

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

**FUNDAMENTOS, EXPERIMENTOS E SIMULAÇÃO DE TINTAS
TÉRMICAS PARA APLICAÇÃO EM FORNOS CERÂMICOS**

Carlos Eduardo de Meo

São Carlos-SP

2023

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

**FUNDAMENTOS, EXPERIMENTOS E SIMULAÇÃO DE TINTAS
TÉRMICAS PARA APLICAÇÃO EM FORNOS CERÂMICOS**

Carlos Eduardo de Meo

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq – Processo 134657/2016-0

São Carlos-SP
2023

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2016).



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

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Carlos Eduardo de Méo, realizada em 13/03/2019:

A blue ink signature of Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, written in a cursive style, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar

A black ink signature of Prof. Dr. Rodrigo Bettega, written in a cursive style, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Rodrigo Bettega
UFSCar

A red ink signature of Prof. Dr. Roberto Federico Ausas, written in a cursive style, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Roberto Federico Ausas
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, pelo esforço que foi feito para que eu pudesse ter acesso à educação que tive, sobretudo à minha mãe, Elisabeth Traldi Bezerra.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli pela excelente orientação, intensa dedicação e pela grande paciência dispendidas com a minha pessoa, sem as quais teria sido impossível a conclusão deste trabalho. É com grande satisfação que posso afirmar que tive a honra de trabalhar com essa pessoa que além de excelente orientador, acima de tudo honra o título de professor.

Ao Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues, pela extrema paciência e ajuda nos momentos mais críticos do trabalho, mostrando sempre disponibilidade em ajudar. Outro grande professor do departamento.

À Dra. Vânia Regina Salvini pela ajuda nos conceitos relativos ao entendimento do conceito de tintas, paciência e conselhos sem as quais este trabalho não teria sido possível.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Béttega pelo excelente auxílio nos conceitos de simulação numérica, sem o qual a metodologia principal proposta nesse trabalho não existiria.

Ao Prof. Dr. André Christoforo que me acompanhou ao longo de todo esse projeto, não apenas de forma profissional, mas também com sua amizade.

Aos alunos de iniciação científica Maurício Mourão Minguini e Heloisa Daltoso Orsolini pelo companheirismo, apoio, amizade e pelas discussões frutíferas que ocorreram em quase todos os dias deste trabalho.

A todos os colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) pelas discussões formais e informais, pela troca de idéias, pela amizade e pelo constante apoio. Agradeço especialmente ao doutorando e sócio Pedro Pelissari, ao mestrando e sócio Denis Prado Santos, à Dra. Ana Paula da Luz e aos doutorandos Eric Sako e Tiago Júnior.

Aos professores Alexandre Malavolta, Fábio Freire, José Teixeira Freire, José Marcondes Agnelli, Sebastião Canevarollo, Celso Vilas-Boas, Marcelo Andreetta, Oscar Peitl, Dulcina Pinatti, Wilson Nunes, Márcio Morelli e José Pedro Rino, cujos conselhos serviram de inspiração para o desenvolvimento de uma das metodologias presentes neste trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) pelo apoio que me foi dado em diversos momentos. Agradeço especialmente ao Walter Mariano, José Roberto Binotto e José Silva.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 134657/2016-0.

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

RESUMO

Dentro da atual necessidade de melhoramento dos processos industriais visando maior sustentabilidade e redução de custos, existem alguns processos que requerem vultosas quantias de energia por ocorrerem em elevadas temperaturas, sendo o siderúrgico um dos melhores exemplos. Nesse ponto, a radiação térmica assume papel preponderante no total de trocas de calor e, portanto, nesse trabalho, estudou-se duas vertentes de preservação de energia para processos em alta temperatura: funcionalização de materiais refratários por meio do uso de tintas térmicas, podendo esses ser de alta reflectância ou alta emissividade. Dessa forma, é possível preservar as propriedades de “*bulk*” dos materiais refratários utilizados, alterando apenas as propriedades ópticas de superfície.

A forma de escolher entre ambos é uma tarefa bastante árdua uma vez que os fenômenos que regem propriedades ópticas são descritos pela teoria quântica, sob o escopo da interação radiação matéria e por equações diferenciais não lineares para o cálculo da transferência de calor. Como forma de se contornar essa dificuldade, foi desenvolvido nesse trabalho uma metodologia alicerçada em comprovação empírica da eficiência de produtos comerciais e simulação numérica para contemplar cenários nos quais não se tem fácil acesso para a aplicação das tintas, como um forno industrial pertencente à empresa Saint-Gobain.

Os resultados obtidos nesse trabalho indicaram ganhos de eficiência de cerca de 2% ao se utilizar uma combinação de tintas de alta emissividade e alta reflectância no forno e, em combinação com outras técnicas além do uso de tintas, ganhos que podem chegar a 20%. Além disso, nesse trabalho foi demonstrado que não existe unanimidade em termos de prevalência sobre uma tinta ou outra; cada sistema é único e a melhor solução energética pode ser uma combinação entre ambas.

Palavras chave: tintas térmicas; tintas refratárias; emissividade; reflectância; eficiência energética; simulação numérica.

ABSTRACT

FUNDAMENTALS, EXPERIMENTS, AND SIMULATION OF THERMAL COATINGS FOR APPLICATION IN CERAMIC FURNACES

Regarding the current need of higher sustainability and cost reductions of industrial processes, some require high amounts of energy due to the high temperatures involved being siderurgy a good example. In these scenarios thermal radiation becomes the major heat transfer process. Therefore two main routes are explored in this work: the use of high emissivity and high reflecting coatings aiming for an energy saving technology. Using these products, one of them is able to maintain the refractories bulk properties altering only the surface ones.

A methodology for choosing between high reflectance or high emissivity is quite complex since the understanding of thermal optical properties relies on concepts from solid state physics and non-linear partial differential equations to model the heat fluxes. As a way of solving this issue, in this work a methodology is proposed based on attesting the efficiency of commercial coatings and numerical simulation to study high complex scenarios, where its usage is not easily available, like an industrial furnace that belongs to Saint-Gobain company.

The results found in this work highlights possible gains of close to 2% using a combination of high emissivity and reflectance coatings on the furnace, but, in combination with other techniques besides coatings, possible gains close to 20%. Besides that, in this work it has been proven that there is no unanimous solution in terms of one coating over the other one. Each system is unique and the best energy saving solution might be a combination of both.

Keywords: thermal coatings; refractory coatings; emissivity; reflectance; energy saving technology; numerical simulation.

PUBLICAÇÕES

- SAKO, E. Y.; ORSOLINI, H. D.; MOREIRA, M.; MEO, C. E.; PELISSARI, P. I. B. G. B.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Review: Thermal ceramic coatings as energy saving alternatives for high temperature processes. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 17, 6, 2492–2508, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/ijac.13606>>.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 JUSTIFICATIVA.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1 Radiação térmica	7
4.2 Corpo negro, corpo cinza e corpos “reais”	9
4.3 Interação radiação-matéria	12
4.3.1 Gases	12
4.4 Sólidos	17
4.5 Emissividade	20
4.6 Absorção e Lei de Kirchoff	30
4.7 Mecanismos de transferência de calor.....	31
4.7.1 Condução e a equação geral de transferência de calor	31
4.7.2 Convecção.....	36
4.7.3 Radiação	37
4.8 Propriedades ópticas.....	38
4.8.1 Reflectância.....	38
4.8.2 Acoplamento absorção e espalhamento.....	41

4.9	Equação de transferência radiativa (RTE)	44
4.10	Simulação numérica e acoplamento multifísico	47
4.11	Tintas térmicas	52
5	MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.1	Desenvolvimento da metodologia para o ensaio experimental de eficiência das tintas.....	59
5.2	Caracterização das tintas.....	61
5.3	Simulação numérica.....	62
5.3.1	Planejamento das simulações	62
5.3.2	Software	62
5.3.3	Hardware	63
5.3.4	Geração de Malhas	63
5.3.5	Simulações de fornos industriais com softwares comerciais	65
5.3.6	Otimização inicial.....	68
5.3.7	Otimização com o auxílio de metodologia estatística determinística .	68
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
6.1	Caracterização das tintas.....	71
6.2	Ensaio em laboratório para a comprovação do desempenho das tintas	75
6.3	Simulação numérica para otimização do forno industrial pertencente à Saint-Gobain	82
6.4	Otimização combinada com metodologia determinística	90
7	CONCLUSÕES.....	99
8	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	101
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	APÊNDICE A.....	117
	APÊNDICE B.....	125
	APÊNDICE C	127

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1: Leis de Kirchhoff e as devidas restrições à sua utilização [9].....	31
Tabela 4.2: Comparação das propriedades ópticas entre dielétricos e condutores para o comprimento de onda de 1 μm . Os valores apresentados foram obtidos das referências [63-69]	39
Tabela 4.3: Compilação dos principais métodos de resolução da RTE [9].	46
Tabela 4.4: Sumário dos principais trabalhos relevantes ao uso de simulação numérica em processos de alta temperatura.	48
Tabela 5.1: Resumo dos ensaios experimentais com as tintas da AREMCO	61
Tabela 5.2: Composição do combustível e comburente utilizada nas simulações numéricas.....	66
Tabela 5.3: Intervalos de comprimento de onda para o cálculo do coeficiente de absorção via modelo EWBM	67
Tabela 6.1: Resultados da análise de fluorescência de raios X.	72
Tabela 6.2: Resultados de temperatura e intensidade média de radiação na carga em função da emissividade das paredes.	83
Tabela 6.3: Temperatura média e valor de radiação incidente na carga para as diferentes combinações de emissividade seguindo a nomenclatura apresentada na Figura 6.13.	92
Tabela 6.4: Valores dos coeficientes de regressão linear para o cálculo de Qrad 95	
Tabela A.1: Propriedades utilizadas para a simulação do forno Vesuvius	118

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 4.1: Espectro de radiação eletromagnética em escala logarítmica. Adaptado de [9-10].	7
Figura 4.2: Representação gráfica das leis de Planck, Steffan-Boltzmann e Wien. Adaptado de [13].	9
Figura 4.3: Representação esquemática do conceito de um corpo negro. Adaptado de [14].	10
Figura 4.4: Espectro esquemático de um corpo negro, cinza e um corpo não cinza. Adaptado de [16].	11
Figura 4.5: Modos vibracionais de uma molécula triatômica. Adaptado de [25]. ...	13
Figura 4.6: Espectro de alta resolução do banco de dados HITRAN para a molécula de água. Adptado de [26].	13
Figura 4.7: Comparação entre os métodos de (a) Elsasser e (b) estatístico. Adaptado de [10].	15
Figura 4.8: Geometria das bandas dentro do modelo EWBM. Adptado de [10]. ...	16
Figura 4.9: Representação esquemática do modelo “ <i>Box model</i> ”. Adaptado de [34].	16
Figura 4.10: Representação esquemática do modelo de Debye para um sólido. As linhas vermelhas indicam a possibilidade de interação não apenas entre os átomos vizinhos, mas também entre os outros pertencentes à rede cristalina. Adaptado de [37].	18
Figura 4.11: Variação da emissividade em função do número de onda para o alumina. Adaptado de [38].	19
Figura 4.12: Espectro de absorção de alta resolução obtido por meio da base de dados HITRAN. Fonte: acervo próprio.	19
Figura 4.13: a) Emissão isotrópica. b) Emissão anisotrópica.	20
Figura 4.14: a) Emissividade direcional e b) emissividade hemisférica. Adaptado de [9].	22

Figura 4.15: Espectro de absorção de gases atmosféricos, com destaque para a região entre 8-13 micra, conhecido por “ <i>wavelength window</i> ” [41].....	23
Figura 4.16: Representação esquemática do método calorimétrico de medida de emissividade. Adaptado de [45].	24
Figura 4.17: Representação esquemática de um equipamento de medida de emissividade espectral. Por meio de um acoplamento mecânico de posicionamento do porta amostras, é possível aferir tanto a dependência espectral como direcional [46].	25
Figura 4.18: Representação esquemática do método de determinação indireta de emissividade por meio da reflectância [47].	26
Figura 4.19: Representação esquemática de dois perfis de topografia que possuem mesmo coeficiente σ mas apresentam geometrias diferentes. Adaptado de [10].	27
Figura 4.20: Modelos teóricos sobre emissividade e topografia do material. Nota-se que a dimensão relativa entre comprimento de onda do fóton incidente e perfil de distâncias entre os picos é fundamental para se determinar o modelo mais adequado. Adaptado de [48].	29
Figura 4.21: Variação da condutividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais. Dados obtidos da referência [60].	33
Figura 4.22: Representação do cálculo do “view factor”. Adaptado de [62].	37
Figura 4.23: Variação da reflectância de Fresnel para um feixe monocromático de 1 μm de comprimento de onda com incidência perpendicular à normal em função das partes reais e imaginária do índice de refração. Fonte: acervo próprio.....	40
Figura 4.24: Comparação entre (a) reflexão especular (b) reflexão difusa para uma superfície perfeita (Lambertiana) e (c) reflexão mista. Adaptado de [72].	40
Figura 4.25: (a) Polarização eletrônica. (b) polarização iônica. (c) polarização dipolar ou espacial. Adaptado de [60].	42
Figura 4.26: Variação da constante dielétrica em função da frequência do campo aplicado. A faixa destacada exemplifica que para excitações de fótons contendo comprimento de onda dentro do espectro visível e infravermelho, somente os	

fenômenos de polarização iônica e eletrônica respondem à excitação externa. Adaptado de [60].	43
Figura 4.27: Representação de volume de controle para o cálculo de variação de intensidade da radiação incidente via RTE.	44
Figura 4.28: Diagrama de Sankey de um típico forno industrial. Adaptado de [100].	52
Figura 4.29: Representação do espectro de um corpo negro, corpo cinza e de gases, com destaque para as "janelas" de absorção. Adaptado de [102].	53
Figura 4.30: Tubo radiante no qual foi utilizado uma tinta de alta emissividade [103].	54
Figura 4.31: a) Representação esquemática de um refletor de Bragg. b) Micrografia de um refletor de Bragg. Adaptado de [110].	55
Figura 4.32: Variação da reflectância em função do comprimento de onda para um refletor de Bragg multicamadas. Adaptado de [112].	56
Figura 4.33: Estrutura bioinspirada de emissividade controlável por meio de uma liga de memória de forma. a) estrutura tridimensional. b) modo aberto da estrutura. c) modo fechado da estrutura. d) abertura induzida pelo aumento de temperatura. e) fechamento induzido pela diminuição da temperatura [113].	57
Figura 4.34: a) Foto digital da superfície inferior da folha do gênero "Populus". b) micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície inferior da folha. c) micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície superior da folha. d) reflectância das diferentes superfícies. Adaptado de [114].	58
Figura 5.1: Representação esquemática do forno e design experimental utilizado para o teste das tintas comerciais fornecidas pela AREMCO	60
Figura 5.2: Modelo tridimensional do forno industrial pertencente à empresa Saint-Gobain em vista isométrica. Na posição central encontra-se a carga utilizada como referência para os valores de radiação incidente. Abaixo, encontra-se o sistema de exaustão.	63

Figura 5.3: Malha híbrida de elementos tetraedrais/hexaedrais utilizada nas simulações numéricas, com refinamento nas regiões próximas aos queimadores.	64
Figura 6.1: Difratoograma da tinta de alta emissividade da AREMCO.....	72
Figura 6.2: Difratoograma da tinta de alta reflectância da AREMCO	73
Figura 6.3: Distribuição de tamanho de partícula para a tinta de alta reflectância	74
Figura 6.4: (a) Temperatura da carga de Ti durante aquecimento padrão com e sem a tinta de alta reflectância e. (b) taxa de aquecimento obtida utilizando os dados apresentados na figura 41 a).....	76
Figura 6.5: (a) Variação da temperatura da carga de Ti durante ensaio isotérmico com e sem a tinta de alta reflectância. (b) taxa de aquecimento obtida por meio dos dados apresentados na Figura 6.5 (b)	78
Figura 6.6: (a) Variação de temperatura da carga de Ti para o aquecimento padrão com e sem a tinta de alta emissividade. (b) Taxa de aquecimento obtida por meio dos dados apresentados na Figura 6.6 (a).....	79
Figura 6.7: Variação de temperatura da carga de Ti para o aquecimento padrão com e sem o uso da tinta de alta emissividade. (b) taxa de aquecimento obtida por meio dos dados apresentados na figura 44 (a).....	81
Figura 6.8: Absorção volumétrica de radiação pelos gases de combustão, sendo a imagem localizada à esquerda o forno inteiramente revestido com tinta de alta reflectância ($\epsilon = 0,1$) e, à direita, alta emissividade ($\epsilon = 0,9$)......	85
Figura 6.9: Temperatura da atmosfera do forno e da carga, sendo à esquerda ($\epsilon = 0,1$) e, à direita, ($\epsilon = 0,9$).	86
Figura 6.10: Histograma da temperatura do forno em função das condições de alta reflectância e alta emissividade.....	87
Figura 6.11: Linhas de fluxo coloridas pela velocidade, tendo início nos queimadores do forno	88
Figura 6.12: Diagrama de <i>Sankey</i> construído para o forno da Saint-Gobain. Fonte: acervo próprio	89

Figura 6.13: Nomenclatura utilizada nesse estudo para o processo de otimização do forno industrial. Fonte: acervo próprio.....	91
Figura 6.14: Simulação da posição em que ocorre a extinção dos fótons via técnica de Monte-Carlo.....	95
Figura 6.15: Valores de radiação incidente em secção do forno. O plano indicado é paralelo ao chão e encontra-se a 52 cm do solo, compreendendo todos os queimadores inferiores do forno.....	96
Figura A.9.1: Forno construído para o teste da tinta de alta emissividade [103].	117
Figura A.9.2: Modelo teórico apresentado para prever o ganho com o uso de uma tinta de alta emissividade. Dados obtidos da referência [103].....	119
Figura A.9.3: a) Corte transversal identificando a carga localizada na posição central e a geometria do forno. b) Vista isométrica da malha utilizada nas simulações numéricas.....	120
Figura A.9.4: variação da condutividade térmica de um aço baixo carbono em função da temperatura.....	121
Figura A.9.5: Comparação entre os dados experimentais e a simulação numérica empregada.....	122
Figura B.1: Representação esquemática do método do circuito [9].....	125
Figura B.2: Representação esquemática do método do circuito para múltiplas superfícies dentro de um forno de cozinha trocando calor por radiação. Adaptado de [131].....	126

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área [m ²]
c	Velocidade da luz no vácuo [m/s]
C_p	Capacidade calorífica [J/K]
E_{st}	Energia estocada no sistema [J/m ³]
E_{in}	Energia de entrada no sistema [J/m ³]
E_{out}	Energia de saída no sistema [J/m ³]
E_g	Energia gerada dentro do sistema [J/m ³]
f	Fração de mistura []
F	“View factor” []
h	Constante de Planck [J.s]
I	Intensidade total emitida por um corpo [W]
I_{λb}	Intensidade de feixe monocromático emitido por corpo negro [W/sr.m ² Hz]
I_λ	Intensidade de um feixe monocromático emitido [W/sr.m ² Hz]
I_b	Intensidade total emitida por um corpo negro [W]
k	Condutividade térmica [W/mK]
k_e	Condutividade associada aos elétrons livres [W/mK]
k_f	Condutividade associada aos fônons [W/mK]
k_{conv}	Condutividade associada ao mecanismo convectivo [W/mK]
k_{rad}	Condutividade associada aos fótons [W/mK]
K_b	Constante de Boltzmann [J/K]
l	Caminho livre médio [m]
L	Número de Wiedemann–Franz–Lorentz [WΩ/K ²]
N	Número de portadores de energia [1/m ³]
n	Índice de refração (parte real do índice de refração complexo) []
P_R	Potência elétrica dissipada em um resistor [W]

q	Taxa de transferência de calor [W]
Q	Fluxo de calor [W/m ²]
R_{∞}	Reflectância para uma amostra de espessura infinita []
T_w	Temperatura da parede [K]
T_s	Temperatura da amostra [K]
Z	Fração mássica []
α	Difusividade térmica [m ² /s]
β_{ex}	Coefficiente de extinção [1/m]
β_{ab}	Coefficiente de absorção [1/m]
β_{sc}	Coefficiente de espalhamento [1/m]
β_{med}	Coefficiente de extinção médio [1/m]
$\beta_{rossland}$	Coefficiente de extinção médio de Rossland [1/m]
ϵ	Emissividade total ou taxa de dissipação de energia turbulenta no modelo k- ϵ
ϵ_{λ}	Emissividade espectral []
λ	Comprimento de onda [m]
ψ	Índice de absorção (parte imaginária do índice de refração complexo) []
Σ	Constante de Steffan-Boltzmann [W/m ² K ⁴]
Φ	“ <i>Scattering phase function</i> ” []
τ_e	Condutividade elétrica [S/m]
ρ	Densidade [Kg/m ³]

1 INTRODUÇÃO

“It is important to realize that in physics today we have no knowledge of what energy is” - Richard Feynman (1964) [1].

O tema energia, embora muito antigo na história humana, ainda fascina justamente pelo misticismo. O termo grego “*Energeia*”, origem da palavra latina energia, é descrito na obra “*Nicomachean Ethics*” [2] como o sentido de atividade, sendo aquilo que guia as ações humanas. De certa forma, mesmo que puramente filosófico, o conceito proposto por Aristóteles permanece ainda bastante atual. Mais adiante ao longo da história humana, surgem os experimentos de James Joule, corroborando a ideia de que a energia é uma entidade que pode ser quantizada, mas ainda não explicada. Quatro revoluções industriais acontecem, cada qual na forma de inovar quanto ao uso da energia na sociedade, e ainda pouco se sabe sobre o que realmente a constitui. No entanto, distanciando-se da filosofia e adentrando o mundo contemplado pela engenharia de materiais, um fato bastante icônico e, ao mesmo tempo, preocupante ocorre. O uso do carvão e de outras fontes não renováveis foi, e ainda representa mais da metade da fonte de energia para a matriz energética global [3].

Neste cenário, diversos são os processos que requerem elevadas quantidades de energia, sendo a siderurgia um dos mais relevantes.

Em fornos industriais ou similares, temperaturas acima de 1000 °C são comumente empregadas e, nessas faixas, as trocas de calor via radiação tornam-se predominantes, podendo atingir 95% do total [4].

Sendo assim, esse trabalho visa estudar e propor soluções que atuem dentro do campo de preservação de energia, com enfoque na funcionalização de materiais refratários. Esta técnica de engenharia de superfície teve grande impulso na década de 70, com o avanço da corrida espacial em decorrência da Guerra Fria. Tintas térmicas, mais especificamente, de alta emissividade foram a solução encontrada para o resfriamento da parte frontal das aeronaves, durante o processo de reentrada, na qual a transferência de calor via radiação é predominante. Por meio

dessas tintas, foi possível reduzir o tamanho dos radiadores anteriormente utilizados, os quais representavam até 30% do peso total do veículo espacial [5].

Como forma, então, de estudar a problemática de conservação de energia, foram analisadas duas vertentes presentes na literatura: aumento da emissividade da superfície ou da reflectância por meio de tintas específicas. Para isso, foi necessária uma extensa revisão da literatura sendo esse, possivelmente, o ponto fundamental desse trabalho, uma vez que inúmeras contradições sobre propriedades ópticas são encontradas até mesmo em trabalhos publicados em revistas de renome. Somado a isso, foi desenvolvida uma metodologia baseada tanto em simulações numéricas bem como experimentos.

Os cálculos necessários para abordar os problemas e determinar a melhor solução serão baseados em resolver uma série de equações diferenciais, como a modelagem do fluido pelas equações de Navier-Stokes; transferência de calor, englobando condução, convecção e radiação e, quando necessário, a solução da equação de transferência radiativa (RTE) para o meio participante. Para o acoplamento de todos esses fenômenos, foi utilizado o *software* comercial Ansys, com especial destaque para o pacote Fluent.

2 OBJETIVOS

O escopo do presente trabalho visa analisar diferentes possibilidades de funcionalização de materiais refratários visando à conservação de energia em aplicações que requerem elevadas temperaturas. Esse campo abordado envolve conceitos de certa complexidade e, em virtude disso, uma extensa revisão bibliográfica foi necessária contendo textos de áreas como física do estado sólido, engenharia de materiais e engenharia química.

Para atingir os objetivos do presente trabalho, buscou-se responder algumas questões:

- Tintas térmicas são realmente uma solução técnica e economicamente viável em escala industrial?
- Dentre as possibilidades de escolha, como alta reflectância ou alta emissividade, existem aplicações onde uma pode ter melhor desempenho em relação a outra?
- Em situações mais complexas, como um forno industrial, nossa metodologia baseada em simulação numérica permite analisar e prever os possíveis ganhos com o uso de tintas?

3 JUSTIFICATIVA

Dentro do atual cenário de demanda energética em âmbito global, alguns autores indicam que a temida crise da matriz energética pode estar muito mais próxima do que se imagina [6]. Nesse possível panorama caótico, existem duas vertentes possíveis: criação de novas fontes renováveis ou melhoramento dos atuais processos, visando maior eficiência energética, o que se traduz em melhor aproveitamento das fontes não renováveis, como gás e petróleo.

Nesse aspecto, o atual trabalho visa abordar o problema utilizando a segunda alternativa supracitada. Para isso, foi estudada a técnica de funcionalização da superfície de materiais refratários. Por meio de tintas de alta emissividade ou de alta reflectância, foram alteradas as propriedades ópticas dos materiais sem que exista a necessidade de substituição dos mesmos.

A forma de escolher entre ambas as tintas em questão não foi encontrada na literatura. Portanto, o presente trabalho é subdividido em duas partes: comprovação experimental do desempenho de produtos comerciais por meio de um *design* de experimentos baseados nas equações de transferência de calor, sendo um de alta reflectância e outro de alta emissividade e, uma segunda etapa, na qual simulações numéricas foram utilizadas como forma de se determinar a possibilidade de otimização de um forno industrial pertencente à empresa Saint-Gobain por meio da funcionalização dos materiais refratários já empregados.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Radiação térmica

A radiação é a forma preponderante de troca de calor em aplicações a alta temperatura [7]. Fundamenta-se na transferência de energia de corpos por meio da emissão e absorção de fótons, sendo esses, dentro da mecânica quântica, entendidos como pequenos “*quanta*” de energia. De forma bastante simplificada, um fóton pode ser visto como uma onda eletromagnética na qual o campo elétrico oscilante encontra-se perpendicular ao magnético [8]. Dentro do escopo desse trabalho, será abordada apenas à faixa denominada por radiação térmica, a qual encontra-se no intervalo de comprimento de onda de 0,1 a 100 μm compreendendo, portanto, desde o ultra-violeta até o infravermelho longo (Figura 4.1).

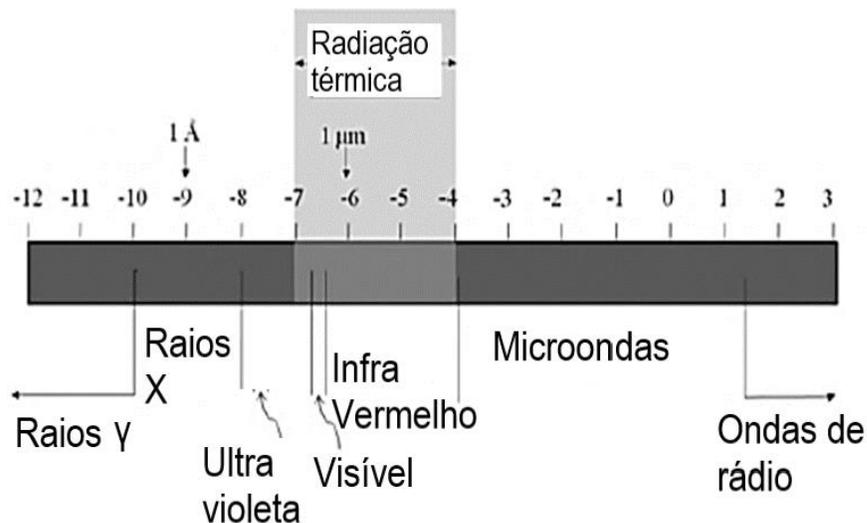


Figura 4.1: Espectro de radiação eletromagnética em escala logarítmica. Adaptado de [9-10].

