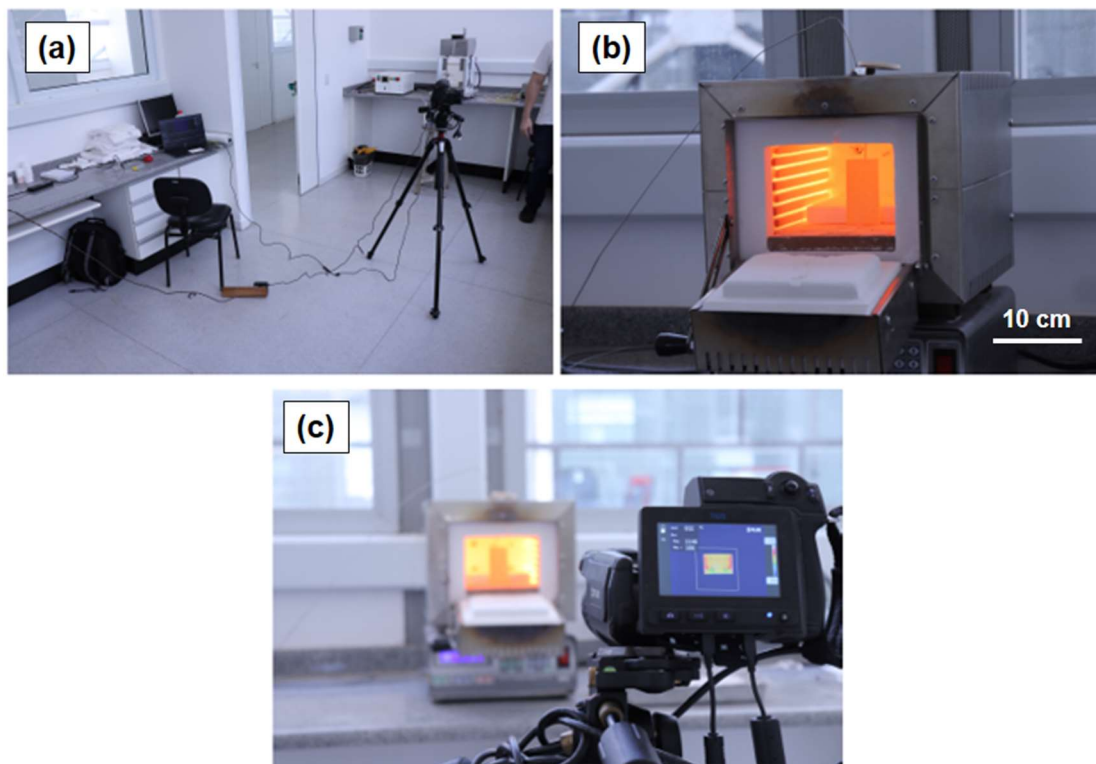


Figura 4.7.1.2. Procedimento experimental utilizado para a realização do teste de resfriamento das placas com e sem o recobrimento de alta emissividade. (a) conexão da câmera térmica com o computador, para controle à distância; (b) momento de abertura da porta da mufla, para iniciar teste de resfriamento; e (c) momento da captura da imagem pela câmera térmica durante a etapa de resfriamento da amostra.

As câmeras termográficas registram em cada pixel a radiação emitida por um determinado objeto. Como a radiação é função da temperatura da superfície do objeto, seria possível também, com o devido conhecimento dos demais parâmetros envolvidos, calcular e apresentar os resultados da temperatura propriamente dita (que é, inclusive, o motivo de se utilizar câmeras como esta em aplicações industriais). No entanto, a leitura de radiação que é feita pela câmera não é fruto só da radiação emitida pela superfície do objeto, mas também contabiliza as contribuições adicionais de feixes provenientes de outros objetos

e refletidas pela superfície, além de considerar informações vindas diretamente do meio existente entre o objeto e a câmera, conforme ilustrado na Figura 4.7.1.3 [95]. Como os valores desses parâmetros de conversão de intensidade de radiação em temperatura são dependentes da temperatura e não são triviais de se calcular, optou-se por não fazer tal conversão e trabalhar apenas com os dados brutos de intensidade de radiação. Dessa forma, assumiu-se que, durante o experimento, as condições de vizinhança e do meio fossem as mesmas para as duas placas e, portanto, alterações no padrão de fluxo de radiação registrado pela câmera deveriam ser dependentes apenas das características de superfície das placas.

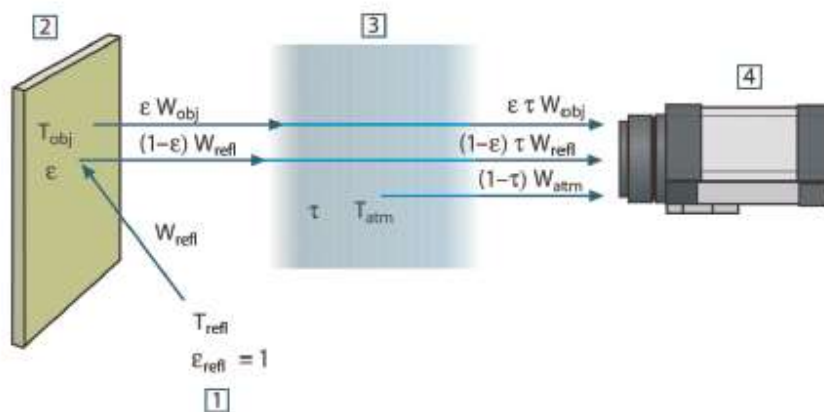


Figura 4.7.1.3. Representação esquemática do funcionamento da câmera termográfica. 1: vizinhança; 2: objeto; 3: meio participante; 4: câmera [95].

4.7.2 Modelamento computacional e validação da eficiência dos coatings

Conforme citado acima, o primeiro passo da parte de simulação computacional era desenvolver um modelo que conseguisse simular com certa acurácia os resultados obtidos experimentalmente, ou seja, aqueles referentes ao acompanhamento do fluxo de calor da superfície de placas com e sem

recobrimento durante o resfriamento. Assim, a geometria escolhida do problema se resume à câmara interna da mufla utilizada para os testes experimentais, conforme apresentada na Figura 4.7.2.1. Embora o custo computacional de análises tridimensionais seja consideravelmente maior do que análises bidimensionais ou ainda unidimensionais que recorrem às características simétricas para diminuição da complexidade do problema, no caso estudado do presente trabalho tais simplificações podem ocultar relações importantes. Isto se deve ao fato de que, por definição, a emissão radiativa de calor é um processo direcional (Equação 3.11). Além disso, a análise do domínio fluído e seu escoamento também pode gerar padrões assimétricos devido à interação do meio com a radiação.

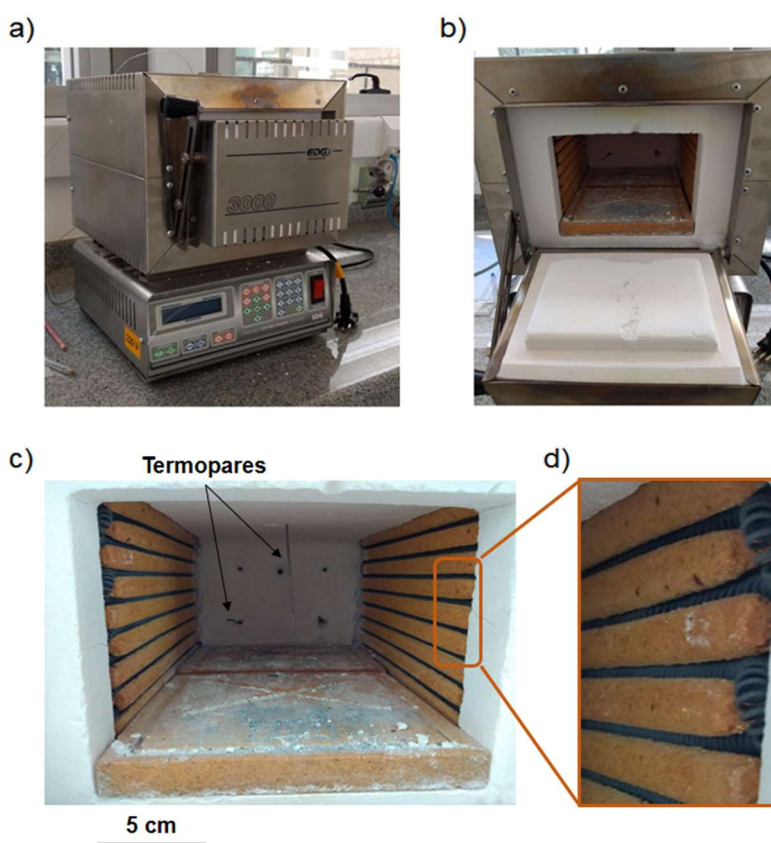


Figura 4.7.2.1. Forno mufla utilizado para os ensaios experimentais (Forno EDG, 3000 10P). (a) Vista isométrica da mufla, (b) abertura da porta revelando o revestimento isolante, (c) presença de termopares e disposição das resistências de aquecimento, (d) detalhe para a presença da resistência em reentrâncias da parede do forno.

É possível observar a presença de um revestimento isolante de alta alumina revestindo a porta, o fundo, o teto e a soleira da porta (Figura 4.7.2.1 (b) e (c)), cuja função é a redução da perda térmica da mufla. Assim, como todo o processo de troca de calor de interesse ocorrerá apenas na câmara interna, será assumido que todas as paredes internas (incluindo o teto e o fundo) são completamente adiabáticas. Além disso, características minuciosas tal como a presença dos termopares e os furos disponíveis para a adição de outros sensores serão desprezadas (na prática, os furos não utilizados foram tapados com partes de mantas cerâmicas isolantes). Por fim, é possível observar também que as resistências de aquecimento estão alojadas entre camadas da parede. A fim de capturar tal característica, na geometria considerada nas simulações, as resistências serão consideradas como regiões planas recuadas da parede interna.

Um outro ponto a ser considerado na determinação da geometria do modelo é que, conforme citado no item anterior, placas de alumina porosa foram inseridas ao fundo do forno durante os testes com a função de escorar as amostras e mantê-las paralelas à câmara térmica, conforme melhor visualizado na Figura 4.7.2.2. A geometria utilizada nos modelos numéricos, bem como suas dimensões podem ser observadas na Figura 4.7.2.3. Neste ponto, optou-se por uma simplificação na geometria considerada, que é a representação dos suportes de alumina porosa por um único volume que se estende até as paredes do forno. Isto diminui a complexidade da simulação desconsiderando os efeitos de contato bem como possíveis transportes de massa e energia que ocorreriam no espaço entre suporte e resistência, o que levou a problemas numéricos de convergência em alguns testes preliminares realizados.

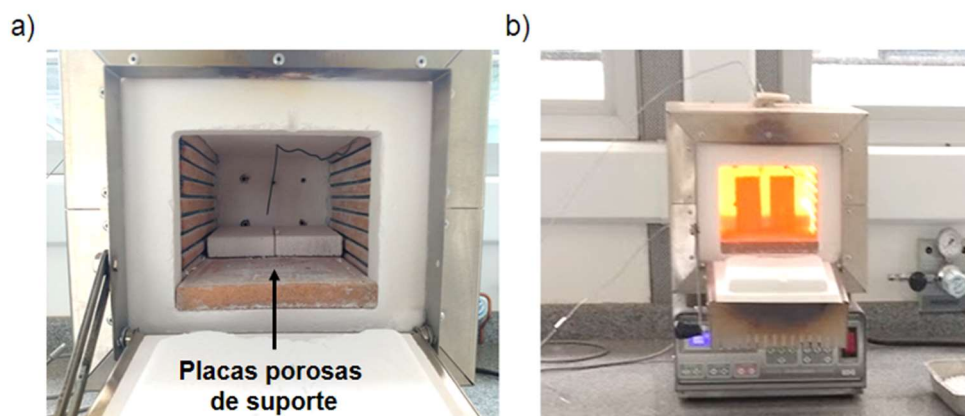


Figura 4.7.2.2. (a) câmara interna do forno com as peças de alumina porosa utilizadas como apoio; (b) amostras apoiadas às peças poros durante o teste.

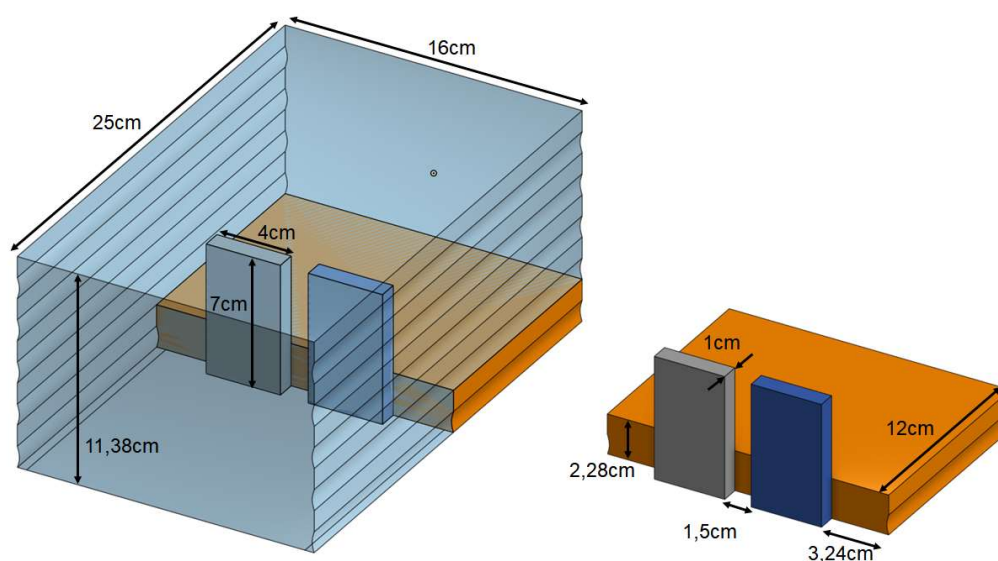


Figura 4.7.2.3. Geometria considerada durante a etapa de simulação. Em azul claro, são apresentadas as paredes adiabáticas internas da câmara do forno; em laranja, o suporte de alumina porosa; em cinza a placa de alumina sem recobrimento; e em azul escuro, a placa de alumina com o recobrimento de alta emissividade.

Após a definição da geometria, a próxima etapa no processo de simulação é a preparação da malha. No presente trabalho, a geometria foi desenhada usando a ferramenta de CAD OnShape [96], onde é possível exportar a

geometria final como superfícies no formato “.STL”. Estas superfícies em seguida foram usadas para a obtenção de malhas hexaédricas necessárias para a simulação baseada na ferramenta OpenFOAM. O procedimento de obtenção das malhas é contido na rotina *snappyHexMesh* [97], a qual sequencialmente converte superfícies em uma malha hexaédrica conforme o esquema apresentado na Figura 4.7.2.4.

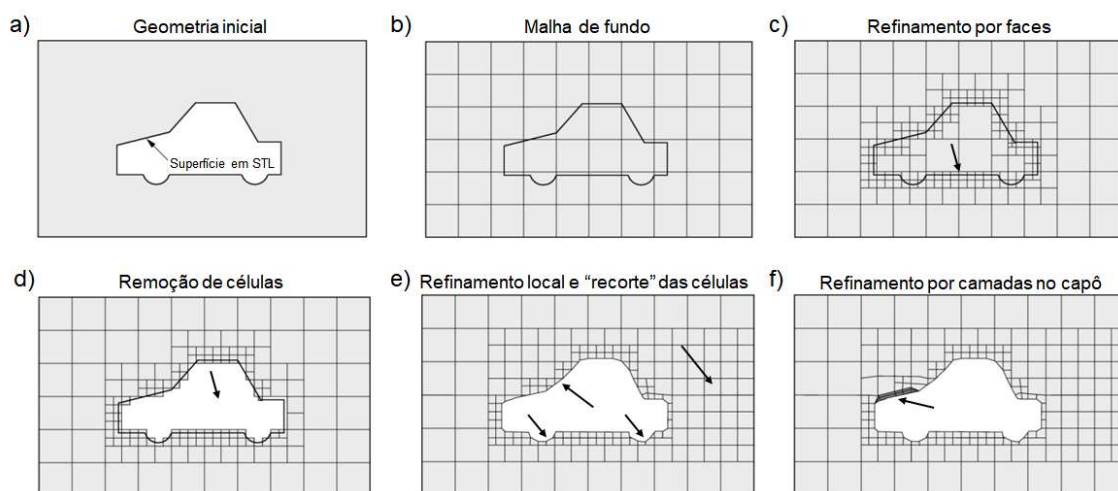


Figura 4.7.2.4. Representação esquemática da rotina *snappyHexMesh* apresentando todos os seus estágios: (a) a geometria inicial, (b) a definição da malha de fundo, (c) os refinamentos nas faces, (d) a remoção de células, (e) o refinamento local em determinadas regiões com o recorte das células para conformar a superfície e, por fim, (f) o refinamento em determinadas camadas. Adaptado de [97].

No caso da geometria em questão, a etapa de remoção de células foi substituída pela atribuição do estado físico de cada subdomínio: sólido para as amostras e placa de suporte, e fluido para todo domínio remanescente. A malha resultante (Figura 4.7.2.5) apresenta 387.098 células conectadas, com uma máxima razão de aspecto de 5,64, uma não-ortogonalidade média de 9.23 e máxima de 66,9 e, por fim, uma distorção máxima de 2,6, estando todas as métricas dentro dos limites sugeridos na referência [98].

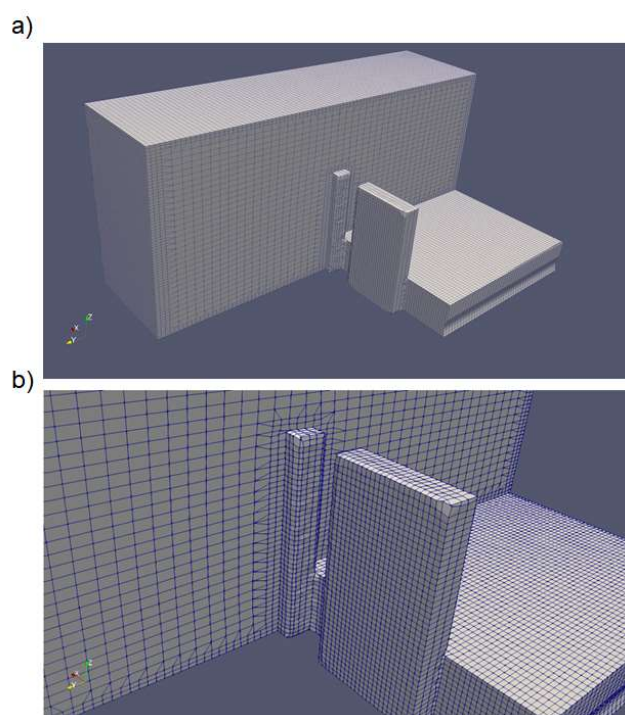


Figura 4.7.2.5. (a) Vista da malha parcialmente recortada para apresentar as amostras e a placa de suporte, (b) detalhe apresentando o refinamento local ao redor das amostras.

A discretização da geometria em uma malha de volumes finitos necessita ser seguida da definição de uma estratégia de interpolação dos valores obtidos nos centroides até a face do volume [99]. Além disso, nos modelos do OpenFOAM, o usuário pode selecionar individualmente os esquemas de discretização de cada termo das equações a serem resolvidas. No modelo, os seguintes parâmetros foram utilizados (a definição de cada valor é descrita em parênteses):

- Interpolação dos valores entre centroide e a face do volume finito: *linear* (interpolação linear usando diferenças centrais);
- Discretização dos gradientes normais à superfície, avaliado na face da célula: *uncorrected* (sem a correção explícita de não-ortogonalidade da malha, coerente com o valor relativamente baixo de não-ortogonalidade);
- Discretização do vetor gradiente: *Gauss linear* (integração Gaussiana de segunda ordem);

- Discretização do Laplaciano: *Gauss linear uncorrected* (limitado - isto é, o valor do laplaciano é limitado para evitar previsões demasiadamente grandes ou pequenas - usando integração Gaussiana de primeira ordem e não conservativa);

- Discretização do termo divergente: *bounded Gauss upwind* (limitado usando integração Gaussiana de primeira ordem);

- Discretização das derivadas temporais: *Euler* (método implícito, limitado de primeira ordem)

Em relação ao passo de tempo, este é varável até um valor limite, a fim de manter a satisfação da condição de convergência do Número de Courant-Friedrich-Levy máximo igual a 0,5 [89].

As condições de contorno e iniciais do problema variam dependendo do cenário avaliado. Para o primeiro caso, que consiste em simular a etapa experimental de resfriamento devido à abertura da porta com o forno, com o suporte e as amostras em equilíbrio térmico em 1000°C (Cenário 1), a configuração térmica do problema é dada na Figura 4.7.2.6.

Fica evidente que as paredes laterais, bem como o fundo, o teto e o piso do forno, são considerados adiabáticos, enquanto a temperatura na porta é dada por uma função do tempo. Tal evolução térmica desta região é dada pela função apresentada na Figura 4.7.2.7, baseada nas medições de um termopar posicionado em contato com a porta durante o resfriamento.

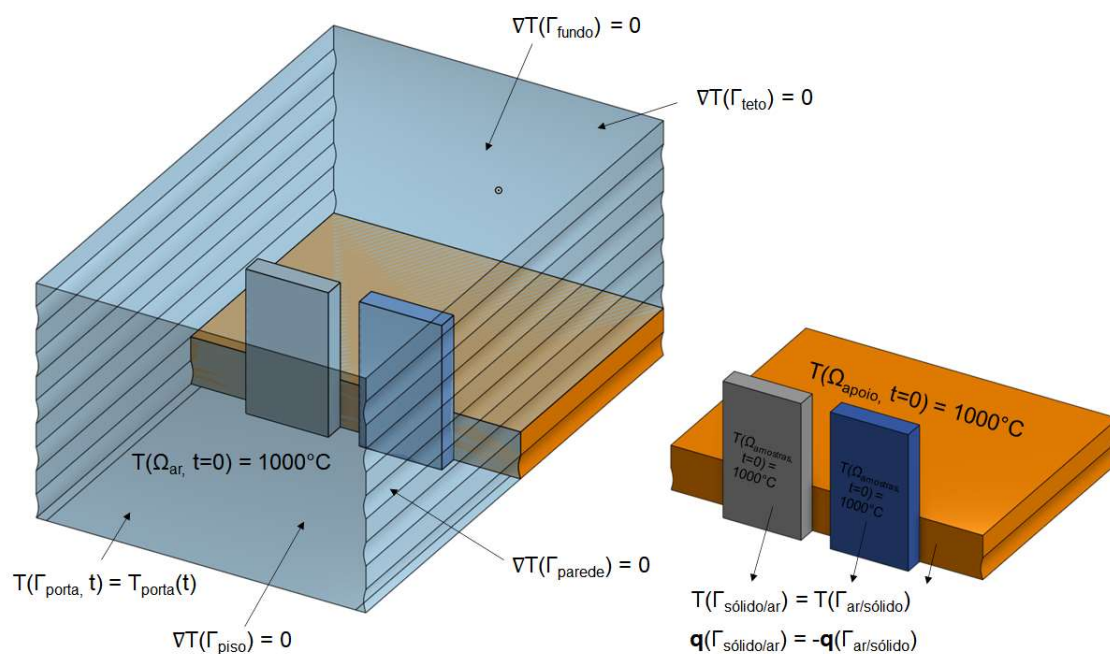


Figura 4.7.2.6. Condições de contorno e iniciais térmicas do Cenário 1 - ensaio de resfriamento das amostras devido à abertura da porta do forno, onde Γ_i é a superfície i e Ω_i representa o volume i .