Em contraste com os demais mecanismos de transferência de calor (condução e convecção), a radiação não necessita de um meio material para sua propagação, podendo, então, ocorrer no vácuo.

Diversas aplicações no âmbito da engenharia de materiais requerem elevadas temperaturas, podendo-se citar os processos siderúrgicos e de craqueamento do petróleo como excelentes exemplos [11-12].

Ao longo do desenvolvimento da mecânica quântica, diversas teorias surgiram para explicar os fenômenos ligados à radiação, sendo a lei de Planck, Wien e Stefan-Boltzmann algumas das principais.

A lei de Planck para emissão espectral (Equação 4.1) descreve a distribuição de energia emitida por um corpo negro em função do comprimento de onda para uma determinada temperatura.

$$I_b = \frac{8\pi c}{\lambda^4 h} \frac{1}{e^{\frac{hc}{K_b T}} - 1} \quad (4.1)$$

sendo λ o comprimento de onda [μm], h a constante de Planck [m^2kgs], c a velocidade da luz [ms^{-1}], K_b a constante de Boltzmann [$\text{m}^2\text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$] e T a temperatura absoluta [K]. A partir dessa função, é possível construir gráficos como o apresentado na figura 2, na qual é observável a variação da intensidade emitida por um corpo negro em função da temperatura.

A lei de Wien, expressa pela Equação 4.2, dentre várias possibilidades de dedução, pode ser obtida pela primeira derivada em relação ao comprimento de onda da lei de Planck igualada a zero, obtendo-se, portanto, os pontos críticos da função. Com isso, é possível determinar o comprimento de onda no qual se tem a maior intensidade emitida em função da temperatura (λ_{max})

$$\lambda_{max} = \frac{2.987 \cdot 10^{-3}}{T} \quad (4.2)$$

A relação de Stefan-Boltzmann (Equação 4.3) é também passível de ser deduzida a partir da lei espectral de Planck por meio da integral definida com limites de integração de 0 a infinito, ou seja, a somatória da energia total emitida pelo corpo.

$$I_{bT} = \epsilon\sigma T^4 \quad (4.3)$$

sendo I_{bT} a intensidade total emitida [Wm^{-2}], ϵ a emissividade e σ a constante de Steffan-Boltzmann [$\text{Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$]. As equações supracitadas podem ser observadas na Figura 4.2. A lei de Planck permite construir os gráficos de intensidade por comprimento de onda para uma determinada temperatura. A lei de Wien, representada pela seta tracejada indica o deslocamento da intensidade do pico de máxima emissão em função da temperatura. Por fim, a lei de Steffan-Boltzmann corresponde à área sob o gráfico, sendo a energia total emitida.

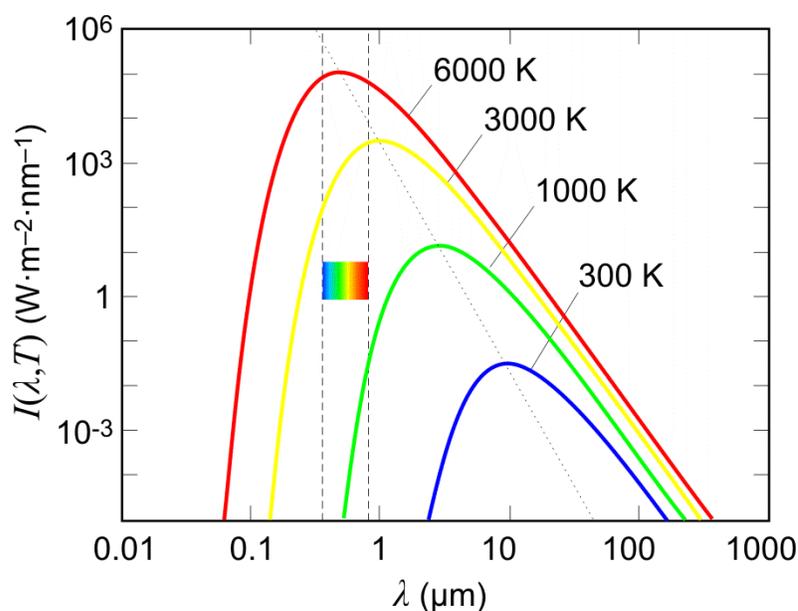


Figura 4.2: Representação gráfica das leis de Planck, Steffan-Boltzmann e Wien. Adaptado de [13].

O entendimento dessas equações básicas sobre radiação é fundamental para que os conceitos subsequentes, como corpo negro, cinza e as equações de transferência de calor possam ser explorados ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

4.2 Corpo negro, corpo cinza e corpos “reais”

Três conceitos foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho: emissividade, corpo cinza e corpo negro.

O corpo negro é aquele em que a emissividade atinge o valor máximo, sendo $\epsilon = 1$. Fisicamente, isso pode ser visto como o material que absorve toda a radiação que nele incide e emite o máximo de radiação possível, ou seja, o absorvedor e emissor perfeito.

Esquemáticamente, pode-se entender esse conceito por meio de uma cavidade contendo apenas um pequeno orifício. Toda radiação que adentrasse esse recipiente apresentaria uma pequena probabilidade de escapar, podendo-se fazer a aproximação de que nenhuma será perdida para o meio externo. Dessa forma, a radiação seria refletida inúmeras vezes até ser eventualmente absorvida, como apresentado na Figura 4.3. Uma vez que todos os comprimentos de onda são absorvidos e embasado na segunda lei da termodinâmica, o mesmo corpo tem de necessariamente emitir os mesmos comprimentos de onda.

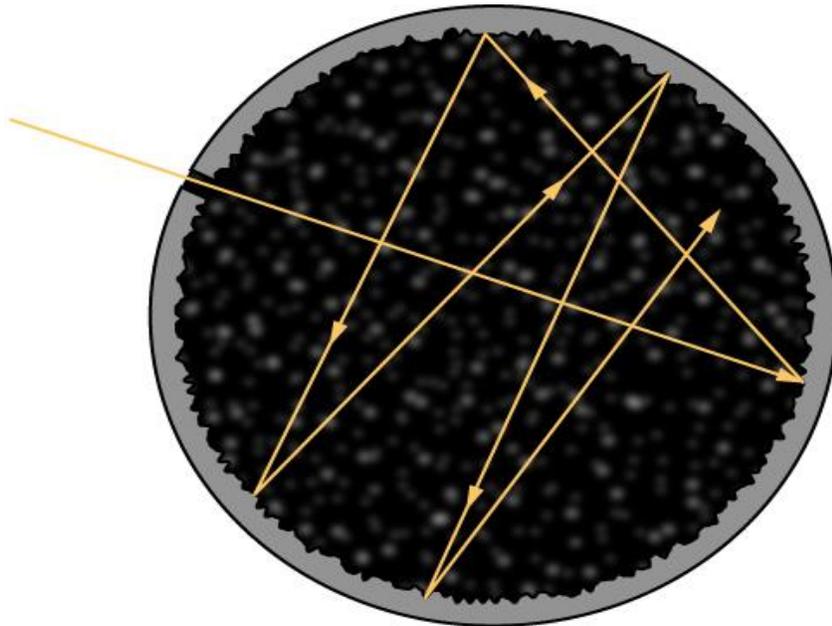


Figura 4.3: Representação esquemática do conceito de um corpo negro. Adaptado de [14].

Do ponto de vista prático, não existe nenhum material conhecido que consiga absorver toda a energia incidente. Uma parcela, por menor que seja, será transmitida ou refletida, de modo a desviar do comportamento ideal. O material de

maior absorção até o momento é o “*vantablack*”, constituído de nanotubos de carbono, o que lhe permite obter emissividade de 0.99965. No entanto, esses valores são apenas em comprimentos de onda do espectro visível, havendo um decréscimo de emissividade para comprimentos de onda superiores [15].

Uma primeira aproximação que se faz para facilitar cálculos e entendimento de fenômenos é a descrição do corpo cinza: esse possui emissividade entre 0 e 1, mas sua emissão ainda segue a distribuição de energia prevista na lei espectral de Planck, vide Figura 4.4.

Novamente, essa é apenas uma aproximação para facilitar cálculos de transferência de calor, sendo que a maior parte dos materiais não apresenta essa característica. Os corpos reais, como mostrado na figura 4, podem apresentar a emissividade com variações abruptas em relação ao comprimento de onda, não existindo uma teoria unificada que correlacione as características do material, como topologia e composição química e a emissividade espectral. Como cada um desses fatores influencia a emissividade será discorrido neste trabalho.

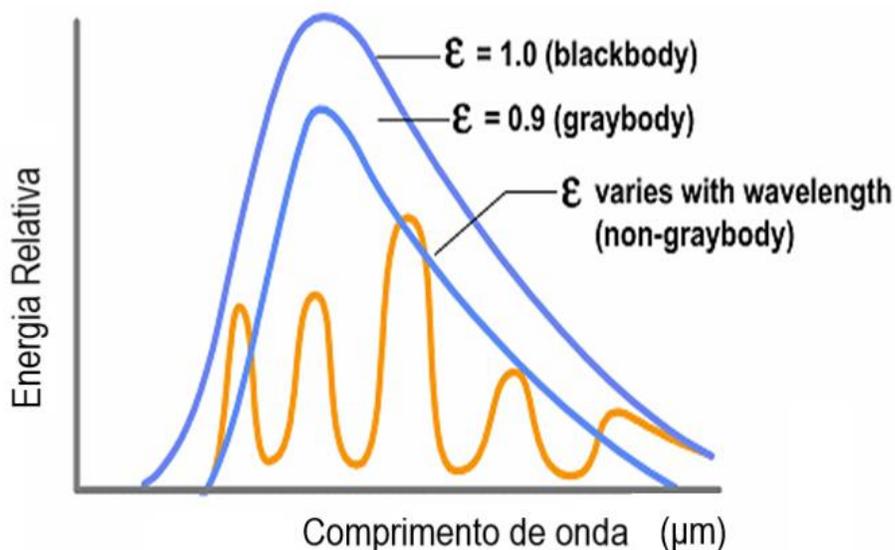


Figura 4.4: Espectro esquemático de um corpo negro, cinza e um corpo não cinza. Adaptado de [16].

Embora a representação seja esquemática, existem diversos sólidos, como serão apresentados no decorrer desse trabalho que apresentam variações bruscas

de emissividade em função do comprimento de onda. Nesse caso, aproximações como a do corpo cinza podem incorrer em erros significativos nas análises, havendo a necessidade de se incluir modelos de bandas de emissão e absorção, os quais também serão abordados.

4.3 Interação radiação-matéria

4.3.1 Gases

A interação de um fóton com uma molécula gasosa resulta em duas possibilidades: será absorvido, o que promoverá o sistema para um estado quântico excitado, podendo haver um decaimento subsequente ou pode também ser espalhado, havendo apenas a mudança da trajetória do fóton [17-18]. Existe um tipo de espalhamento que também altera o comprimento de onda dos fótons incidentes (espalhamento inelástico), mas devido à baixa probabilidade de ocorrência em comparação com o elástico, pode ser suprimido para fins de cálculos de transferência de calor [10,19].

Devido as dimensões relativas entre tamanho das moléculas gasosas e comprimento de onda, é recomendável o uso da aproximação de Rayleigh para o cálculo do coeficiente de espalhamento, sendo essa uma forma de resolver as equações de Maxwell. A partir desses cálculos, nota-se que do ponto de vista de engenharia, a parcela referente ao espalhamento é quase nula, havendo necessidade de apenas ser contabilizado o fenômeno de absorção [20].

De forma mais aprofundada, um fóton será absorvido quando a energia do fóton incidente for igual à diferença de energia entre dois níveis quânticos, sejam eles relacionados aos movimentos vibracionais, rotacionais ou transições eletrônicas [21-23], como apresentado na Figura 4.5. A probabilidade de transição entre os sistemas não excitados e excitados pode ser descrita matematicamente por meio da “*Fermi Golden Rule*”, na qual o estado não excitado sofre uma transição quântica por meio de uma perturbação externa como, por exemplo, um fóton. A

descrição matemática será omitida por estar muito além do escopo desse trabalho, mas encontra-se de forma bastante detalhada no trabalho de Zhang *et al* [24].

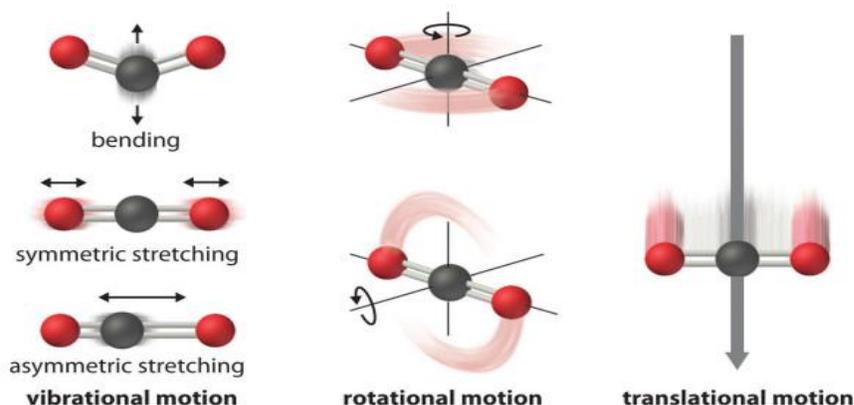


Figura 4.5: Modos vibracionais de uma molécula triatômica. Adaptado de [25].

Os diferentes modos vibracionais apresentados na Figura 4.5, bem como suas combinações resultam em um espectro de absorção que pode conter mais de 11 milhões de linha espectrais (Figura 4.6) para uma molécula triatômica, como é o caso da água.

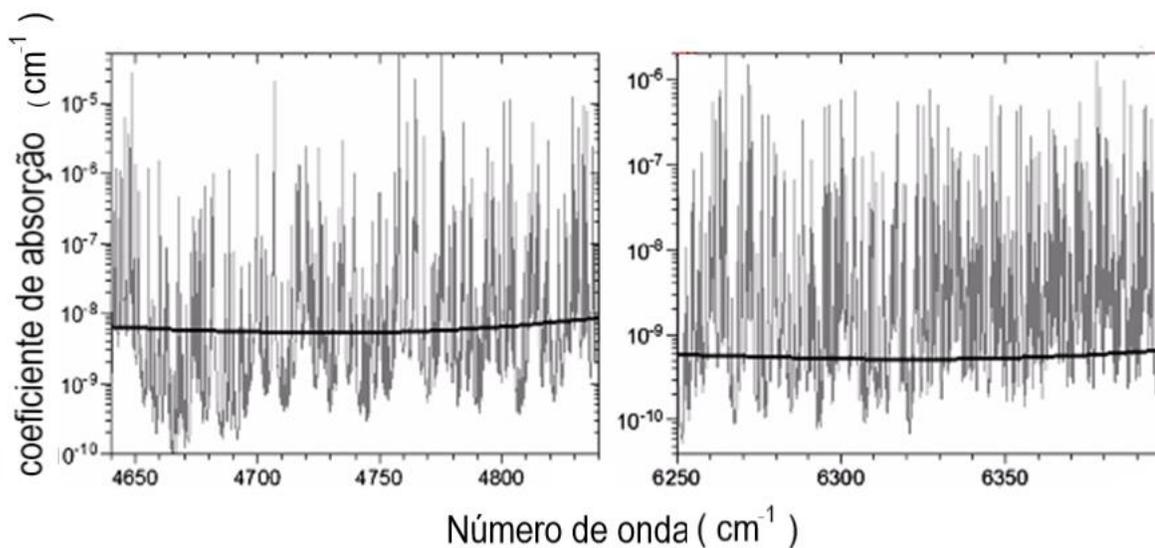


Figura 4.6: Espectro de alta resolução do banco de dados HITRAN para a molécula de água. Adaptado de [26].

Pela teoria apresentada, as moléculas gasosas deveriam emitir na forma de linhas sem nenhum tipo de alargamento, sendo que isso não é observado nos espectros apresentados, mesmo no de alta resolução produzido pelo banco de dados HITRAN. Esse fenômeno já é bastante conhecido e ocorre por três mecanismos distintos: alargamento Doppler, no qual o comprimento de onda resultante é alterado pela movimentação das moléculas como se a onda estivesse “comprimida” à medida que o emissor caminha em direção ao receptor; alargamento natural, no qual as colisões entre moléculas produzem níveis energéticos próximos às posições de pico máximas previstas pela teoria quântica, sendo esse intensificado em situações de alta pressão e, por fim, alargamento Stark, ocasionado pela presença de um forte campo elétrico, podendo ser externo ou gerado internamente, por exemplo, durante a geração de plasma no sistema [27]. Na faixa de temperaturas que são utilizadas nos problemas abordados nesse trabalho, somente os dois primeiros mecanismos apresentam relevância [9-10].

Para os cálculos de transferência de calor, utilizar esse espectro tão completo (figura 6) requer um supercomputador, sendo feito apenas para fins comparativos por poucos grupos [28-29]. Para isso, foram desenvolvidos modelos mais simples que podem ser incorporados, por exemplo, em *softwares* comerciais. Dentre os principais, serão descritos em ordem decrescente de complexidade:

4.3.1.1 Line by line model (LBL)

Modelo mais completo e preciso possível. São incluídas todas as linhas espectrais das moléculas gasosas. Devido à dificuldade de ser utilizado e ao elevado custo computacional, é pouco utilizado para cálculos de transferência de calor.

4.3.1.2 Spectral band model (SBM)

Nessa aproximação, todo o espectro é subdividido em bandas, as quais podem ser agrupadas de diversas formas:

Narrow band models (NBM): as linhas espectrais do gás são transformadas em bandas com um valor aproximado e estatisticamente determinado. Os dois métodos mais utilizados para se calcular os parâmetros para realizar a transformação são o de Elsasser [30] e os estatísticos [31] sendo a diferença entre os modelos apresentada na Figura 4.7. No primeiro, as bandas encontram-se igualmente espaçadas e, no segundo, aleatoriamente. A desvantagem desse modelo em específico está na impossibilidade de incluir fenômenos de espalhamento para os cálculos de transferência de calor [10].

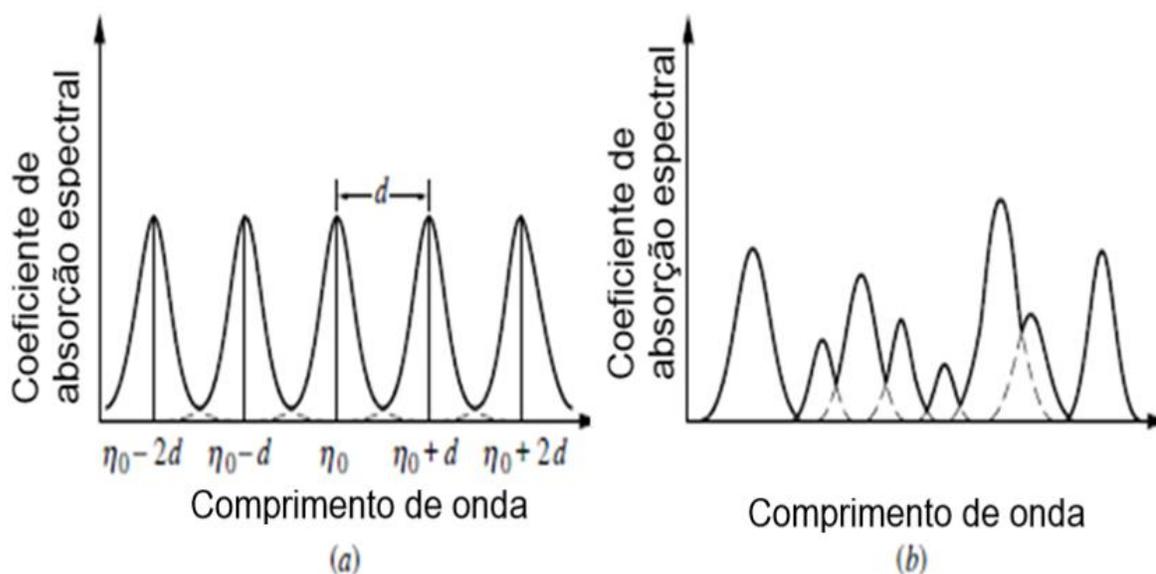


Figura 4.7: Comparação entre os métodos de (a) Elsasser e (b) estatístico. Adaptado de [10].

4.3.1.3 Wide band models (WBM):

Assim como o modelo NBM, também é subdividido em:

Exponential Wide Band model (EWBM)

O modelo EWBM foi inicialmente desenvolvido por Edwards [32] e é um dos mais utilizados em simulação numérica por aliar boa concordância com os dados experimentais e baixo custo computacional [33]. As bandas provenientes do modelo

NBM são, nesse modelo, integradas e as intensidades são redistribuídas ao longo do espectro, utilizando uma função exponencial para o decaimento de intensidade em relação à altura de máxima intensidade, como apresentado na Figura 8. A metodologia para o cálculo de todos os parâmetros é bastante complexa, pois envolve equações diferenciais não lineares e conceitos de física estatística.

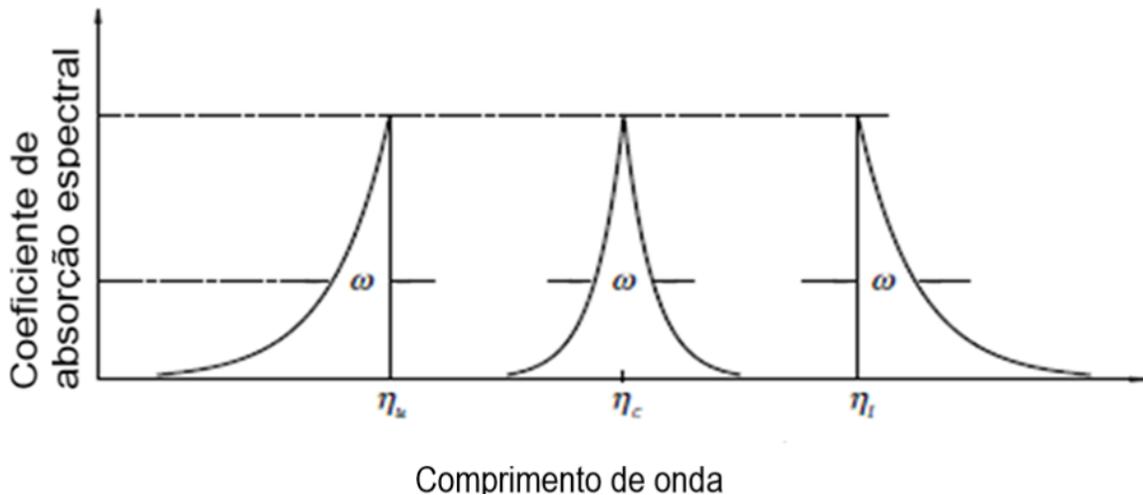


Figura 4.8: Geometria das bandas dentro do modelo EWBM. Adaptado de [10].

Box model: como no modelo anterior, os picos provenientes do modelo NBM são transformados em valores constantes, como apresentado na Figura 4.9.

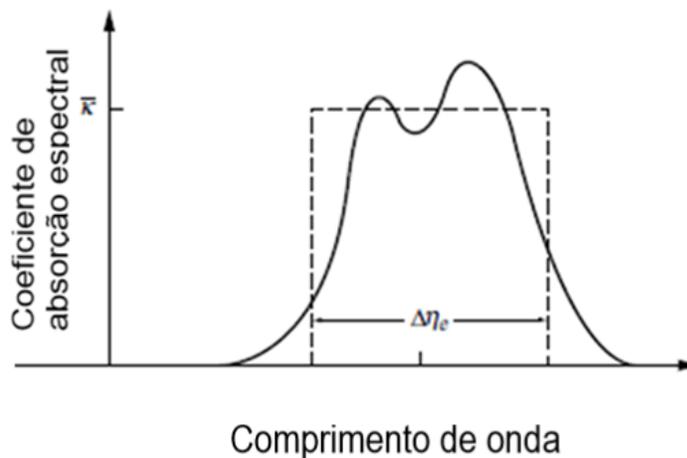


Figura 4.9: Representação esquemática do modelo "Box model". Adaptado de [34].

O valor do coeficiente de absorção médio (\bar{k}) [m^{-1}] pode ser então determinado por meio das equações 4.4 e 4.5.

$$\alpha = \int_0^{\infty} k\eta d\eta \quad (4.4)$$

$$\bar{k} = \frac{\alpha}{\Delta\eta_e} \quad (4.5)$$

sendo α o valor da área sob a banda, \bar{k} o coeficiente de absorção médio [m^{-1}] e $k\eta$ o valor de coeficiente absorção espectral [m^{-1}]. A desvantagem desse modelo está justamente na determinação do parâmetro largura de banda $\Delta\eta_e$, pois é descrito que esse processo é arbitrário.

4.3.1.4 Modelos globais

Os modelos globais baseiam-se na transformação dos coeficientes de absorção espectrais em um único valor, tornando assim todos os componentes do sistema em corpos cinzas ou negros. Dentre os principais, destacam-se o modelo “*Weighted sum of gray gases model*” (WSSGM) [35], os modelos de distribuição-k e os modelos de correlação total de distribuição-k [36].

Concluindo, existe uma grande quantidade de modelos para o cálculo dos coeficientes de absorção para moléculas gasosas e as respectivas misturas. Dentre todos, o mais completo possível é o LBL, pois inclui todas as linhas espectrais obtidas experimentalmente. No entanto, para fins de engenharia, torna-se muito dispendioso. O EWBM foi escolhido pela facilidade de acoplamento em *softwares* comerciais por meio de subrotinas que foram incorporadas nesse trabalho.

4.4 Sólidos

A forma como sólidos interagem com a radiação é bastante mais complexa se comparada com a dos gases. Para entender esse fenômeno, é necessário compreender inicialmente as propriedades térmicas. Sob o escopo da teoria de

Einstein e, posteriormente, de Debye, um sólido pode ser visto como um conjunto de osciladores harmônicos quânticos que, segundo Einstein, possuem todos uma frequência única de vibração para uma dada temperatura e, para Debye, uma função de distribuição. Esquemáticamente, essa aproximação é identificada na Figura 4.10, na qual os átomos são representados pelas esferas e as ligações químicas, pelas molas, ilustrando o conceito de oscilador harmônico quântico. Em líquidos e gases, o espaçamento interatômico é grande o suficiente para que as interações entre os átomos se tornem negligível e, conseqüentemente, os osciladores não possuem interação entre si.

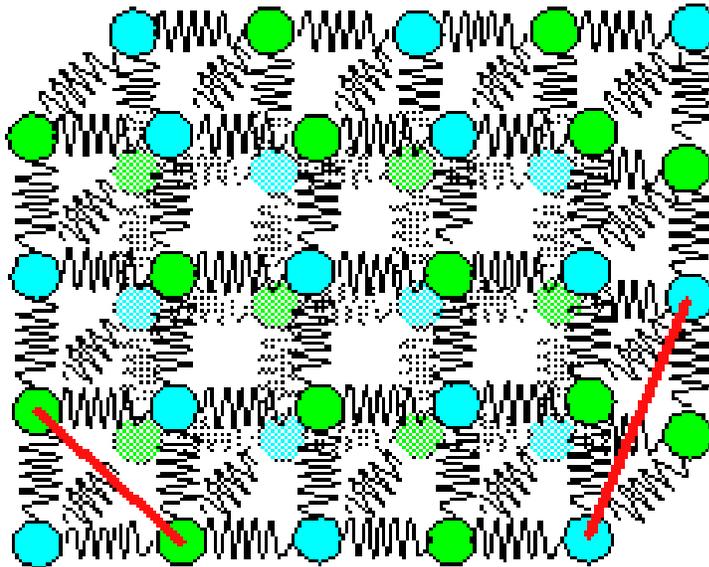


Figura 4.10: Representação esquemática do modelo de Debye para um sólido. As linhas vermelhas indicam a possibilidade de interação não apenas entre os átomos vizinhos, mas também entre os outros pertencentes à rede cristalina. Adaptado de [37].