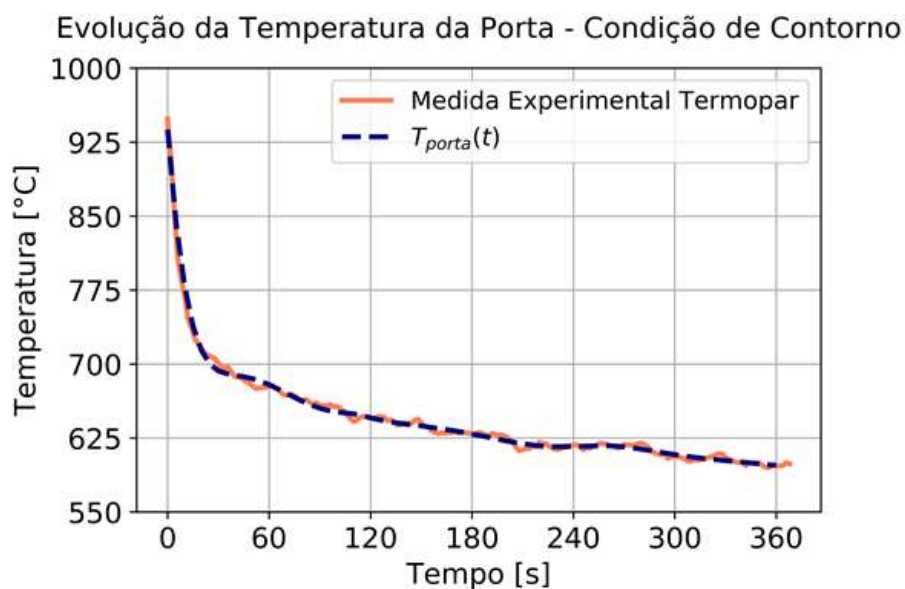


Figura 4.7.2.7. Evolução da temperatura na porta do forno elétrico. A curva contínua representa os valores medidos experimentalmente e a linha tracejada ilustra a função utilizada como condição de contorno no modelo.

Aqui cabe um importante comentário: no experimento real, a abertura da porta causa uma intensa troca mássica, seja pelo próprio movimento de abertura da porta, bem como pelas diferenças de densidade do ar e de sua pressão entre o ambiente externo e a câmara interna do forno. No presente modelo, tal troca mássica é negligenciada a fim de avaliar apenas a contribuição da radiação para a troca energética. O uso de um modelo que contemple a influência da abertura da porta no escoamento do ar, e seu respectivo efeito térmico, é sugerido como um trabalho futuro, dada a complexidade de tal cenário. Além deste ponto, outro comentário importante é referente ao acoplamento entre o domínio sólido e o fluido. Segundo a implementação do modelo numérico no OpenFOAM [100], na interface a temperatura é a mesma e o fluxo de calor que sai do domínio mais quente é o mesmo que entra no domínio mais frio.

Adicionalmente às condições térmicas citadas acima, na superfície das paredes internas se considerou a condição de contorno de intensidade do raio de radiação, *IDefault*, como *GreyDiffusiveRadiation* com emissividade igual a zero (concordando com a hipótese de condição adiabática das paredes). Já na amostra da esquerda assumiu-se a mesma condição de contorno, porém com a emissividade constante igual à da amostra T2 mensurada experimentalmente a 1000°C (Seção 4.4), 0.27. Já na placa da direita, o valor utilizado foi de 0.07, similar à emissividade do substrato sem qualquer *coating*.

Em todas as superfícies a condição de antideslizamento nas superfícies foi adotada para a definição das velocidades do fluido em tais posições. A pressão nas superfícies é calculada por meio do balanço de massa e momento, e inicialmente assume-se uma pressão de 1 atm. Em relação à velocidade, assume-se uma perturbação de 0.1 m/s na direção vertical no sentido do teto ao piso a fim de facilitar a convergência numérica.

No segundo cenário, onde buscou-se simular uma condição de aquecimento das amostras (inicialmente em temperatura ambiente) inseridas dentro da mufla operando a 1000°C, a principal diferença nas condições de contorno é na consideração da porta como uma superfície também adiabática como as outras paredes internas. A configuração deste cenário pode ser visualizada na Figura 4.7.2.8.

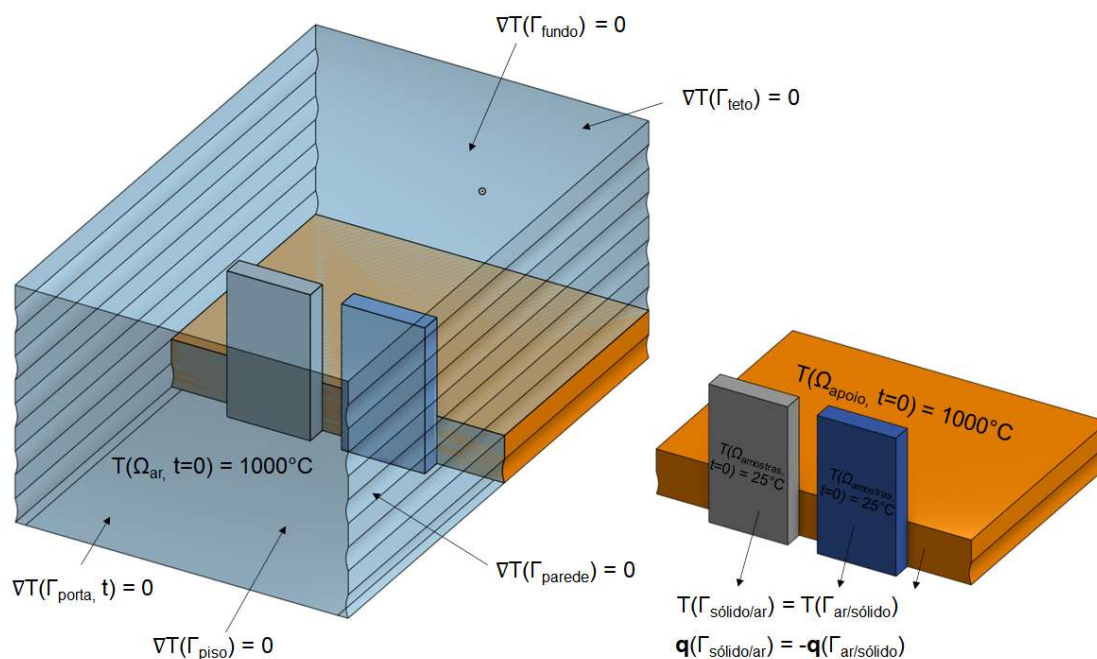


Figura 4.7.2.8. Condições de contorno e condições iniciais térmicas do Cenário 2 - ensaio de aquecimento das amostras devido à inserção no forno a 1000°C, onde Γ_i é a superfície i e Ω_i representa o volume i .

Na etapa de pós processamento dos resultados, foi utilizada a ferramenta Paraview [101] que permite traçar perfis de temperatura, obter a evolução temporal de propriedades em determinados pontos e renderizar os campos escalares (no caso temperatura, pressão e radiação incidente) e vetoriais (como a velocidade de escoamento do fluido) no domínio geométrico considerado. Assim, para a comparação qualitativa, animações da evolução da temperatura foram preparados e comparados com os resultados da câmera térmica.

A fim de se ter comparações quantitativas será utilizado o valor do fluxo de calor normalizado de radiação, conforme mencionado no item anterior. Esta quantidade é diretamente proporcional ao sinal bruto da câmera térmica e, portanto, pode ser comparado com as previsões numéricas. Entretanto, devido a possíveis efeitos numéricos relacionados à forte variação térmica nos primeiros instantes após a abertura da porta (ver Figura 4.7.2.7), tal cálculo será baseado no valor do fluxo de calor por condução entre o primeiro nó na superfície das placas e o segundo nó abaixo desta superfície. Tal valor pode ser

numericamente computado usando a Lei de Fourier (Equação 3.1) discretizada por diferenças finitas frontais. Além disso, os resultados apresentados representam a média dos valores de temperatura, sendo que no caso do Cenário 1 a média considera apenas os valores da superfície frontal das amostras, enquanto no Cenário 2 a média de temperatura é calculada para todo o corpo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inspirado pelo trabalho de Petrova et al [74] sobre as soluções sólidas geradas no sistema binário $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ e a distorção dos valores do parâmetro de rede ocasionada na estrutura original, o primeiro passo neste trabalho foi avaliar se as amostras com estruturas de espinélio (S1, S2 e S3) apresentavam diferenças em seus parâmetros cristalinos. A ideia aqui não se baseia no cálculo das constantes de rede, mas na comparação da posição 2θ dos picos de espinélio nos padrões de difração.

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas obtidos para as três amostras de espinélio, onde os valores no topo indicam a posição 2θ dos picos de espinélio em cada composição. Pode-se observar que S2 e S3 apresentam os picos principais localizados de forma coerente à fase espinélio identificada em S1, porém com posições levemente deslocadas quando comparado à fase de espinélio alumina-magnésia original. O deslocamento dos picos de espinélio indica que a adição de íons com valências e raio iônico distintos induziram de forma satisfatória a alteração no parâmetro de rede original da fase em questão e, portanto, apresentam potencial para otimização dos mecanismos de absorção e emissão.

Apesar de ainda ser possível detectar a presença adicional de fases minoritárias, tanto na quantificação quanto nos picos menos visíveis que não foram identificados nos difratogramas da Figura 5.1, o percentual elevado das fases principais de espinélio (Tabela 5.1) presente nas amostras indicam que o tempo de sinterização adotado foi suficiente para que as reações ocorressem devidamente.

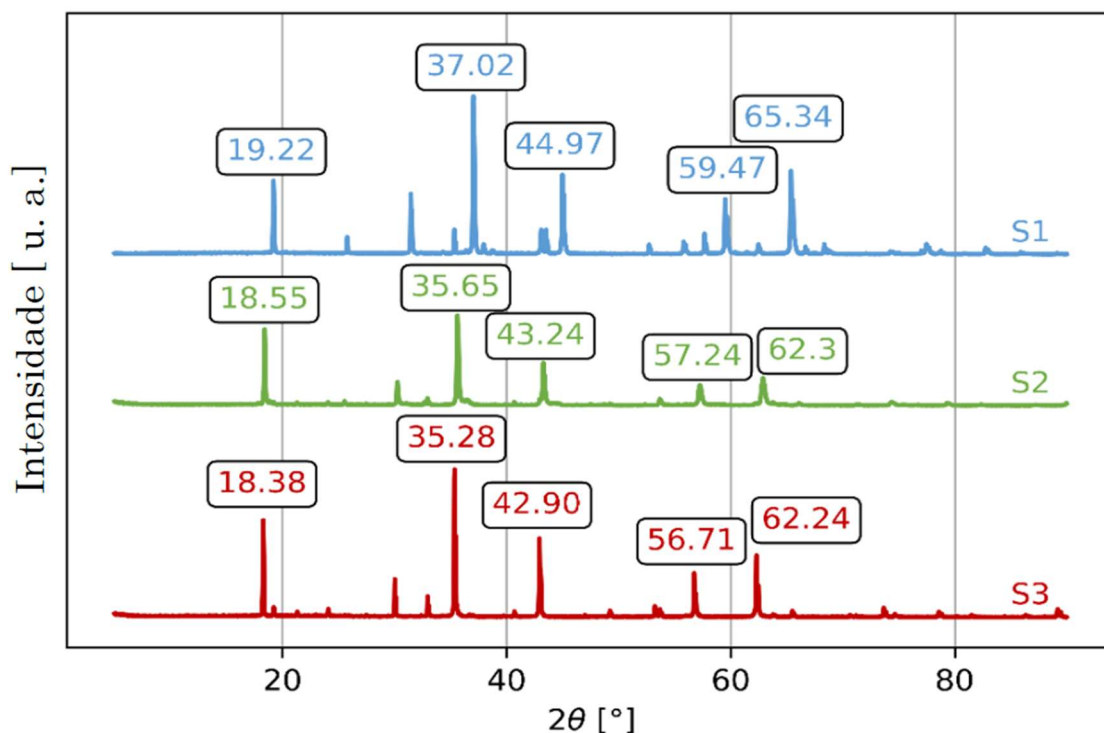


Figura 5.1. Resultados de difração de raios X das amostras S1, S2 e S3, enfatizando a posição dos principais picos cristalinos do espinélio. As composições das fases detectadas podem ser visualizadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Quantificação das fases identificadas nas amostras S1, S2 e S3.

Fases identificadas	Quantidade (%-p.)		
	(S1)	(S2)	(S3)
MgAl₂O₄	97.9	0.4	-
Al₂O₃	2.1	4.5	-
Mg(Al,Ti,Mg)O₄	-	92.5	-
Mg₂TiO₄	-	-	2.3
MgTiO₃	-	2.6	97.4

Uma vez confirmada a formação das fases de espinélio da maneira esperada, avaliou-se então o efeito de tais estruturas nos valores de emissividade medidos a 1000°C (Figura 5.2), que são apresentados para cada

amostra em função tanto do comprimento de onda como do número de onda. Os resultados foram obtidos na faixa de 0 a 10000 cm^{-1} (que engloba todo o espectro de radiação térmica) para as três amostras de espinélio e comparados àqueles referentes à amostra comercial (CR) e ao refratário base aluminoso (AS).

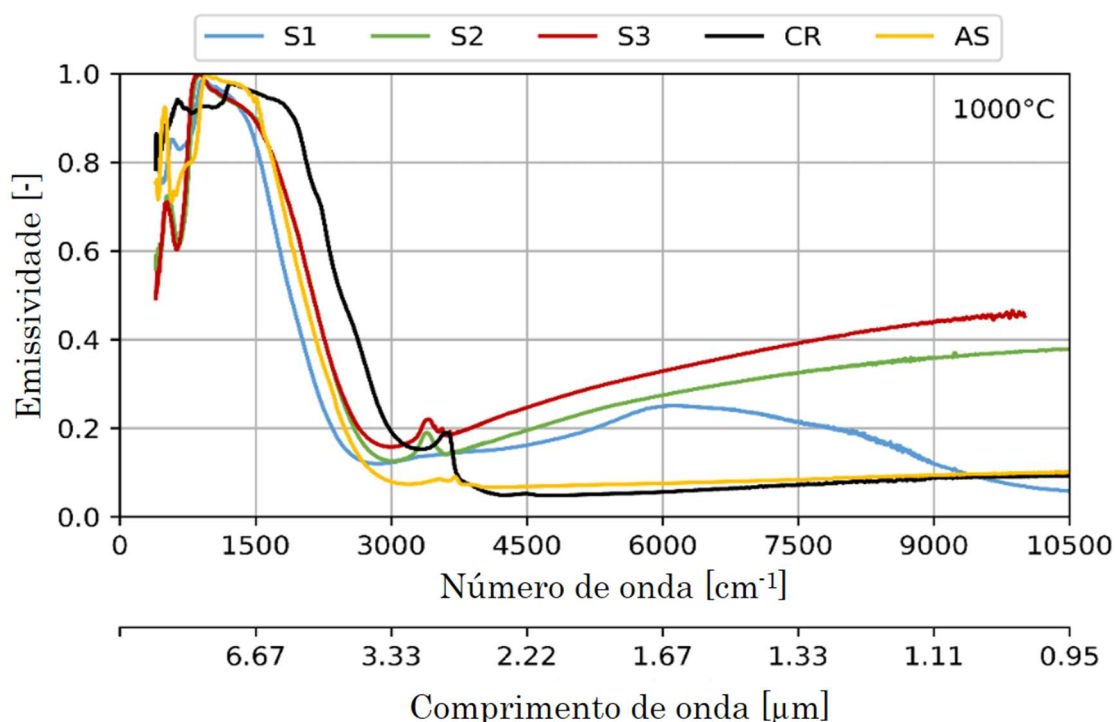


Figura 5.2. Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras S1, S2, S3, CR e AS.

Primeiramente, é válido mencionar que o pico de emissividade apresentado por alguns dos compostos na região próxima a 3300 cm^{-1} está relacionado às vibrações dos grupos OH^- que estão presentes em moléculas externas que foram adsorvidos na superfície das amostras. Além disso, valores muito elevados de emissividade podem ser observados para todas as amostras na faixa mais alta no espectro de comprimento de onda. Este efeito específico já foi identificado por outros autores [102] e é conhecido como “efeito Christiansen”, que é típico para materiais dielétricos heteropolares, tal como alumina, espinélio, carbetos e nitretos. O “comprimento de onda Christiansen” ($\lambda_{\text{Christiansen}}$) é definido como aquele onde o índice de refração é igual a 1 e para qual o coeficiente de

extinção é suficiente para não induzir reflexão. Portanto, baseando-se na lei de Kirchhoff, se a espessura do material é elevada e seu índice de transmissão cai para zero, então o valor de $\epsilon_{\text{Christiansen}}$ é ~ 1 .

É de extrema importância levar em consideração este efeito, uma vez que o mesmo pode levar a conclusões precipitadas quando se avalia materiais de alta emissividade. Apesar das amostras de fato emitirem ondas eletromagnéticas tal como um corpo negro nesta faixa característica de comprimento de onda, ela não representa a região do espectro onde os fótons emitidos a temperaturas elevadas ($>1000^{\circ}\text{C}$) estão incluídos. Em outras palavras, o comportamento de alta emissividade é somente válido para temperatura ambiente, onde o comprimento de onda crítico (λ_c) é próximo ao valor de $\lambda_{\text{Christiansen}}$. Deste modo, para uma comparação mais coerente, a Figura 5.3 apresenta uma visualização ampliada dos resultados na vizinhança do comprimento de onda crítico a 1000°C ($\lambda_{c1000^{\circ}\text{C}} = 2280\text{nm}$), que é a temperatura na qual o ensaio de emissividade foi realizado.

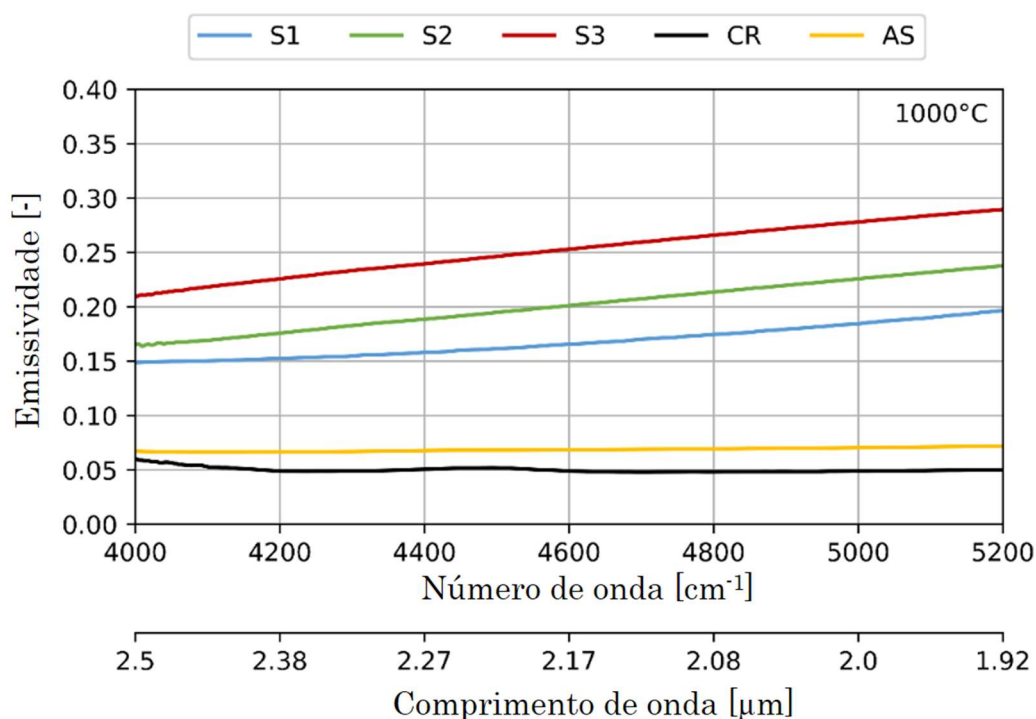


Figura 5.3. Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1000°C ($\lambda_{c1000^{\circ}\text{C}} = 2.28 \mu\text{m}$) das amostras S1, S2, S3, CR e AS.

O substrato de alta alumina apresenta um valor de emissividade muito baixo ($\epsilon < 0.1$), o que já era esperado devido ao comportamento de refletividade intrínseco da alumina nesta temperatura e comprimento de onda. O resultado mais surpreendente foi o baixo valor medido para a amostra de *coating* comercial, que indica que sua denotação como produto de alta emissividade foi provavelmente baseada nos valores atingidos na faixa do comprimento de onda de Christiansen. Em relação às amostras de espinélio, apesar delas tampouco terem apresentado resultados significativamente elevados de emissividade, pode-se confirmar os efeitos positivos resultantes das modificações de suas estruturas originais. Ao alterar a posição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos e distorcer o parâmetro de rede, S2 e S3 mostraram resultados levemente superior quando comparados à referência S1 e com desempenho muito melhor que o material comercial selecionado.

Ainda sobre os resultados da Figura 5.2 e 5.3, é também importante mencionar que a diferença entre S1 e as versões modificadas de espinélio se tornam mais evidentes ao passo que o comprimento de onda diminui em direção à porção final do espectro avaliado, o que está diretamente relacionado à presença do íon Ti^{4+} . Como discutido anteriormente, tais íons são compostos por uma estrutura de banda contendo elétrons na camada de valência “d”, cuja energia necessária para transição eletrônica gera bandas de alta absorção ótica na região correspondente a maiores temperaturas no espectro. Por essa razão, medidas de emissividade em temperaturas mais elevadas ($1500^{\circ}C$) foram conduzidas e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5 (faixa completa do espectro e visualização ampliada da vizinhança do comprimento de onda crítico a $1500^{\circ}C$, respectivamente).