Fundamentalmente, essa distinção traz consigo um dos pontos determinantes quanto à forma como sólidos e fluídos interagem com a radiação: no primeiro, a emissão se dá na forma de um espectro contínuo enquanto no segundo, em pequenas bandas de emissão, como pode ser observado nas Figura 4.11 e Figura 4.12.

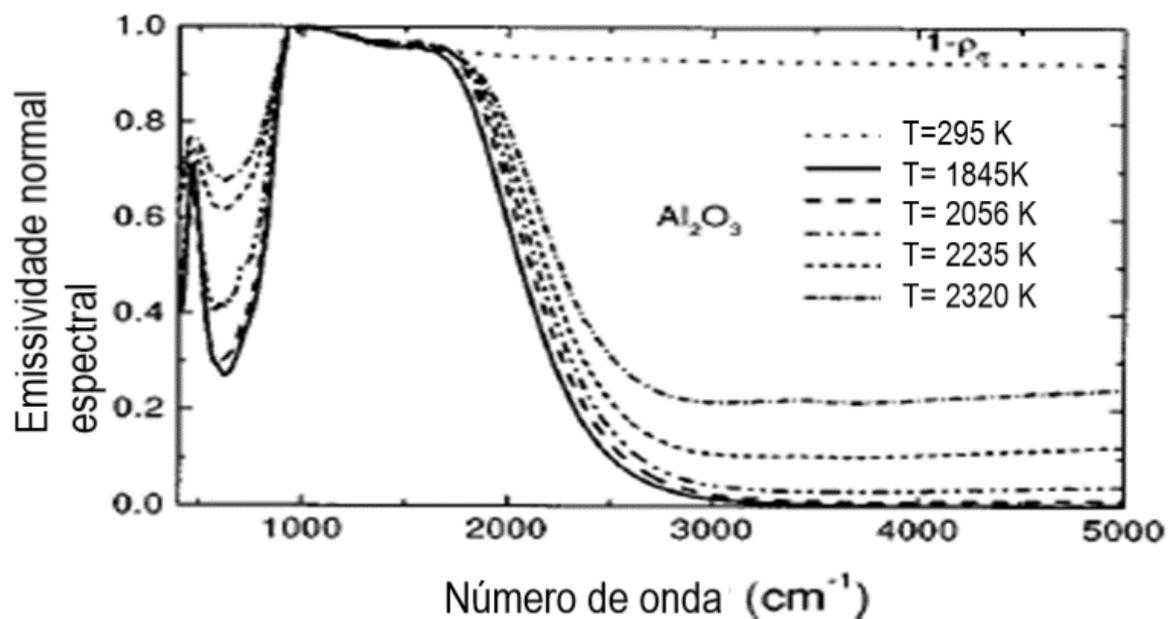


Figura 4.11: Variação da emissividade em função do número de onda para o alumina. Adaptado de [38].

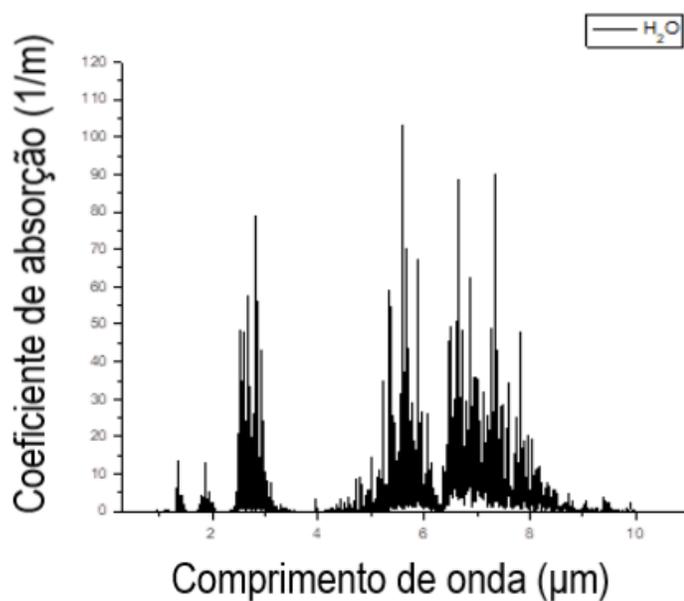


Figura 4.12: Espectro de absorção de alta resolução obtido por meio da base de dados HITRAN. Fonte: acervo próprio.

4.5 Emissividade

Relativo à emissividade, é necessário entender com maior profundidade essa propriedade dos materiais. Seu valor está compreendido entre o intervalo de 0 a 1 justamente por ser a fração de energia emitida em relação ao do corpo negro (Equação 4.6).

$$\varepsilon = \frac{I}{I_b} \quad (4.6)$$

sendo I a intensidade de radiação emitida I_b intensidade emitida por um corpo negro. Embora pareça uma propriedade bastante trivial de ser entendida, corpos não cinzas, como o apresentado na figura 11, podem apresentar variações bruscas de emissividade em função do comprimento de onda. Além da dependência espectral, existe ainda uma dependência angular, como apresentado na Figura 4.13. Portanto, é necessário caracterizar mais que um único tipo de emissividade.

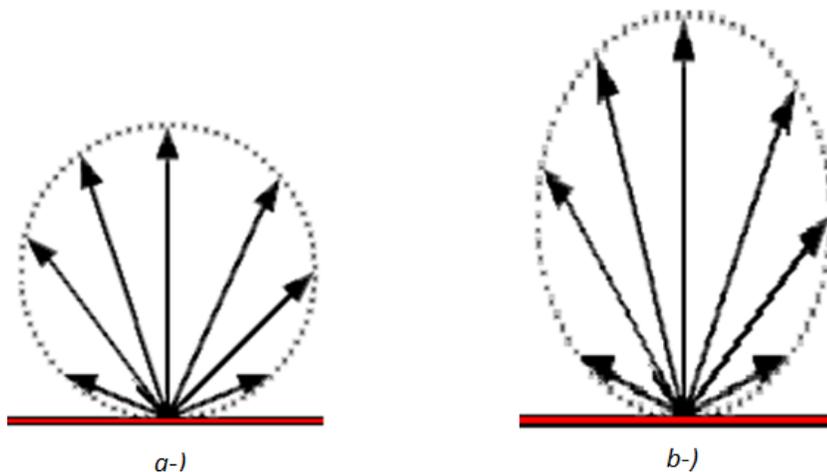


Figura 4.13: a) Emissão isotrópica. b) Emissão anisotrópica.

Na literatura são descritos 4 tipos de emissividade em virtude das dependências angular e espectral, sendo apresentadas a seguir:

1. Emissividade direcional espectral: razão entre a energia emitida para um determinado comprimento de onda em função do ângulo. Essa é a

emissividade mais fundamental por apresentar as dependências angular e espectral. Os ângulos θ e φ são, respectivamente, o ângulo polar e azimutal das coordenadas polares. Graficamente, estão representados na Figura 4.14.

$$\varepsilon_{\lambda}(\theta, \varphi, T) = \frac{I_{\lambda}(\theta, \varphi, T)}{I_{\lambda b}} \quad (4.7)$$

2. Emissividade direcional total: representa a energia emitida para todos os comprimentos de onda em função da direção. É obtida, portanto, por meio da integral da emissividade direcional espectral para todos os comprimentos de onda.

$$\varepsilon(\theta, \varphi, T) = \frac{\pi \int_{\lambda=0}^{\infty} I_{\lambda}(\theta, \varphi, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (4.8)$$

3. Emissividade hemisférica espectral: representa a energia emitida por um corpo em todas as direções, sendo, portanto, obtida por meio da integração da emissividade direcional espectral em função de todos os ângulos sólidos compreendidos pela hemisfera.

$$\varepsilon_{\lambda}(T) = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega} \varepsilon_{\lambda}(\theta, \varphi, T) \cos\theta d\Omega \quad (4.9)$$

4. Emissividade hemisférica total: essa é a forma mais simples de todas as emissividades, pois representa uma média da emissividade direcional espectral para todos as direções e comprimentos de onda.

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda=0}^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(T) I_{\lambda b}(T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (4.10)$$

A nomenclatura total é comumente utilizada para descrever que o comportamento espectral foi suprimido pela integração em função do comprimento de onda. Ilustrativamente, a Figura 4.14 apresenta a diferença entre o comportamento direcional e hemisférico.

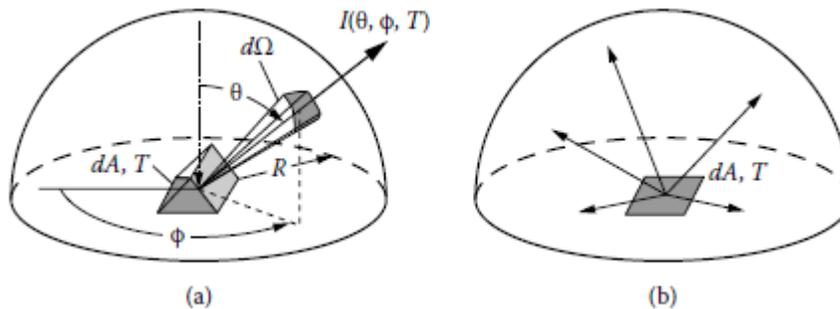


Figura 4.14: a) Emissividade direcional e b) emissividade hemisférica. Adaptado de [9].

Assim, a emissividade é uma propriedade bastante complexa e até o momento sua medida em elevadas temperaturas se restringe a poucos centros de pesquisa no mundo. Foi encontrada a norma ASTM E 1933 – 99^a [39], que é bastante utilizada como forma indireta de obtenção do valor de emissividade. A mesma baseia-se na seguinte metodologia:

- Utilização de um pirômetro óptico devidamente calibrado no qual é possível ajustar a emissividade;
- Três medidas de temperatura utilizando um tripé para apoiar o pirômetro de modo que o ângulo permaneça constante e seja o mais próximo da normal em relação à superfície da amostra a ser medida;
- Determinação da temperatura utilizando um termopar devidamente introduzido no volume da mesma amostra;
- Ajuste da emissividade no pirômetro até que a temperatura lida no equipamento seja a mesma que a aferida via termopar;

Esse método é interessante pela rapidez em que se realizam os experimentos bem como a acessibilidade em encontrar os equipamentos para a realização das medidas. No entanto, dentro do presente trabalho esse método foi descartado por não fornecer o valor de emissividade em faixas de comprimento de onda correspondentes ao máximo de emissão para corpos acima de 1000 °C. Os pirômetros convencionais operam dentro da faixa de 8 a 13 μm justamente por essa ser a “janela” pela qual os gases atmosféricos, como CO_2 e H_2O não absorvem radiação [40], como apresentado na Figura 4.15.

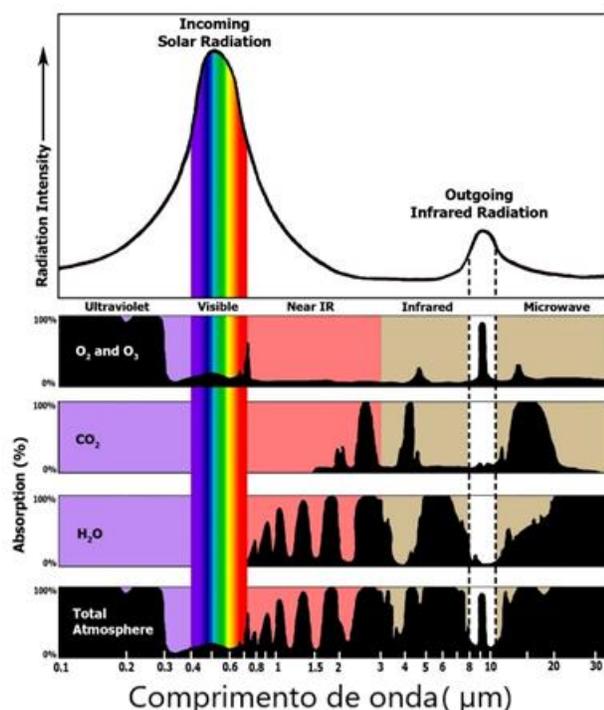


Figura 4.15: Espectro de absorção de gases atmosféricos, com destaque para a região entre 8-13 micra, conhecido por “*wavelength window*” [41].

Os métodos de aferição da emissividade podem ser classificados em três categorias: calorimétricos, radiométricos e de reflectância [40-42]. No primeiro, uma câmara sob vácuo contendo paredes recobertas com tintas de alta emissividade é construída e, em seu interior, uma amostra é aquecida por meio de uma corrente

elétrica no caso de condutora ou por um substrato metálico, para um dielétrico (Figura 4.16). Utilizando-se termopares na amostra e nas paredes, é possível determinar o fluxo de calor proveniente da amostra que atinge as paredes de acordo com a Equação 4.11.

$$\varepsilon(T) = \frac{P_R}{A_s \sigma (T_s^4 - T_w^4)} \quad (4.11)$$

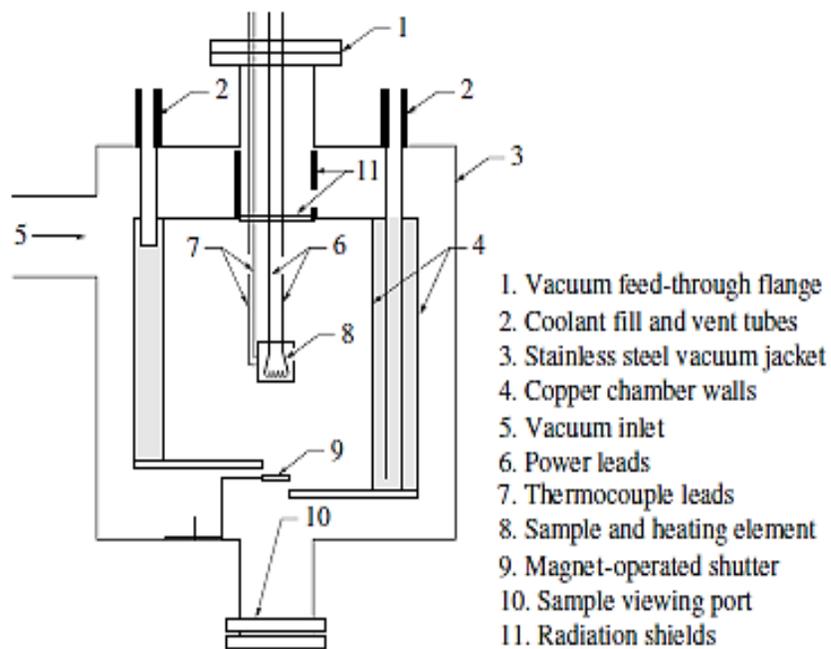


Figura 4.16: Representação esquemática do método calorimétrico de medida de emissividade. Adaptado de [45].

onde P_R é a potência dissipada no resistor [W], A_s a área da amostra [m²], T_s e T_w as temperaturas de, respectivamente, amostra e paredes do calorímetro [K]. O método calorimétrico, apresentado na Figura 16, é bastante mais simples que os demais, mas tem como principal desvantagem permitir o cálculo apenas da emissividade hemisférica total.

Tanto nos métodos de reflectância e radiométricos, a amostra a ter sua emissividade determinada é aquecida por uma fonte de calor, normalmente um laser de alta potência, dentro de uma câmara a vácuo e, em uma janela transparente à radiação eletromagnética é acoplado um espectrofotômetro. É descrito que para maior precisão do ensaio deve se utilizar um corpo negro de referência à mesma temperatura e que possua o mesmo caminho óptico ao detector do equipamento, de modo a minimizar o erro referente à aquisição de sinal por desvio de temperaturas. Na Figura 4.17, observa-se um equipamento típico baseado na técnica radiométrica.

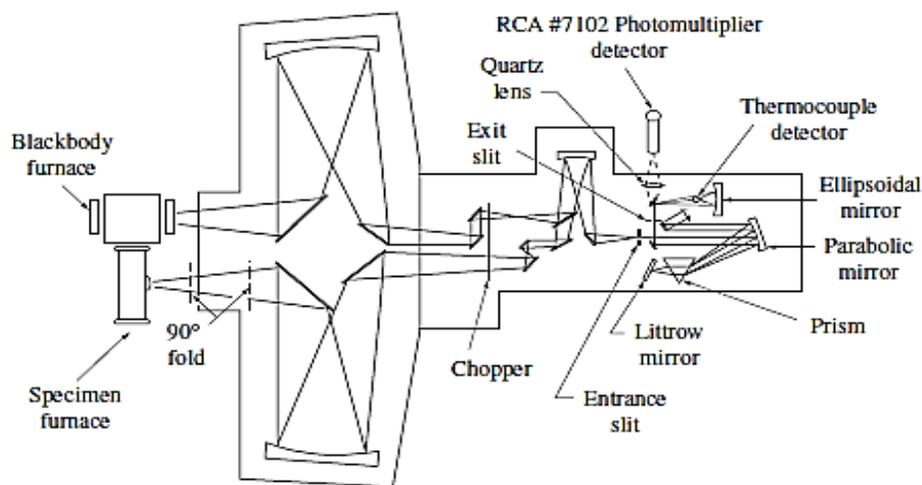


Figura 4.17: Representação esquemática de um equipamento de medida de emissividade espectral. Por meio de um acoplamento mecânico de posicionamento do porta amostras, é possível aferir tanto a dependência espectral como direcional [46].

Por fim, os métodos baseados em reflexão são uma forma indireta de obter o valor da emissividade utilizando a lei de Kirchoff e a conservação de energia como cálculos auxiliares. Semelhante ao anterior, a amostra é irradiada com um feixe de radiação monocromática e a resposta é captada por um detector, como apresentado na Figura 4.18. Essa variante ao método radiométrico é mais indicado para temperaturas mais baixas, nas quais a emissão pode não ser intensa o suficiente para que seja obtido sinal nos sensores do espectrofotômetro.

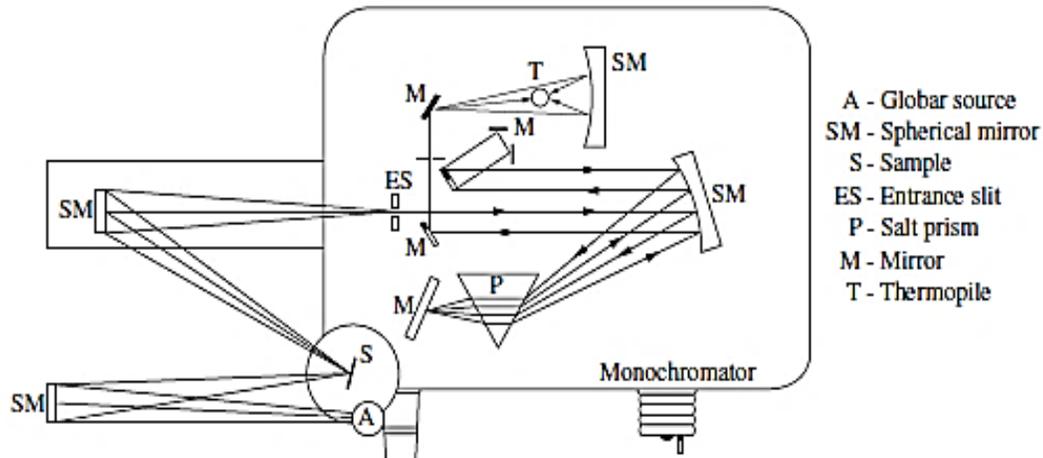


Figura 4.18: Representação esquemática do método de determinação indireta de emissividade por meio da reflectância [47].

Como mais um fator agravante para a determinação dessa propriedade, existe a topologia do material atuando como um elemento decisivo para o incremento, ou não, da emissividade.

Segundo He *et al* [48] existem diversos modelos teóricos que correlacionam a emissividade de um corpo com o padrão de relevo encontrado na superfície. Entretanto, mesmo os modelos apresentados ainda não são precisos o suficiente para determinar a emissividade em função da rugosidade em virtude do fenômeno apresentado na Figura 4.19 e presente nas Equações 4.12, 4.13 e 4.14:

$$\sigma_h = [(z - z_m)^2]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{A} \left(\int_A (z - z_m)^2 dA \right) \quad (4.12)$$

$$\varepsilon_\lambda(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} [(1 - \rho_\lambda(\theta) - \tan^{-1} p)][1 - p \tan \theta] P(p) dp \quad (4.13)$$

$$P(p) = \frac{\sigma_l}{\sigma_h \sqrt{4\pi}} e^{\left(\frac{-p\sigma_l}{2\sigma_h} \right)^2} \quad (4.14)$$

onde σ_h é a raiz quadrada da diferença entre as alturas dos picos e a sua média [m], A é a área da superfície [m²], ρ_λ é a reflectância de Fresnel, σ_l é um fator de correlação admitindo que os picos estejam dispostos aleatoriamente no espaço, θ o ângulo entre o feixe incidente e a normal, z a altura do pico em relação à z_m (altura média) [m] e $P(p)$, uma função de probabilidade. Diferentes perfis de topologia podem apresentar o mesmo valor de σ_h , o que resulta em propriedades de reflectância e absorção bastante distintas, embora possuindo o mesmo valor de acordo com as equações apresentadas. Uma das formas de aumentar a precisão desses modelos é por meio de uma caracterização mais completa da superfície utilizando um perfilômetro ou um microscópio de força atômica. No trabalho de Hering *et al* [49] o modelo foi aplicado para prever a reflectância de compostos metálicos visando o desenvolvimento de materiais para controle de temperatura por meio de “*radiation shields*”, mas pode prever com congruência em relação aos dados experimentais apenas a reflectância para ângulos de incidência próximos da normal.

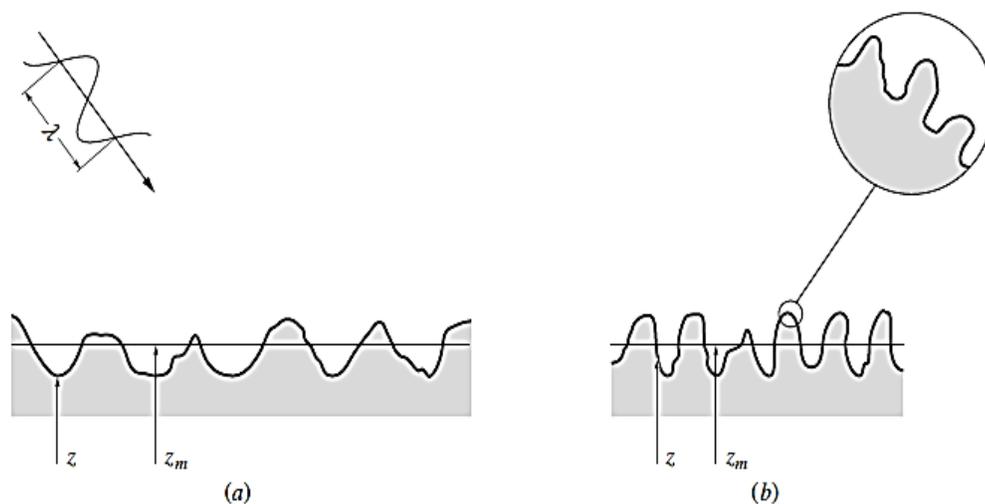


Figura 4.19: Representação esquemática de dois perfis de topografia que possuem mesmo coeficiente σ mas apresentam geometrias diferentes. Adaptado de [10].

Fundamentalmente, essas equações trazem consigo uma característica primordial da relação entre topologia e propriedades óticas: um perfil como o apresentado na figura 19 pode ser altamente absorvedor para um determinado comprimento de onda, atuando como algo semelhante a uma cavidade de corpo negro e, para um comprimento de onda maior, como uma superfície plana, refletindo uma parcela maior da radiação incidente [50].

Esse conceito anteriormente apresentado é comumente utilizado para o aumento de emissividade simplesmente alterando a topologia do material ou ainda como forma de aumentar a precisão de medidas de temperatura utilizando um pirômetro. Segundo a norma ASTM E 639 – 78 [51], a aferição com um pirômetro deve ser feita em um ponto da superfície em que se tenha conhecimento da emissividade. Uma das formas de minimizar o erro referente à essa medida baseia-se justamente em focar o pirômetro em regiões contendo pequenos furos, atuando esses como cavidades de corpo negro [52].

Assim, em virtude da dificuldade de se realizar medidas de emissividade em altas temperaturas, poucos grupos ao redor do mundo a fazem com boa exatidão e a quantidade de dados de emissividade encontrados na literatura são extremamente conflitantes. Apenas para fins de exemplificação, na literatura um aço oxidado pode apresentar emissividade de 0,2 [53]; 0,4 [54]; 0,5 [55] e 0,8 [56]. Para concluir, de forma resumida, alguns modelos de reflectância com suas respectivas limitações estão apresentados na Figura 4.20.

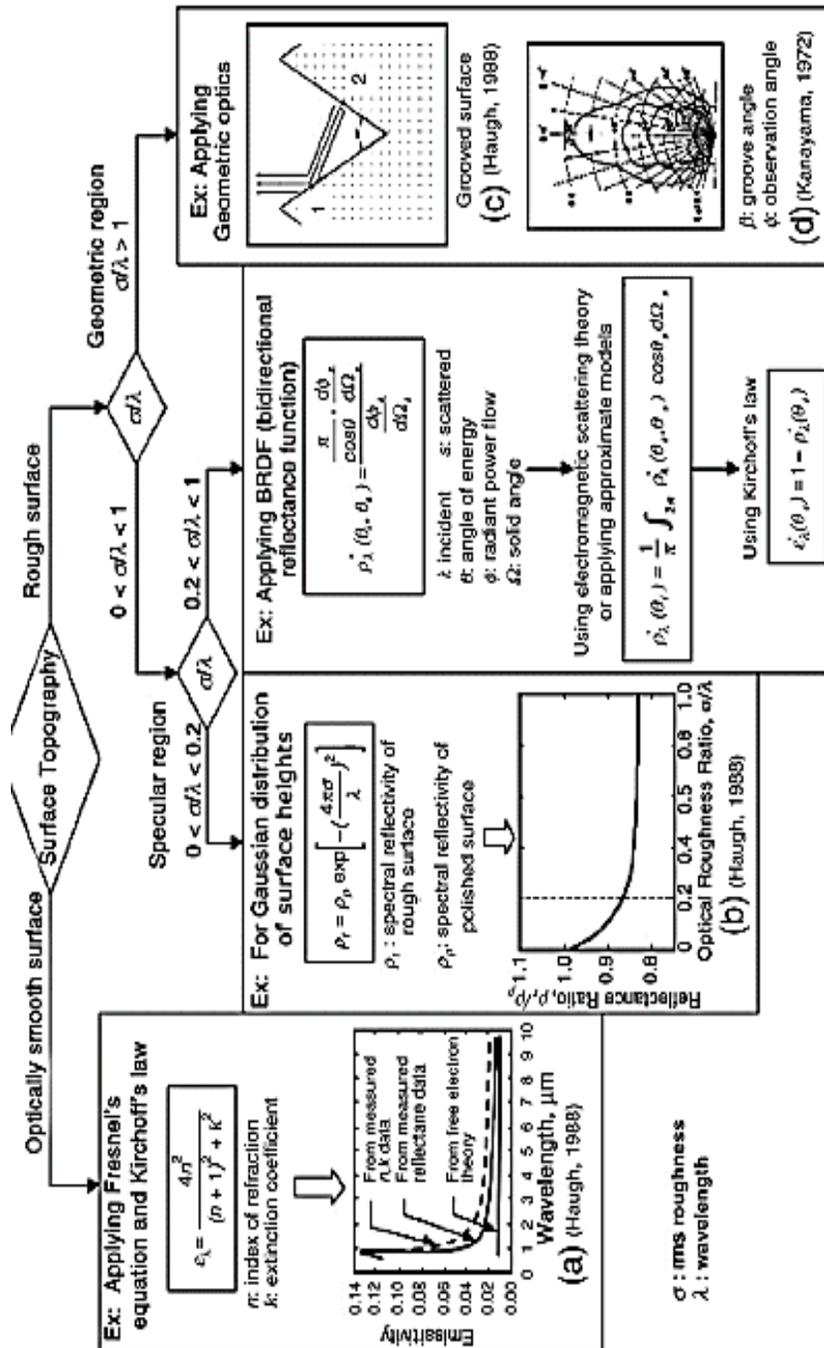


Figura 4.20: Modelos teóricos sobre emissividade e topografia do material. Nota-se que a dimensão relativa entre comprimento de onda do fóton incidente e perfil de distâncias entre os picos é fundamental para se determinar o modelo mais adequado. Adaptado de [48].

4.6 Absorção e Lei de Kirchoff

Segundo o estudo de Ouyang *et al* [57], um material para ser bom emissor também necessita ser um bom absorvedor. Isso pode ser entendido pela segunda lei da termodinâmica. Entre dois objetos de temperaturas distintas haverá um fluxo de calor, sendo espontâneo o processo do de maior temperatura para o de menor. Em outras palavras, o primeiro irá emitir com uma taxa superior à de absorção e o inverso para o segundo corpo. Dessa forma, quando as temperaturas se igualarem, a quantidade absorvida será igual a emitida em ambos os corpos. Imaginando agora um cenário onde, por algum motivo, a absorção é maior que a emissão no equilíbrio térmico, um dos corpos tenderia a esquentar enquanto o outro resfriaria indefinidamente, o que claramente viola a segunda lei da termodinâmica.

A partir dessas últimas afirmações, é possível compreender a lei de Kirchoff. Segundo essa, em equilíbrio termodinâmico, a absorvidade será igual à emissividade. No entanto, existe uma grande divergência dentro desse assunto.

Da forma original como foi introduzida por Kirchoff [58], são possíveis 8 interpretações distintas [59]. Nesse ponto, aprofundar sobre cada uma das possíveis foge dos objetivos desse trabalho. Portanto, serão utilizadas as interpretações compiladas por Siegel e Howell [9] na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Leis de Kirchhoff e as devidas restrições à sua utilização [9].

PROPRIEDADES	IGUALDADE	RESTRICÇÕES
DIRECIONAL SPECTRAL	$\beta_{\lambda}(\theta, \varphi, T) = \varepsilon_{\lambda}(\theta, \varphi, T)$	Nenhuma
DIRECIONAL TOTAL	$\beta(\theta, \varphi, T) = \varepsilon(\theta, \varphi, T)$	A distribuição de energia incidente deve ser proporcional ao do corpo negro, ou seja, essa afirmação é válida desde que os corpos sejam negros ou cinzas
HEMISFÉRICA SPECTRAL	$\beta_{\lambda}(T) = \varepsilon_{\lambda}(T)$	Os corpos não podem apresentar dependência angular, ou seja, tem comportamento difuso
HEMISFÉRICA TOTAL	$\beta(T) = \varepsilon(T)$	Os corpos devem ser difusos e não apresentarem dependência espectral, sendo negros ou cinzas

4.7 Mecanismos de transferência de calor

4.7.1 Condução e a equação geral de transferência de calor

A condução é uma das formas de transferência de calor, a qual ocorre via modos vibracionais (fônons) e elétrons livres em sólidos densos e em baixas temperaturas. A transferência se dá por meio de interações eletrostáticas entre os átomos vizinhos, de tal forma que a região excitada por uma fonte externa tem sua amplitude de vibração aumentada e transfere, posteriormente, a energia ao longo de toda a extensão do corpo.

A propriedade que quantifica a facilidade de um material em transportar energia térmica é a condutividade térmica, expressa pela Equação 4.15.

$$k = \frac{1}{3} v C_p l \quad (4.15)$$

onde v é a velocidade de grupo [ms^{-1}], l o caminho livre médio [m^{-2}] e C_p a capacidade calorífica relativa ao mecanismo de transporte [JK^{-1}]. Como mencionado, são dois os principais portadores de carga para o transporte de energia térmica em corpos densos e em baixas temperaturas. Dessa forma, a condutividade (k) é dada pela Equação 4.16, sendo a soma da condutividade por elétrons k_e e por fônons k_f .

$$k = k_e + k_f \quad (4.16)$$

Em materiais metálicos puros, a condutividade por elétrons é muito superior à de fônons e pode ser descrita pela lei de Wiedemann-Franz-Lorenz, expressa pela Equação 4.17, sendo L uma constante de proporcionalidade [$\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$], T a temperatura absoluta [K] e τ_e a condutividade elétrica do material [Sm^{-1}].

$$k_e = L T \tau_e \quad (4.17)$$

À medida que a temperatura do sólido aumenta, maior é amplitude da vibração da rede, a qual atua como um centro de espalhamento de fônons dentro da estrutura cristalina, resultando em diminuição da condutividade. No entanto, existe um ponto de inflexão na curva, a qual corresponde a um novo mecanismo preponderante de transferência de calor (radiação), observado na Figura 4.21.

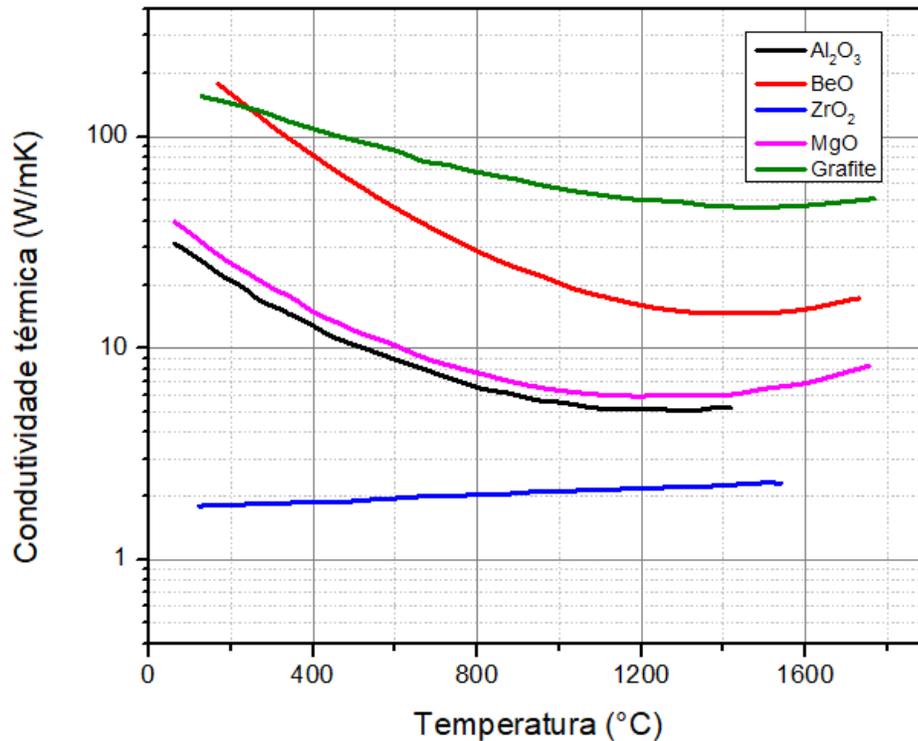


Figura 4.21: Variação da condutividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais. Dados obtidos da referência [60].

Nesse ponto, a condutividade térmica total, ou seja, incorporando todos os portadores de energia é dada pela Equação 4.18, em que k_{conve} e k_{rad} representam, respectivamente, as parcelas dos mecanismos convectivos e de radiação.

$$k = k_e + k_f + k_{conve} + k_{rad} \quad (4.18)$$

A quantificação do fluxo e da taxa de transferência calor é descrita pela equação experimental conhecida por lei de Fourier, sendo o fluxo e a taxa representados, respectivamente, pelas Equações 4.19 e 4.20.

$$q = -k\nabla T \quad (4.19)$$

$$Q = Aq \quad (4.20)$$

sendo q o fluxo de calor [Wm^{-2}], Q a taxa de transferência de calor [W], k a condutividade térmica do meio [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] e ∇T o gradiente de temperatura [K]. A forma apresentada é a mais geral possível por contemplar a possibilidade de condução nos três eixos cartesianos. É possível simplificá-la (Equação 4.21) de modo a analisar apenas o fluxo unidimensional.

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (4.21)$$

Acoplando a lei de Fourier e a conservação de energia, obtém-se a equação geral de calor (Equação 4.22).

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{q^\circ}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt} \quad (4.22)$$

onde α é a difusividade térmica do material [m^2s^{-1}] e q° o fluxo de calor gerado internamente [Wm^{-2}]. A difusividade pode ser calculada por meio da equação 23 e representa a velocidade com que o material consegue transportar o calor pela sua estrutura interna.

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (4.23)$$

onde ρ é a densidade (Kgm^{-3}) e C_p a capacidade calorífica à pressão constante ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). A equação 22 é a forma mais geral possível para a condução, pois contempla todos os efeitos possíveis, como entradas de calor, saídas, acúmulo e geração interna no sistema, por exemplo, uma reação exotérmica. A partir disso, é possível aplicar três tipos de condição de contorno:

A. Dirichlet

Essa condição de contorno especifica o valor da função nas fronteiras do problema. Para o caso da resolução do estado estacionário, unidimensional, sem geração interna obtém-se uma solução do tipo:

$$T(x) = A_1x + A_2 \quad (4.24)$$

Sendo A_1 e A_2 constantes e as condições de contorno aplicadas serão do tipo

$$T(0) = b_1$$

$$T(L) = b_2$$

B. Newmann

Nesse tipo de condição, especifica-se os valores que a derivada de uma solução deve tomar no contorno do domínio. Semelhante ao item anterior, as condições podem ser expressas como:

$$-k \frac{dT}{dx}(0) = c_1$$

$$-k \frac{dT}{dx}(L) = c_2$$

Essa condição é bastante relevante, pois por meio dela é possível introduzir nas fronteiras algo como um fluxo de calor adicionado ou retirado do sistema, isolamento ou ainda uma condição de simetria, o que resulta em diminuição do custo computacional

C. Robin

Para essa condição, são incluídas funções nas regiões limítrofes do sistema. Um exemplo é a combinação de um fluxo de calor retirado por meio de da convecção com o fluido circunvizinho ao sistema.

$$-k \frac{dT}{dx}(0) = h(T_1 - T_\infty)$$

$$-k \frac{dT}{dx}(L) = h(T_2 - T_\infty)$$

Todas as funções apresentadas possuem soluções analíticas, tanto para o caso estacionário como para o transiente, apenas para geometrias bastante simples. Em problemas mais complexos, faz-se necessário a utilização de códigos para resolução numérica.

4.7.2 Convecção

A convecção se caracteriza pelo transporte de energia e massa, sendo o modo de transferência de calor característico de fluídos. Em virtude da não obrigatoriedade de localização espacial imposta pelas ligações primárias em sólidos, tanto em líquidos como em gases as moléculas apresentam maior mobilidade, o que permite o transporte de massa ao longo de toda sua extensão.

O fluxo de calor trocado pelo mecanismo convectivo pode ser calculado pela lei de resfriamento de Newton (Equação 4.25), a qual é dependente do coeficiente de calor convectivo (h).

$$q = h(T_1 - T_2) \quad (4.25)$$

De forma mais generalista, a convecção pode ser subdividida em 2 categorias:

a-) Natural: ocorre sem perturbação externa. É caracterizada pelo movimento de massa devido à variação de densidade em função da temperatura. O coeficiente de convecção do ar para o modo natural está na faixa de 5 a 35 W/m²K.

b-) Forçada: ocorre quando há uma perturbação externa no sistema, como uma fonte de ventilação. Em virtude de uma força externa atuar, o coeficiente apresenta maior variação, estando no intervalo de 50 a 900 W/m²K [61].

Os valores apresentados para o coeficiente de convecção são fruto de discordância na literatura, sendo os valores limítrofes entre o modo natural e forçado

bastante difusos em diversas fontes. Por esse motivo, foram apresentados apenas valores com o intuito de contextualizar a problemática.

4.7.3 Radiação

Em elevadas temperaturas, a troca de calor se processa, majoritariamente, por radiação sendo que em fornos industriais, a parcela relativa à troca de calor via fótons pode representar até 95% do total.

Dois corpos a temperaturas distintas apresentam uma taxa líquida associada à troca de calor. Com isso, para dois planos paralelos com temperaturas **próximas** é possível demonstrar que o fluxo de calor associado ao gradiente de temperatura é expresso pela Equação 4.26:

$$q = \varepsilon\sigma(T_1^4 - T_2^4) \quad (4.26)$$

sendo T_1 e T_2 as temperaturas dos dois corpos trocando calor. Uma vez que as geometrias envolvidas não sejam placas paralelas, é necessário incluir um fator geométrico para a correção de como as superfícies se encontram dispostas espacialmente, como na Figura 4.22.

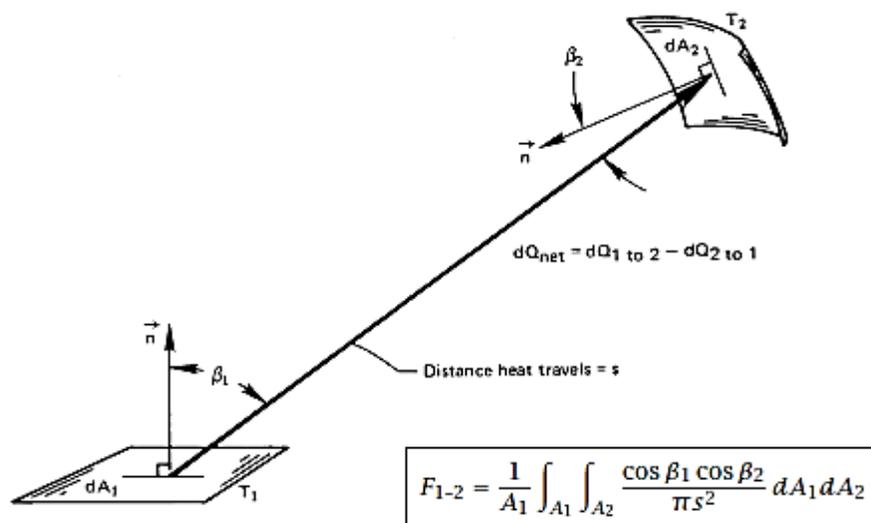


Figura 4.22: Representação do cálculo do “view factor”. Adaptado de [62].

Para situações mais complexas, na qual há múltiplas superfícies trocando calor via radiação, alguns outros métodos facilitam o cálculo, como o método de circuito, no qual cada componente é visto como uma “resistência”, semelhante a um circuito elétrico. A forma de utilizá-lo encontra-se no apêndice B.

Embora todos os métodos apresentados possuam a vantagem de facilidade de cálculos, podendo-se utilizá-los até mesmo sem um computador, apresentam como desvantagens o fato de tratarem todas as superfícies como isotérmicas e cinzas, fato esse que pode incorrer em erros na quantificação do calor trocado. Por esse motivo, alternativas como métodos de elementos finitos tornam-se mais atrativos.

4.8 Propriedades ópticas

4.8.1 Reflectância

A conjunção das propriedades térmicas dos materiais e das propriedades ópticas, sendo essas uma consequência das propriedades elétricas, resulta nas teorias para analisar o comportamento óptico dos materiais.

Dado, então, um feixe monocromático de intensidade I_0 atingindo a superfície de um material dielétrico, tem-se a perda de intensidade da parcela transmitida por dois fenômenos: a absorção e a reflexão. Equacionando as interações, obtem-se a Equação 4.27.

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (4.27)$$

sendo I_R a intensidade do feixe refletido, I_A , do feixe absorvido e I_T , do transmitido. Efetuando a divisão por I_0 , obtem-se a forma mais usual, expressa pela Equação 4.28.

$$1 = R+A+T \quad (4.28)$$

Essa relação matemática é simplesmente uma consequência da conservação de energia idealizada por Lavousier aplicada às propriedades ópticas do material.

Para o caso de superfície perfeitamente plana imersa no ar com incidência normal de um feixe, a reflectância do material é calculada pela relação de Fresnel (Equação 4.29).

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \psi^2}{(n + 1)^2 + \psi^2} \quad (4.29)$$

sendo n a parte real do índice de refração e ψ , a imaginária. Para materiais dielétricos, normalmente o índice de absorção ψ é omitido por apresentar valores muito inferiores aos de condutores, como pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Comparação das propriedades ópticas entre dielétricos e condutores para o comprimento de onda de 1 μm . Os valores apresentados foram obtidos das referências [63-69]

Material	n	ψ	R
Al	1,5148	9,2640	0,93
Au	0,2809	6,1810	0,97
Ag	0,07	7,1155	0,96
Al ₂ O ₃	1,7490	0,002	0,07
ZrO ₂	2,1248	0,0001	0,13
Polidimetilsiloxano (PDMS)	1,3990	0,000001	0,03
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	1,5251	0,0018691	0,04

A Figura 4.23 apresenta a variação da reflectância em função das componentes real (n) e imaginária do índice de refração (μ). Torna-se evidente que valores expressivos de reflectância (superiores a 0.9) ocorrem devido a elevados valores da componente imaginária, o que ocorre em materiais de elevada densidade de elétrons livres, como os metais [70].

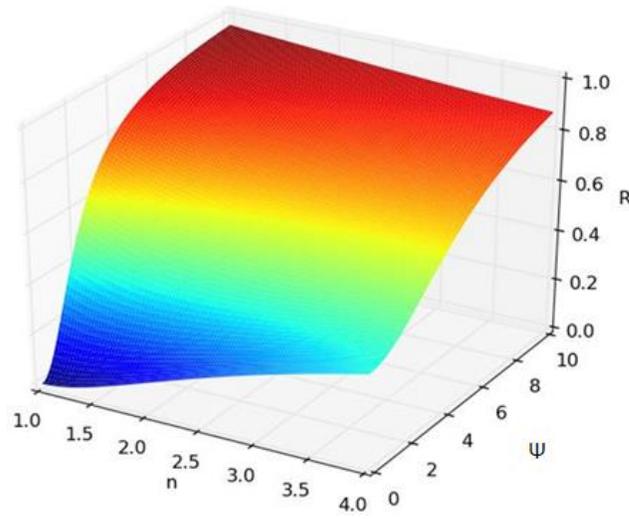


Figura 4.23: Variação da reflectância de Fresnel para um feixe monocromático de 1 μm de comprimento de onda com incidência perpendicular à normal em função das partes reais e imaginária do índice de refração. Fonte: acervo próprio

O modelo de Fresnel descreve bem comportamentos especulares e, nesse aspecto, materiais cerâmicos apresentam baixas reflectâncias. No entanto, existem outros que podem prever melhor a reflectância difusa, apresentada na Figura 4.24, como o de Kubelka-Munk, explorado no estudo de Fang *et al* [71] e expresso pela Equação 4.30:

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\beta_{ab}}{\beta_{sc}} \quad (4.30)$$

sendo R_{∞} a reflectância para uma amostra de espessura infinita.

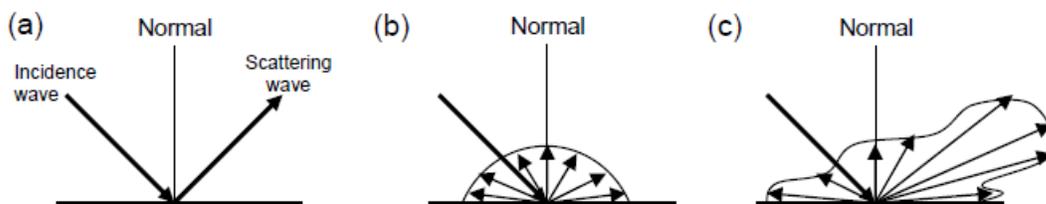


Figura 4.24: Comparação entre (a) reflexão especular (b) reflexão difusa para uma superfície perfeita (Lambertiana) e (c) reflexão mista. Adaptado de [72].

4.8.2 Acoplamento absorção e espalhamento

Em elevadas temperaturas, a parcela referente à radiação torna-se preponderante e a condutividade do material se dá majoritariamente por fótons. Nesse ponto, um dos modelos que permite analisá-la é aproximação difusiva expressa pela Equação 4.31.

$$K_{rad} = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_{med}} \quad (4.31)$$

onde n é o índice de refração, σ a constante de Steffan-Boltzmann [$\text{kg s}^{-3} \text{K}^{-4}$] e T a temperatura absoluta [K]. O coeficiente de extinção médio (β_{med}) [m^{-1}] pode ser então calculado de duas formas:

- Método de Planck

$$\beta_{med} = P_m = \frac{\int \beta_{ext} I_b d\lambda}{\int I_b d\lambda} \quad (4.32)$$

- Método de Rosseland

$$\beta_{med} = \beta_R = \frac{\int \beta_{ext}^{-1} \frac{dI_b d\lambda}{dT}}{\int \frac{dI_b d\lambda}{dT}} \quad (4.33)$$

O método de Rosseland é mais indicado para materiais de elevada opacidade, ou seja, com elevado coeficiente de extinção enquanto que o de Planck, para materiais transparentes ou semitransparentes.

O coeficiente de extinção espectral, encontrado nas equações anteriores (β_{ext}) [m^{-1}] é função dos coeficientes de absorção (β_{ab}) [m^{-1}] e espalhamento (β_{sc}) [m^{-1}]. Matematicamente, essa relação é descrita pela Equação 4.34.

$$\beta_{ext}(\lambda) = \beta_{ab}(\lambda) + \beta_{sc}(\lambda) \quad (4.34)$$

A parcela relativa ao processo de absorção é calculada por meio da Equação 4.35.

$$\beta_{ab}(\lambda) = \frac{4\pi\psi}{\lambda} \quad (4.35)$$

sendo ψ a parte imaginária do índice de refração e λ o comprimento de onda. De forma geral, o processo de absorção pode se dar por alguns mecanismos, como transições eletrônicas e polarização, a qual é subdividida em iônica, eletrônica e dipolar, como apresentado na Figura 4.25. Para materiais cerâmicos, a de maior importância é a iônica [73].

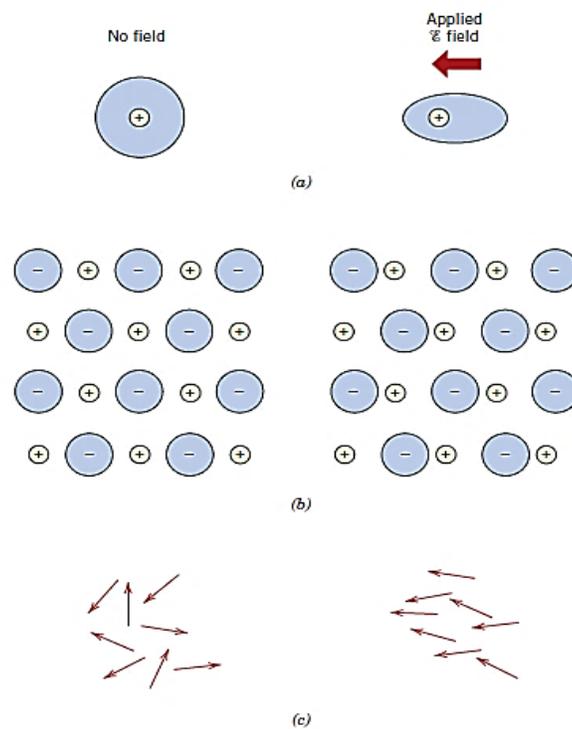


Figura 4.25: (a) Polarização eletrônica. (b) polarização iônica. (c) polarização dipolar ou espacial. Adaptado de [60].

Cada um dos tipos de polarização é dependente da frequência do campo externo aplicado, como pode ser observado na Figura 4.26. Nota-se que em frequências elevadas, características do infravermelho curto e médio, apenas as polarizações iônicas e eletrônica são passíveis de interação com a radiação incidente.

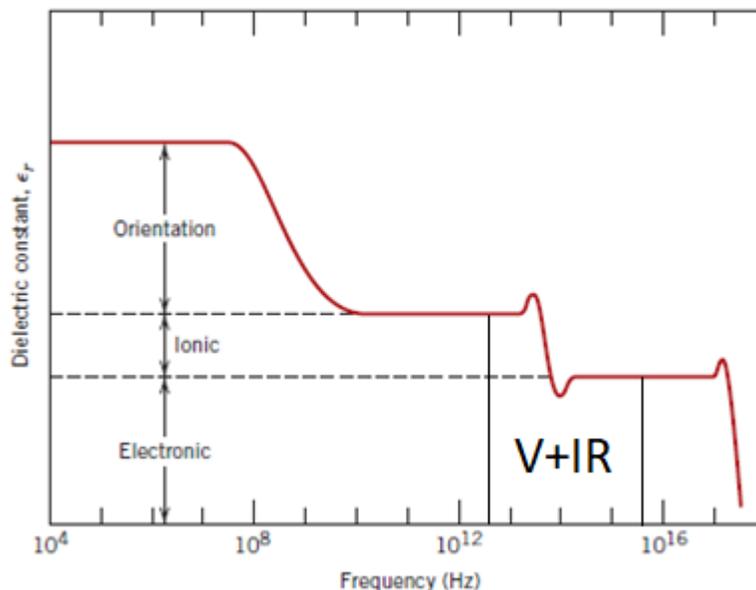


Figura 4.26: Variação da constante dielétrica em função da frequência do campo aplicado. A faixa destacada exemplifica que para excitações de fótons contendo comprimento de onda dentro do espectro visível e infravermelho, somente os fenômenos de polarização iônica e eletrônica respondem à excitação externa. Adaptado de [60].

Quanto ao espalhamento, a forma de calculá-lo é um pouco mais complexa, visto que as dimensões relativas entre comprimento de onda e partículas interagindo com a radiação irão determinar o melhor modelo a ser utilizado.

Nesse ponto, é importante diferenciar dois fenômenos que muitas vezes são tratados como sinônimos: a reflexão e a absorção com posterior reemissão. No primeiro, o comprimento de onda do fóton é mantido ao longo de todo o processo e, no segundo, há alteração.

Se a superfície for um refletor perfeito ($R = 1$), não existe mudança no comprimento de onda e, portanto, não existe taxa líquida de energia para o elemento de volume que compreende a camada refletora. Esse é um dos pontos cruciais para diferenciar as tintas e seus benefícios.

Relativo ao fenômeno de absorção e posterior reemissão, existe uma mudança do comprimento de onda, e, portanto, uma taxa líquida associada ao processo, o que resulta em aquecimento do material irradiado.

4.9 Equação de transferência radiativa (RTE)

Em virtude da importância que a equação de transferência radiativa que adiante será tratada pela sigla RTE, possui no presente trabalho, será dedicado um tópico especialmente para explorar seu embasamento teórico e os métodos de solução utilizados.

A RTE é construída por meio de um balanço de energia dentro de um elemento de volume. Tomando um feixe de radiação monocromática denotado por $I_\lambda(s)$, será analisada a variação de intensidade em função da distância percorrida. O subíndice “ λ ” está presente para demonstrar que para cada intensidade está associada um comprimento de onda e que, portanto, as propriedades do material podem apresentar dependência espectral, o que impacta em diferentes comportamentos para cada intensidade de feixe monocromático.

No primeiro momento, será mostrada a forma diferencial da equação para um meio absorvedor, mas que não possua a capacidade de espalhar a radiação. A Figura 4.27 será utilizada para amparar o entendimento dessa equação.