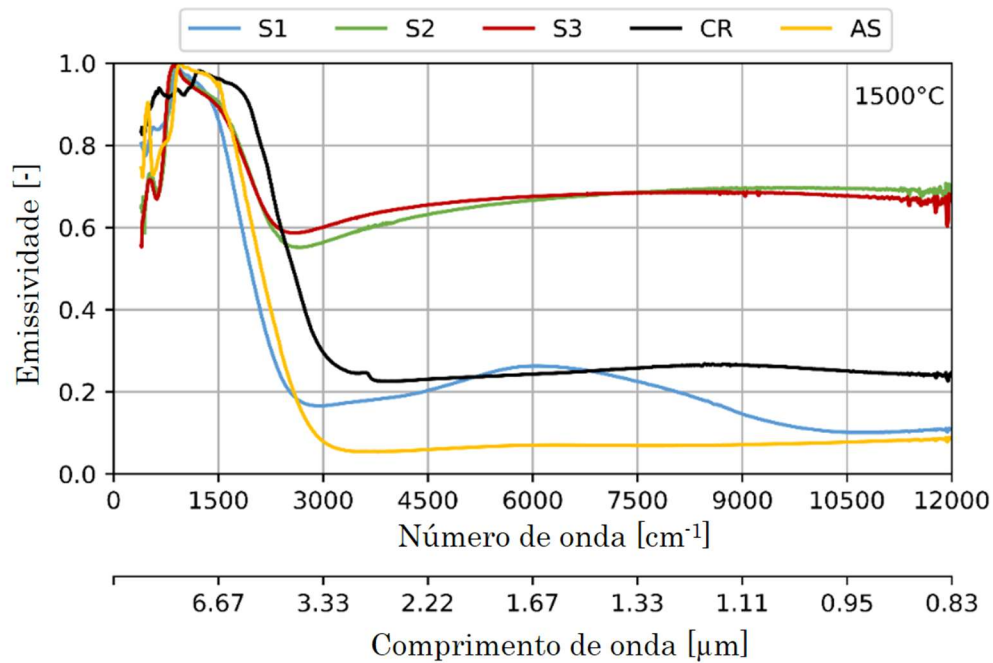


Figura 5.4. Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras S1, S2, S3, CR e AS.

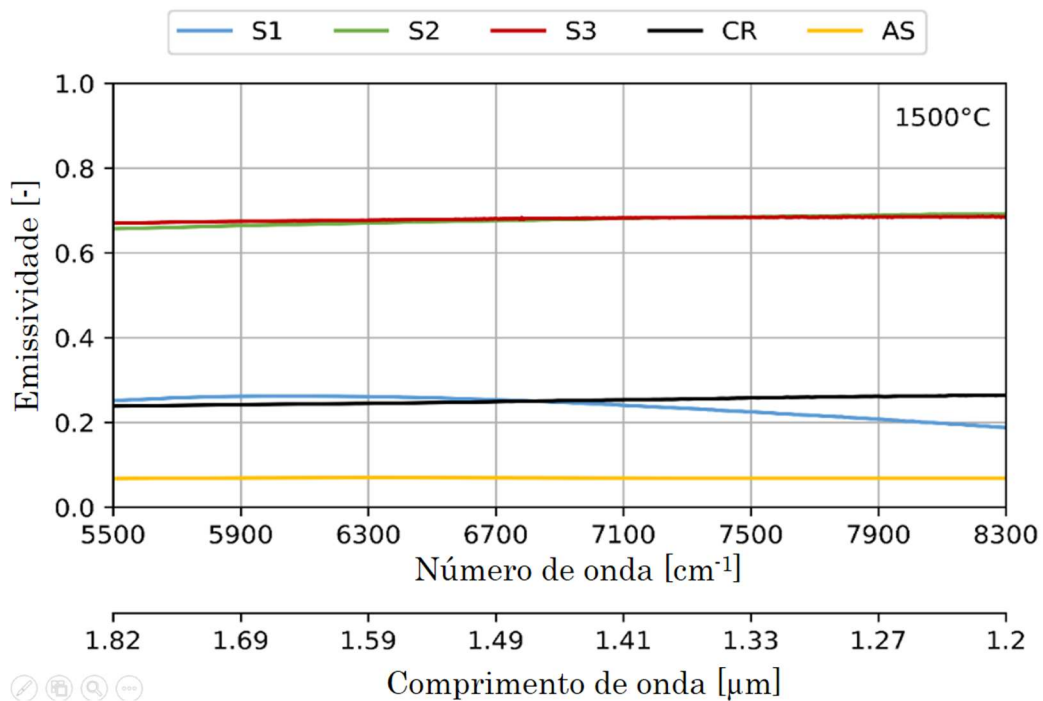


Figura 5.5 Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1500°C ($\lambda_{c1500^\circ\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$) das amostras S1, S2, S3, CR e AS.

Novamente, os mecanismos associados ao efeito Christiansen são observados para todas as amostras, assim como os valores baixos e constante de emissividade ($\epsilon < 0.1$) para a alumina. As propriedades óticas da referência comercial também permanecem distante do que se é esperado para os níveis de materiais de alta emissividade. Além disso, os resultados a 1500°C permitem perceber que, apesar da capacidade de absorver íons distintos como solução sólida, a estrutura do espinélio regular (S1) por si só não é um candidato forte para a fabricação de coatings de alta emissividade, visto que seus valores de emissividade não ultrapassam 0.3. Os compostos de espinélio contendo íons titânio (S2 e S3), por outro lado, obtiveram valores de ϵ superiores a patamares duas vezes a de S1. Essa visível melhoria comprovaram a otimização dos mecanismos de absorção da estrutura do espinélio (transição eletrônica e distorção da rede cristalina) pela adição de íons tetravalentes em seus interstícios.

Dada a influência positiva do Ti^{4+} no comportamento de emissividade dos materiais avaliados, duas outras composições contendo uma porcentagem maior de titânio em suas estruturas foram produzidas e avaliadas. Como o aumento da quantidade de titânio na rede do espinélio seria fisicamente muito difícil, duas estruturas de titanatos foram escolhidas para essa próxima avaliação: o ditatanato de magnésio - $MgTi_2O_5$ e o titanato de zircônio - $ZrTiO_4$ (amostra T1 e T2). Este último composto possui a característica especial de apresentar seus dois cátions constituintes (Ti^{4+} e Zr^{4+}) com elétrons na camada de valência "d".

Nesta etapa, fez-se uso do software de simulação termodinâmica para gerar os diagramas de fase específicos de cada sistema e checar a estabilidade das duas estruturas em altas temperaturas. Assim sendo, as Figuras 5.6 e 5.7 apresentam como resultados os diagramas binários dos sistemas $MgO-TiO_2$ e ZrO_2-TiO_2 , respectivamente, onde é possível observar que, quando as corretas proporções de matérias-primas são utilizadas, a formação de $MgTi_2O_5$ e $ZrTiO_4$ são favoráveis e permanecem estáveis em temperaturas tão elevadas quanto 1600°C. Os diagramas aqui obtidos se mostraram de acordo com os resultados previamente publicados por Shindo [103] e Yokokawa *et al* [104] para diagramas

dos sistemas MgO-TiO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, respectivamente, confirmando a viabilidade de formação e a estabilidade das fases alvo deste estudo.

De fato, tais conclusões provenientes da simulação termodinâmica foram posteriormente corroboradas pelos resultados da Tabela 5.2, que exhibe a quantificação de fases das amostras T1 e T2 pela técnica de difração de raios X, destacando a presença majoritária das duas fases após o tratamento térmico por 7 h a 1500°C . É válido ressaltar aqui que a quantidade de ZrTiO_4 formada em T2 não é tão alta quanto a de MgTi_2O_5 em T1 devido à menor pureza do óxido de zircônio utilizado como matéria-prima precursora (como visto na Tabela 4.1.2), o que resultou na formação de algumas fases secundárias.

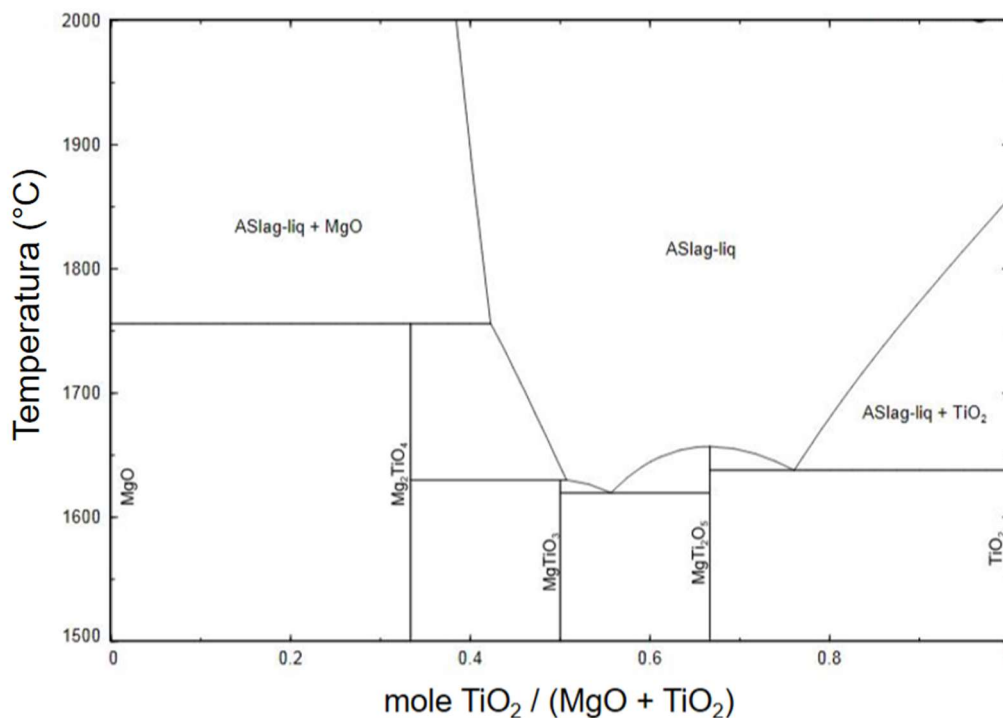


Figura 5.6. Diagrama de fase do sistema binário MgO-TiO_2 , calculado utilizando a simulação termodinâmica.

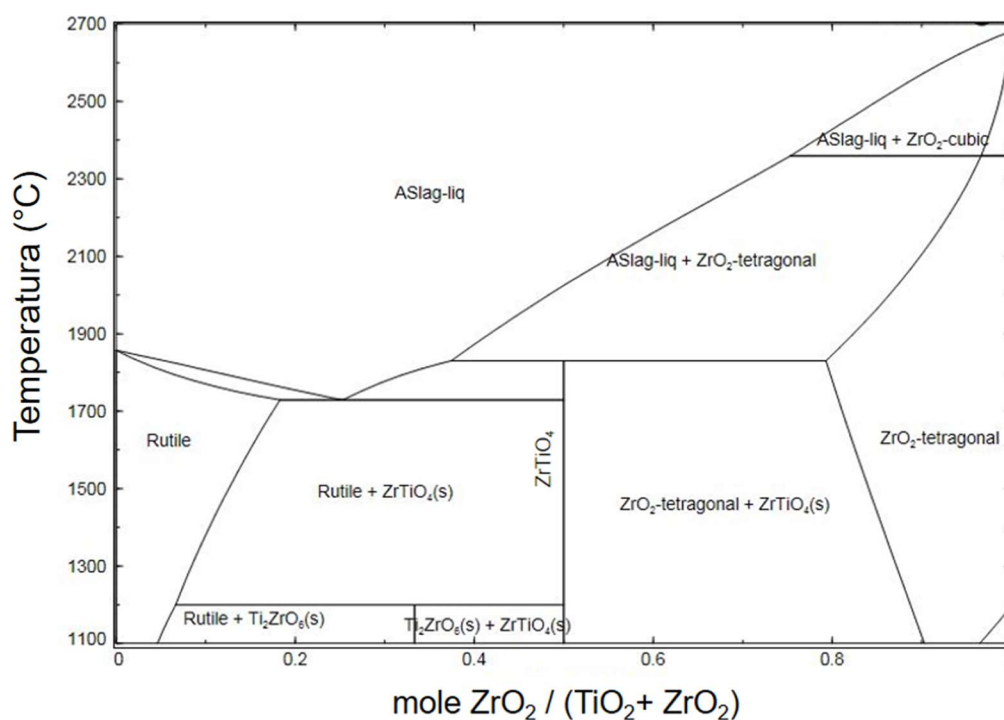


Figura 5.7. Diagrama de fase do sistema binário TiO₂-ZrO₂, calculado utilizando a simulação termodinâmica.

Tabela 5.2. Quantificação de fases das amostras de titanato T1 e T2.

Fase	Quantidade (%-p)	
	(T1)	(T2)
MgTi₂O₅	97,0	-
MgTiO₃	3,0	2,6
ZrTiO₄	-	72,4
TiO₂	-	5,7
SiO₂	-	6,3
Others	-	13,0

Os valores de emissividade obtidos para as amostras de titanato a 1000°C e a 1500°C estão presentes nas Figuras 5.8 a 5.11, e novamente os resultados foram plotados comparativamente às amostras do substrato de alta alumina (AS) e do *coating* comercial de referência (CR) em duas visualizações distintas: em função do espectro total e também com foco na vizinhança dos comprimentos de onda críticos ($\lambda_{c1000^{\circ}\text{C}} = 2.28 \mu\text{m}$ e $\lambda_{c1500^{\circ}\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$).

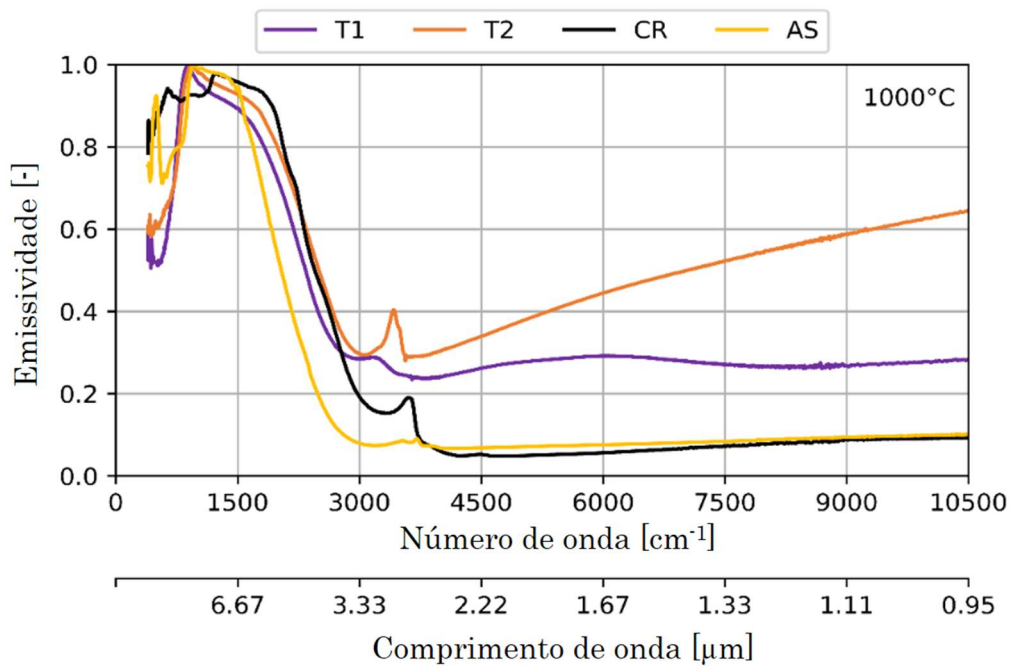


Figura 5.8. Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras T1, T2, CR e AS.

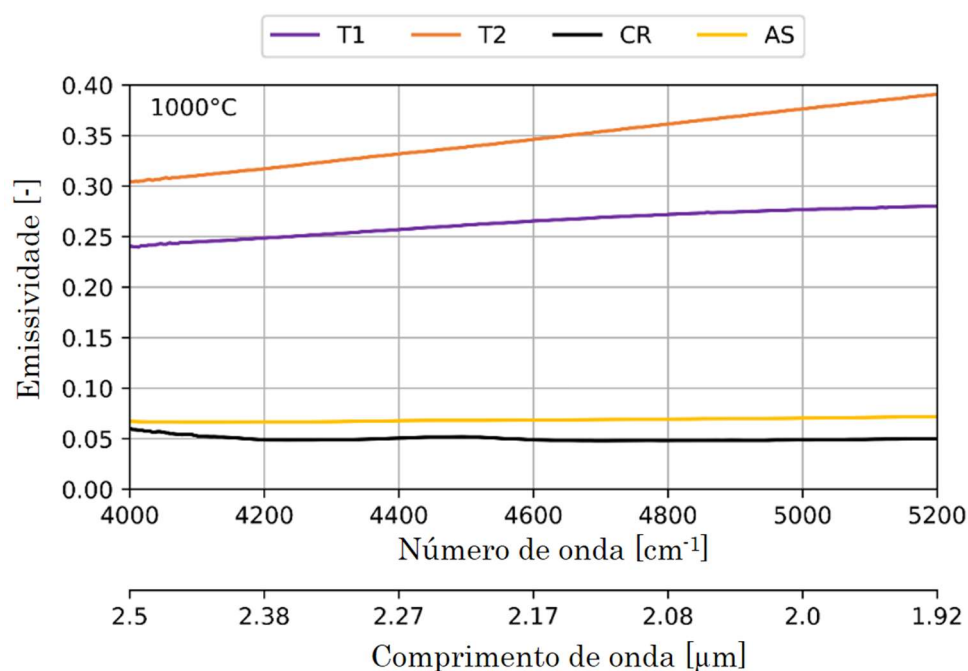


Figura 5.9. Valores de emissividade a 1000°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1000°C ($\lambda_{c1000^{\circ}\text{C}} = 2.28 \mu\text{m}$) das amostras T1, T2, CR e AS.

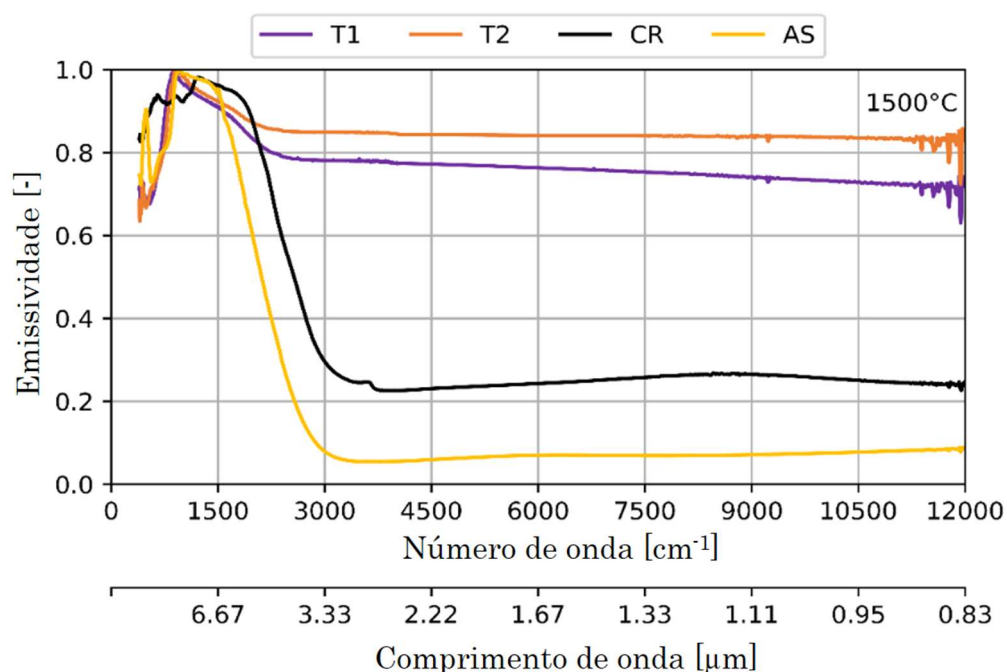


Figura 5.10. Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica das amostras T1, T2, CR e AS.

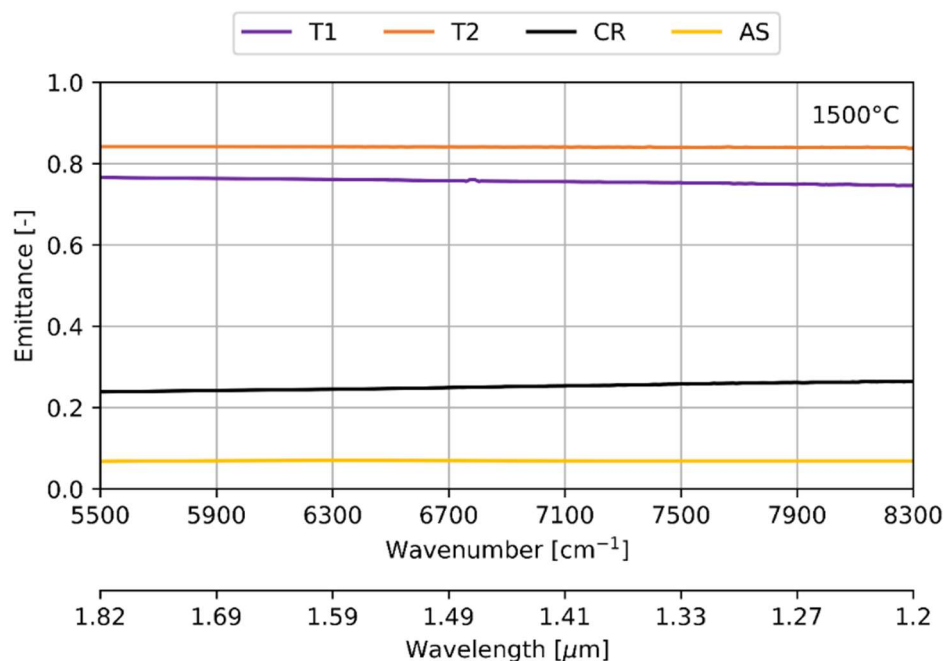


Figura 5.11. Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1500°C ($\lambda_{c1500^\circ\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$) das amostras T1, T2, CR e AS.

Além dos aspectos já mencionados na discussão a respeito das estruturas de espinélio, pode-se notar que a estrutura cristalina pseudobrookita do MgTi_2O_5 e a estrutura αPbO_2 do ZrTiO_4 ainda não são suficientes para garantir uma performance de alta emissividade em uma faixa larga de temperatura, uma vez que os valores de ϵ para T1 e T2 a 1000°C (Figuras 5.8 e 5.9) são tão baixos quanto aqueles vistos para as amostras de espinélio ($\epsilon < 0.4$). Entretanto, a presença de íons contendo elétrons na camada de valência “d” e seu efeito positivo nos mecanismos de absorção em temperaturas elevadas definitivamente se mostram como um aspecto fundamental. As amostras T1 e T2 apresentaram os maiores valores de emissividade entre todas as amostras avaliadas neste estudo a 1500°C ($\epsilon > 0.7$), como visualizado nas Figuras 5.10 e 5.11. Mais do que isso, a presença conjunta de Zr^{4+} e Ti^{4+} na mesma estrutura em T2 contribuiu para que sua emissividade atingisse um valor considerável de $\epsilon = 0.85$. De acordo com a Tabela 5.2, a composição T2 continha apenas 72,4% de ZrTiO_4 , que está muito provavelmente relacionada à baixa pureza da fonte de

óxido de zircônio utilizada na preparação das amostras. Portanto, se uma fonte de ZrO_2 de maior pureza fosse utilizada, o teor de titanato de zircônio certamente aumentaria, assim como o valor de emissividade medido, atingindo patamares iguais ou superiores a 0.9.