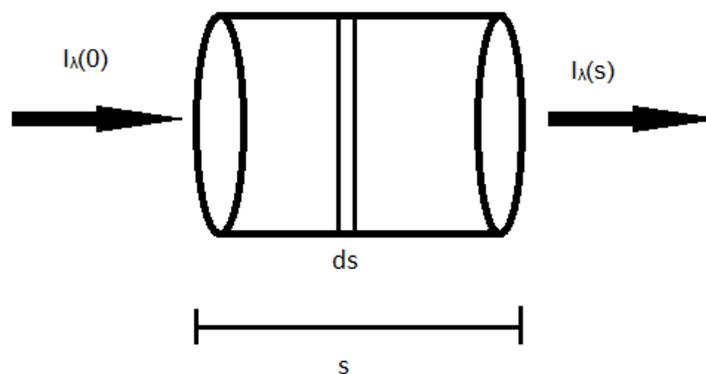


Figura 4.27: Representação de volume de controle para o cálculo de variação de intensidade da radiação incidente via RTE.

Sendo $I_\lambda(0)$ a intensidade na entrada do elemento de volume e $I_\lambda(s)$ a intensidade do feixe em função da distância [$\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}\text{Hz}^{-1}$], obtém-se a Equação 4.36.

$$\frac{dI_{\lambda}(s)}{ds} = j_{\lambda} - \beta_{ab}I_{\lambda}(s) \quad (4.36)$$

Dessa forma, o feixe inicial incidente na primeira face terá um termo de acréscimo de energia representado por j_{λ} [$\text{Wm}^{-3}\text{sr}^{-1}\text{Hz}^{-1}$], a qual contabiliza o efeito de amplificação pela emissão do próprio meio e um segundo termo que atenua o feixe em virtude da absorção.

Se o efeito de amplificação for desprezível, ou seja, $j_{\lambda} = 0$ e o coeficiente de absorção for constante ao longo de toda a extensão do elemento de volume assumido, a solução da equação assume a forma da Equação 4.37.

$$I_{\lambda}(s) = I_{\lambda}(0) e^{-\beta_{ab}s} \quad (4.37)$$

sendo essa conhecida como lei de Beer-Lambert.

Para o caso em que tanto o espalhamento como a função emissão não são nulas, a solução da RTE assume a forma da Equação 4.38.

$$I_{\lambda}(s) = \beta_{ab}I_{b\lambda} - I_{\lambda}(0) e^{-\beta_{ext}s} \quad (4.38)$$

A forma completa da RTE (Equação 4.39) inclui ainda dois termos não mencionados: a “*scattering phase function*” (φ), sendo essa uma função estatística que correlaciona a probabilidade dos eventos de “*in-scattering*” e “*out-scattering*”, ou seja, dado um volume de controle, a probabilidade da entrada de energia proveniente do espalhamento em outras regiões e a perda pelo espalhamento para as regiões circunvizinhas. O segundo termo não apresentado é a dependência em relação ao tempo da intensidade do feixe.

$$\frac{1}{c} \frac{dI_{\lambda}(s)}{dt} + \frac{dI_{\lambda}(s)}{ds} = j_{\lambda} - \beta_{ex}I_{\lambda}(s) - \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \beta_{sc}\varphi d\Omega \quad (4.39)$$

sendo c a velocidade da luz [ms^{-1}] e Ω o ângulo sólido [sr]. Segundo Howell et al, existem inúmeras formas de resolução da RTE, sendo que cada uma possui vantagens e desvantagens. Na Tabela 4.3 estão as principais técnicas de resolução da RTE.

Tabela 4.3: Compilação dos principais métodos de resolução da RTE [9].

Método	Vantagem	Desvantagem
Aproximação difusiva	Fácil adaptação em diversos métodos numéricos	Baixa exatidão para opacidades médias e baixas
Aproximação dos esféricos harmônicos	Fácil adaptação em diversos métodos numéricos	EDPs elípticas acopladas tornam o a resolução da RTE computacionalmente custosa
Aproximação simplificada dos esféricos harmônicos	Resolução mais rápida que o método de esféricos harmônicos	Não necessariamente converge para a solução correta aumentando a ordem dos polinômios
Aproximação das ordenadas discretas	Precisão aumentada à medida que consideram-se mais termos polinomiais da solução	Pode apresentar convergência muito lenta
Método de elementos finitos	Descrição contínua das intensidades e fácil acoplamento com discretização espacial Facilidade de acoplamento com outros modelos	Pode ter problemas de convergência em regiões de “vazio” dentro da malha quando inclui-se janelas espectrais no modelo.
Método de Monte Carlo	Aumento da precisão por meio do aumento da população analisada	Convergência lenta e impossibilidade de acoplamento com modelos multifísicos
Método de Multi fluxo	Facilidade de discretização espacial	Ausência de resolução angular diminuem a precisão quando não se tem elevado espalhamento
Método zonal	Convergência rápida	Dificuldade no cálculo do “view factor” para muitas superfícies dentro do sistema

Vários desses métodos apresentados encontram-se disponíveis para a resolução da RTE no *software* Ansys/Fluent, sendo as limitações inerentes às principais apresentadas no tópico subsequente.

4.10 Simulação numérica e acoplamento multifísico

Para a resolução numérica de equações diferenciais podem ser utilizados alguns métodos numéricos discretos, como o de volumes finitos, usado por uma grande parcela de softwares de fluidodinâmica computacional. As equações diferenciais são discretizadas e, uma vez aplicadas as condições iniciais e de contorno, são resolvidas de forma iterativa. O critério de parada pode ser um valor mínimo de resíduo entre cada iteração ou ainda por balanços de massa e energia. Uma vez satisfeita a condição de parada, a solução final é retornada para o usuário. Nesse ponto, avalia-se se a solução numérica obtida é coerente e atende aos propósitos do projeto.

A vantagem de utilização de *softwares* comerciais reside justamente na possibilidade de contemplar cenários mais complexos por meio do acoplamento multifísico, no qual diversos fenômenos, como combustão e transferência de calor por radiação podem ser acoplados.

No *software* Ansys/Fluent, utilizado para o desenvolvimento desse trabalho, é possível escolher alguns modelos para a modelagem da radiação. O modelo de aproximação difusiva, já apresentado, é aquele que permite a análise do meio participante com menor custo computacional. No entanto, segundo os estudos de Habibi e Sun *et al* [75,76] a convergência e o erro associado a esse tipo de modelo podem ser bastante expressivas em casos de baixa opacidade. Para o caso do *software* Ansys/Fluent, outra limitação está no fato de todos os corpos simulados apresentarem comportamento de corpo negro [77].

Outro modelo disponível é o P1 ou esféricos harmônicos que também apresenta os mesmos problemas do modelo difusivo relativo à convergência, mas com a vantagem de permitir a atribuição de emissividades distintas da do corpo negro. Por fim, o modelo de ordenadas discretas (DOM) é o único que apresenta a

possibilidade de discretizações angulares na RTE, o que permite contabilizar fenômenos de emissão, absorção e reflexão direcional, além de contemplar o acoplamento de bandas para a descrição do comportamento não cinza dos materiais, sobretudo dos gases de combustão.

São inúmeros os trabalhos encontrados na literatura sobre simulações de processos industriais acoplando diversos fenômenos físicos, tendo enfoque nas trocas de calor via radiação. Uma compilação dos principais artigos encontra-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Sumário dos principais trabalhos relevantes ao uso de simulação numérica em processos de alta temperatura.

REFERÊNCIA	RESUMO
[75]	Uma seção de um forno industrial de craqueamento é simulada com o <i>software</i> Ansys/Fluent, apresentando uma comparação entre os modelos de radiação. O modelo de menor precisão foi o de Rosseland e o de maior, o de ordenadas discretas (DOM)
[78]	Simulação numérica com o <i>software</i> Ansys/Fluent de um processo de combustão. Os autores apresentam uma excelente análise do “ <i>Exponential Wide Band Model</i> ” (EWBM) usado para calcular o coeficiente de absorção dos gases de combustão
[79]	Estudo da influência da emissividade das paredes na eficiência térmica de um forno de reaquecimento de placas por meio de um

código próprio desenvolvido pelos autores. A maior eficiência foi atingida para paredes refletoras, mas os autores concluem que em um ambiente severo, como desse forno, é inviável manter as paredes refletoras. O maior desafio reside em manter as propriedades ópticas por longos períodos, o que pode ser atingido por estruturas porosas ou com controle de grão controlado.

[80]

Estudo no qual encontra-se uma comparação entre o modelo EWBM e o modelo WSGGM para fins de transferência de calor em um modelo bidimensional.

[81]

Simulação numérica de um forno de reaquecimento de placas visando a otimização do processo. Os autores apresentam um modelo matemático que combina combustão, fluidodinâmica e transferência de calor por radiação. A maior limitação do modelo reside em assumir que as paredes são adiabáticas

[82]

Um aparato experimental foi desenvolvido para testar tintas térmicas em um forno especialmente desenvolvido no qual a fonte de calor pode ser alternada entre uma resistência e um queimador a gás. Além disso, os autores apresentam também um equipamento para medir a emissividade espectral das tintas. O trabalho destaca a complexidade de escolher uma tinta térmica

	à medida que inúmeras variáveis como fonte de calor, taxa de aquecimento, refratários utilizados, geometria do forno dentre outras necessitam ser estudadas antes que se faça a escolha entre alta emissividade ou reflectância
[83]	Estudo teórico e experimental sobre o impacto que tintas térmicas aplicadas a uma superfície metálica exposta a uma fonte de calor controlável podem promover. A contribuição da parcela referente à radiação foi minoritária, embora a temperatura do ensaio não foi elevada o suficiente.
[84]	Por meio de uma simulação numérica realizada no <i>software</i> Ansys/Fluent foi encontrado um aumento de 5% de eficiência em um forno de crackeamento de NAFTA ao se utilizar uma tinta de alta emissividade aplicada nas paredes internas e nos tubos do forno.

Como apresentado, um dos aspectos mais comuns a esses estudos são a possibilidade de acoplar os modelos de escoamento, transferência de calor e, em alguns casos, combustão para obter simulações as mais representativas.

O modelo de turbulência mais utilizado nos estudos de simulação numérica para fornos industriais [85-89] é denominado por $k-\epsilon$, o qual acrescenta duas equações adicionais ao modelo Navier-Stokes (Equações 4.40 e 4.41) para o cômputo de “ k ” (geração de energia cinética turbulenta), expressa pela Equação 4.42 e “ ϵ ”, sua taxa de dissipação (Equação 4.43).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{u}) = 0 \quad (4.40)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right] = -\nabla P + \rho g + \mu \nabla^2 \vec{u} \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + 2\mu_t E_{ij} E_{ij} - \rho \varepsilon \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} 2\mu_t E_{ij} E_{ij} - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4.43)$$

sendo μ a viscosidade [Pa s], P a pressão [Pa], g a aceleração da gravidade [ms^{-2}], μ_t a viscosidade turbulenta (“*eddy viscosity*”) [m^2s^{-1}], u_i a componente da velocidade na direção i [ms^{-1}], E_{ij} a taxa de deformação, ρ a densidade, σ_k , $C_{1\varepsilon}$ e $C_{2\varepsilon}$ constantes do modelo. Para a modelagem matemática do fenômeno de combustão, um dos modelos mais utilizados para fornos industriais é conhecido por “*pre-mixed combustion*”, o qual é expresso pela Equação 4.44.

$$f = \frac{Z_k - Z_{k,ox}}{Z_{k,fuel} - Z_{k,ox}} \quad (4.44)$$

sendo f a fração de mistura, Z a fração mássica para o elemento k e os subscritos *fuel* e *ox* representam, respectivamente, os valores nas entradas de combustível e comburente (“*fuel and air inlets*”). Esse modelo tem como hipótese base o número de Lewis unitário, ou seja, a difusividade mássica é igual à térmica. Com isso, torna-se restrito a alguns tipos de chamas e alguns tipos de combustível, sendo mais adequado para sistemas que usam metano em quantidades superiores a 90% [90]. Por restringir todo o aspecto termoquímico do fenômeno de combustão a uma única variável, resulta em menor custo computacional, sendo comumente utilizado em trabalhos de fluidodinâmica computacional [91-99].

4.11 Tintas térmicas

Em vista de todos os conceitos apresentados, é possível um entendimento melhor de como tintas de alta reflectância ou emissividade podem ser empregados em fornos ou outras aplicações de alta temperatura.

O diagrama de Sankey ou “*heat flow diagram*”, apresentado na figura 28, é uma representação esquemática dos fluxos de energia dentro de um processo que, nesse caso, corresponde a um forno idealizado. Cada seta representa um fenômeno de transferência de calor e, sua largura, a magnitude. Como pode ser observado, apenas uma pequena parte do total de energia proveniente do combustível utilizado é convertido em calor útil, havendo de 40 a 70% de perdas para os demais componentes do sistema.

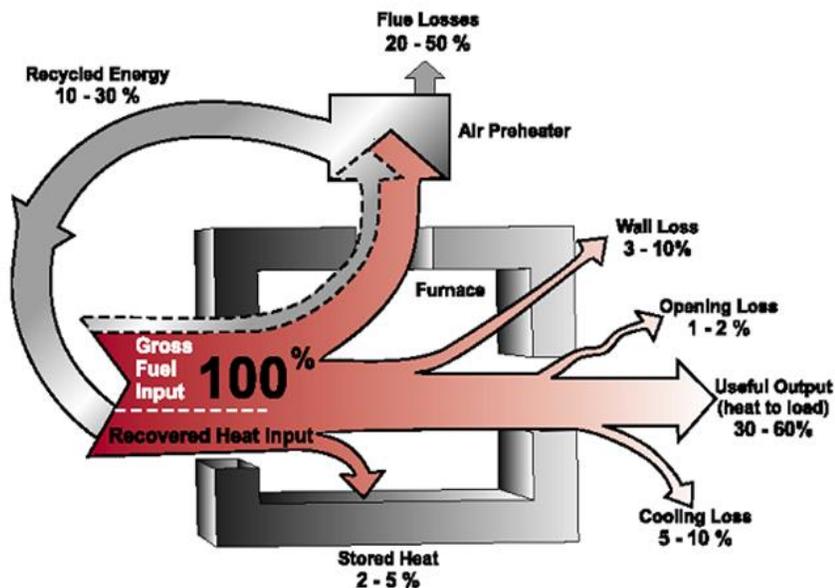


Figura 4.28: Diagrama de Sankey de um típico forno industrial. Adaptado de [100].

Devido à particularidade, já apresentada, de que a reflectância não altera o comprimento de onda do fóton incidente, impactando em taxa líquida nula para a radiação, sua principal vantagem reside em diminuir o calor perdido na forma de “*stored heat*” ou seja, a energia que foi utilizada para aquecer o refratário em

detrimento da carga. Isso fica bastante evidenciado no catálogo da empresa AREMCO, uma das grandes produtoras de tintas refratárias [101].

Para o caso de alta emissividade, na qual ocorre o fenômeno de absorção e reemissão, existe uma taxa líquida de calor associada e, portanto, a eficiência desse tipo de recobrimento não é indicado para a melhora do “ramp-up”, ou seja, melhoramento do aquecimento por meio da diminuição de calor desperdiçado ao refratário. No entanto, a vantagem desse tipo de tinta, reside justamente na idéia de que quando há a absorção, existe uma redistribuição de energia ao longo de todo o espectro eletromagnético. Conseqüentemente, um fóton reemitido possui maior probabilidade de não ser absorvido pelos gases presentes dentro do forno. Na Figura 4.29, observa-se o fenômeno supracitado por meio da comparação entre o espectro de um gás e de um sólido de alta emissividade. Dessa forma, a redistribuição de energia favorece a passagem dos fótons pelas “janelas” de absorção do gás.

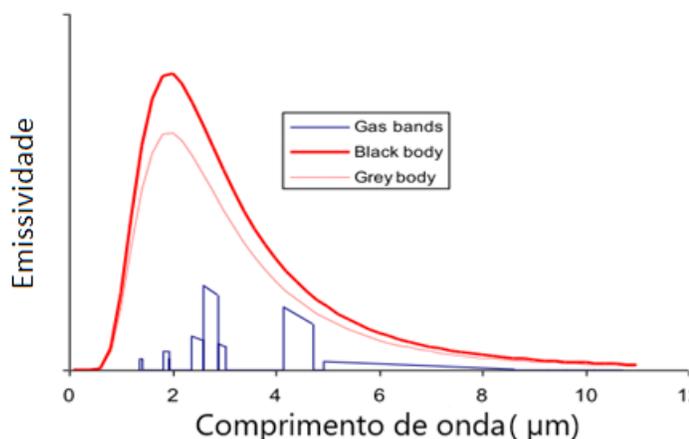


Figura 4.29: Representação do espectro de um corpo negro, corpo cinza e de gases, com destaque para as "janelas" de absorção. Adaptado de [102].

Segundo Heynderickx *et al* [84], os ganhos associados ao se utilizar uma tinta de alta emissividade nas paredes e nos reatores de um forno de craqueamento de nafta são de 3,5%, quando as paredes são recobertas e 5%, quando os tubos também o são pelos mesmos mecanismos anteriormente descritos.

No trabalho de Kleeb *et al* [103] é relatado o ganho de produtividade na utilização de tintas de alta emissividade em 0, um forno túnel para queima de refratários. Para isso, fez-se o monitoramento de temperaturas e da quantidade de combustível utilizada para as queimas ao longo de um ano. Após o uso da tinta no primeiro mês de operação, as temperaturas, para as mesmas condições de combustão, foram de 20 a 35 °C superiores, o que possibilitou a redução do uso de combustível para manter as temperaturas anteriores. Com isso, a economia no primeiro mês foi de 22% e, no ano, de 16%. Outro ganho relatado é de que a perda de peças por “*under-fire*” era de 5% e, após, as perdas foram zeradas. No mesmo trabalho, é descrito que a tinta aplicada tanto na face interna como externa de um queimador a gás (Figura 4.30), promoveu um aumento na eficiência de transmissão de calor na faixa de 7 a 15%. A tinta atuou, na face interna, como um absorvedor de radiação, maximizando a energia transferida para a face externa e, nessa última, a tinta promoveu o aumento da energia que o tubo poderia irradiar para dentro da câmara do forno.



Figura 4.30: Tubo radiante no qual foi utilizado uma tinta de alta emissividade [103].

A eficácia das tintas de alta emissividade é questionada no trabalho de Stendera *et al* [104]. Para isso, é realizado um experimento no qual um bloco de

aço é introduzido em um forno pré-aquecido a 1093 °C e tem sua temperatura monitorada por meio de um termopar em seu volume. Assume-se, inicialmente, que o refratário tem emissividade de 0,5 e realiza-se o procedimento supracitado com dois recobrimentos contendo, respectivamente, emissividades de 0,7 e 0,9. É efetuado também o monitoramento da quantidade de gás utilizada no queimador que aquece o forno. Reporta-se uma economia bastante significativa de combustível com a introdução de uma tinta (16%) mas entre os de emissividade 0,7 e 0,9, a diferença foi quase nula. Esse dado é utilizado pelo autor para atribuir a diminuição de consumo ao selamento das eventuais trincas e imperfeições do refratário devido à presença da tinta.

As composições para esse tipo de tinta incluem pigmentos que possam absorver a radiação, para posteriormente reemitir-la ao sistema com um comprimento de onda distinto do incidente. Os mais citados são TiC [105], SiC [106], MoSi₂, TaSi₂ [107]; CeO₂, Cr₂O₃, NiO, Fe₂O₃ [108], FeO.Cr₂O₃, CuO.Cr₂O₃ [109].

Uma possível abordagem para o desenvolvimento de tintas cerâmicas de alta reflectância utiliza o conceito do refletor de Bragg, esquematizado na Figura 4.31. O mesmo consiste em alternar camadas com índices de refração distintos de modo a promover múltiplas reflexões internas.

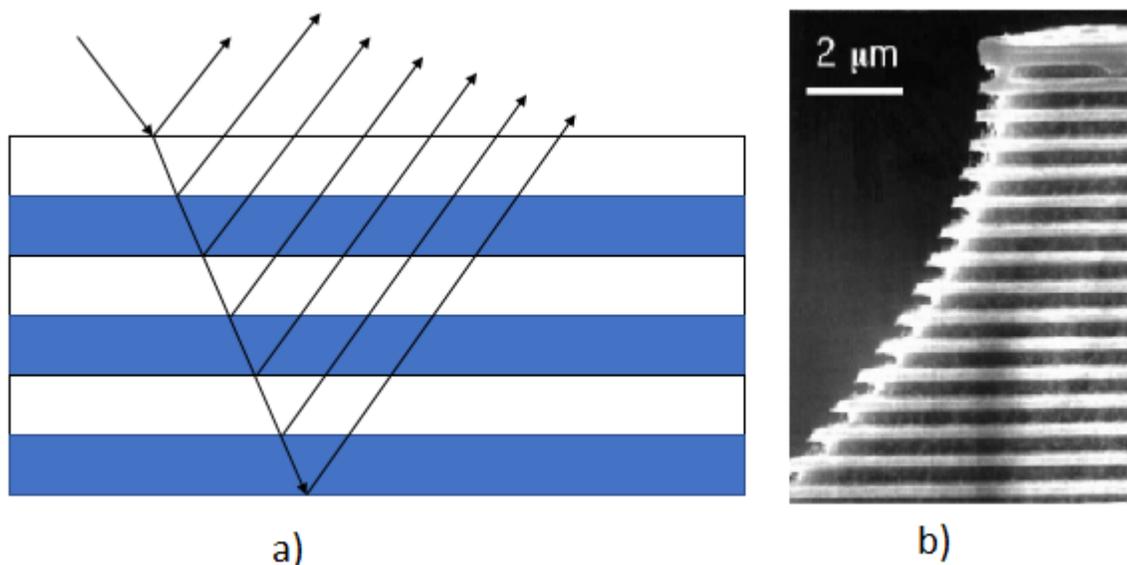


Figura 4.31: a) Representação esquemática de um refletor de Bragg. b) Micrografia de um refletor de Bragg. Adaptado de [110].

A limitação principal dessa técnica reside justamente na impossibilidade de se obter elevada reflectância em grandes faixas de comprimento de onda: a cada reflexão, existe uma defasagem entre as ondas associada à diferença de caminho percorrido. A espessura de cada camada depositada é previamente calculada para que se promova interações construtivas entre as ondas refletidas. Para esse cálculo, a espessura será determinada pelo comprimento de onda incidente e pelo índice de refração dos materiais utilizados. A partir do momento em que a defasagem torna-se proporcional a $\frac{\lambda}{2}$, a interação destrutiva predomina e a reflexão é reduzida drasticamente [111], o que pode ser observado na Figura 4.32.

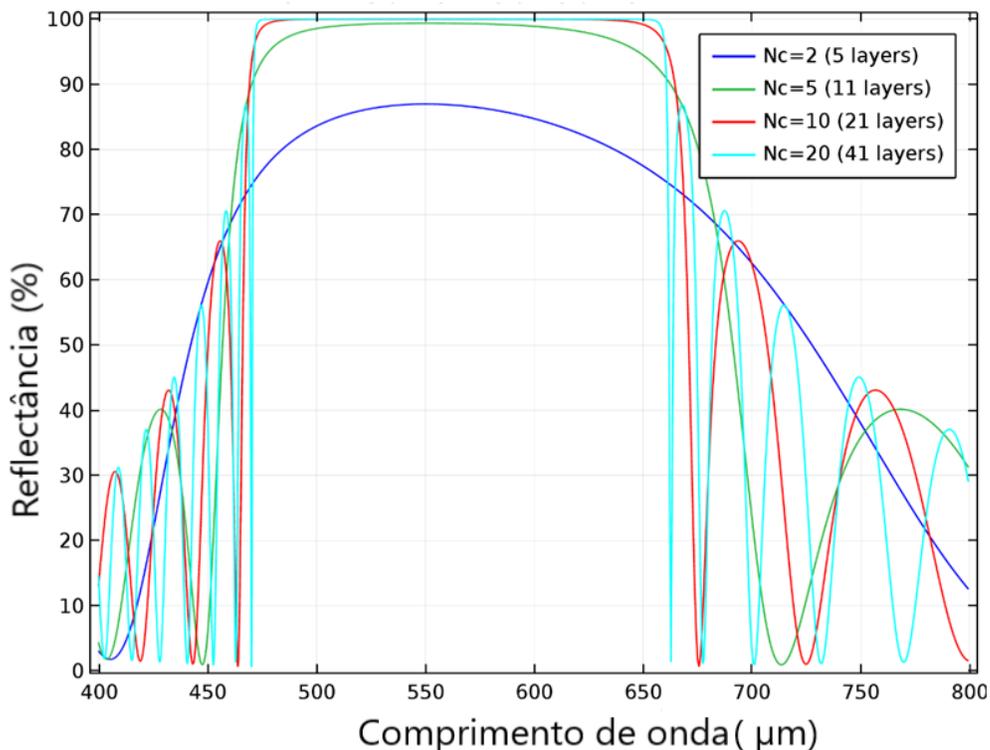


Figura 4.32: Variação da reflectância em função do comprimento de onda para um refletor de Bragg multicamadas. Adaptado de [112].

Uma segunda abordagem que se tem encontrado na literatura mais recente é a utilização de estruturas bioinspiradas altamente refletoras ou que ainda possam variar entre refletoras e emissoras.

No estudo de Athanasopoulos *et al* [113], utilizou-se uma liga com memória de forma para controlar a abertura das estruturas encontradas na Figura 4.33, de tal forma que por meio do controle de temperatura é possível expor ao meio externo a face recoberta com alta reflectância ou emissividade, visando o controle passivo de temperatura em edificações.

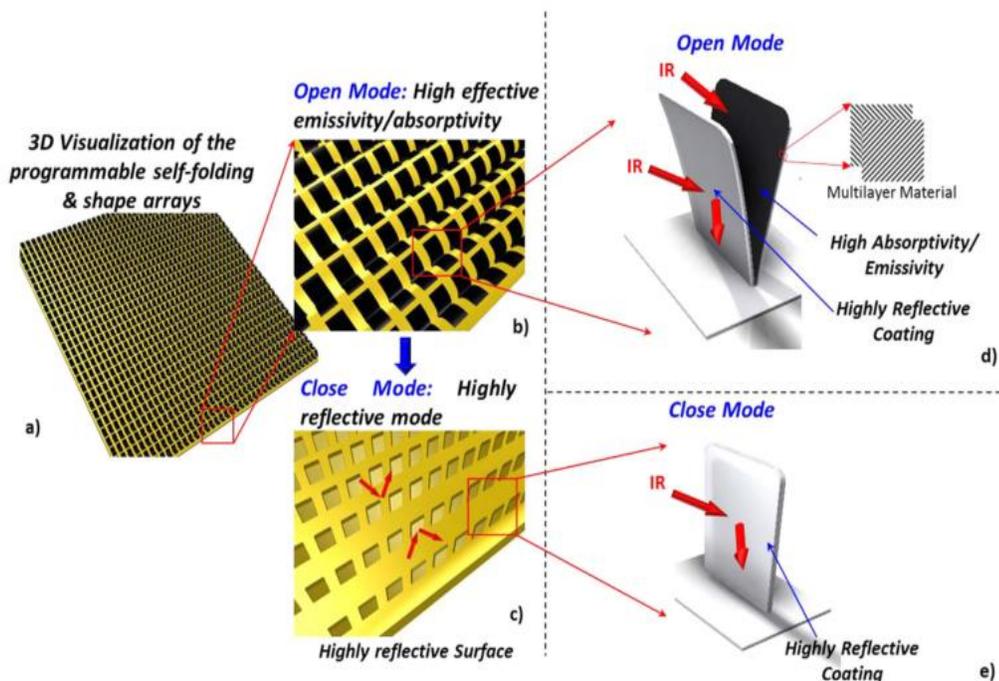


Figura 4.33: Estrutura bioinspirada de emissividade controlável por meio de uma liga de memória de forma. a) estrutura tridimensional. b) modo aberto da estrutura. c) modo fechado da estrutura. d) abertura induzida pelo aumento de temperatura. e) fechamento induzido pela diminuição da temperatura [113].

Outra possibilidade apresentada por Ye *et al* [114] está na estrutura encontrada em folhas do gênero “*Populus*”, na qual a superfície inferior da folha (não exposta à radiação solar) possui uma estrutura fibrilar responsável por elevada reflectância, como apresentado na Figura 4.34. A mesma foi reproduzida por meio de uma técnica de deposição conhecida por “*coaxial eletro-spinning*”.