As hipóteses deste trabalho para o desenvolvimento de soluções de alta emissividade se fundamentaram na premissa de que um composto com maior número de estados energéticos para excitação de elétrons seria benéfico, pois absorveria fótons em uma faixa maior de comprimentos de onda e, conseqüentemente, apresentaria, pela lei de Kirchoff, maior valor de emissividade. Ou seja, assumiu-se, portanto, que, apesar de haver uma contribuição do efeito de polarização, é a transição eletrônica o principal *player* quando se trata de absorção de radiação. Os resultados de emissividade apresentados acima de fato corroboraram tais hipóteses e, a fim de se desenhar uma concreta visualização do efeito da estrutura de banda de cada composto nos mecanismos de absorção e emissão, os gráficos nas figuras subsequentes apresentam a densidade de estados disponíveis de cada composto, em escala arbitrária, em função do nível de energia de Fermi.

A Figura 5.12 apresenta os resultados de densidade de estados em função dos níveis de energia para a alumina (Al_2O_3), que compõe a base da amostra de referência para a parede refratária. Os resultados explicam o motivo de se ter observado um valor muito baixo de emissividade para a alumina, mesmo a $1500^\circ C$ (valores menores que 0.1), uma vez que a energia necessária para ocasionar uma excitação nesse composto é altíssima ($>4eV$) e há uma densidade de estados nula na faixa de energia de interesse (0.5 ~1.5 eV). Em outras palavras, pode-se dizer que esse composto não possui intrinsecamente alta absorção pelos mecanismos de transição eletrônica e, por isso, não é um material indicado para utilização em produtos de alta emissividade, mas sim para alta refletividade.

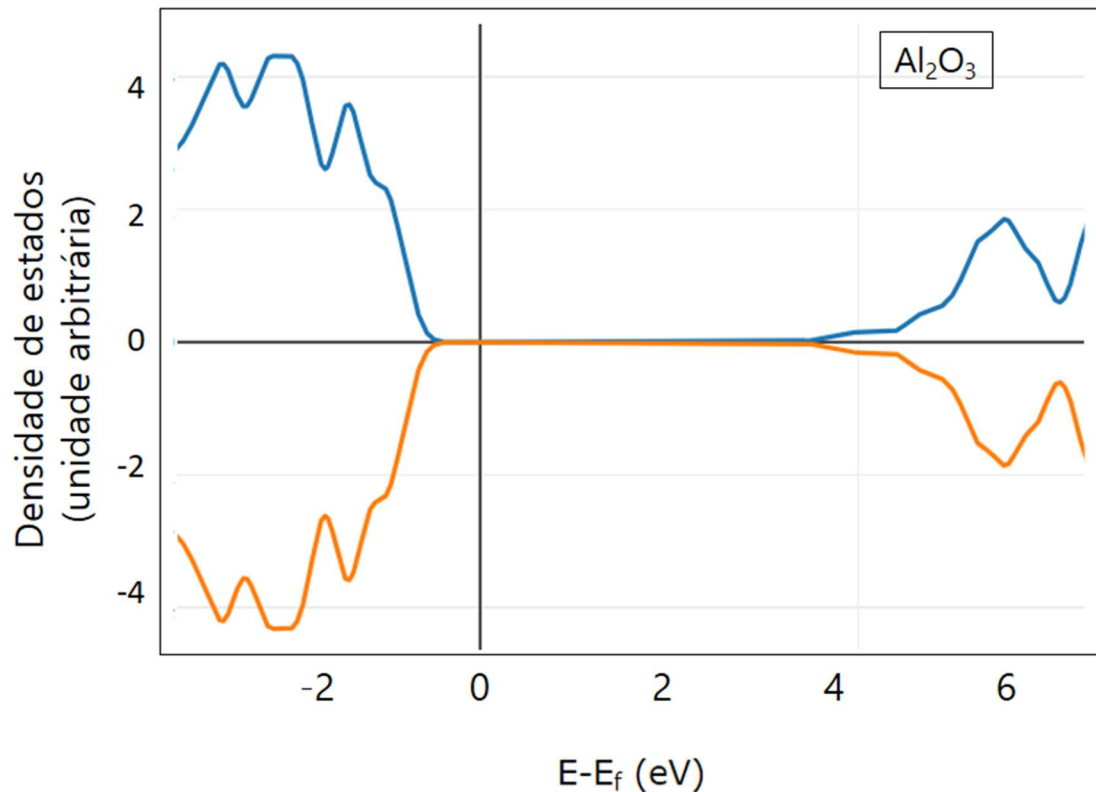


Figura 5.12. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o Al_2O_3 .

Como mencionado anteriormente, a literatura indicava o espinélio de alumina-magnésia (MgAl_2O_4) como uma boa alternativa para a confecção de materiais com alta emissividade, em virtude de sua estrutura cristalina cheia de vacâncias e propícias para incorporar dopantes. A estrutura de bandas do espinélio puro (sem dopantes), porém, também não é favorável e apresenta um perfil de densidade de estados similar a Al_2O_3 (nulo em uma elevada faixa de energia), como pode ser visto na Figura 5.13. Isso explica porque o composto de espinélio de alumina-magnésia de referência também apresentou um resultado baixo de emissividade a 1500°C (como observado nas Figuras 5.4 e 5.5)

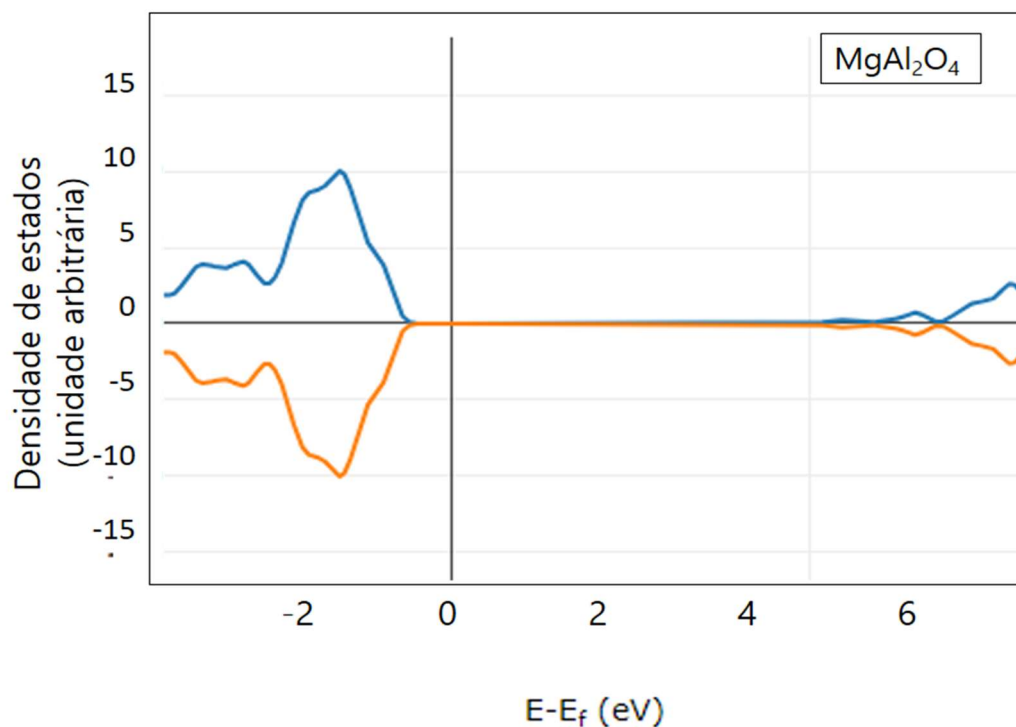


Figura 5.13. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o espinelho puro - MgAl_2O_4 .

A escolha do uso do íon Ti^{4+} como componente dopante na estrutura do espinelho se deu exatamente pelo fato dele ser um íon com orbitais na camada d, o que por si só já garante um nível de energia próxima ao de interesse. Quando fazemos a mesma análise de densidade de estados eletrônicos, nota-se que a escolha se mostrou acertada, pois mesmo o óxido de titânio puro (TiO_2) em seu estado alotrópico mais usual (rutilo) já apresenta por si só uma maior densidade de estados disponíveis em regiões de menor valor de energia (Figura 5.14), o que não ocorre com a alumina ou com espinelho.

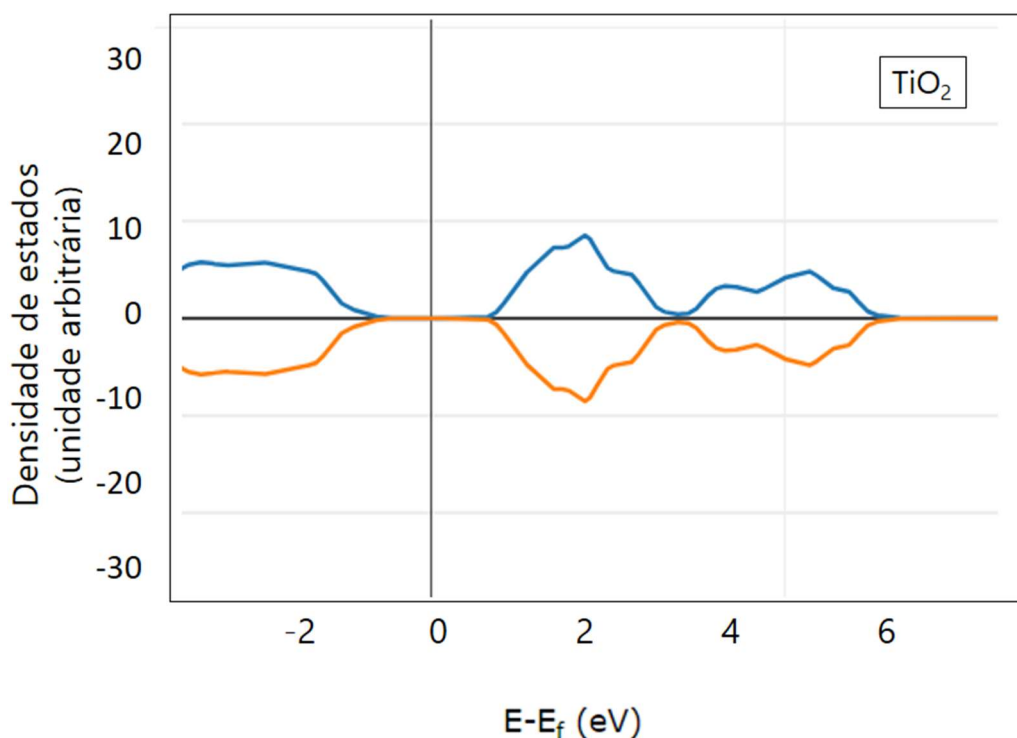


Figura 5.14. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para óxido de titânio – TiO₂ – em seu estado alotrópico mais usual (rutilo).

De fato, observou-se anteriormente que os valores de emissividade em alta temperatura da composição S3, composta basicamente por MgTiO₃, foram consideravelmente superiores aos valores do espinélio puro de alumina-magnésia. Conforme esperado, a explicação para tal fenômeno também se encontra no mecanismo de transição eletrônica, uma vez que o composto MgTiO₃ possui uma densidade maior de estados para uma faixa mais ampla de eV (Figura 5.15). Os valores, porém, ainda não se encontram inteiramente na faixa de interesse e por isso o aumento de emissividade não foi tanto quanto esperado.

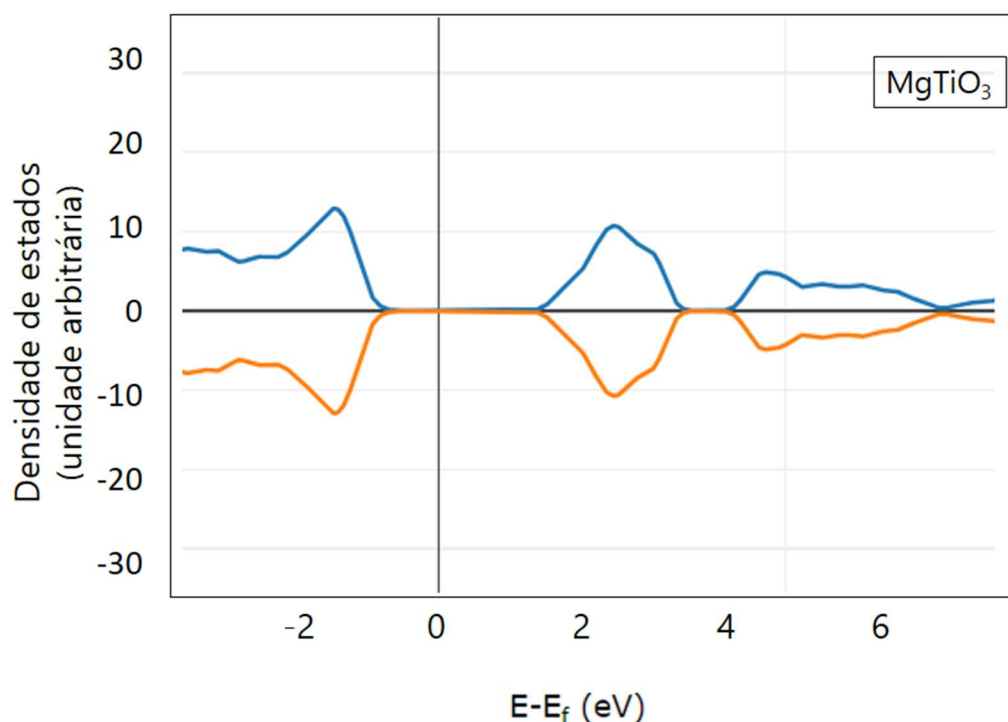


Figura 5.15. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o MgTiO_3 , constituinte majoritário da composição S3.

Com a comprovação dos efeitos positivos associados à presença do íon Ti^{4+} na estrutura, decidiu-se então aumentar a quantidade dele no composto, gerando assim uma nova estrutura – denominada por T1 e composta majoritariamente por dititanato de magnésio (MgTi_2O_5). Essa mudança de estrutura cristalina e a formação de um composto com maior presença de titânio se mostraram muito positiva e os resultados de emissividade ficaram próximos a $\epsilon = 0.8$ (Figuras 5.10 e 5.11). Nota-se novamente nos dados extraídos da base de dados JARVIS, na Figura 5.16, que a presença de íons tetravalentes e sua estrutura de bandas favorável resultam em uma alta densidade de estados exatamente na faixa de 0.5 – 2.0 eV, culminando em uma alta taxa de absorção em temperaturas elevadas.

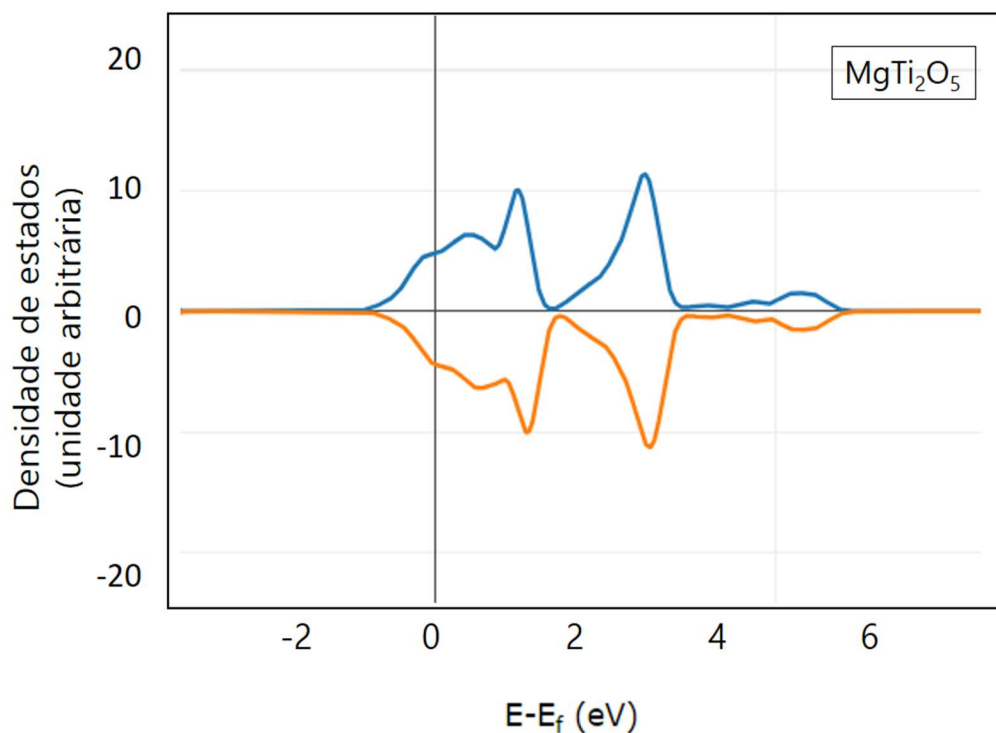


Figura 5.16. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o MgTi₂O₅ (dititanato de magnésio), constituinte majoritário da composição T1.

O mesmo raciocínio utilizado até o momento foi válido também para a composição T2, onde buscou-se maximizar os efeitos positivos da presença de cátions 4+ na estrutura. O principal constituinte desta amostra, o titanato de zircônio (ZrTiO₄) apresentou o maior valor de emissividade entre os compostos avaliados, atingindo níveis próximos a 0.9 (Figuras 5.10 e 5.11), que se explica facilmente pela sua alta densidade de estados disponíveis para absorção dos fótons de baixa energia, ou seja, aqueles emitidos em temperaturas elevadas (Figura 5.17).

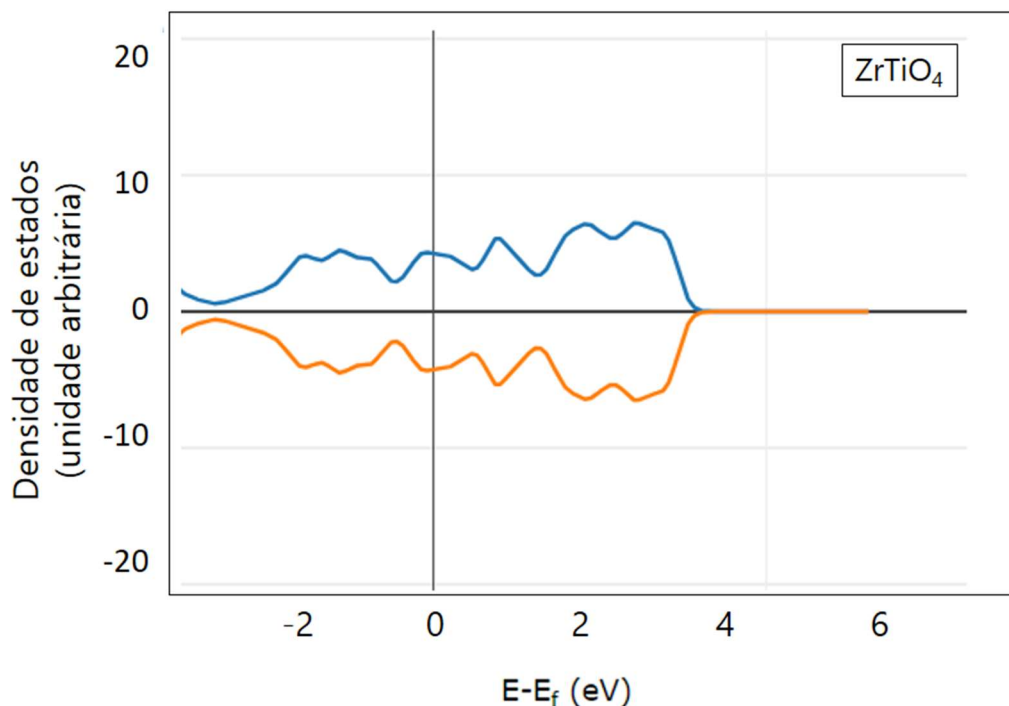


Figura 5.17. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o ZrTiO_4 , constituinte majoritário da composição T2.

Os resultados acima ilustram claramente a importância de se compreender corretamente os fundamentos e os princípios físicos de uma determinada propriedade a fim de se otimizá-la para atingir maiores benefícios. Neste estudo, duas vertentes de tais aspectos teóricos fundamentais foram essenciais: primeiramente destacam-se os conceitos termo-óticos e as relações existentes entre matéria e radiação; além delas, e talvez mais importante, foi o entendimento de que o fenômeno de transição eletrônica de compostos cerâmicos era chave para garantir a máxima absorção e re-emissão de energia incidente. Quando ambos os fundamentos se conectaram, foi possível desenhar a estrutura eletrônica mais favorável para absorção de fótons em uma determinada faixa de temperatura e buscar, entre os compostos existente, aquele que melhor se encaixava nesse *design* eletrônico, tal como o ZrTiO_4 e o MgTi_2O_5 .

Adicionalmente, a vasta base de dados contendo as configurações eletrônicas dos mais diversos compostos permitiu associar a fundamentação citada acima às propriedades reais dos materiais. Mais do que isso, permitiu também extrapolar os limites deste trabalho e investigar mais a fundo os demais compostos usualmente citados na literatura como pigmentos de tintas de alta emissividade. A Figura 5.18, por exemplo, traz a configuração de estados disponíveis para o carbeto de silício em sua estrutura hexagonal mais comum, que foi por muito tempo utilizado como base da primeira geração de *coatings* da NASA. No gráfico, percebe-se o motivo pelo qual encontram-se estudos reportando o bom desempenho deste composto em relação à emissividade apenas em faixas de maior comprimento de onda ou em menores temperaturas [68,69], mas não na faixa de energia de interesse (0,5 ~1,5 eV). Além da maior tendência à oxidação do carbeto de silício em temperaturas maiores que 1000°C, existem também uma limitação em sua estrutura de bandas que não permite estados disponíveis para transições eletrônicas de baixa energia. Dessa forma, quando fótons com esta característica interagem com o SiC, não ocorre o fenômeno de absorção, e conseqüentemente de re-emissão, fazendo com que o pigmento perca sua funcionalidade durante a aplicação.

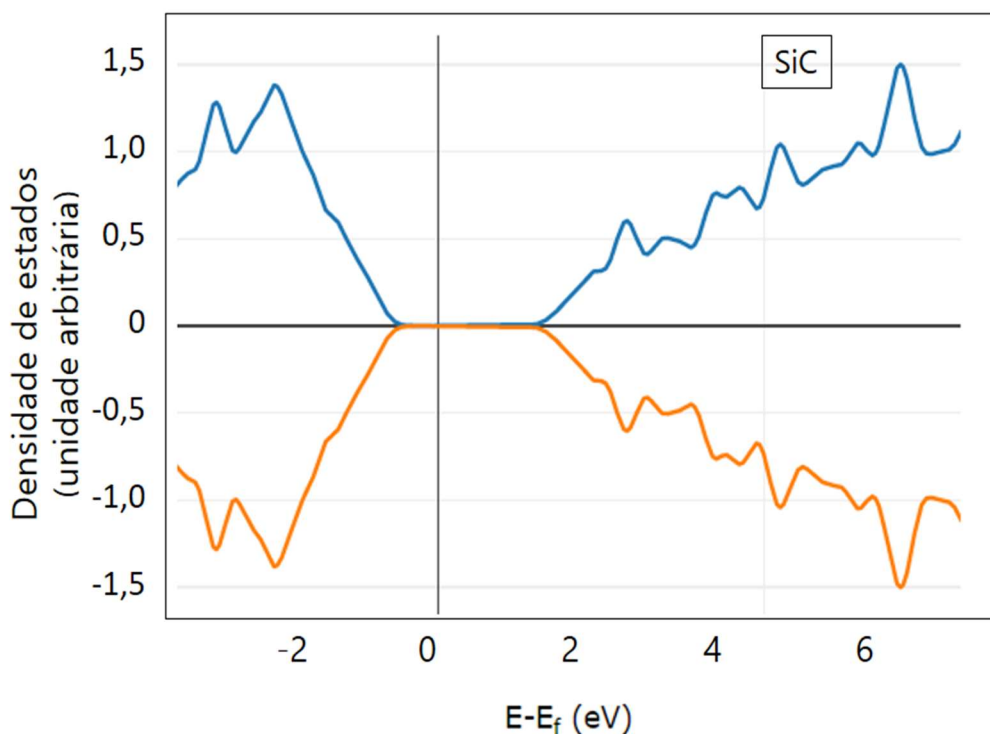


Figura 5.18. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o carbeto de silício (SiC).

Fazendo uso da mesma forma de raciocínio, entende-se também os motivos que levam alguns autores a escolher o óxido de cério como principal constituinte de tintas de alta emissividade, como ilustrado no trabalho de Juthapakdeprasert *et al* [21]. A configuração de estados disponíveis deste material (Figura 5.19) mostra um pico exatamente na faixa de energia associada aos fótons de alta temperatura, assim como foi visto para os compostos T1 e T2 (Figuras 5.16 e 5.17). A diferença, no entanto, é que o óxido de cério é um composto de difícil acesso e alto custo, que acaba inviabilizando a produção de tintas em larga escala. Além disso, existe um ponto de atenção em relação ao grau de toxicidade da céria, que pode se apresentar de forma prejudicial à saúde se manuseada e processada de forma incorreta [105]. Como esse aspecto crítico associado ao material ainda se encontra inconclusivo, decidiu-se nesse trabalho por não avaliar nenhuma tinta contendo CeO_2 em sua composição.

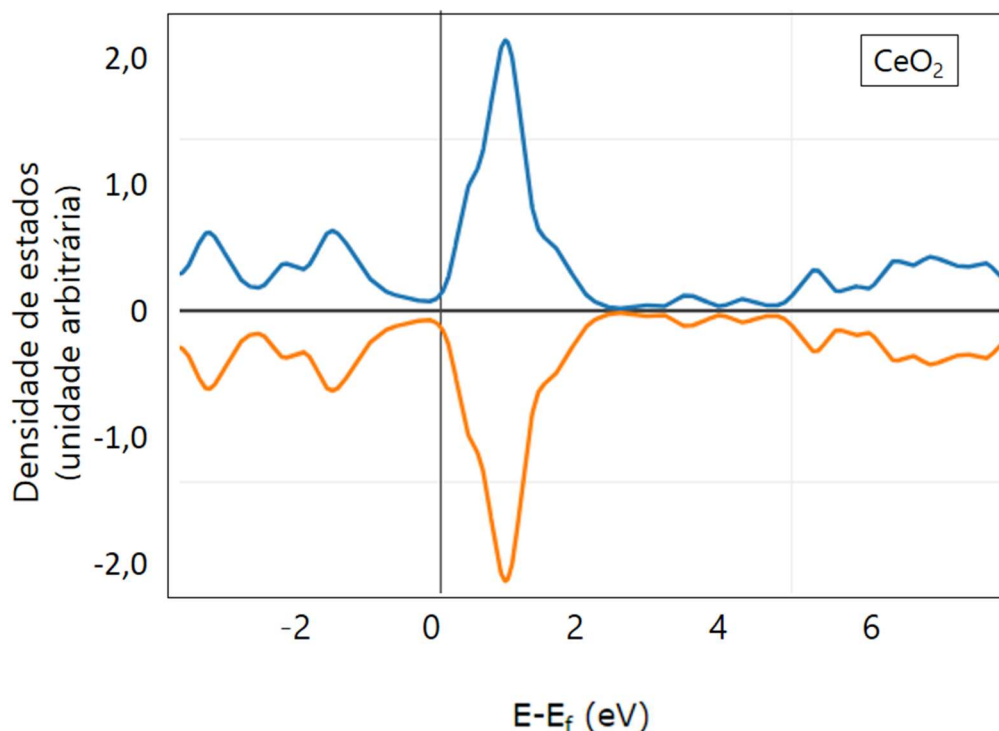


Figura 5.19. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o óxido de cério (CeO₂).

Além destes dois compostos, a literatura sobre tintas de alta emissividade aplicada à indústria aeroespacial também destaca o uso de compostos não-óxidos, tal como o dissiliceto de molibdênio (MoSi₂) que é o principal constituinte dos *coatings* de terceira geração da NASA [11]. Na Figura 5.20, percebe-se um comportamento relacionado à estrutura de bandas do MoSi₂ que não foi visualizado por nenhum composto até então: estados eletrônicos disponíveis para praticamente toda a faixa de energia avaliada. Como esse resultado representa a viabilidade da ocorrência do fenômeno de absorção em todo o espectro de radiação térmica, fica então evidente as razões que levaram o MoSi₂ a substituir o SiC nas tintas da NASA. De fato, tal composto apresenta valores de ϵ próximos a 0,95 em praticamente toda a faixa de comprimento de onda, desde a faixa do ultravioleta até o infravermelho próximo. Além disso, há ainda a formação de uma camada passivadora de sílica vítrea na superfície do MoSi₂ que inibe sua oxidação à alta temperatura.

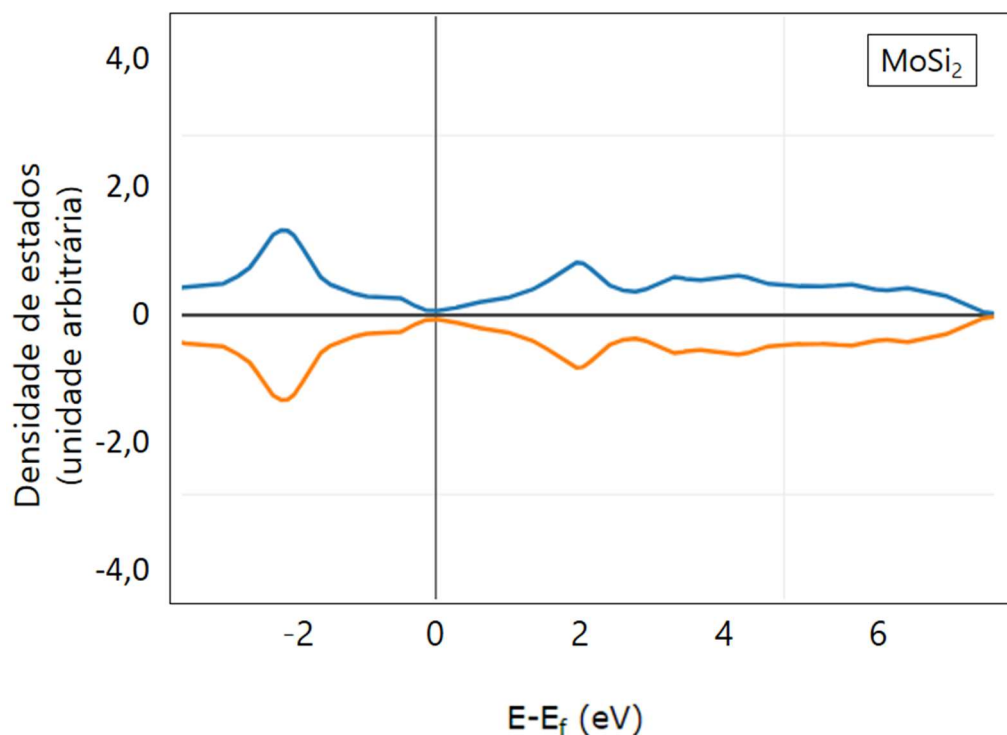


Figura 5.20. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o dissiliceto de molibdênio (MoSi_2), principal elemento constituintes das tintas de alta emissividade de última geração da NASA [11].

Baseando-se nos conceitos atômicos descritos acima e conhecendo as estruturas de bandas mais favoráveis para garantir altos valores de emissividade em temperaturas elevadas, faz-se possível, portanto, expandir a busca para encontrar outros materiais cerâmicos que poderiam, juntamente aos titanatos demonstrados nesse trabalho, compor um conjunto de pigmentos favoráveis para produção de *coatings* térmicos de alto desempenho. Essa avaliação mais extensa é de extrema importância para otimização da eficiência dos *coatings*, uma vez que a maioria dos compostos apresentam valores maximizados de absorção em faixas específicas de energia. Assim sendo, um *blend* de compostos cerâmicos poderia garantir uma tinta com alto grau de desempenho em todas as etapas de uma curva de queima.

As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam os dados de densidade de estados disponíveis para dois óxidos de elementos de transição, o óxido de cromo

(Cr_2O_3) e o óxido de cobre (CuO_2), em virtude da configuração eletrônica favorável visualizada para cátions deste tipo. Conforme comentado anteriormente, esses óxidos de fato não apresentam valores atrativos em todo o espectro analisado, mas, conforme observado nas figuras, ambos possuem picos destacados na faixa de baixa energia (próximo a 1eV), que os caracterizam como candidatos com grande potencial para a função almejada. Uma importante ressalva para moléculas como estas é a de que se faz necessário conhecer muito bem as condições nas quais ocorre a alteração do estado de valência dos elementos de transição, uma vez que isso pode alterar de forma significativa a configuração eletrônica e, conseqüentemente, mudar drasticamente o seu nível de contribuição para os mecanismos de absorção e re-emissão. Adicionalmente, vale mencionar que apesar da temperatura de fusão do Cr_2O_3 ser elevada ($>2430^\circ\text{C}$), a do óxido de cobre situa-se em 1235°C [60,63], o que faz com que uma tinta contendo este composto como pigmento de alta emissividade apresente um limite definido de aplicação.

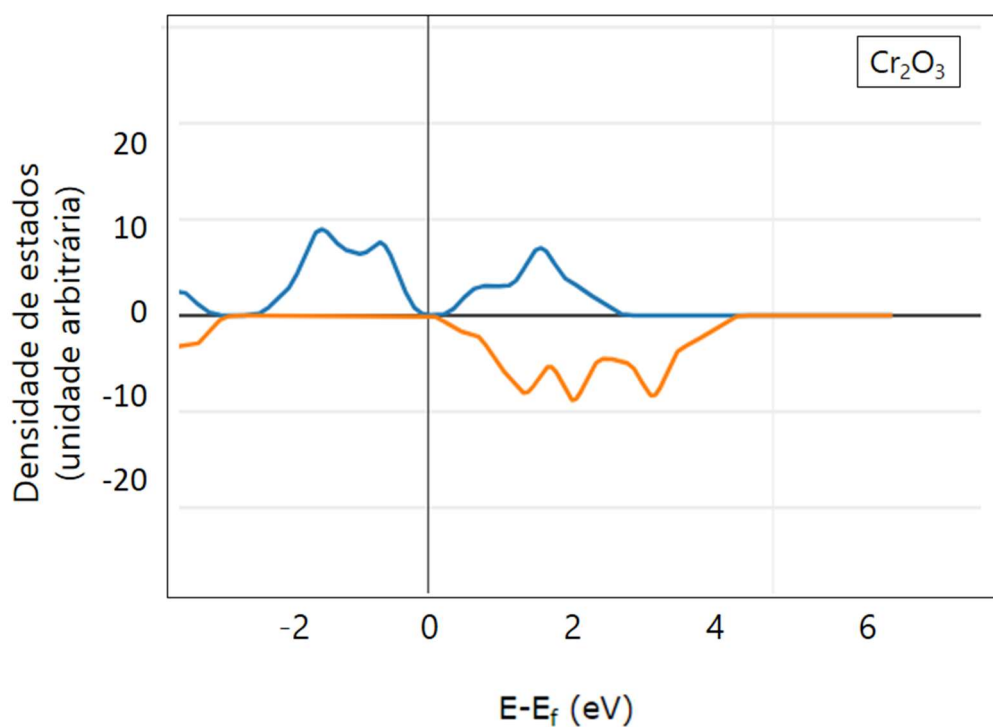


Figura 5.21. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o óxido de cromo (Cr_2O_3).

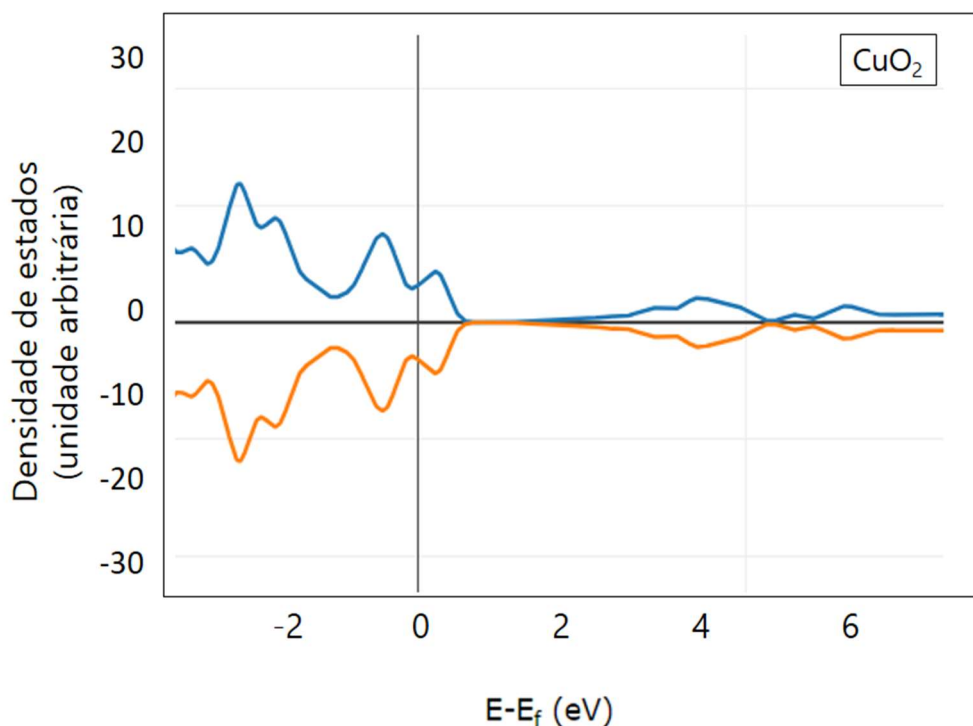


Figura 5.22. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o óxido de cobre (CuO_2).

Associando os conhecimentos aqui adquiridos em relação aos compostos contendo íons Ti^{4+} , ou outro íon com elétrons na camada de valência “d”, aos resultados favoráveis de densidade de estados do MoSi_2 em toda faixa de energia, demonstrado na Figura 5.20, é possível então levantar a hipótese de que uma estrutura de não-óxido contendo o íon titânio também se apresentaria como uma boa alternativa para garantir níveis favoráveis de absorção. Por este motivo, na Figura 5.23 se encontram os valores de densidade de estados disponíveis para o carbeto de titânio (TiC) em função da energia. Mais uma vez, a fundamentação se faz presente nos resultados, uma vez que, assim como dissiliceto de molibdênio, o TiC possui disponibilidade de estados para absorver fótons contendo níveis diversos de energia.

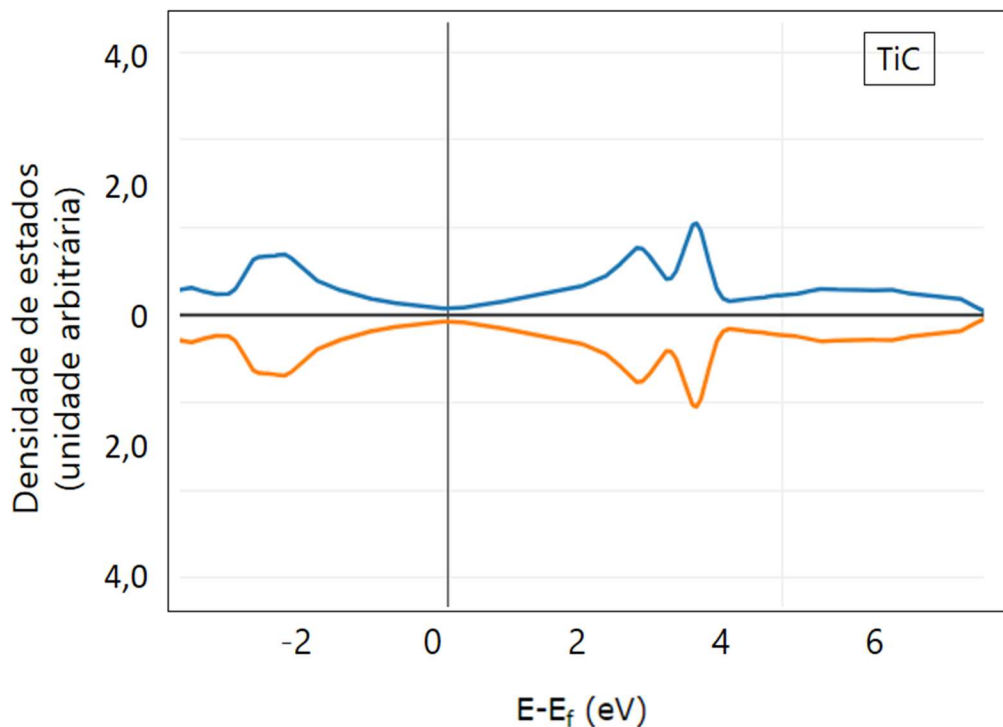


Figura 5.23. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o carbeto de titânio (TiC).

Um comportamento semelhante é observado para um outro tipo de carbeto, o de molibdênio (Mo_2C), que é apresentado na Figura 5.24 como um outro exemplo de material alternativo. Esses resultados se destacam com alto grau de relevância, tendo em vista que se tratam de compostos até então não avaliados na literatura de tintas de alta emissividade, mas com comportamento muito similar ao principal constituinte do melhor produto até então inventado. Obviamente que os parâmetros de processamento do TiC e do Mo_2C , sua oferta no mercado e a sua resistência à oxidação devem ser cuidadosamente avaliados previamente, mas seu potencial de utilização em *coatings* térmicos conjuntamente aos titanatos aqui desenvolvidos se mostra como uma grande evolução tecnológica em direção à obtenção de soluções energéticas inovadoras.

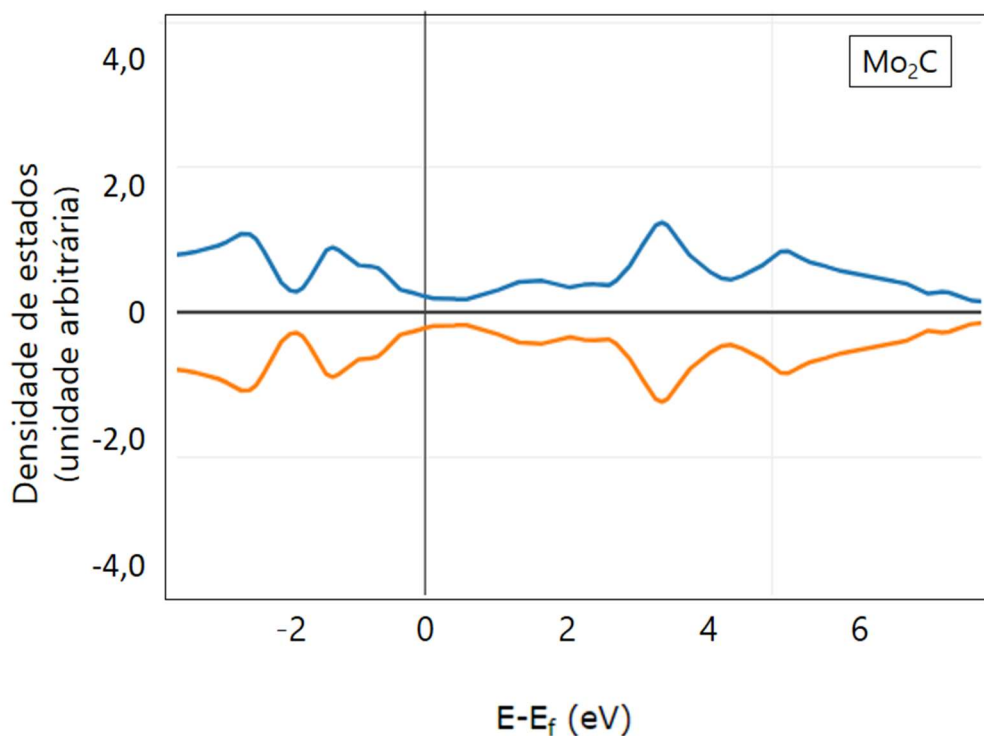


Figura 5.24. Resultados calculados de densidade de estados eletrônicos disponíveis em função da energia para o carbeto de molibdênio (Mo_2C).

Entretanto, conforme já demonstrado na literatura, além de depender que sua formulação contenha compostos cerâmicos com propriedades térmicas e óticas favoráveis na temperatura de aplicação, a eficiência de um recobrimento térmico também está associada às condições na qual o mesmo foi depositado no revestimento refratário. Com o objetivo de melhor observar este efeito, a tinta comercial CR foi aplicada no substrato de Al_2O_3 por duas formas distintas, pincel e spray, para as quais foram medidas as emissividades a 1500°C . Assim como nos casos anteriores, os resultados foram plotados em duas visualizações distintas: em função do espectro total e também com foco na vizinhança do comprimento de onda crítico ($\lambda_{c1500^\circ\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$), e estão representados nas Figuras 5.25 e 5.26 a seguir.