Todas essas vertentes apresentadas são relevantes cientificamente, mas do ponto de vista econômico dificilmente serão aplicadas, uma vez que os métodos de fabricação dessas estruturas, tanto como pelo uso de ligas de memória de forma ou

“*coaxial eletro-spinning*”, no caso das folhas, inviabilizam economicamente um possível produto para o mercado. Por esse motivo, estratégias como controle de tamanho de grão ou de poro para maximizar a capacidade de espalhamento do material, explorado no trabalho de Pelissari *et al* [115], tornam-se mais interessantes para aplicações em fornos industriais.

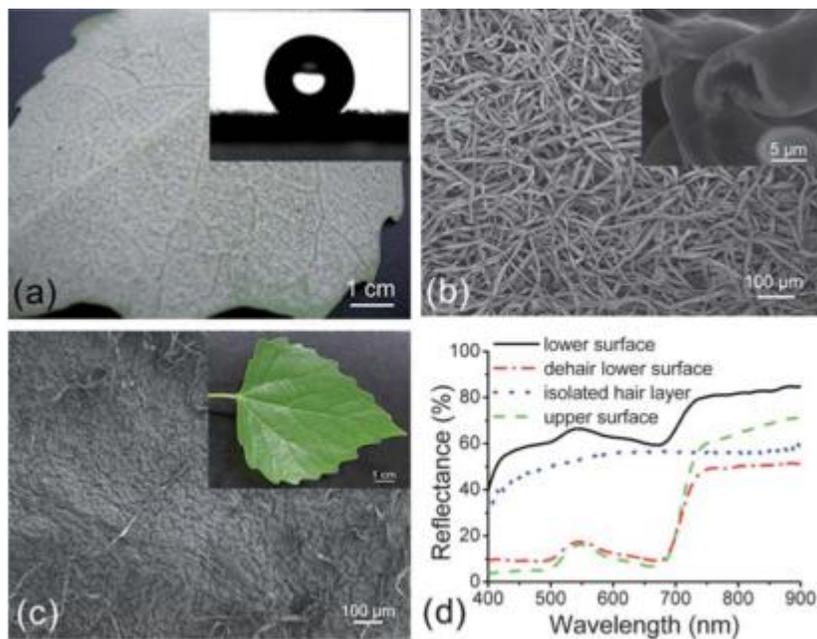


Figura 4.34: a) Foto digital da superfície inferior da folha do gênero “Populus”. b) micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície inferior da folha. c) micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície superior da folha. d) reflectância das diferentes superfícies. Adaptado de [114].

Concluindo, são encontrados diversos relatos na literatura sobre formas de aumento de eficiência através da funcionalização, seja ela por meio de alta emissividade ou reflectância. No entanto, até o presente momento, não foi encontrado um único método que seja determinante na forma de se escolher entre um ou outro e, além disso, que faça comparações entre diferentes aplicações onde a radiação seja a forma de transferência de calor predominante.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Desenvolvimento da metodologia para o ensaio experimental de eficiência das tintas

Devido à complexidade do tema, tanto sob o escopo das equações de transferência de calor e dos conceitos provenientes de áreas, como a física do estado sólido, realizaram-se uma série de experimentos arquitetados por meio do conhecimento proveniente de simulações numéricas, que serão apresentadas em um tópico seguinte, e do entendimento da interação entre radiação matéria, diferenciando assim os efeitos que tintas de alta emissividade e alta reflectância podem promover.

Em virtude disso, no presente trabalho produtos comerciais provenientes da empresa AREMCO, sendo uma tinta de alta reflectância designada por PyroPaint™ 634-Al e uma de alta emissividade, por HiE-Coat™ 840-C, foram testadas utilizando uma metodologia criada pelo grupo de pesquisa. A mesma consistiu em submeter ambos os produtos à diferentes condições de aquecimento e utilizando diferentes “substratos” para o teste. Uma vez que pintar todo o refratário interno do forno e substituí-lo a cada experimento seria inviável, foram desenvolvidas pequenas caixas de carbetto de silício e de um concreto de alta alumina (97% de Al_2O_3) como apresentado na Figura 5.1. Com isso, a cada experimento seria necessário apenas moldar uma nova caixa e não substituir todo o refratário interno do forno.

Os materiais utilizados para confeccionar as caixas foram escolhidos devido às suas propriedades termo óticas. O SiC é um composto já consagrado para o desenvolvimento de tintas de alta emissividade, mas apresenta um comportamento óptico fundamental ao nosso trabalho: em elevadas temperaturas, é um sólido opaco com emissividade próxima de 0,9, mas em temperaturas próximas à ambiente, é um sólido semitransparente na região do infravermelho, como apresentado no estudo de Pluchery *et al.* [116]. Em vista disso, sob as faces externas da caixa de SiC foi depositada a tinta de alta reflectância visando reduzir

o fluxo de calor para a câmara interna. Cogitou-se utilizar também a mesma caixa para os experimentos com a tinta de alta emissividade, mas uma vez que o substrato e a tinta apresentam emissividades similares, não haveria mudanças significativas em fluxos de calor.

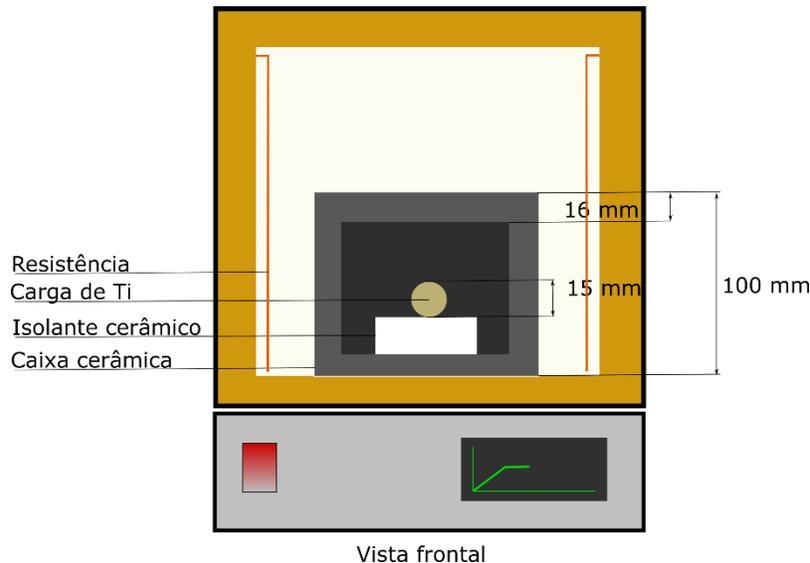


Figura 5.1: Representação esquemática do forno e design experimental utilizado para o teste das tintas comerciais fornecidas pela AREMCO

Prosseguindo, o cimento rico em alumina utilizado foi escolhido por ter em seu maior constituinte um óxido que pode ser utilizado para elevada reflectância, *i.e.* baixa emissividade. O experimento então consistiu em construir a caixa e revestir suas faces internas com a tinta de alta emissividade. Com isso, espera-se que a modificação da emissividade das faces internas impactaria nos fluxos de calor. Esses foram obtidos de forma indireta utilizando um corpo de provas de titânio puro posicionado dentro da caixa sob dois suportes isolantes, de forma a minimizar a transferência de calor por condução e, portanto, obter o efeito predominantemente por radiação térmica. O mesmo foi usinado de forma a permitir a introdução de um termopar em seu volume na região central.

Em vista disso, o *design* de experimentos levou em consideração duas formas distintas de aquecimento: isotérmico, no qual todo o sistema (forno e caixa) encontram-se previamente aquecidos e a carga, com o termopar conectado a um

sistema de aquisição de dados (construído pela empresa Sensoft) é introduzida e colocada sob os apoios isolantes e, o segundo, denominado por aquecimento padrão, o qual consiste em aquecer todo o sistema simultaneamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para aumentar a confiança dos resultados que serão apresentados. Para fins de facilitar o entendimento dos experimentos, a Tabela 5.1 resume a metodologia utilizada para a seção experimental desenvolvida nesse trabalho.

Tabela 5.1: Resumo dos ensaios experimentais com as tintas da AREMCO

Caixa cerâmica	Tinta	Ciclo térmico
Aluminosa	-	Padrão
Aluminosa	-	Isotérmico
Aluminosa	HiE-Coat™ 840-C	Padrão
Aluminosa	HiE-Coat™ 840-C	Isotérmico
SiC	-	Padrão
SiC	-	Isotérmico
SiC	Pyro-Paint™ 634-AL	Padrão
SiC	Pyro-Paint™ 634-AL	Isotérmico

5.2 Caracterização das tintas

As tintas cedidas pela AREMCO foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de difração de raios X para identificar as fases cristalinas, utilizando passo de 0.02°, tempo de aquisição 1s e ângulo de “scan” de 10 a 90° no equipamento Rigaku Geiger-Flex. A fluorescência de raios X foi utilizada para análise química também utilizando um equipamento da marca Rigaku, modelo NEX, microscopias ópticas com equipamento Zeiss 510 para análise de topologia e sedigrafia no equipamento Siemens SF 500 para obter a distribuição de tamanho de partículas.

Os equipamentos utilizados são pertencentes ao laboratório de caracterização estrutural (LCE) da UFSCar e à empresa Saint-Gobain.

5.3 Simulação numérica

5.3.1 Planejamento das simulações

Esta subseção descreve qualitativamente como as simulações numéricas foram conduzidas a fim de cumprir os objetivos propostos. Os detalhes numéricos, gráficos e outras informações quantitativas serão abordadas nas subseções seguintes e discutidas na seção Resultados e Discussão.

Em virtude do elevado número de simulações numéricas desenvolvidas nesse trabalho, serão apresentadas apenas as duas principais. A primeira teve como objetivo o aprendizado do *software* em relação aos modelos de radiação e como utilizá-los. Por ter sido meramente um instrumento de aprendizado, não contribuindo com nenhum avanço sobre o uso de tintas em relação ao estado da arte, será apresentada integralmente no apêndice A. A segunda é um estudo mais complexo no qual foi contemplado os possíveis ganhos que o uso de tintas, tanto de alta emissividade como alta reflectância, teriam em um forno industrial pertencente à empresa Saint-Gobain. Para isso, foram realizadas uma série de simulações no estado estacionário, visto que com a infraestrutura disponível em nosso grupo, uma única simulação no estado transiente necessitaria cerca de 10 anos para ser finalizada.

5.3.2 Software

O desenvolvimento das simulações numéricas foi realizado no software Ansys, desenvolvido pela Ansys Inc utilizando o pacote Fluent versão 18.2, por ser os únicos disponíveis em nosso grupo de pesquisa que possibilita analisar a influência do meio participante por meio da resolução da RTE, incluindo modelos espectrais. As geometrias foram criadas com o *software* NX versão 10.0, da Siemens por apresentar uma ferramenta de desenho mais completa. O modelo recriado pelos desenhos fornecidos encontra-se na Figura 5.2.

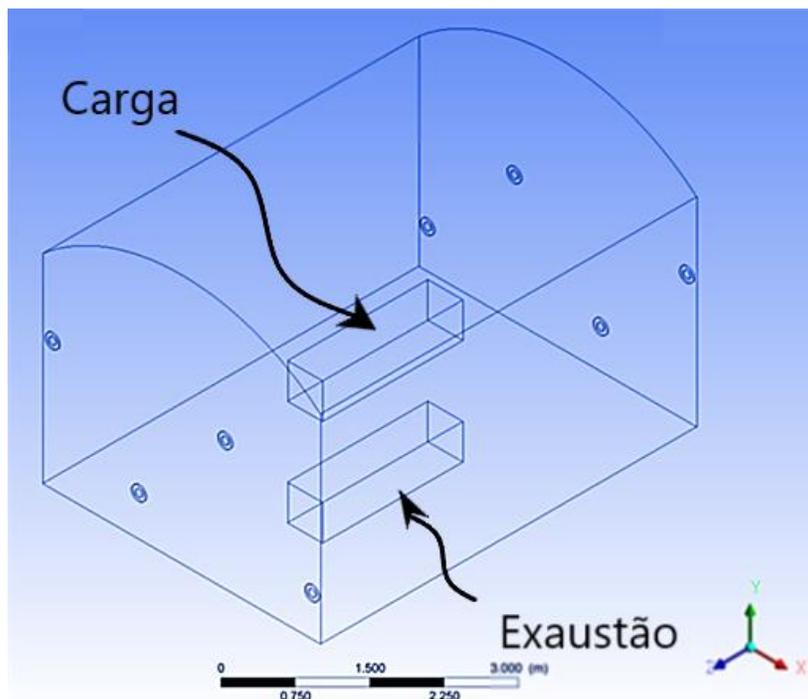


Figura 5.2: Modelo tridimensional do forno industrial pertencente à empresa Saint-Gobain em vista isométrica. Na posição central encontra-se a carga utilizada como referência para os valores de radiação incidente. Abaixo, encontra-se o sistema de exaustão

5.3.3 Hardware

Em virtude do elevado tempo computacional que algumas simulações requereram, foram realizadas simulações utilizando o serviço de Nuvem da UFSCar e na workstation pertencente ao laboratório. Ambas utilizam processadores Xeon, havendo limitação do número de núcleos de processador para as simulações em virtude da licença estudantil. O pós-processamento dos dados foi realizado com o uso de uma placa gráfica Nvidia Quadro M2000 pertencente ao grupo de pesquisa.

5.3.4 Geração de Malhas

As malhas utilizadas nas simulações numéricas foram geradas no próprio Ansys utilizando o pacote “*design/modeler*”, não havendo a necessidade de outro

software. A malha para o estudo do forno pertencente à empresa supracitada encontra-se na Figura 5.3.



Figura 5.3: Malha híbrida de elementos tetraedrais/hexaedrais utilizada nas simulações numéricas, com refinamento nas regiões próximas aos queimadores.

A malha consiste em um misto de elementos hexaédricos e tetraédricos totalizando cerca de 450.000 elementos, havendo refinamento nas regiões próximas aos queimadores (Figura 5.3) devido aos elevados gradientes de temperatura e velocidade em decorrência da combustão. Foi realizado um estudo de refinamento de malha aumentando-se o número de elementos e analisando uma variável de resposta, como por exemplo a temperatura média do forno. Com um número maior de elementos (650.000) houve uma diferença inferior a 1%, indicando independência dos resultados em relação à malha.

5.3.5 Simulações de fornos industriais com softwares comerciais

O forno para queima de refratários pertencente à empresa Saint-Gobain, localizado na planta de Vinhedo-SP foi estudado com o uso de simulação numérica para determinar se haveria possíveis ganhos com a aplicação de tintas de alta emissividade e reflectância. O modelo consistiu em reproduzir a geometria do forno (figura 36) por meio dos desenhos fornecidos pelo projetista da empresa e, a partir disso, aplicar os modelos matemáticos necessários com as devidas condições de contorno de modo a obter resultados coerentes aos fornecidos pela própria empresa. Uma vez que se obteve resposta positiva, encontrando pequenas discrepâncias entre a simulação numérica e os dados coletados em campo, foi possível buscar otimizações do processo com a mudança da emissividade das paredes por meio das tintas.

Devido aos dados fornecidos pela Saint-Gobain, seria difícil estimar e modelar a queima de uma carga específica dentro do forno, posto que são processados diversos tipos de refratários dentro do forno e, sobretudo, em arranjos geométricos distintos dentro da câmara. Por esse motivo, criou-se uma carga com posição fixa dentro do forno, como apresentado na figura 36 de modo a determinar se a alteração da emissividade do refratário impactaria em mudanças significativas em radiação atingindo a superfície da mesma. A carga possui condutividade térmica de $4 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, emissividade igual a 1 e densidade de 4000 Kg m^{-3} .

O escoamento turbulento foi modelado por meio das equações de Navier-Stokes e duas adicionais (modelo k- ϵ , apresentado na seção 4.8) utilizando as constantes padrões do software: a combustão pelo modelo “*pre-mixed combustion*” (seção 4.8) para reduzir o tempo computacional, sem, no entanto, abdicar de precisão nos resultados obtidos e, a radiação, por meio do modelo DOM adotando-se 4 ângulos polares e 8 azimutais, totalizando 32 discretizações angulares nas quais a RTE é resolvida.

O forno possui uma parede com espessura de cerca de 30 cm contendo um material refratário de baixa condutividade térmica ($k= 0,4 \text{ W/mK}$) e densidade de 2700 Kg/m^3 . Por estar dentro da unidade fabril, não exposto às intempéries, a

retirada de energia das paredes externas por convecção foi modelada com uma condição de contorno utilizando um coeficiente de convecção $h = 5 \text{ W/m}^2\text{K}$ e uma temperatura de “*free stream*” de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sendo essa uma limitação do modelo que será abordada na discussão.

O forno conta com um sistema de 8 queimadores que, para fins de simulação, foram simplificados como 2 círculos concêntricos contendo diâmetro interno de 11 cm e externo de 30 cm. O primeiro é utilizado como a entrada de combustível e o segundo, de ar. O gás utilizado possui composição apresentada na Tabela 5.2. As vazões apresentadas são provenientes de dados fornecidos pela empresa, sendo $0,4 \text{ Kgs}^{-1}$ de combustível e 2 Kgs^{-1} de ar, que é introduzido no sistema a uma temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 5.2: Composição do combustível e comburente utilizada nas simulações numéricas

Composição	Combustível (%)	Ar (%)
CH ₄	90	0
C ₂ H ₄	7	0
C ₂ H ₆	3	0
O ₂	0	23
N ₂	0	77

A interação dos gases de combustão e a radiação foi modelada usando o modelo EWBM (seção 4.3.2.2) por meio de uma subrotina acoplada ao software, visto que o mesmo não permite a introdução de modelos adicionais pela interface gráfica. O código desenvolvido foi gentilmente cedido pelo Dr. Yu Zhang, pesquisador da Universidade de Pequim. Por ser um modelo “não cinza”, a Tabela 5.3 apresenta as 9 bandas utilizadas para o cálculo do coeficiente de absorção dos gases de combustão.

Tabela 5.3: Intervalos de comprimento de onda para o cálculo do coeficiente de absorção via modelo EWBM

Banda	Limite Inferior (μm)	Limite superior (μm)	Coeficiente de absorção (m^{-1})
1	0	2,5	0
2	2,5	2,84	EWBM
3	2,84	4,15	0
4	4,15	4,69	EWBM
5	4,69	5,48	0
6	5,48	7,27	EWBM
7	7,27	12,42	0
8	12,42	18,92	EWBM
9	18,92	150	0

A primeira simulação realizada teve como objetivo central validar a simulação numérica com os resultados fornecidos pela Saint Gobain. Uma vez que se encontrou boa congruência entre os dados, procedeu-se à otimização, a qual foi subdividida em duas etapas.

As discretizações utilizadas para as equações de energia, turbulência e *Navier-Stokes* são esquemas do tipo “*second order upwind*”. O algoritmo para o acoplamento da pressão-velocidade foi o *simple*. Todas as simulações foram realizadas no estado estacionário, uma vez que o transiente, com o poder computacional disponível, requereria em torno de 2 a 3 anos por simulação. A solução foi dada como convergida via balanços de massa e energia, adotando-se 10^{-3} kg/s para a massa e 10^{-6} W para energia. Os “*under relaxation factors*” utilizados para todas as equações foram de 0,3.

Para cada simulação, foram necessárias cerca de 60 mil iterações para que se atingisse a convergência, resultando em cerca de 60h para cada simulação. Utilizou-se o “*pressure based solver*” para a resolução das equações diferenciais.

5.3.6 Otimização inicial

Nessa etapa, foi estudada a influência que uma tinta de alta emissividade e de alta refletância poderiam promover no forno. O chão foi considerado uma superfície adiabática por não dispormos de informações adicionais sobre a fundação do mesmo. Nas demais paredes, foi aplicada a condição de convecção mencionada na seção anterior. Para o caso inicial, no qual foi considerado o forno sem nenhum tipo tinta, assumiu-se uma emissividade 0.5 para todas as superfícies internas do forno.

O primeiro estudo consistiu em modificar a emissividade de todas as superfícies adotando o valor de 0,9, o que corresponde a um valor próximo de uma tinta de alto desempenho, como o fornecido pela AREMCO. A etapa de pós-processamento subsequente pautou-se em analisar o fluxo de calor médio que atingiria a superfície da carga posicionada na região central, os fluxos de calor perdidos pela parede e pelo sistema de exaustão e as temperaturas médias, tanto da carga como do gás dentro da câmara do forno.

O segundo estudo, de forma análoga, considerando-se apenas a alteração do valor de emissividade dos refratários, adotando-se $\epsilon = 0,1$, o que corresponde a uma tinta de alta reflectância.

5.3.7 Otimização com o auxílio de metodologia estatística determinística

Uma vez obtidos os resultados das simulações mencionadas na seção anterior, foi possível realizar uma nova etapa em que foram estudadas combinações de emissividade em paredes distintas visando determinar se haveria a possibilidade de obter ainda melhores resultados. Para isso, foram propostas uma série de

simulações baseadas em combinar os dois níveis de emissividade (0,1 e 0,9) nas 4 paredes internas do forno (parede dos queimadores, laterais, chão e teto) totalizando um total de 16 possibilidades. Do pós processamento extraíram-se os mesmos dados supracitados e, a partir disso, utilizou-se um modelo de regressão linear.

O modelo escolhido (Equação 5.1) fundamentou-se na análise de variância ao nível de 5% de significância no qual correlacionaram-se as variáveis independentes teto (C), parede do queimador (B), chão (G) e paredes laterais (L) e as duas variáveis dependentes (Qrad) e temperatura da carga (T).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot C + \beta_2 \cdot B + \beta_3 \cdot G + \beta_4 \cdot L + \beta_5 \cdot B \cdot C \cdot L \cdot G + \omega \quad (5.1)$$

Da Equação 45, β_i são os coeficientes ajustados pelo método dos mínimos quadrados, Y é a variável dependente (Qrad ou T) e ω consiste no erro aleatório. A análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão possibilita avaliar a significância do modelo e dos seus termos componentes (fatores isolados e interações dos fatores), sendo a significância dos termos evidenciada pelos gráficos de Pareto. Pela formulação das hipóteses, P-valor igual ou superior ao nível de significância implica que o modelo ou os coeficientes são significativos, e não significativos em caso contrário. A qualidade do ajuste é avaliada em função do coeficiente de determinação (R^2).

O teste de normalidade de Anderson-Darling sobre os resíduos da ANOVA do modelo de regressão foi utilizado com o objetivo de avaliar a normalidade, premissas imprescindíveis de serem avaliadas em um teste considerando a análise de variância. Um P-valor maior ou igual ao nível de significância (5%) implica na normalidade dos resíduos, o que valida o modelo da ANOVA.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das tintas

A primeira etapa visando o entendimento dos mecanismos que propiciam as propriedades ópticas das tintas, sejam elas de alta emissividade ou reflectância, iniciou-se com a pesquisa das fichas de dados de segurança (comumente denominada na língua inglesa por MSDS), de forma a encontrar dados relativos à composição química. Para o produto de alta emissividade, os dados apresentados em sua ficha constam água, cromita de cobre, sílica e um espinélio do qual não são fornecidas maiores informações. A fase indicada por cromita de cobre, embora não usual como um agente de alta emissividade, é descrita em alguns artigos como adequada para esse fim. No trabalho de Campitelli *et al* [109], uma fase semelhante foi utilizada para o desenvolvimento de uma tinta de alta emissividade, sendo uma cromita de ferro. Os autores, por meio de uma metodologia para a aferição de emissividade baseada no uso de um pirômetro óptico, obtiveram valores superiores a 0.8, sendo condizentes com os indicados no catálogo da AREMCO [101](2). No mesmo, encontra-se a limitação de temperatura de 1375 °C para o uso da tinta, sendo próximo ao ponto de fusão de seu agente de alta emissividade [117].

A etapa subsequente pautou-se em comprovar, via difração de raios X, se haveriam fases adicionais ou outras informações que pudessem ajudar na compreensão do mecanismo relativo à elevada emissividade. Como observado na Figura 6.1, não puderam ser identificados picos a não ser o da cromita de cobre. Essa análise nos permitiu afirmar que o espinélio não identificado no catálogo é, possivelmente, alguma fase muito próxima à cromita de ferro, sendo provavelmente algum tipo de espinélio no qual o cromo foi substituído por outros átomos, sendo descrito na literatura que os mais comuns são Zn, Al e Fe [118]. Sua quantidade, porém, deve estar abaixo ao limite de detecção da técnica empregada que, pelas condições empregadas no ensaio, deve estar na faixa de 3 a 5%.

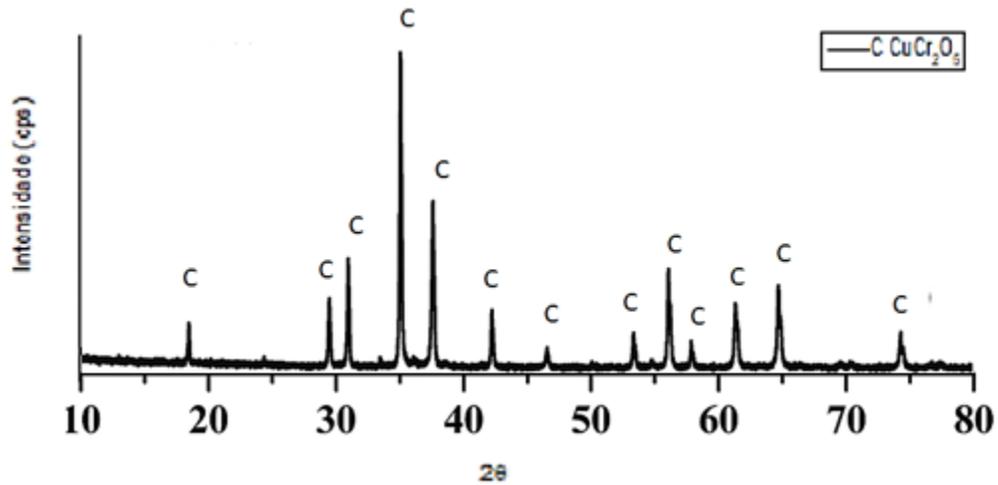


Figura 6.1: Difratograma da tinta de alta emissividade da AREMCO.

A quantificação dos constituintes fez-se com o uso da fluorescência de raios X, sendo esse ensaio realizado na Saint-Gobain. O resultado é encontrado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Resultados da análise de fluorescência de raios X.

Constituinte	% massa
SiO ₂	4,91
Al ₂ O ₃	16,25
Fe ₂ O ₃	0,41
TiO ₂	0,2
CaO	0,12
MgO	0,06
K ₂ O	0,09
P ₂ O ₅	48,0
Cr ₂ O ₃	17,9
MnO	0,45
CuO	11,2

A elevada quantidade de fosfato proveniente da análise de fluorescência é um indicativo do tipo de ligando utilizado, sendo descrito em algumas patentes [108] em quantidade dentro da mesma margem encontrada para produtos similares. As pequenas concentrações dos óxidos de titânio, cálcio, magnésio, potássio e manganês são provavelmente contaminantes que, no caso de composições visando alta emissividade, tem efeito benéfico, criando níveis “acceptores” que possibilitam novas transições entre níveis de energia e, conseqüentemente, maior probabilidade de absorção de fótons incidentes [48].

A análise da ficha MSDS da tinta de elevada reflectância [101] indicou apenas a presença de alumina, alumina coloidal e ácido nítrico, sendo esse último utilizado como o dispersante [119]. A análise de fluorescência de raios X não indicou nenhuma informação adicional que pudesse fornecer indícios de mecanismos de aumento da reflectância, encontrando-se apenas alumina (99,45%) e uma pequena concentração de óxido de sódio, magnésio e sílica, sendo esses provavelmente contaminantes. A análise de difração de raios X, apresentada na Figura 6.2, também não permitiu a detecção fases diferentes de alumina alpha e δ .