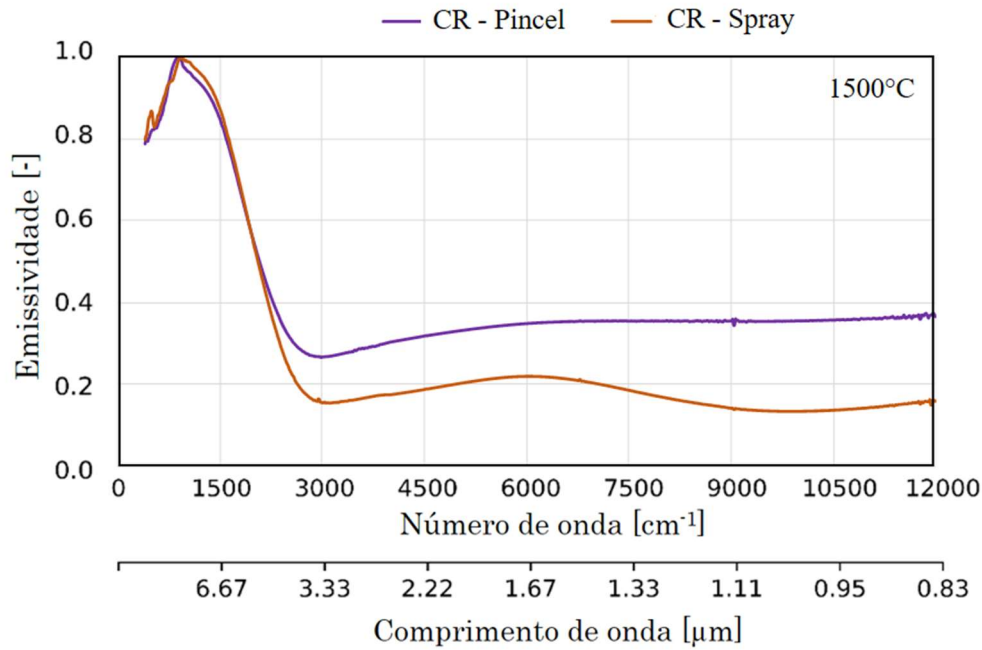


Figura 5.25. Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda para o espectro total de radiação térmica de uma amostra de Al₂O₃ recoberta pela tinta CR de duas formas distintas: pincel e *spray*.

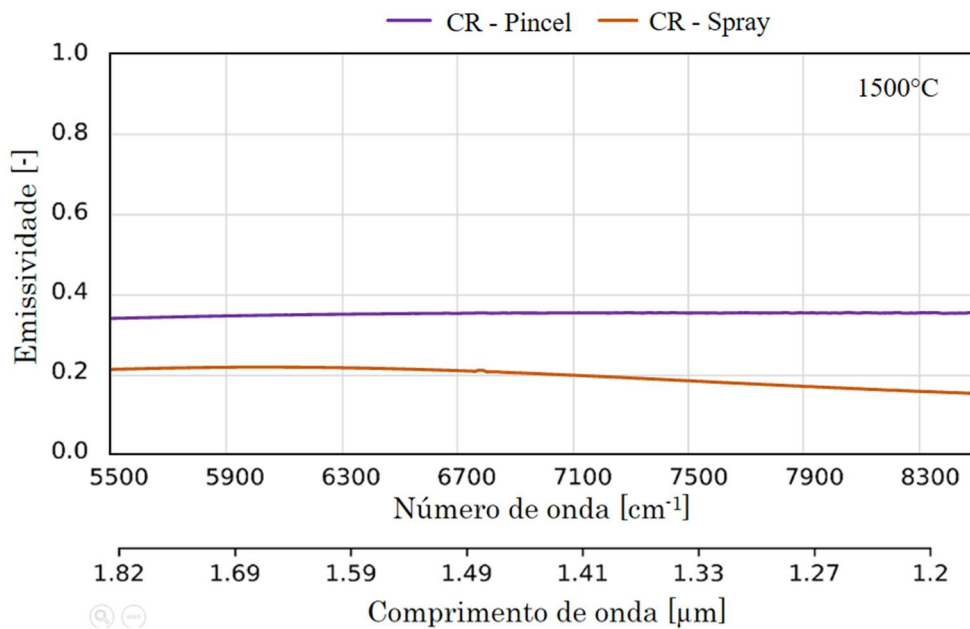


Figura 5.26. Valores de emissividade a 1500°C em função do número de onda e do comprimento de onda na proximidade do comprimento de onda crítico a 1500°C ($\lambda_{c1500^\circ\text{C}} = 1.63 \mu\text{m}$) de uma amostra de Al₂O₃ recoberta pela tinta CR de duas formas distintas: pincel e *spray*.

De imediato, se observa que a tinta comercial quando aplicada por *spray* apresentou valores de emissividade muito similares àqueles presentes na curva referente ao produto somente, que foram apresentados nos gráficos anteriores. Já quando aplicada por pincel, ela demonstrou valores de emissividade superiores, atingindo quase o dobro de seu valor original, em uma extensa faixa de comprimento de onda. Obviamente que, ainda assim, os valores estão longe do patamar esperado para um produto de alta emissividade, mas esta constatação se mostra como um indicador de que realmente a rugosidade induzida pela aplicação por pincel pode ser um fator a aumentar a emissividade de um *coating*, devido às maiores interações entre o feixe de radiação incidente e a microestrutura do material.

Para contribuir nessa avaliação, as seções transversais das amostras foram preparadas e avaliadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura. As amostras obtidas podem ser visualizadas na Figura 5.27, onde observa-se que realmente o recobrimento aplicado por pincel possui maior heterogeneidade de espessura e maior irregularidade de superfície que aquele aplicado por *spray*.

Entretanto, além destes aspectos, um ponto que chama a atenção é a de que a aplicação por *spray* contribuiu com a deposição de apenas uma fina camada de tinta, com algumas dezenas de microns de espessura. A relevância deste fato situa-se no princípio de que para valores baixos de comprimento de onda, como aqueles encontrados em temperaturas elevadas (1000°C ~1500°C), os *coatings* tendem a ser semitransparentes. Assim sendo, um efeito de alta emissividade só é percebido a partir de uma espessura crítica, onde não há influência da estrutura do substrato. Neste estudo os valores de emissividade do substrato de alumina e do produto CR são muito similares e este efeito não é tão pronunciado, mas este pode não ser o caso para a avaliação de outras composições de tintas. Alguns estudos citados na revisão bibliográfica desta tese, por exemplo, mencionam aplicação de *coatings* de alta emissividade com espessuras bem reduzidas (às vezes na ordem de poucos microns), o que pode ser ilusório e não refletir fielmente o comportamento ótico do recobrimento.

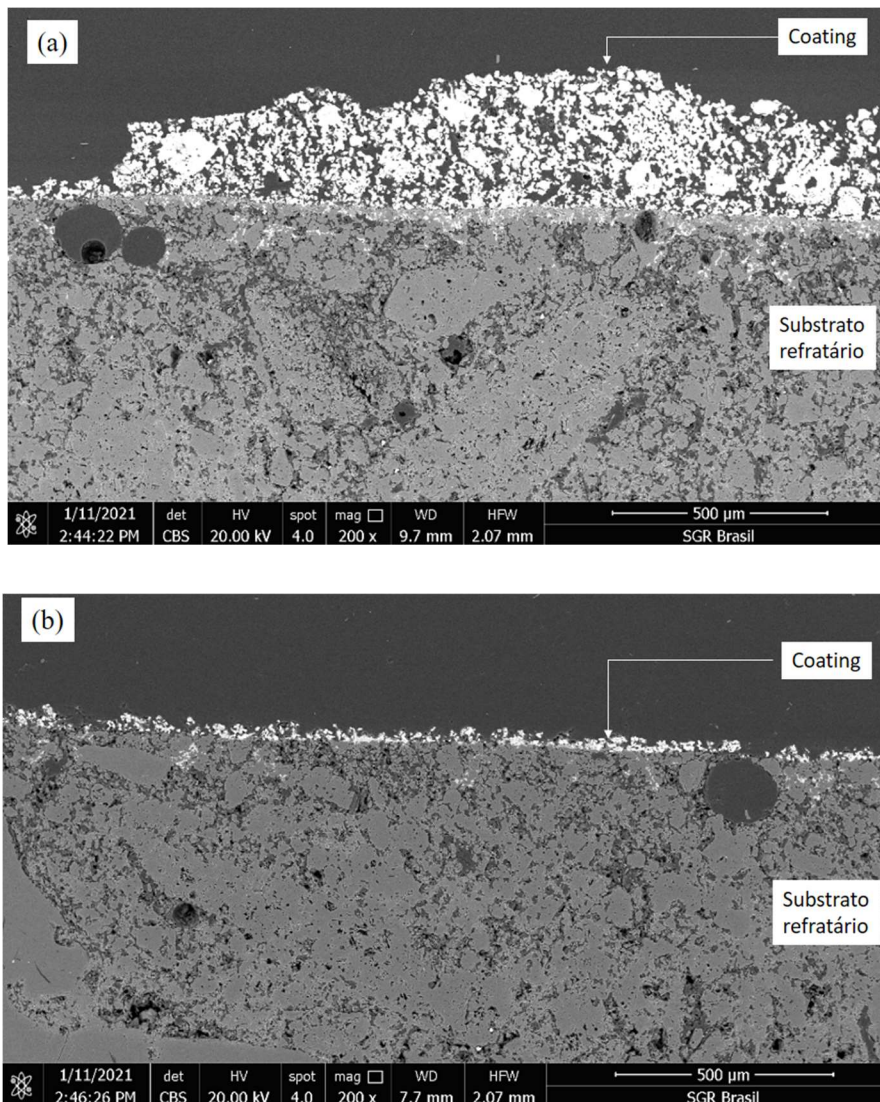


Figura 5.27. Micrografias de MEV obtidas para o substrato de alumina recoberto pela tinta CR sob duas formas distintas: (a) pincel e (b) spray.

Para evitar este tipo de problema, foram então realizados testes de eficiência do melhor recobrimento aqui desenvolvido (T2) em um forno de escala laboratorial, seguido do desenvolvimento de um modelo computacional capaz de prever a atuação do *coating* em outras situações de aplicação. A fim de validar a implementação dos cálculos numéricos usando o modelo *fvDOM* (Método de Volumes Finitos de Ordenadas Discretas) do OpenFOAM, foi primeiramente proposto uma etapa de validação com resultados analíticos, conforme dados

apresentados no trabalho de Amouzadeh *et al* [106]. Nesse estudo, o cenário avaliado consiste em um modelo bidimensional descrito pela Figura 5.29, onde as paredes são consideradas como superfícies cinzas de um recipiente contendo ar que atua como meio participante. Este meio não apresenta espalhamento, sendo apenas caracterizado por um coeficiente de absorção constante igual à $2,0 \text{ m}^{-1}$. As dimensões da placa são $z_0 = 0,5\text{m}$ (resultando em uma profundidade ótica unitária em todos os cenários avaliados) e y_0 varia entre $1,25\text{m}$ e $0,125\text{m}$, gerando assim razões de aspecto r ($r = 2 \cdot y_0/z_0$) iguais a $0,1$; $0,5$; $1,0$; $2,0$ e $5,0$. Como condição de contorno as paredes laterais e o fundo são mantidas em 1K , enquanto o topo é mantido em $86,28\text{K}$ (o equivalente a uma fonte difusa de intensidade $1\text{W}/\text{m}^2$).

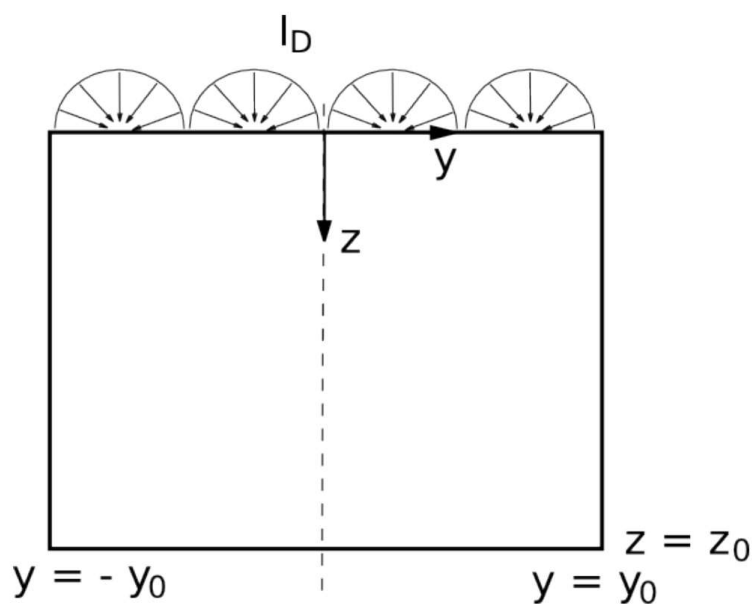


Figura 5.28. Descrição do problema bidimensional de validação do modelo de radiação *fvDOM* do OpenFOAM - uma cavidade com paredes cinzas e uma fonte difusa de radiação no topo. O meio participa absorvendo parte da radiação [106].

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.29 de duas formas distintas:

- em termos da distribuição adimensional da temperatura, dada pela Equação 5.1, onde o numerador é o perfil de temperatura na direção Z elevada a quarta

potência e multiplicada pela constante de Stefan-Boltzmann, a fim de se ter a mesma unidade de fluxo de calor do denominador, e o denominador é a intensidade de radiação aplicada no topo do domínio multiplicado pelo ângulo sólido de um hemisfério;

- e pelo fluxo de calor adimensional nas superfícies, dado pela Equação 5.2, onde q_R é o fluxo radiante e o denominador indica a intensidade de radiação emitida pela superfície do topo do domínio.

$$\Phi_b = \frac{\sigma_{SB} T(z)^4}{\pi I_D} \quad (\text{Equação 5.1})$$

$$\Psi_b = \frac{q_R}{\pi I_D} \quad (\text{Equação 5.2})$$

É possível observar que em geral, a solução analítica concorda com os resultados numéricos tanto em termos de distribuição de temperatura quanto nos fluxos de calor. Para os resultados de baixa razão de aspecto, porém, é possível observar que os resultados numéricos apresentam uma oscilação considerável. Este fenômeno é descrito na literatura como “*ray effect*”, e advém do fato de se discretizar a direção angular da equação de transporte de calor por radiação (Equação 3.11) [107]. Como os casos considerados não apresentam domínios com razões de aspecto elevadas, o uso do método *fvDOM* é considerado apropriado e, devido à concordância com os resultados analíticos, devidamente validado.

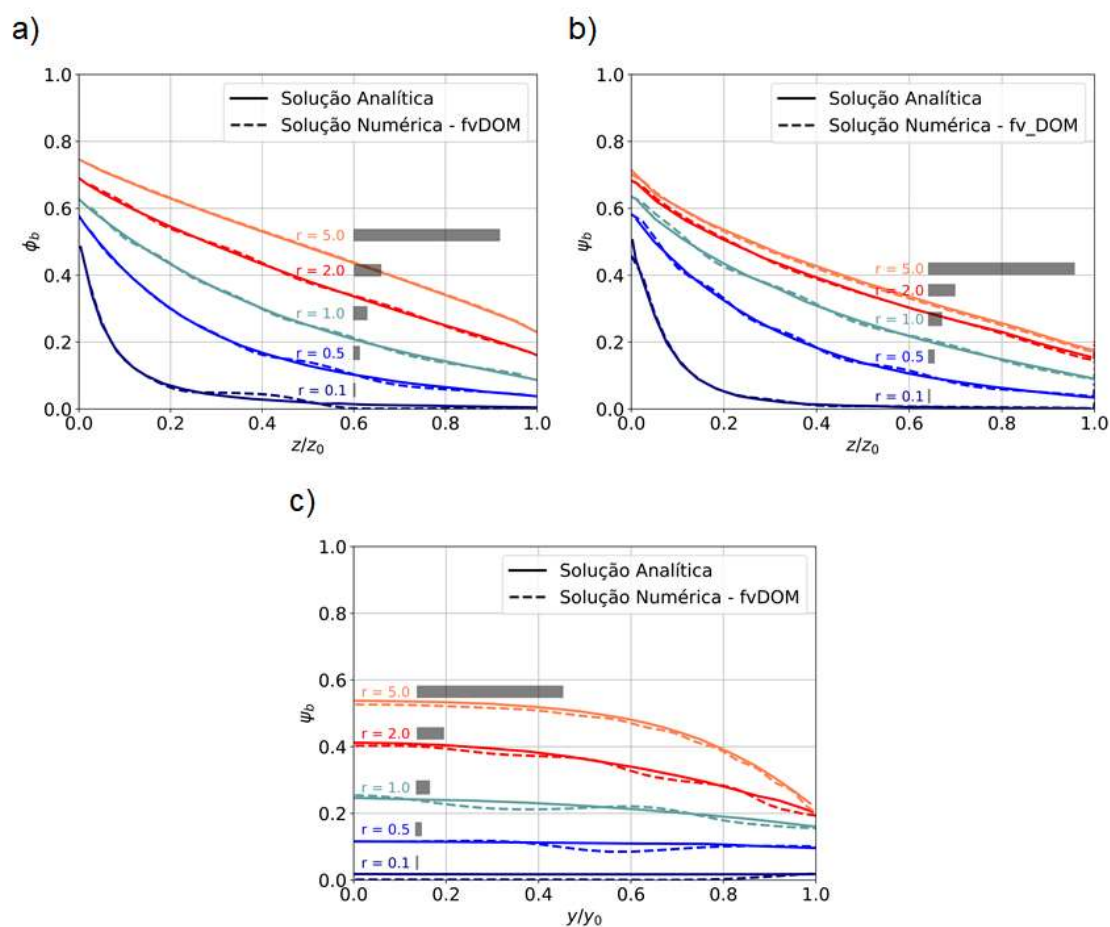


Figura 5.29. Validação do modelo de radiação *fvDOM* do OpenFOAM. (a) Distribuição adimensional de temperatura (Φ_b) na direção z ; (b) Fluxo de calor adimensional nas paredes (Ψ_b) na direção z (paredes verticais); e (c) Fluxo de calor adimensional nas paredes (Ψ_b) na direção y (base). As barras translúcidas representam a razão de aspecto de cada caso.

Com a devida validação do modelo de radiação do OpenFoam, partiu-se então para a adaptação do modelo às condições de interesse no presente trabalho, ou seja, do forno em escala laboratorial. Os dados experimentais utilizados para a construção e validação do modelo são provenientes de uma situação de resfriamento de placas cerâmicas com e sem o recobrimento do *coating* térmico. A Figura 5.30 (a) ilustra a imagem térmica obtida no momento de abertura do forno, com destaque para o fato de que as regiões de diferentes fluxos de radiação são facilmente identificadas graças à boa resolução dos

frames de imagens retirados do vídeo confeccionado no momento do ensaio. Além disso, destaca-se também com linhas tracejadas as regiões de interesse do estudo (ROI), ou seja, as áreas referentes à superfície das placas onde foram computadas as médias de intensidade radiativa bruta em função do tempo apresentadas na Figura 5.30 (b), assim como a taxa de variação de intensidade em função do tempo computadas na Figura 5.30 (c). Conforme já reportado no item 4.7.1, devido à dificuldade de se obter alguns parâmetros dependentes da temperatura, utilizou-se nessa avaliação os dados de intensidade bruta proveniente das leituras da câmera ao invés de convertê-los em valores de temperatura.

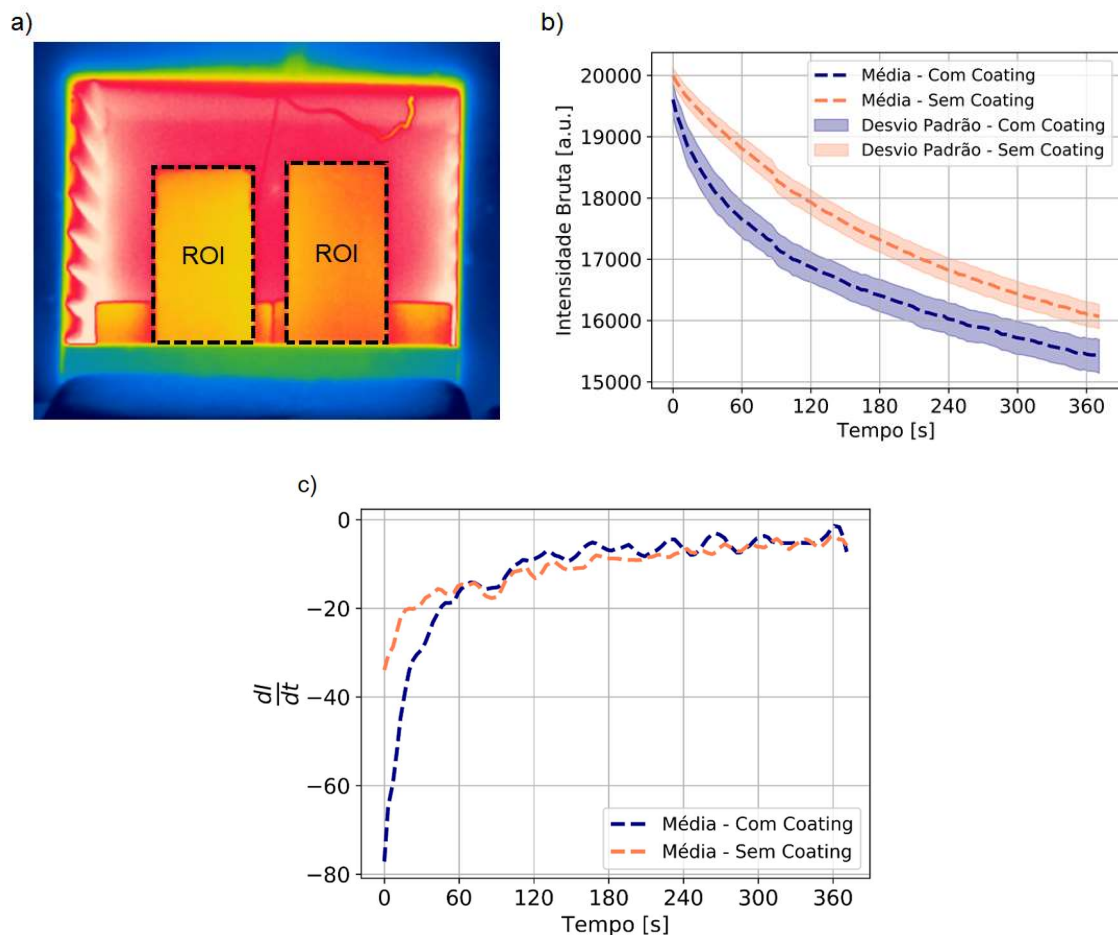


Figura 5.30. (a) Definição das regiões de interesse; (b) resultados de intensidade de radiação bruta obtidos em função do tempo do vídeo da câmera térmica; e (c) resultados de taxa de variação de intensidade radiativa (dI/dt) em função do tempo.

É possível observar que a variação de intensidade radiativa em função do tempo de resfriamento ocorre de forma distinta para as duas placas. Apesar de ambas naturalmente perderem calor de forma radiativa para o ambiente externo mais frio e, por isso, possuírem valores decrescentes de intensidade em função do tempo, a placa contendo o recobrimento de alta emissividade apresenta uma redução mais pronunciada de intensidade, principalmente no início do ensaio onde a diferença da temperatura das superfícies das placas e da região externa ao forno são maiores. Esta diferença, que é facilmente evidenciada no gráfico da Figura 5.30 (c), está associada exatamente ao maior valor de ϵ do *coating*, que, segundo a lei de Stefan-Boltzmann (Equação 3.5), contribui para que a troca térmica entre a sua superfície mais quente e o ambiente externo seja maior. Com o passar do tempo, a diferença de temperatura entre as superfícies vai se tornando cada vez menor, assim como a transferência de calor por radiação em si se torna também menos significativa. Isso faz com que o valor da emissividade da superfície mais quente perca importância e, por isso, as curvas tendem a seguir um comportamento mais próximo.

Os resultados acima apontam consistência com os resultados de emissividade discutidos anteriormente, uma vez que a composição T2 exibia valores de ϵ consideravelmente superiores à amostra de alumina, mesmo na temperatura de 1000°C. Além de confirmar a importância de se gerenciar a emissividade de superfícies em situações práticas de troca térmica, os dados gerados nessa experimentação também se mostraram bastante coerentes para desenvolvimento e validação de um modelo numérico que simulasse exatamente as condições deste primeiro cenário de resfriamento das placas.

As Figuras 5.30 e 5.31 ilustram de forma qualitativa e quantitativa, respectivamente, os resultados obtidos pela simulação numérica em comparação aos dados mensurados experimentalmente com a câmera FLIR. Em relação à avaliação qualitativa, o conjunto de imagens são referentes à situação térmica das amostras em três instantes de tempo: início do ensaio ($t = 0s$), meio do ensaio ($t = 180s$) e final do ensaio ($t = 360s$). A escala de temperatura é a mesma tanto para o caso experimental quanto para o caso simulado, visando uma melhor comparação entre as duas situações. Vale

lembrar que, por se tratar apenas de uma avaliação qualitativa, a temperatura foi utilizada como parâmetro de comparação, mesmo com as ressalvas já previamente mencionadas a respeito do seu processo de conversão utilizando os dados experimentais. Para a avaliação quantitativa, no entanto, serão mantidos os dados de intensidade radiativa.

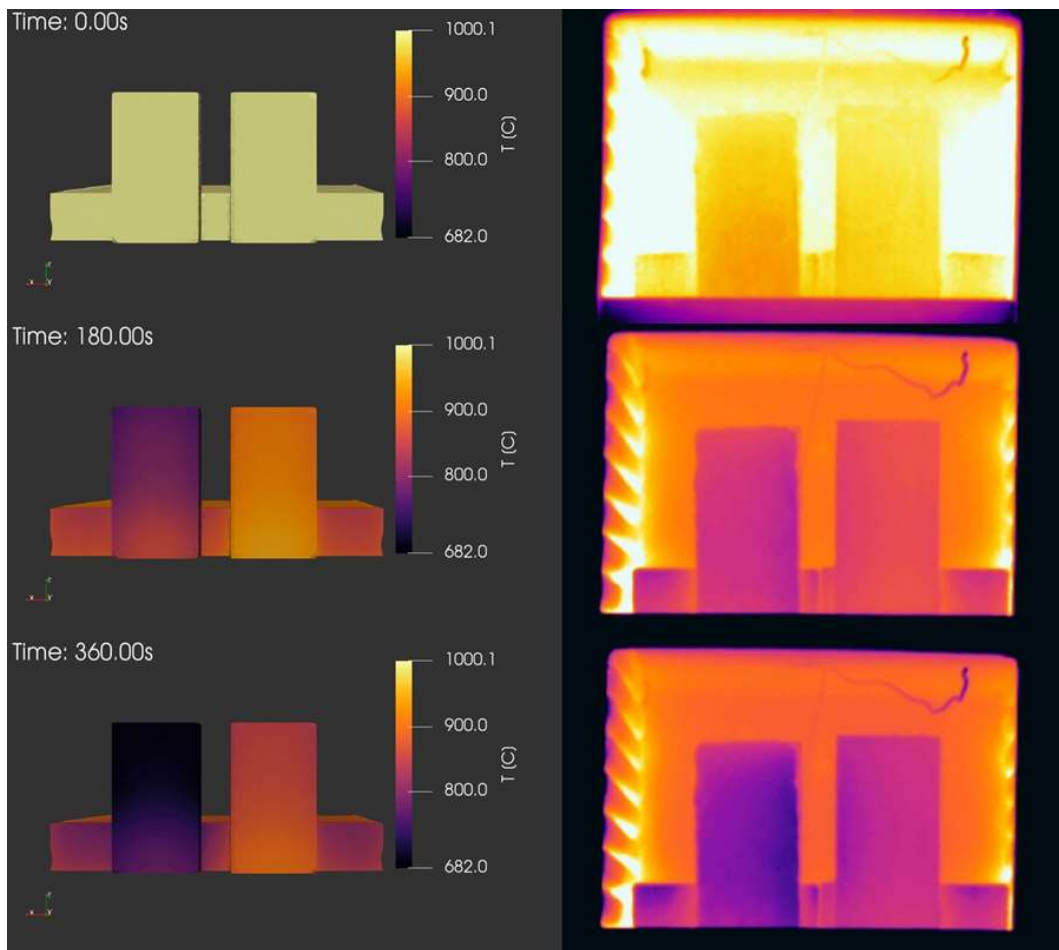


Figura 5.31. Comparação qualitativa dos resultados obtidos pelo modelamento numérico (esquerda) e aqueles obtidos com a câmera termográfica (direita) para o cenário 1 - ensaio de resfriamento, em diferentes instantes de tempo. Para melhor avaliação, as escalas de cor representam os mesmos limites para ambas as figuras em cada instante de tempo.

O modelo desenvolvido nesse trabalho parece simular de forma bastante coerente o comportamento térmico das amostras durante o resfriamento, visto que, assim como nas medidas experimentais com a câmera, os resultados

simulados apontam uma redução de temperatura mais pronunciada para a placa com a superfície recoberta pela *coating* de alta emissividade (amostra da esquerda) em comparação à placa sem recobrimento (amostra da direita). Visualmente, no entanto, a temperatura simulada da amostra recoberta nos instantes médio e final do ensaio é aparentemente menor que a temperatura real medida pela câmera. Para uma melhor avaliação desta observação, faz mais sentido então observar com atenção a comparação quantitativa da Figura 5.32.

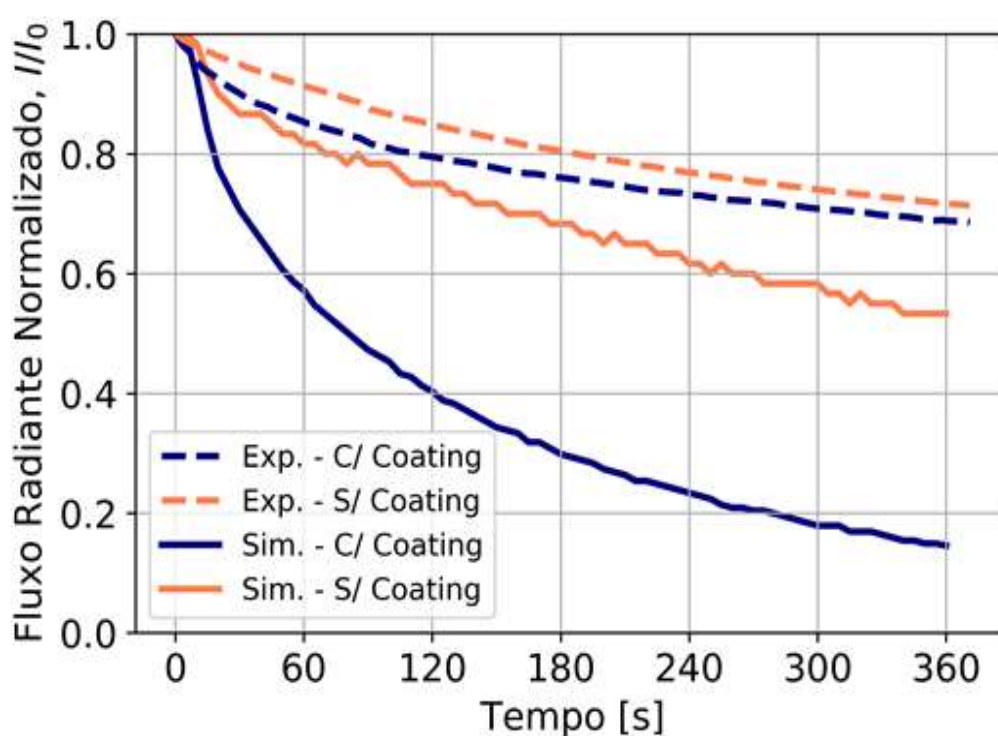


Figura 5.32. Comparação quantitativa dos resultados de fluxo radiante normalizado obtidos pelo modelamento numérico (denominados como “*Sim*”) e aqueles obtidos com a câmera termográfica (denominados como “*Exp*”) para o cenário 1 - ensaio de resfriamento em função do tempo.

Como observado nas imagens da Figura 5.31, o modelo computacional prevê de fato uma variação de fluxo radiante em função do tempo maior para a placa recoberta, assim como observado no caso experimental. No entanto, tanto para a placa com *coating* como para aquela sem o recobrimento, as curvas simuladas apresentam comportamento de variação mais brusca que as

mensuradas experimentalmente. Vale lembrar nesse momento que a simulação utiliza apenas o modelo de radiação e não considera as trocas de calor por convecção, que provavelmente possuem um papel importante na estabilização da temperatura das placas e nos valores de fluxo radiativo medidos experimentalmente neste cenário 1. Para se reduzir tais efeitos da convecção na situação experimental, seria interessante a condução de uma endoscopia a alta temperatura, sem a abertura da porta. No entanto, dado o interesse do presente trabalho no desenvolvimento de soluções de alta emissividade e, por consequência, nos aspectos associados puramente à transferência de energia radiativa, o modelo se mostra satisfatório e capaz de prever situações variadas para superfícies com diferentes propriedades termo-ópticas.

Como observado nas imagens da Figura 5.31, o modelo computacional prevê de fato uma variação de fluxo radiante em função do tempo maior para a placa recoberta, assim como observado no caso experimental. No entanto, tanto para a placa com *coating* como para aquela sem o recobrimento, as curvas simuladas apresentam comportamento de variação mais brusca que as mensuradas experimentalmente. Vale lembrar nesse momento que a simulação utiliza apenas o modelo de radiação e não considera as trocas de calor por convecção, que provavelmente possuem um papel importante na estabilização da temperatura das placas e nos valores de fluxo radiativo medidos experimentalmente neste cenário 1. Para se reduzir tais efeitos da convecção na situação experimental, seria interessante a condução de uma endoscopia a alta temperatura, sem a abertura da porta. No entanto, dado o interesse do presente trabalho no desenvolvimento de soluções de alta emissividade e, por consequência, nos aspectos associados puramente à transferência de energia radiativa, o modelo se mostra satisfatório e capaz de prever situações variadas para superfícies com diferentes propriedades termo-ópticas.

Assim sendo, utilizou-se então do modelo numérico validado para realizar a simulação de uma situação de aquecimento das placas, a qual foi denominada de cenário 2. A situação considera o mesmo forno elétrico previamente aquecido a 1000°C, onde as duas placas em temperatura ambiente são inseridas e sua

variação de temperatura é calculada nos primeiros cinco minutos de aquecimento. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.33.

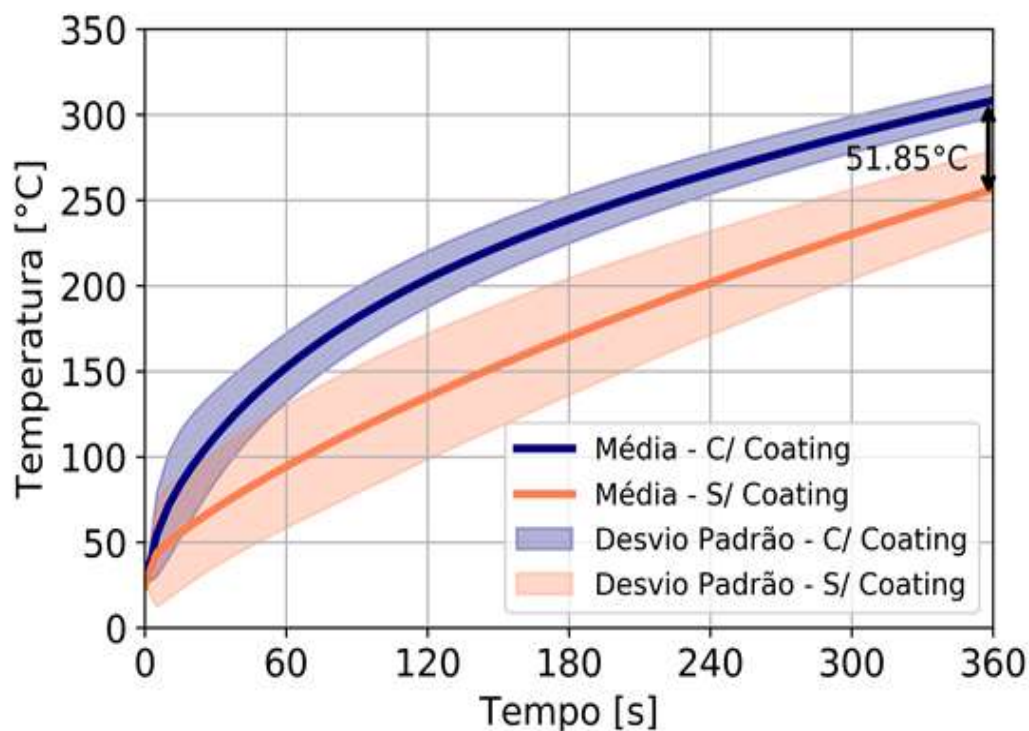


Figura 5.33. Evolução de temperatura das placas com e sem a superfície recoberta com o *coating* durante simulação do Cenário 2.

Como foi discutido nas seções anteriores, um composto de alta emissividade apresenta necessariamente também um bom comportamento de absorção, visto que a re-emissão de fótons está associada primeiramente à forma como tais compostos absorvem a radiação incidente. Esse raciocínio foi utilizado no desenvolvimento da composição T2 a base de $ZrTiO_4$, que apresenta uma configuração de estado eletrônico favorável à absorção de fótons em uma larga faixa de energia. Essas características são comprovadas nos resultados de simulação do cenário 2 da Figura 5.33, que apontam um aquecimento mais eficiente da placa cujas superfícies são recobertas com o *coating* de alta emissividade, com uma diferença de temperatura entre as duas amostras chegando a aproximadamente 52°C após 5 minutos de tratamento térmico. Adicionalmente, a maior capacidade de absorção parece também contribuir para

maior homogeneidade de temperatura da superfície das amostras, pois observa-se menores valores de desvio padrão para a curva da placa recoberta. A maior taxa de aquecimento e essa maior homogeneidade de temperatura superficial possuem importante consequência tecnológica, uma vez que indicam um potencial de redução de curvas de queima quando se aplica o *coating* térmico na superfície da carga de interesse, resultando em economia de energia por ciclo de queima e menor geração de CO₂ na atmosfera.

Por fim, cabe mencionar o potencial do presente modelo numérico. Considerando as limitações de tempo disponível para esta etapa do projeto de pesquisa, cujo principal foco foi no desenvolvimento e avaliação dos *coatings* de alta emissividade, a principal contribuição referente ao modelamento é a proposta de um *framework* a partir do qual novas análises possam ser desenvolvidas de maneira fundamentada. Além dos resultados já apresentados, como a evolução de temperatura e fluxo de calor, a presente ferramenta também permite obter o escoamento do ar na mufla. Tal representação é dada na Figura 5.34.

É possível observar as linhas de corrente do ar no cenário de aquecimento da amostra, formando o padrão de convecção no qual o ar aquecido pelas paredes do forno tende a subir e trocar calor com a superfície fria das placas, o que aumenta sua densidade e o faz escoar em direção ao piso da mufla. Além das linhas de corrente, os vetores do campo de velocidade são apresentados, bem como a representação do campo escalar da magnitude da velocidade na parede esquerda do forno.

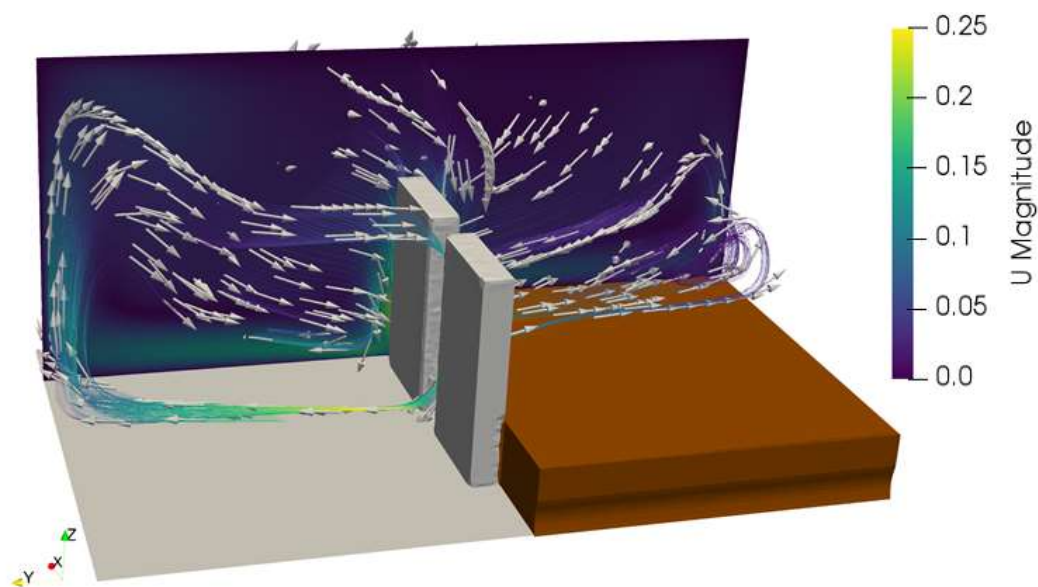


Figura 5.34. Representação dos vetores de velocidade, linhas de corrente e campo escalar da magnitude da velocidade do ar ao final da simulação do Cenário 2 de aquecimento.

No presente caso avaliado, o escoamento foi considerado laminar. Porém, lista-se diversos aspectos de amplo interesse passíveis de serem simulados utilizando o presente modelo, tal como:

- i) A consideração de escoamento turbulento,
- ii) Modelos de diferentes composições de mistura de gases (como o modelo de bandas) para o efeito do meio participante,
- iii) Modelamento de fornos com sistema de aquecimento à combustão, considerando inclusive a consequente alteração da composição química dos gases devido aos produtos da reação de combustão,
- iv) Consideração da troca mássica do ar com o ambiente externo, e
- v) Consideração da emissividade como função da temperatura.

6 CONCLUSÕES

Por meio do correto entendimento dos mecanismos por trás das interações entre os fótons e a matéria, estruturas cristalinas engenheiradas e otimizadas foram desenvolvidas com sucesso pela incorporação de íons tetravalentes que visavam maximizar a absorção de radiação. As composições propostas destacam-se por incorporarem não só benefícios tecnológicos, mas também econômicos e industriais, por se basearem em compostos com custos relativamente baixos e de fácil acesso no mercado, principalmente se comparados aos pigmentos intermetálicos e de terras raras utilizados em aplicações aeroespaciais.

Os resultados indicaram que as composições contendo o íon titânio, seja na forma de titanatos ou em estruturas do tipo espinélio, são aquelas cujos valores de emissividade são significativamente altos, mesmo a 1500°C. Este comportamento está relacionado ao efeito positivo da estrutura de bandas do íon titânio, que possuem elétrons na camada de valência “d” cuja energia necessária para transição eletrônica gera bandas de alta absorção na faixa do espectro relativa às temperaturas elevadas de interesse neste estudo. Esse efeito maximizado foi confirmado pelo elevado valor de emissividade ($\epsilon = 0.85$) obtido a 1500°C quando se avaliou o uso combinado de íons tetravalentes: titânio e zircônio. Mais do que isso, a amostra recoberta com o *coating* a base do $ZrTiO_4$ apresentou maior velocidade de aquecimento no modelamento numérico aqui desenvolvido, mesmo em uma condição de tratamento térmico em temperatura inferior (1000°C), reforçando o potencial energético da solução desenvolvida.

Associando os conhecimentos aqui adquiridos em relação aos compostos contendo íons com elétrons na camada de valência “d” aos resultados favoráveis de densidade de estados dos compostos utilizados em produtos comerciais, tal como o $MoSi_2$, foi possível também confirmar a hipótese de que outras estruturas de não-óxido poderiam se apresentar como uma boa alternativa para garantir níveis favoráveis de absorção. Os valores de densidade de estados disponíveis para o carbetto de titânio (TiC) e o carbetto de molibdênio (Mo_2C), em função da energia, apontaram claramente que ambos os compostos possuem

disponibilidade de estados para absorver fótons contendo níveis diversos de energia. Esses resultados se destacam com alto grau de relevância, tendo em vista que se tratam de compostos até então não avaliados na literatura de tintas de alta emissividade, mas com comportamento muito similar ao principal constituinte do melhor produto até então inventado. Obviamente que os parâmetros de processamento do TiC e do Mo₂C, sua oferta no mercado e a sua resistência à oxidação devem ser cuidadosamente avaliados previamente, mas seu potencial de utilização em *coatings* térmicos conjuntamente aos titanatos aqui desenvolvidos se mostra como uma grande evolução tecnológica em direção à obtenção de soluções energéticas inovadoras.

Além do desenvolvimento e predição de novos compostos de alta emissividade, também foi possível avaliar algumas características referentes à aplicação dos recobrimentos, tal como o método de aplicação e a espessura da camada de recobrimento. A análise comparativa do mesmo *coating* aplicado com pincel e com *spray* indicou dois aspectos relevantes: primeiramente, ficou claro que a rugosidade e a espessura induzidas pelo uso do pincel contribuíram positivamente para aumentar o valor da emissividade real do recobrimento, em virtude da maior área de interação entre a radiação e a superfície. Adicionalmente, identificou-se que a aplicação por *spray* pode resultar em apenas uma fina camada de tinta, o que pode gerar resultados ilusórios e não refletir fielmente o comportamento ótico do recobrimento, uma vez que, para valores baixos de comprimento de onda, como aqueles encontrados em temperaturas elevadas (1000°C ~1500°C), os *coatings* tendem a ser semitransparentes. Assim sendo, um efeito de alta emissividade só é percebido a partir de uma espessura crítica, onde não há influência da estrutura do substrato.