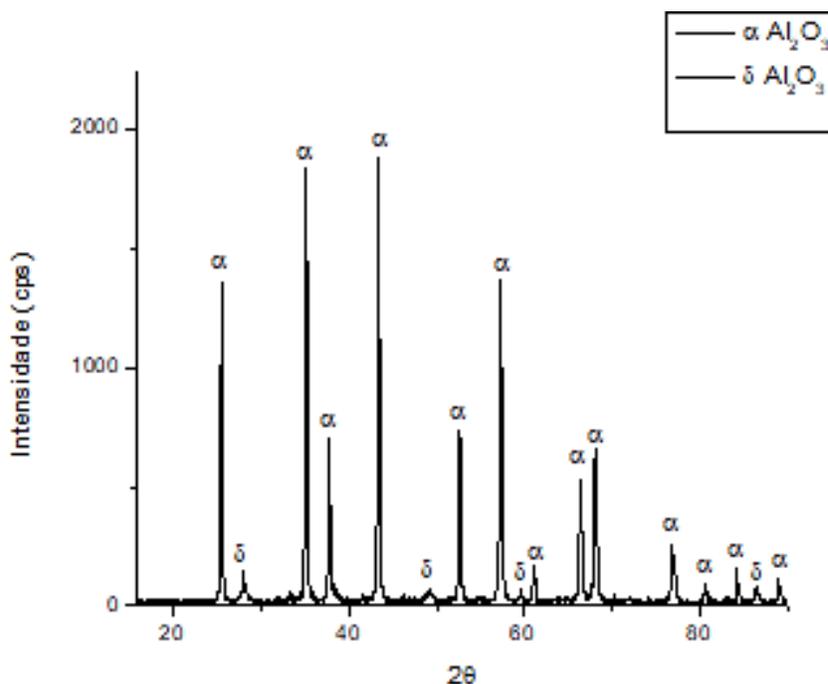


Figura 6.2: Difratograma da tinta de alta reflectância da AREMCO

Uma vez que esses resultados não forneceram indícios suficientes para que se compreendesse, em sua totalidade, as propriedades ópticas do produto fornecido pela AREMCO, investigou-se a distribuição de tamanho de partícula, sendo essa uma das técnicas pelas quais é possível aumentar o espalhamento. A Figura 6.3 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de partícula obtido por sedigrafia realizada no centro de pesquisa da Saint-Gobain.

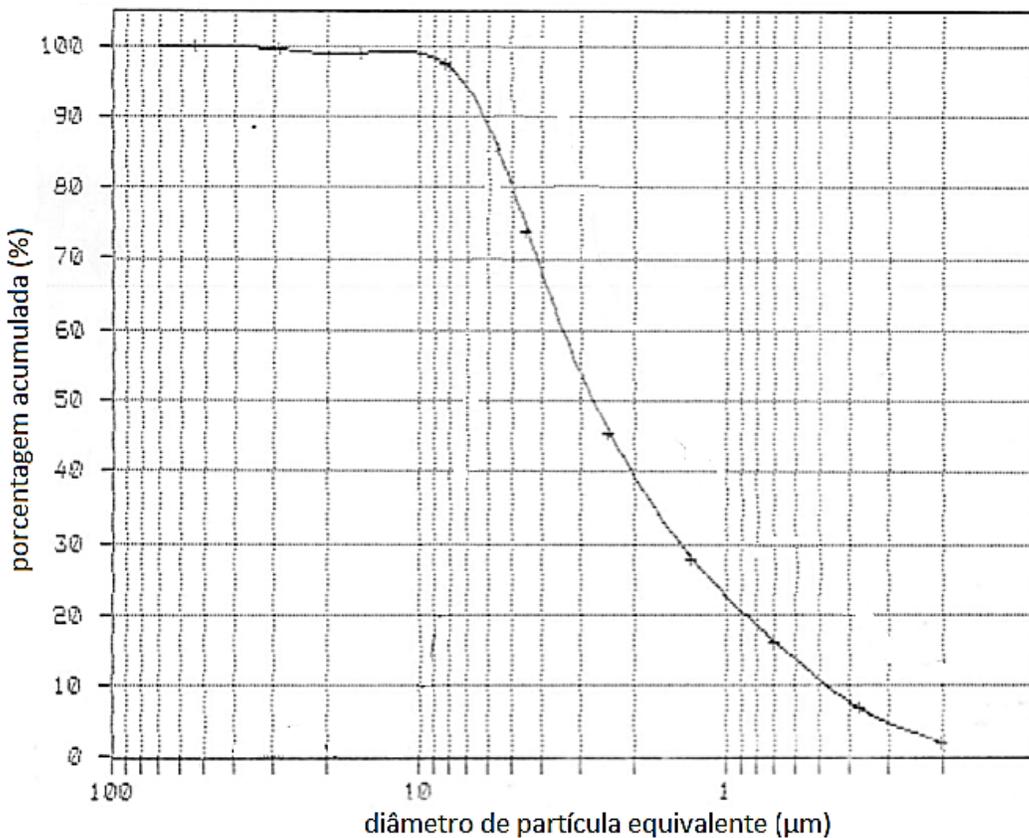


Figura 6.3: Distribuição de tamanho de partícula para a tinta de alta refletância

A análise desse gráfico revela um tamanho médio de partícula próximo de 3 μm , sendo na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda previstos pela lei de Wien para corpos acima de 1000 °C (2,89 μm). Essa proximidade de tamanho de grão e comprimento de onda da radiação incidente é descrita em trabalhos como [120-122] uma das possibilidades de aumentar o espalhamento da radiação.

Sendo assim, as informações obtidas pelas fichas MSDS e obtidas por meio das análises de difração de raios X e de distribuição de tamanho de partículas, juntamente com dados obtidos da literatura, foram suficientes para que houvesse o entendimento das propriedades ópticas dos produtos da AREMCO.

6.2 Ensaios em laboratório para a comprovação do desempenho das tintas

Seguindo a metodologia proposta na seção 5.1, a Figura 6.4.a) apresenta os resultados obtidos para o aquecimento padrão, no qual a carga e o forno são aquecidos simultaneamente até 1000 °C com uma taxa de 10 °C/min. Nesse experimento, a caixa construída é feita de SiC e a curva vermelha corresponde à temperatura da carga para a situação sem a tinta de alta reflectância e, a preta, com a parede externa revestida com o mesmo. Cada um dos experimentos foi realizado três vezes para cada condição e os valores médios estão apresentados. Observa-se claramente uma grande distinção entre o comportamento térmico após a aplicação do produto da AREMCO na face externa, havendo sensível diminuição da temperatura para o mesmo instante de tempo. A partir desses dados, foi possível construir a Figura 6.4.b), na qual é apresentada a taxa de aquecimento obtida pela derivada da temperatura pelo tempo. A taxa até o tempo de 3500 segundos é sensivelmente menor para a condição de elevada reflectância o que se traduz, fisicamente, em menor quantidade de calor por radiação atingindo a superfície da carga, o que evidencia que o efeito de bloquear radiação indicado pelo fabricante do produto realmente pode ser comprovado cientificamente. Para tempos superiores ao supracitado, ocorre a inversão das taxas o que pode ser compreendido pela lei de Fourier: quanto maior o gradiente de calor, maior o fluxo associado. Pelo fato de a carga estar em uma temperatura menor em comparação com o experimento sem a tinta o gradiente torna-se maior e, portanto, maior é o fluxo. Para o tempo superior a 6000 segundos, a inflexão da curva ocorre inicialmente para a condição sem tinta, evidenciando que a transformação de fase

$T_{i\alpha}$ para $T_{i\beta}$ foi retardada em quase 1000 segundos pela menor taxa de aquecimento para o segundo experimento.

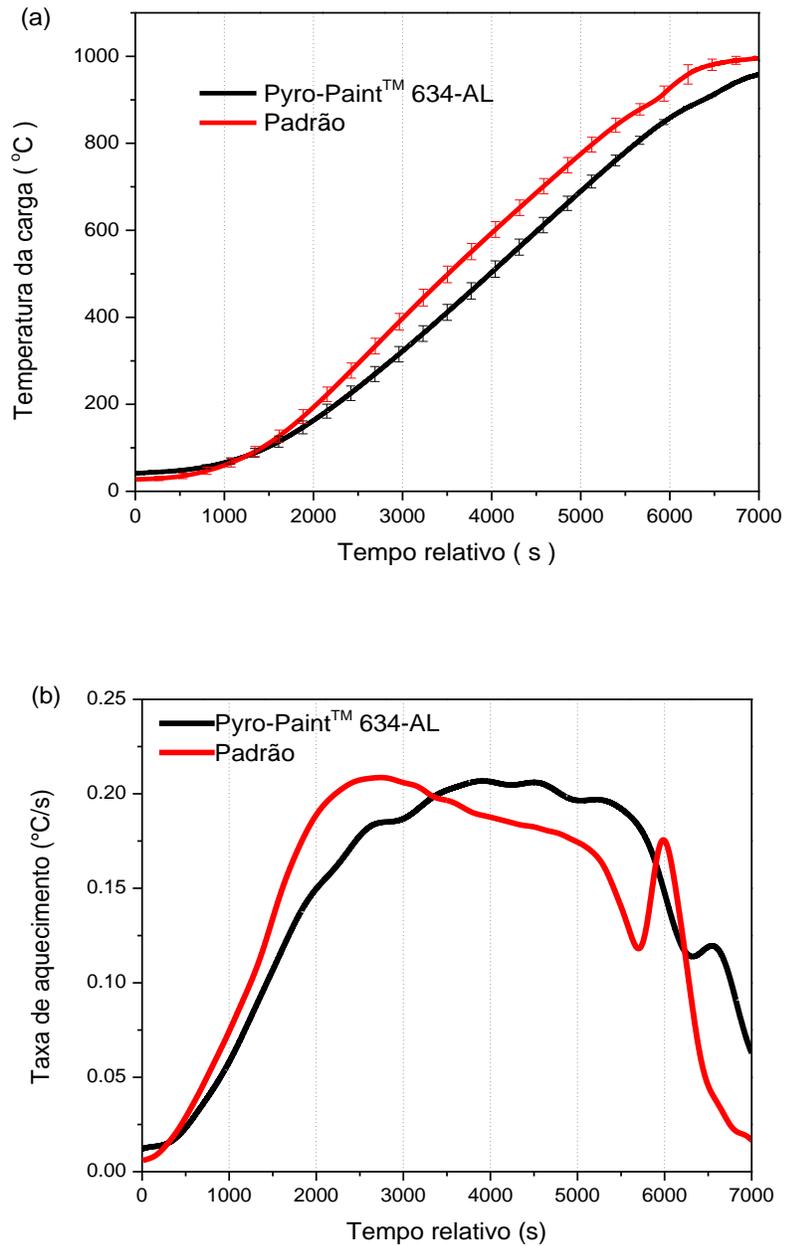


Figura 6.4: (a) Temperatura da carga de Ti durante aquecimento padrão com e sem a tinta de alta reflectância e. (b) taxa de aquecimento obtida utilizando os dados apresentados na figura 41 a).

O segundo experimento consistiu em avaliar se a elevada reflectância teria influência em uma condição de aquecimento isotérmica, na qual o forno e a caixa de SiC encontram-se previamente aquecidas a 1000 °C e, a amostra em temperatura ambiente, é inserida dentro da caixa. A Figura 6.5.a) apresenta os resultados obtidos nesse experimento. Como observado, não houve nenhuma mudança sensível entre as duas curvas, indicando que na condição isotérmica esse produto não apresenta um resultado significativo. Isso pode ser explicado pelo comportamento óptico do SiC em função da temperatura, sendo um sólido semitransparente em baixas temperaturas, mas opaco em altas [123]. Dessa forma, como o SiC é um material que naturalmente extingue a radiação na faixa de comprimentos de onda de interesse, aplicar algo para bloquear a radiação incidente nessa mesma faixa promove um efeito imperceptível. Na Figura 6.5.b) é apresentada a taxa de aquecimento da amostra, mas nenhuma diferença sensível também pode ser observada.

Os próximos experimentos consistiram em avaliar o desempenho da tinta de alta emissividade utilizando as mesmas condições de aquecimento anteriormente apresentadas, mas com uma caixa feita de um material rico em Al_2O_3 . A Figura 6.6 apresenta os resultados obtidos para o aquecimento padrão (sistema aquecido simultaneamente) com as paredes internas revestidas com alta emissividade. Nota-se uma mudança no comportamento térmico, sendo a temperatura da carga na condição com paredes internas revestidas superior à outra. No entanto, essa alteração não é tão sensível quanto no primeiro experimento apresentado nesta seção (aquecimento padrão com alta refletância revestindo a face externa da caixa de SiC). Isso pode ser entendido pelo modelo apresentado na seção 4.6.3, uma vez que a taxa líquida de calor associada aos corpos do sistema é proporcional à diferença de temperatura entre eles. Devido ao aquecimento simultâneo do sistema, esse gradiente entre carga e caixa é reduzido e, portanto, a mudança da emissividade das faces internas da caixa não promoveu uma diferença significativa, como evidenciado pela temperatura da amostra e sua taxa de aquecimento.

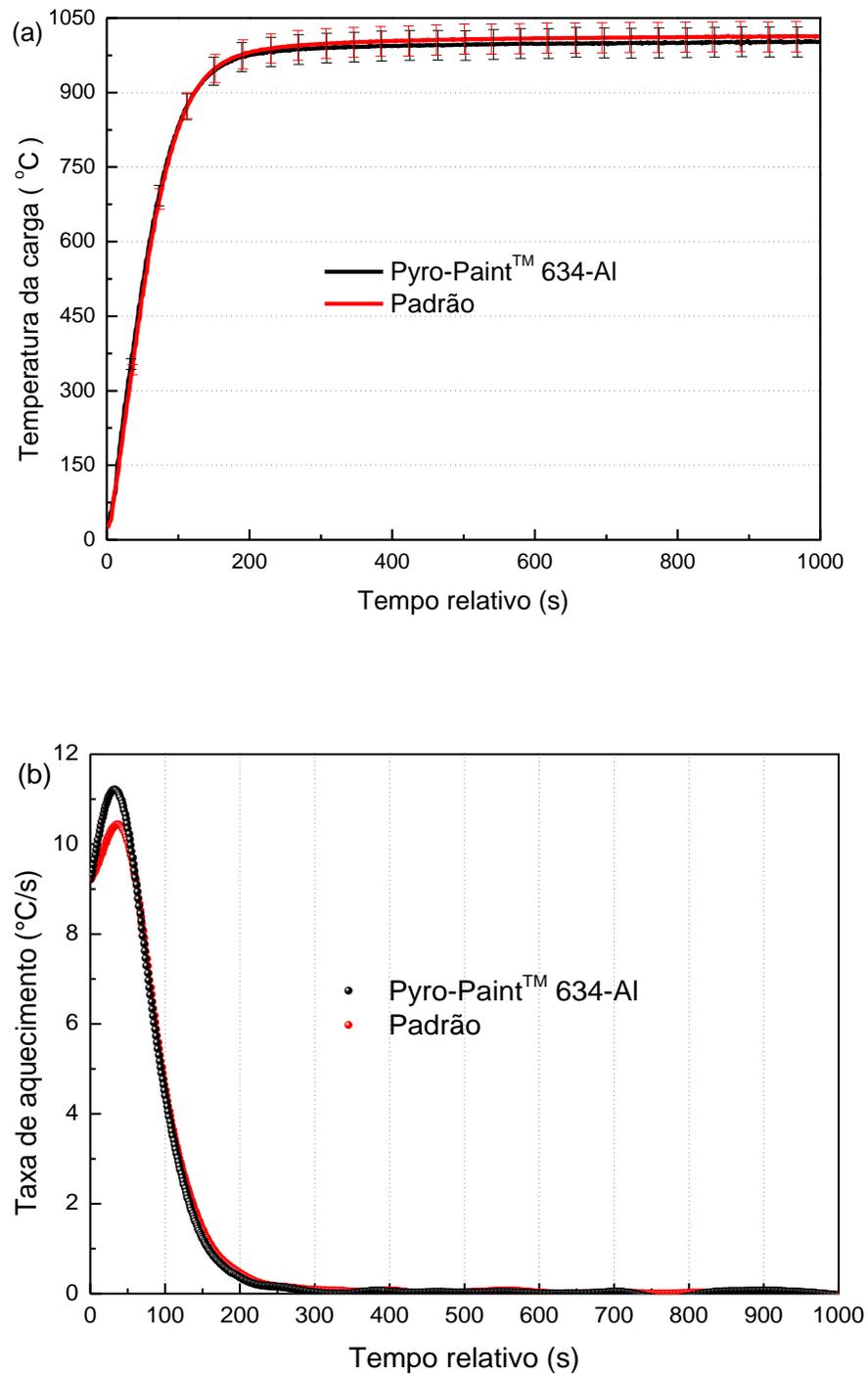


Figura 6.5: (a) Variação da temperatura da carga de Ti durante ensaio isotérmico com e sem a tinta de alta reflectância. (b) taxa de aquecimento obtida por meio dos dados apresentados na Figura 6.5 (b)

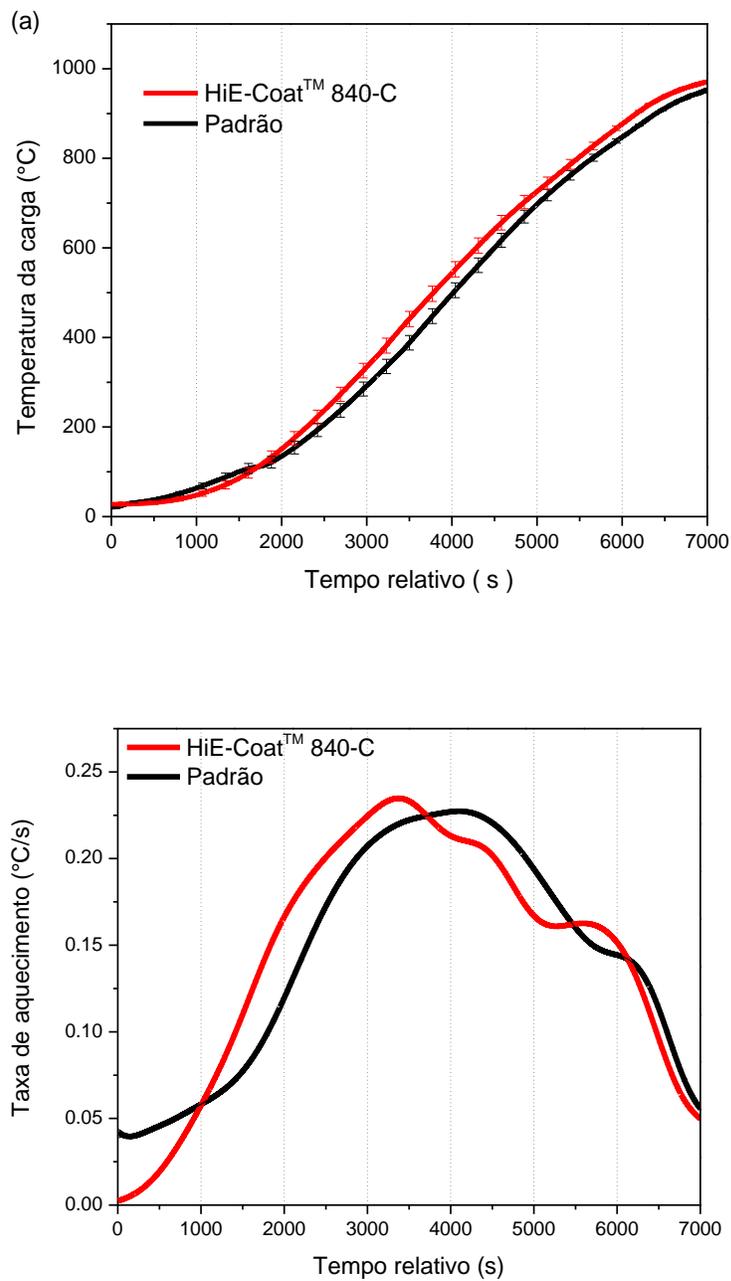


Figura 6.6: (a) Variação de temperatura da carga de Ti para o aquecimento padrão com e sem a tinta de alta emissividade. (b) Taxa de aquecimento obtida por meio dos dados apresentados na Figura 6.6 (a).

Para o experimento isotérmico (carga à temperatura ambiente introduzida no forno preaquecido) verificou-se um aumento significativo da taxa de aquecimento com o uso da tinta de alta emissividade nas faces internas da caixa. Uma vez que nesse experimento é gerado um gradiente considerável de temperatura entre as paredes da caixa e a amostra, o efeito da emissividade se torna mais pronunciável, ficando explícito nas Figura 6.7.a) e b). Essa característica de elevada emissividade ser mais indicada para situações em que existe uma variação considerável de temperatura entre a carga a ser aquecida e as paredes recobertas já foi explorada em alguns trabalhos da área [103-104]. Essa condição, embora assertiva no trabalho de Adams *et al* [124], é bastante questionável, visto que os modelos para o cálculo de transferência de calor via radiação em que se baseia são válidos desde que a atmosfera presente no sistema seja transparente à radiação proveniente da fonte de energia. Uma vez que existam moléculas que possam interagir, como H₂O, CO₂ e CO, análises pautadas em modelos conhecidos por “*surface-to-surface*” (sem meio participante) tendem a produzir respostas não realistas.

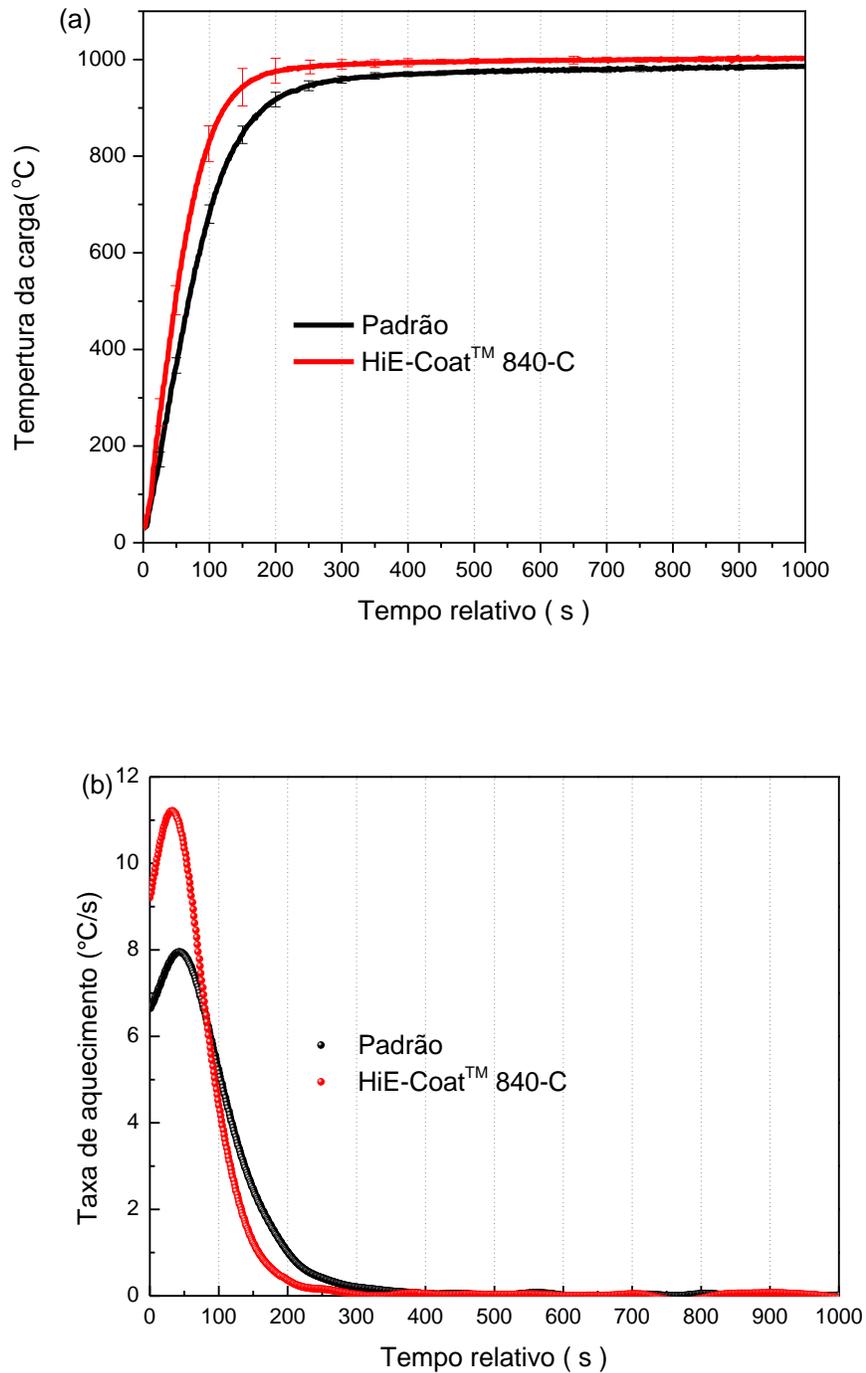


Figura 6.7: Variação de temperatura da carga de Ti para o aquecimento padrão com e sem o uso da tinta de alta emissividade. (b) taxa de aquecimento obtida por meio dos dados apresentados na figura 44 (a).

Todos esses experimentos demonstraram que ambos os produtos fornecidos pela AREMCO realmente possuem propriedades ópticas distintas e que puderam ter seus efeitos mensurados por meio da metodologia proposta nesse trabalho.

Esses resultados serviram como base para entender os fundamentos que regem a interação radiação/matéria sob a perspectiva da transferência de calor. Embora a metodologia empregada seja simples, foi possível determinar que os tipos de tintas de alta emissividade e refletância disponíveis no mercado são, algumas vezes, vendidas erroneamente como produtos similares, mas que ambas as propriedades ópticas são antagônicas entre si.

Dentre as muitas possibilidades em que se possam aplicar as tintas encontradas na literatura, como fornos, caldeiras, queimadores, tubulações na indústria de petróleo, dentre outros, utilizou-se a simulação numérica como forma de analisar os possíveis benefícios que, de forma empírica, não haveria tempo hábil para que se pudesse estudar dentro de um projeto de mestrado.

6.3 Simulação numérica para otimização do forno industrial pertencente à Saint-Gobain

O primeiro passo foi a validação da simulação numérica com dados fornecidos pela Saint-Gobain. Com as condições de queima apresentadas na seção 5.3.6, a temperatura média do forno, obtida por meio de uma série de termopares localizados em diversas posições, indicou uma temperatura média de 1450 °C. No presente estudo, a condição em que nenhuma tinta foi aplicada ao forno forneceu uma temperatura média de 1430 °C, sendo uma diferença inferior a 2% entre o experimental e teórico. Em virtude da boa congruência entre os resultados obtidos, foi possível proceder à etapa de otimização.

A Tabela 6.2 apresenta os resultados obtidos das simulações iniciais do forno pertencente à empresa Saint-Gobain, sendo a emissividade de 0.5 a condição em que o forno estaria sem nenhum tipo de tinta aplicado às paredes internas. A temperatura apresentada é referente à temperatura média da carga colocada na

posição central do forno, usada como referência, e o valor de “Qrad” a intensidade média de radiação que atinge a superfície da mesma.

Tabela 6.2: Resultados de temperatura e intensidade média de radiação na carga em função da emissividade das paredes.