Ainda em relação aos aspectos associados à preparação da tinta propriamente dita, vale mencionar que, apesar de não ter sido descrito em detalhes, a realização de cada etapa trouxe consigo desafios específicos, tais como: o correto ajuste da granulometria e da dispersão dos pigmentos emissivos, o acerto da viscosidade da tinta de tal forma a garantir uma aplicação pelos métodos aqui utilizados, a avaliação da estabilidade da mesma em função

do tempo e a análise de reatividade dos agentes precursores. Estes desafios de processamento do *coating* somados aos complexos mecanismos termo-óticos já mencionados indicam o grau de dificuldade do desenvolvimento de soluções energéticas a base de recobrimentos.

Quando em operação, os *coatings* cerâmicos são sujeitos a outros aspectos adicionais ao método de aplicação, como reações com os gases de processo e os constantes ciclos térmicos. Considerando estes aspectos, estudos posteriores referentes aos efeitos da deposição de fuligem sobre o recobrimento e uma avaliação completa da sua resistência ao choque térmico podem complementar de forma definitiva as informações necessárias para propor uma nova geração de *coatings* de baixo custo e alta eficiência energética.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliação detalhada do comportamento termo-ópticos dos compostos TiC e Mo₂C como fontes de alta emissividade e da viabilidade de seu uso conjunto ao ZrTiO₄ e ao MgTi₂O₅ para desenvolvimento de *coatings* de elevado desempenho em toda a faixa de temperatura presente em uma curva de queima industrial, desde a temperatura ambiente até valores superiores a 1600°C;
- Análise dos efeitos da deposição de fuligem sobre o recobrimento a base de ZrTiO₄, assim como a caracterização completa da sua resistência ao choque térmico;
- Avaliação do efeito das impurezas da amostra T2 no valor de emissividade, uma vez que a mesma foi produzida com óxido de zircônio de baixa pureza;
- Estudo do uso de filtros para comprimentos de onda específicos durante o experimento de eficiência dos recobrimentos a fim de se observar o pico de intensidade de emissão para cada um dos *coatings* desenvolvidos e correlacionar com os níveis energéticos encontrados na estrutura de bandas de seus principais constituintes;
- Em relação ao modelo numérico aqui desenvolvido, sugere-se primeiramente uma análise de convergência mais aprofundada, a fim de se obter resultados de simulação com maior grau de acurácia. Posteriormente, propõem-se também extrapolar o uso do modelo de radiação para situações mais abrangentes, tais como: a análise computacional dos *coatings* aplicados nas paredes do forno; a consideração da emissividade como propriedade variável em função da temperatura; a simulação de cenários industriais; e a evolução do modelo para uma análise considerando o modelo de combustão e o modelo de bandas de absorção dos gases;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Renewables information: Overview 2020, International Energy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/renewables-2020>, acessado em julho 2021.
- [2] World energy balances: Overview 2020, International Energy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances>, acessado em julho de 2021.
- [3] Steel contribution to a low carbon future and climate resilient societies, World Steel Position Report 2020, World Steel Association report. Disponível em: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:7ec64bc1-c51c-439b-84b8-94496686b8c6/Position_paper_climate_2020_vfinal.pdf, acessado em julho 2021.
- [4] SCIUBBA, E.; ZULLO, F. Is sustainability a thermodynamic concept? p. 68-84, Int. J. Exergy, 8 [1], 2011.
- [5] CHEN, W. H.; CHUNG, Y. C.; LIU, J. L. Analysis on energy consumption and performance of reheating furnaces in a hot strip mill, p. 695-706, International Communications in Heat and Mass Transfer, 32 [5], 2005.
- [6] HASANUZZAMAN, M.; SAIDUR, R.; RAHIM, N. A. Energy and economic analysis of an annealing furnace, p. 1257-1266, International Journal of Physical Sciences, 6 [7], 2005.
- [7] HE, Y. L.; XIE, T. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material, p. 28-50, Applied Thermal Engineering, 81, 2015.
- [8] YANG, J.; WAN, C.; ZHAO, M.; SHAHID, M.; PAN, W. Effective blocking of radiative thermal conductivity in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaPO}_4$ composites for high

temperature thermal insulation applications, p. 3809–3814, Journal of the European Ceramic Society, 36, 2016.

[9] XU, L.; JIANG, Y.; FENG, J.; FENG, J.; YUE, C. Infrared-opacified Al₂O₃–SiO₂ aerogel composites reinforced by SiC-coated mullite fibers for thermal insulations, p.437–442, Ceramics International, 41, 2015.

[10] ILIFF, K. I.; SHAFER, M. F. Space shuttle hypersonic aerodynamic and aerothermodynamic flight research and the comparison to ground test results, p. 1–27, NASA Tech. Memo, 4499, 1993.

[11] DEMETRIUS, G.; KOURTIDES, A.; REX, S. J.; CHURCHWARD, A.; DAVID, H.; LOWE, M. Protective coating for ceramic materials, p. 1-13, United States Patent 5296288, 1994.

[12] ŠVANTNER, M.; HONNEROVÁ, P.; VESELÝ, Z. The influence of furnace walls emissivity on steel charge heating, p. 63–71, Infrared Phys. Technol., 74, 2016.

[13] HANZAWA, S. Reduction of energy consumption during sintering through controlling of emissivity, p. 236-244, Journal of the Technical Association of Refractories, 33 [4], 2013.

[14] CLARKE, D. R.; PHILLPOT, S. R. Thermal barrier coating materials, p. 22–9, Materials Today, 1, 8 [6], 2005.

[15] DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects, p. 315–348, Vol. 58, International Materials Reviews. Taylor & Francis, 2013.

[16] SIEGEL, R.; SPUCKLER, C.M. Analysis of thermal radiation effects on temperatures in turbine engine thermal barrier coatings, p. 150 – 9, Materials

Science Engineering, 1, 245 [2], 1998.

[17] SHI, F. Ceramic coating applications and research fields for internal combustion engines, p. 195–235, Ceramic Coatings, 2012.

[18] SHKLOVER, V.; BRAGINSKY, L.; WITZ, G.; MISHKIREY, M.; HAFNER, C. High-temperature photonic structures, p. 1–32, Thermal Barrier Coatings, Infrared Sources and Other Applications, 5, 2008.

[19] LASHMI, P.G.; ANANTHAPADMANABHAN P. V.; UNNIKRISHNAN, G.; ARUNA, S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems, p. 2731–45, Journal of the European Ceramic Society, 40, 2020.

[20] STEWART, D.A.; LEISER D.B.; DIFIORE R.R.; KATVALA V.W. High efficiency tantalum-based ceramic composite structures, p. 1–16, United States Patent. 7767305, 2010.

[21] JUTHAPAKDEEPRASERT, J.; DIAZ, O. G.; LERDPROM, W.; DE SOUSA MENESES, D.; JAYASEELAN, D.; LEE, W. E. Reactions and emissivity of cerium oxide with phosphate binder coating on basic refractory brick, p. 668-676, International Journal of Applied Ceramic Technology, 17 [2], 2020.

[22] ZHANG, J., HAO, B.; ZHANG, X.; YUAN, H.; ZHANG, Z.; YANG, L. The influence of microstructure and emissivity of NiO-Doped Fe₃O₄-spinel structure on near- and middle-infrared radiation, p. 69-77, Characterization of Minerals, Metals and Materials Conference Proceedings 2019, Springer International Publisher, 2019.

[23] MODEST, M. F.. Fundamentals of thermal radiation, p. 1–20, Radiative Heat Transfer, 2013.

[24] PELISSARI, P.I.B.G.B.; ANGÉLICO, R.A.; SALVINI, V.R.; VIVALDINI, D.O.; PANDOLFELLI, V.C. Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications, p.13356–63, *Ceram International*, 43(16), 2017.

[25] CARTER, C.B.; NORTON, M. G. *Ceramic materials: science and engineering*, p. 73–122, Springer NY. 1, 2013.

[26] KONTOGEORGOS, D.A.; KERAMIDA, E.P.; FOUNTI, M.A. Assessment of simplified thermal radiation models for engineering calculations in natural gas-fired furnace, p.5260-5268, *Int J Heat Mass Transf.* 1, 50(25–26), 2017.

[27] WANG, Z. Basic kinematic electron diffraction, p. 3–20, *Elastic Inelast. Scatt. Electron Diffr. Imaging*, 1995.

[28] BERGMAN, T.L.; SCHIMIDT, A.S.; INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. *Fundamentals of heat and mass transfer*, John Wiley & Sons Inc, 7th ed, 2011.

[29] FARRIER, L.M. Influence of surface roughness on the specular reflectance of low gloss coatings using bidirectional reflectance measurements. Tese de Doutorado. University of Dayton, Materials and Manufacturing Directorate, Dayton, EUA, 2006.

[30] RAKIĆ, A.D. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum, p. 4755–4767, *Appl. Opt.* 34, 1995.

[31] JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W. Optical constants of the noble metals, p. 4370–4379, *Phys. Rev. B.* 6, 1972.

[32] BABAR, S.; WEAVER, J.H. Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited, p. 481-482, *Appl. Opt.* 54, 2015.

[33] HAGEMANN, H. J.; GUDAT, W.; KUNZ, C. Optical constants from the far infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃, p. 742-744, J. Opt. Soc. Am. 65, 2012.

[34] QUERRY, M. R. Optical properties and optical constants, in: Opt. Constants Miner. Other Mater. from Millim. to Ultrav., 1987:.

[35] HADDAD, E.; KRUCZELECKY, R.; WONG, B.; JAMROZ, W.; SOLTANI, M.; CHACKER, M. Multi-function tuneable emittance smart coatings for thermal control in harsh space environment,, p. 1-13. SAE Technical Paper Series , 36th International Conference on Environmental Systems (ICES), 2006.

[36] HOWELL, J.R.; SIEGEL, R.; PINAR MENGÜÇ, M. Definitions of properties at interfaces: absorptivity, p. 60–65, Therm. Radiat. Heat Transf., Fifth, Taylor & Francis Group, New York, 2010.

[37] ANDREWS, D.L. Rayleigh scattering and Raman effect theory, p. 924–929, Encycl. Spectrosc. Spectrom., Elsevier Ltd, London, 2017.

[38] CLYNE, T.; GOLOSNOY, I.; TAN, J.; MARKAKI, A.E. Porous materials for thermal management under extreme conditions, p.125-146, Phil. Trans. Royal Soc. A, 364 [1838], 2006.

[39] ARONSON, J. R.; ECKROAD, S.W.; EMSLIE, A. G.; MCCONNELL, R.K, VON THÜNA, P.C. Radiative thermal conductivity in planetary interiors, p. 1096–1097, Nature, 216, 1967).

[40] LEE, D.W.; KINGERY, W.D. Radiation energy transfer and thermal conductivity of ceramic oxides, p. 594–607, J. Am. Ceram. Soc., 43, 1960.

[41] HE, Y.L.; XIE., T. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material, p. 28–50, Appl. Therm. Eng., 81, 2015.

[42] TENCER, J.; HOWELL, J. R. Coupling radiative heat transfer in participating media with other heat transfer modes, p. 1473–1487, J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng. 38, 2016.

[43] SUN, Y.; ZHANG, X.; HOWELL, J.R. Assessment of different radiative transfer equation solvers for combined natural convection and radiation heat transfer problems, p. 31-46, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 194, 2017.

[44] CLARK, S.P. Radiative transfer in the Earth's mantle, p.938-940, Trans. Am. Geophys. Union. 38, 1957.

[45] ZHANG, Y.; QIAN, F.; *et al.* Impact of flue gas radiative properties and burner geometry in furnace simulations, AIChE J. 61, 2015.

[46] JANG, J.H.; LEE, D.E.; KIM, C.; KIM, M.Y. Prediction of furnace heat transfer and its influence on the steel slab heating and skid mark formation in a reheating furnace, p. 1325–1330, ISIJ Int. 48, 2008.

[47] BENKO, I. High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces, p. 60–67, Int. J. Glob. Energy Issues. 17, 2002.

[48] BENKO, I. Energy conservation through increased emissivity in furnaces, p. 235-245, Period. Polytech. Mech. Eng. 35, 1991.

[49] HELLANDER, J. How high emissivity ceramic coatings function advantageously in furnace applications, p. 162–169, Mater. Equipment/Whitewares Ceram. Eng. Sci. Proc., John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

[50] GRALENKSKI, N. High reflectivity atmospheric pressure furnace for preventing contamination of a work piece, p. 1–24, United States Patent, US44556203P, 2005.

[51] RAGAY, P.G.; PARKS, R.W.; REY GARCIA, L.A.; KRUZEK, R.G. Rapid thermal firing IR conveyor furnace having high intensity heating section, p. 1–17, United States Patent, US20110013892A1, 2011.

[52] LIZÁRRAGA, N.; PUENTE, N.P.; *et al.* Single-mode Er-doped fiber random laser with distributed Bragg grating feedback, p. 404-411. *Opt. Express.* 17, 2009.

[53] CHEN, D. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review, p. 313–336, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68, 2001.

[54] JEEVANANDAM, P.; MULUKUTLA, R.S.; PHILLIPS, M.; CHAUDHURI, S.; ERICKSON, L.E.; KLABUNDE, K.J. Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles, p. 1912–1918, *J. Phys. Chem. C.* 111, 2007.

[55] LIMARGA, A.M.; CLARKE, D.R. Characterization of electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings using diffuse optical reflectance, p. 400–409, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 6, 2009.

[56] EDRIDGE, A.J. Reforming furnace having ceramic-coated tubes, p. 19–20, United States Patent. 4161510, 1979.

[57] SIMMAT, R.; *et al.* Effect of a ceramic coating on the heat loss through the refractory walls and on the hot refractory surface stability of a ceramic roller kiln. P. 528-531, Unitecr 2019 Conference Proceedings, Journal of Technical Association of Refractories, 2019.

[58] WEI, P.S., HSIEH, Y.C., CHIU, H. H., YEN, D.L., LEE, C., TSAI, Y.C., TING, T.C. Absorption coefficient of carbon dioxide across atmospheric troposphere layer, p. 1-20, *Heliyon*, 4 [10], 2008.

- [59] OUYANG, Z.; LI, D. Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances, p. 1–12, *Sci. Rep.* 6, 2016.
- [60] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering an introduction*, p. 665-711, 7th ed. John Wiley & Sons, 2007.
- [61] LIU, H.; LIU, Z.; *et al.* Influences of lattice vibration and electron transition on thermal emissivity of Nd³⁺ doped LaMgAl₁₁O₁₉ hexaaluminates for metallic thermal protection system, p. 1-4, *Appl. Phys. Lett.* 161093, 101, 2012.
- [62] HALENIUS, U.; SKOGBY, H.; ANDREOZZI, G. B. Influence of cation distribution on the optical absorption spectra of Fe⁺³ bearing spinel s.s.-heryncite crystals: evidence for electron transitions in Fe⁺²-Fe⁺³ clusters, p. 319-330, *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, 2002.
- [63] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*, p. 646-703, 2nd ed. John Wiley & Sons, 1976.
- [64] WANG, S.; LIANG, K. Crystallization behavior and infrared radiation property of nickel-magnesium cordierite based glass-ceramics, p. 1522–1525, *J. Non. Cryst. Solids.* 354, 2008.
- [65] TAN, W.; ADDUCCI, M.; *et al.* Effect of rare-earth dopant (Sm) concentration on total hemispherical emissivity and ablation resistance of ZrB₂/SiC coatings, p. 3833–3841, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, 2016.
- [66] HUANG, J.FAN, C.; *et al.* Enhanced infrared emissivity of CeO₂ coatings by La doping, p. 605–609, *Appl. Surf. Sci.* 280, 2013.

[67] ZHANG, J.; HAO, B.; *et al.* The influence of microstructure and emissivity of NiO-doped Fe₃O₄ spinel structure on near- and middle-infrared radiation, p. 69–77, *Charact. Miner. Met. Mater.*, Springer International Publishing, 2019.

[68] CUI, Y.X.; HU, X.B.; GANG, XU. Infrared transmission and reflectivity measurements of 4H- and 6H-SiC single crystals, p. 265–268, *Mater. Sci. Forum.* 821–823, 2015.

[69] ZHANG, Y.; DAI, J.; LU, X.; WU, Y. Effects of temperature on the spectral emissivity of C/SiC composites, p. 152–155, *Ceramics-Silikáty.* 60, 2016.

[70] MOURÃO, A.A.C.; VIVALDINI, D.O.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Fundamentals and analysis of high emissivity refractory coatings, p. 41–51, *Cerâmica.* 61, 2015.

[71] VIVALDINI, D.O.; MOURÃO, A.A.C.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Review: fundamentals and materials for the microstructure design of high performance refractory thermal insulating, p. 297–309, *Cerâmica.* 60, 2014.

[72] DA SILVA, S. W.; NAKAGOMI, F.: *et al.* Raman study of cations' distribution in Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles, p.1-10, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 [4], 2012.

[73] DERICIOGLU, A. F.; BOCCACCINI, A. R.; DLOUHY, I.; KAGAWA, Y. Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics, p. 996-1003, *Materials Transactions*, 46 [5], 2005.

[74] PETROVA, M. A.; MIKIRTICHEVA, G. A.; NOVIKOVA, A. S.; POPOVA, F. Spinel solid solutions in the systems MgAl₂O₄–ZnAl₂O₄ and MgAl₂O₄–Mg₂TiO₄, p. 2588-2584, *Journal of Materials Research*, 12 [10], 1997.

[75] XIN-GANG, L.; MAO-HUA, H. Experimental study on coherence of thermal radiation of thin film structures, p. 1219-1221, Chinese Phys. Lett. 23, 2006.

[76] HE, X.; LI, Y.; Wang, L.; SUN, Y.; ZHANG, S. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect, p. 5120–5129, Thin Solid Films 517, 2009.

[77] VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. An introduction to computational fluid dynamics – the finite volume method. Longman Scientific and Technical: Reino Unido, 2ª edição, 2007.

[78] MAITELLI, C. Simulação do escoamento monofásico em um estágio de uma bomba centrífuga utilizando técnicas de fluidodinâmica computacional. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, RN, 2010.

[79] HARLOW, F. H.; SCANNAPIECO, E. Introduction of finite-difference methods of numerical fluid dynamics. Los Alamos National Laboratory, Report LA-12984, Los Alamos, 1995.

[80] HUTTON, D. V. Fundamentals of finite element analysis. New York: McGraw-Hill, 2004.

[81] MALISKA, C. R. Transferência de calor e mecânica de fluidos computacional. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

[82] GONÇALVES, N. D. F. Método dos volumes finitos em malhas não-estruturadas. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, 2007.

[83] ALENCAR, H. S. Estudo da termo-aerodinâmica de câmaras de combustão para turbina a gás: aplicação ao caso de micro turbinas. Tese de Doutorado.

Universidade Federal de Itajubá, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Itajubá – MG, 2007.

[84] POMRANING, G.C. Asymptotic and variational derivations of the simplified P_n equations, 623–637, *Ann Nucl Energy*, 20 [9], 1993.

[85] KOCH, R., KREBS, W., WITTIG, S., VISKANTA, R. Discrete ordinates quadrature schemes for multidimensional radiative transfer, p. 252–372, *J Quant Spectrosc Radiat Trans*, 53 (4), 1995.

[86] <https://www.thomasnet.com/articles/top-suppliers/finite-element-analysis-fea-companies>, acessado em maio de 2021.

[87] SALVI, D.; DORIN BOLDOR, J.; AITA, G. M.; SABLIOV, C. M. Numerical modeling of continuous flow microwave heating: a critical comparison between COMSOL and ANSYS, p. 187-197, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 44 [4], 2010.

[88] <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest>, acessado em junho de 2021.

[89] VERDERIO JUNIOR, S. A. Aplicação de um modelo numérico na otimização de fornos alimentícios usando o OpenFoam. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru – SP, 2015.

[90] RENZE, P.; AKERMANN, K. Simulation of conjugate heat transfer in thermal processes with open source CFD, p.1-17, *Chem Engineering*, 3 [2], 59, 2019.

[91] LIU, F.; CONSALVI, J-L.; COELHO, P. J., ANDRE F., GU, M., SOLOVJOV, W.; WEBB, B. W. The impact of radiative heat transfer in combustion processes and its modeling – with a focus on turbulent flames, p. 1-28, *Fuel*, 281, 2020.

[92] DE SOUSA MENESES, D.; MELIN, P.; DEL CAMPO, L.; COSSON, L.; ECHEGUT, P. Apparatus for measuring the emittance of materials from far infrared to visible wavelengths in extreme conditions of temperature, p. 96–101, *Infrared Phys. Technol.* 69, 2015.

[93] <https://jarvis.nist.gov/jarvisdff/>, acessado em março de 2021.

[94] CHOUDHARY, K.; GARRITY, K.F.; *et al.* The joint automated repository for various integrated simulations (JARVIS) for data-driven materials design, p. 1-13, *Comput Mater* 6, 173, 2020.

[95] User's manual FLIR T6xx Series. <https://www.instrumart.com/assets/FLIR-T620-T640-Manual.pdf>, acessado em junho de 2021.

[96] <https://www.onshape.com/en/>, acessado em junho de 2021.

[97] The architects of OpenFoam, <https://cfdirect.com/openfoam/user-guide/v6-snappyhexmesh/>, acessado em junho de 2021.

[98] <https://www.cfdsupport.com/OpenFOAM-Training-by-CFD-Support/node131.html>, acessado em junho de 2021.

[99] LEVEQUE, R. Finite volume methods for hyperbolic problems (Cambridge Texts in Applied Mathematics). Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

[100] <https://www.cfd-online.com/Forums/openfoam-solving/143571-understanding-temperature-coupling-bcs.html#post716901>, acessado em junho de 2021.

[101] <https://www.paraview.org>, acessado em junho de 2021.

- [102] ROUSSEAU, B.; BRUN, J.F.; DE SOUSA MENESES, D.; ECHEGUT, P. Temperature measurement: Christiansen wavelength and blackbody reference, p. 1277-1286, International Journal of Thermophysics, 26 [4], 2005.
- [103] SHINDO, I. Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: the system MgO-TiO₂, p. 839-851, Journal of Crystal Growth 50 [4], 1980.
- [104] YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKIYA, M. Phase diagram calculations for ZrO₂ based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides; in: Proceedings da Sci. Technol. Zirconia Int. Conf. 1992, Melbourne, Australia, p. 59-68., 1993
- [105] GAGNON, J.; FROMM, K.M. Toxicity and protective effects of cerium oxide nanoparticles (nanoceria) depending on their preparation method, particle size, cell type, and exposure route, p. 4510 – 4517, European Journal of Inorganic Chemistry 27, 2015.
- [106] AMOUZANDEH, A.; SHRESTHA, S.; ZEIML, M.; LACKNER, R. Development of a computational fluid dynamics tool to predict the thermal load of structure in case of fire, p. 14-17, Proceedings do V European Conference on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD 2010, Lisboa, Portugal, 2010.
- [107] CHAI, J. C.; LEE, H. S.; PATANKAR, S. V. Ray effect and false scattering in the discrete ordinates method, p. 373–389, Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals, 24(4), 1993.