Emissividade	Intensidade média de radiação (KW/m²)	Temperatura da carga (°C)
0.1	442	1398
0.5	478	1430
0.9	488	1442

Os dados apresentados revelam um aumento em termos de intensidade de radiação de cerca de 2% ao se modificar a emissividade do refratário com o uso de uma tinta de alta emissividade. Esse resultado está intrinsicamente ligado ao fato de que o aumento da emissividade amplifica a probabilidade dos fótons provenientes dos gases de combustão atravessarem a “*wavelength window*”, como apresentado na Figura 4.29. Os refratários foram modelados como sólidos opacos, acarretando que o total de energia transportado por radiação é, no caso de $\varepsilon = 0,5$, 50% refletido mantendo as mesmas características espectrais e 50% disperso nos comprimentos de onda característicos de um corpo negro à mesma temperatura da parede do refratário (lei de Planck). Sendo assim, ao se incrementar a emissividade para $\varepsilon = 0,9$, maior torna-se a distribuição de comprimentos de onda e, conseqüentemente, maior é a quantidade de energia disponível à carga, o que impacta também em maior temperatura final da mesma. O valor de 2% é bastante próximo ao encontrado em trabalhos de simulação numérica da literatura no qual foram estudados os ganhos de produtividade em fornos industriais por meio de tintas de alta emissividade [78]. No entanto, diversos trabalhos em que houve a comprovação experimental relatam ganhos bastante superiores ao apresentado, sendo 6% em [125] e incríveis 25% no estudo de Benko *et al* [126]. Essa discrepância entre simulação e dados experimentais reside principalmente no fato de como os sólidos são modelados nos trabalhos de simulação numérica.

Usualmente, adota-se o comportamento opaco para os refratários, mas como observado no trabalho de Rozenbaum *et al* [38], materiais tipicamente utilizados nessa indústria, como alumina, tem propriedades ópticas, como a transmitância, altamente dependente da temperatura, sendo semitransparentes em algumas faixas de comprimento de onda. Somado a isso, a emissividade é uma propriedade complexa, sendo fundamentalmente função da composição química e topologia do material, o que dificulta a reprodutibilidade de medidas que por si já são de extrema complexidade em altas temperaturas. Concluindo, os sólidos são considerados opacos pela indisponibilidade de dados confiáveis na literatura.

Pelos mesmos argumentos, explica-se a menor eficiência com o uso da tinta de alta reflectância, sendo que a preservação do comprimento de onda durante a reflexão aumenta a probabilidade de reabsorção pelos gases de combustão. Visualmente, esse efeito é observado na Figura 6.8, no qual destaca-se a quantidade de energia absorvida pelos gases do forno no plano $Z = 2,65$ m (região central do forno) para as simulações adotando $\epsilon = 0,1$ e $\epsilon = 0,9$.

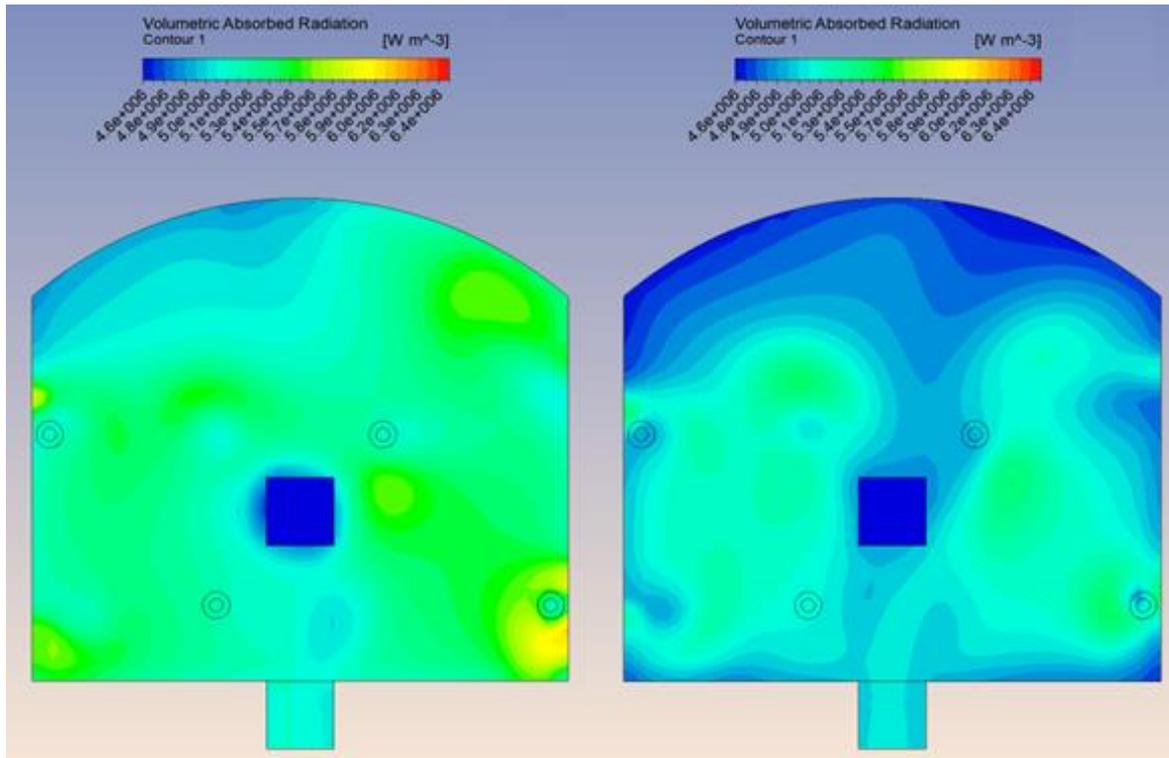


Figura 6.8: Absorção volumétrica de radiação pelos gases de combustão, sendo a imagem localizada à esquerda o forno inteiramente revestido com tinta de alta reflectância ($\epsilon = 0,1$) e, à direita, alta emissividade ($\epsilon = 0,9$).

Um efeito que é bastante indicado na literatura como um dos benefícios das tintas de alta emissividade é a melhor distribuição de calor, normalmente associada pela emissão isotrópica e pela elevada condutividade térmica dos compostos utilizados nas formulações, como SiC e Carbono. As temperaturas da carga e dos gases para o mesmo plano apresentado anteriormente são encontradas na Figura 6.9. Como observado, a elevada reflectância promoveu um aumento da temperatura dos gases e um decréscimo da temperatura carga, sendo o oposto para o caso de alta emissividade.

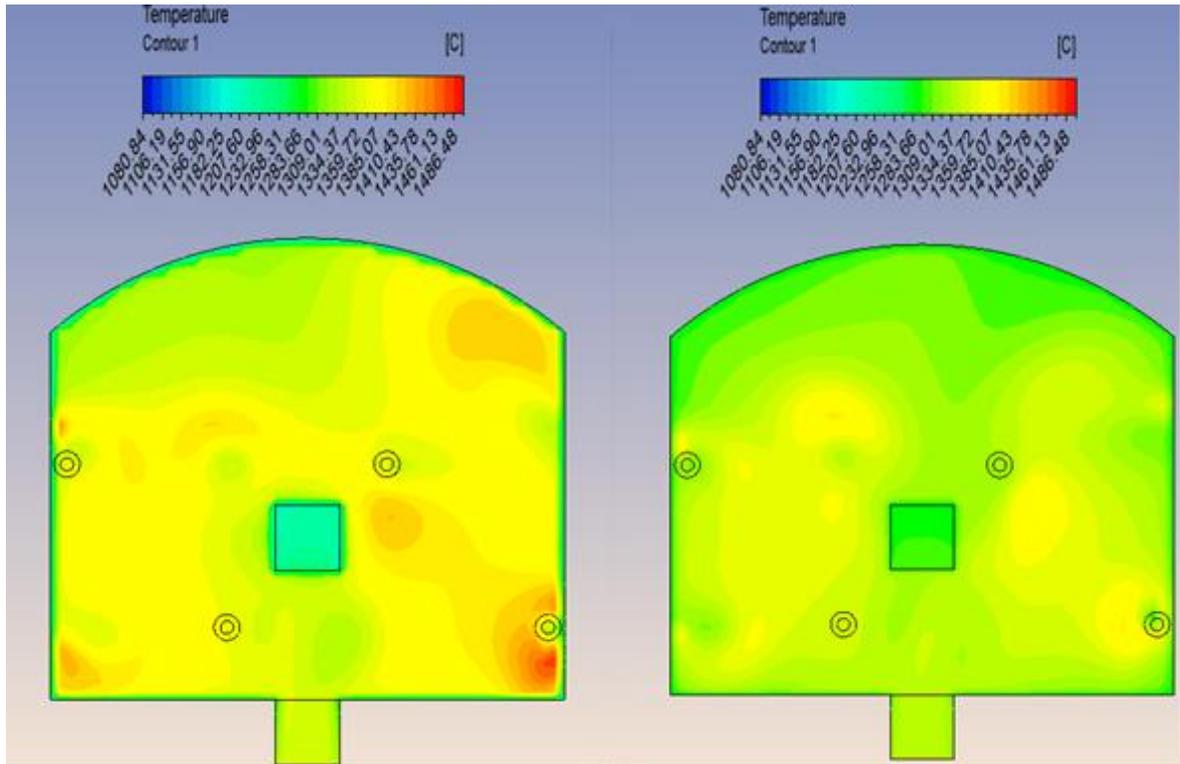


Figura 6.9: Temperatura da atmosfera do forno e da carga, sendo à esquerda ($\epsilon = 0,1$) e, à direita, ($\epsilon = 0,9$).

Outra forma de visualização é por meio de um histograma da temperatura do gás (Figura 6.10), no qual são apresentados no eixo y o número de células e, no eixo x, a temperatura. Nota-se, semelhante à figura anterior, que o gás apresenta uma temperatura superior para o caso de elevada reflectância.

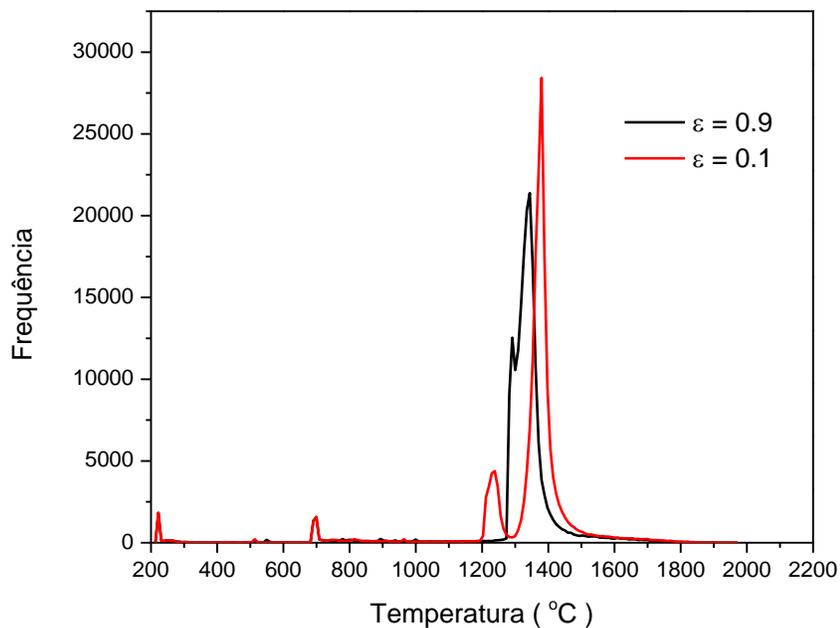


Figura 6.10: Histograma da temperatura do forno em função das condições de alta reflectância e alta emissividade

Um efeito indesejável observado na simulação numérica, embora não foco desse trabalho, foi a possibilidade de otimização da posição dos queimadores do forno. Como relatado pela empresa, o forno tem um gasto médio de combustível de aproximadamente 1 milhão de reais anual, sendo grande parte disso atribuído a uma baixa eficiência do processo. Na Figura 6.11 são exibidas as linhas de fluxo tendo como origem os queimadores.

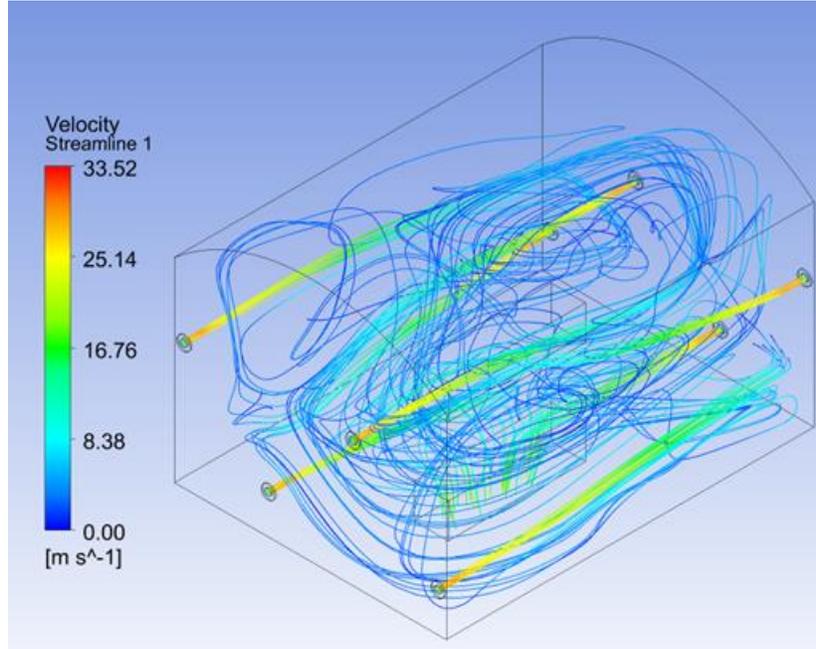


Figura 6.11: Linhas de fluxo coloridas pela velocidade, tendo início nos queimadores do forno

A análise dessa imagem, bem como das informações fornecidas pela empresa, permite identificar uma das possíveis causas da baixa eficiência: as linhas provenientes dos queimadores superiores situados próximos as paredes laterais indicam uma concepção errônea durante a construção do forno. Como observado, o gás de combustão produzido nas proximidades dessa região é utilizado majoritariamente para aquecer a parede oposta, havendo perda de energia para aquecer os refratários do forno em detrimento da carga. A partir disso, mapeou-se os fluxos de calor do forno para se estimar a quantidade de energia que é dispendida no processo.

Do total de energia proveniente da combustão do gás natural, apenas 37,4% é utilizado como calor útil (aquecer a carga), sendo 1,6% perdido pelas paredes e 62% nos gases de exaustão. Tipicamente, um forno industrial tem eficiências na faixa de 30 a 60% [127], revelando a urgente necessidade de otimização do

equipamento. Graficamente, esses valores são apresentados no diagrama de *Sankey* contido na Figura 6.12.

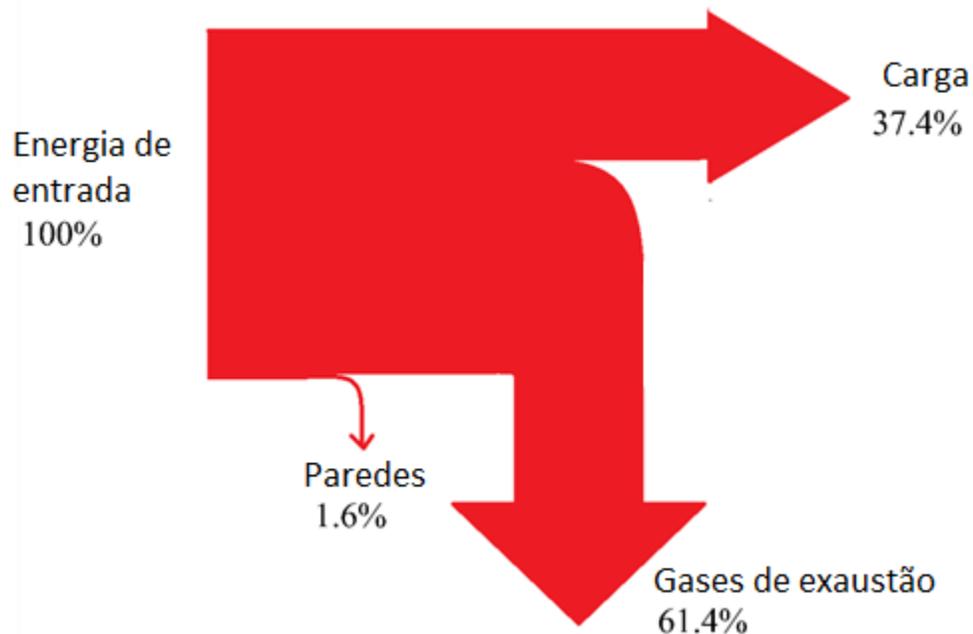


Figura 6.12: Diagrama de *Sankey* construído para o forno da Saint-Gobain. Fonte: acervo próprio

Embora fuja do escopo desse trabalho, foi informado que o forno estudado não possui um sistema de regenerador de calor, sendo esse um instrumento para reaproveitar os gases do sistema de exaustão, podendo-se transportá-lo para outros setores da fábrica e utilizá-lo no aquecimento de uma caldeira, por exemplo.

Para a tinta de alta reflectância encontraram-se os menores valores de Q_{rad} e temperatura da carga dentre as 3 simulações realizadas. No entanto, no trabalho de Chapman *et al* [79] encontra-se um estudo de otimização por meio de simulação numérica de um forno de reaquecimento de placas, sendo um dos parâmetros analisados a emissividade das paredes. A maior eficiência possível foi atingida utilizando-se paredes refletoras, mas segundo o próprio autor, devido às condições severas encontradas dentro do forno, como produção de fuligem decorrente de queima incompleta, manter elevada reflectância por longos períodos é impraticável.

Se forem utilizados tintas baseadas em estruturas bioinspiradas ou mesmo no refletor de Bragg, a afirmação procede, mas designs microestruturais com estrutura lamelar ou com controle de grão otimizado ao espalhamento da radiação, como a da AREMCO, podem suportar e manter as propriedades ópticas por longos períodos. Somado a esse trabalho, há também o estudo de De Ponte *et al* [128] no qual encontra-se uma excelente explicação sobre condutividade térmica, propriedades ópticas e as devidas correlações que devem ser feitas para entender o desempenho de um material em altas temperaturas. Laconicamente, apenas a caracterização de uma propriedade é insuficiente para prever o desempenho que o material apresentará. Portanto, é necessário, além de caracterizar a condutividade térmica em função da temperatura, um estudo das propriedades ópticas, como reflectância e transmitância em virtude da complexa interação entre radiação/matéria.

Ambos os estudos foram fundamentais para o entendimento mais profundo do tópico central desse trabalho e serviram como base para implementar uma metodologia mais rebuscada de otimização.

Inicialmente, cogitou-se dar prosseguimento ao trabalho utilizando algoritmos genéticos para contemplar uma ampla gama de possibilidades de configurações, subdividindo as paredes em pequenas regiões nas quais poder-se-iam testar inúmeras possibilidades de recobrimento com as tintas comerciais. No entanto, devido ao elevado custo computacional, sendo de 60h para cada simulação e, para a implantação de algoritmos genéticos, o “*input*” de dados seria de no mínimo 800 simulações, descartou-se a ideia.

6.4 Otimização combinada com metodologia determinística

Nesse estágio, foram desenvolvidas um total de 16 simulações nas quais combinaram-se os mesmos valores de emissividade (0,1 e 0,9) da etapa anterior em 4 níveis, que representam as paredes internas do forno, recebendo a seguinte designação: L para as paredes laterais, G para o chão, C para o teto e B para a

parede contendo os queimadores. Visualmente, essa nomenclatura adotada encontra-se na Figura 6.13.

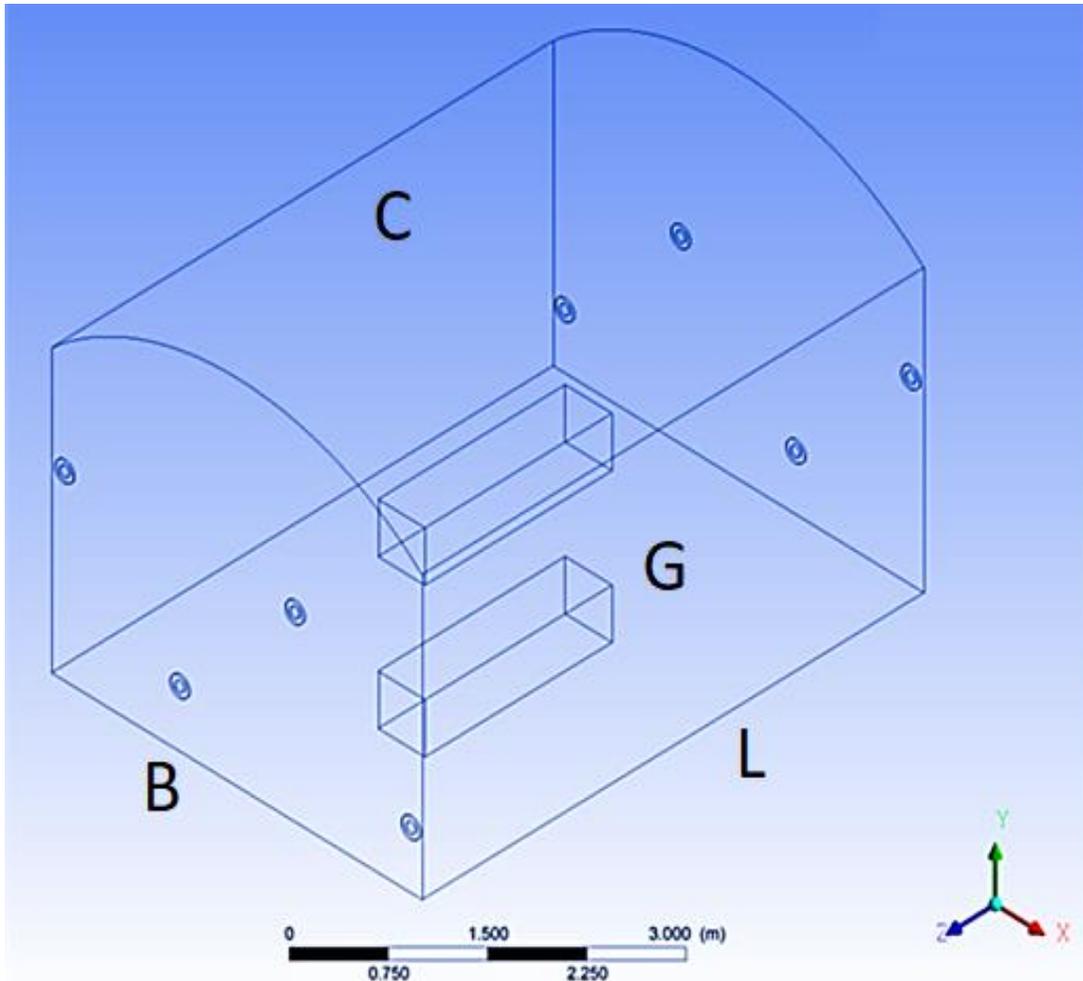


Figura 6.13: Nomenclatura utilizada nesse estudo para o processo de otimização do forno industrial. Fonte: acervo próprio

Os resultados obtidos das simulações numéricas, utilizando a mesma metodologia e avaliando-se os mesmos parâmetros da subseção anterior, estão apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Temperatura média e valor de radiação incidente na carga para as diferentes combinações de emissividade seguindo a nomenclatura apresentada na Figura 6.13.

	C	B	G	L	Qrad (KW/m²)	Temperatura da carga (°C)
	0,1	0,1	0,1	0,1	442	1398
	0,1	0,1	0,1	0,9	470	1424
	0,1	0,1	0,9	0,1	471	1424
	0,1	0,1	0,9	0,9	471	1426
	0,1	0,9	0,1	0,1	464	1419
	0,1	0,9	0,1	0,9	477	1430
	0,1	0,9	0,9	0,1	487	1441
Emissividade	0,1	0,9	0,9	0,9	498	1445
	0,9	0,1	0,1	0,1	455	1410
	0,9	0,1	0,1	0,9	474	1427
	0,9	0,1	0,9	0,1	484	1437
	0,9	0,1	0,9	0,9	486	1438
	0,9	0,9	0,1	0,1	486	1441
	0,9	0,9	0,1	0,1	480	1433
	0,9	0,9	0,9	0,1	488	1440
	0,9	0,9	0,9	0,9	488	1442

Os resultados de maior importância são, indubitavelmente, o obtido na etapa anterior e já discutido, onde o forno inteiro é recoberto com uma tinta de alta emissividade e de alta reflectância e, nessa nova etapa, a configuração destacada em negrito na tabela na qual o forno encontra-se com a tinta de alta reflectância

aplicado ao teto e, às demais faces, o de alta emissividade. Como observado, o valor encontrado tanto para a incidência média de radiação por unidade de área (Qrad) e para a temperatura média da carga são ligeiramente superiores aos obtidos para o melhor resultado que havia sido encontrado na primeira etapa das simulações numéricas. Embora a diferença entre ambos seja diminuta, como já apresentado, os valores obtidos tendem a subestimar os reais ganhos em virtude da falta de propriedades. Sendo assim, os reais ganhos que essa nova configuração implantada promoveria tem como limite inferior 20 KW/m² de radiação, resultando em 3 °C a mais em relação à condição de alta emissividade recobrando a totalidade do forno. Esse resultado é, de certa forma, inovador dentro do âmbito de empresas que comercializam ambos os produtos sob o escopo de conservação energética. As soluções térmicas oferecidas são, basicamente, apenas as 2 possibilidades extremas sendo somente alta emissividade ou alta reflectância. Até o momento, em nenhum contato com os fabricantes, mesmo com a AREMCO (fornecedora das tintas utilizadas nesse trabalho) nos foi informado que um projeto para um forno industrial pode conter ambas em regiões diferentes. Normalmente, é recomendado o uso de alta emissividade sem qualquer distinção de substrato, fonte de calor (resistência ou queimador) e propriedade dos refratários sem que seja fornecido um embasamento científico conjuntamente.

Para averiguar as causas que poderiam explicar essa melhoria de eficiência com o uso de elevada reflectância no teto do forno, foi desenvolvido um algoritmo no software Matlab baseado na técnica de Monte Carlo para resolver a RTE, o que permitiria obter, de forma qualitativa, a distância média que os fótons percorreriam dentro de um forno e, além disso, transformar essas informações em gráficos para visualizar a posição em que os fótons seriam “extintos”. Esse estudo foi realizado para avaliar se, a partir dos dados de concentração das espécies que interagem com a radiação infravermelha (majoritariamente H₂O e CO₂) proveniente do *software* Ansys/Fluent, seria possível determinar se os fótons emitidos pela chama do queimador poderiam percorrer toda a atmosfera do forno até atingir o teto. O algoritmo encontra-se no apêndice C

Os queimadores localizados mais próximos ao chão do forno encontram-se a uma distância maior em relação ao teto do que os localizados próximos à carga, como indicado na Figura 6.13. Por esse motivo, admitiu-se que a distância crítica, ou seja, àquela em que haveria absorção de mais de 99% dos fótons antes que atingissem o teto será entre os queimadores superiores e o teto, sendo essa de 1.9m. Se houver a absorção, os fótons provenientes dos queimadores inferiores teriam uma probabilidade ainda maior de serem absorvidos, visto que a distância percorrida até o teto é superior.

A Figura 6.14 apresenta o resultado obtido via simulação de Monte Carlo para um coeficiente de absorção médio proveniente da subrotina acoplada ao *software* Ansys/Fluent sendo $\beta_{ab} = 2 \text{ m}^{-1}$. Como observado na figura 51, a distância máxima que os fótons podem atingir é de cerca de 5 m, mas com uma distância crítica de apenas 1 m, sendo 99% dos fótons absorvidos nesse percurso. Por não ser o foco principal desse trabalho, maiores detalhes são encontrados juntos com o código, no apêndice C. Esse resultado indica que os fótons provenientes do gás de combustão são absorvidos antes que possam incidir sobre o teto do forno, o que explica a ausência do efeito benéfico que a tinta de alta emissividade promoveria e, por conseguinte, o ligeiro aumento pela de alta reflectância, responsável por reduzir a perda pelo refratário.

Aliada à essa metodologia, um modelo estatístico determinístico descrito na seção 5.3.8 foi utilizado para obter parâmetros adicionais que pudessem fornecer mais informações sobre a disposição ideal das tintas nas paredes do forno. A Tabela 6.4 apresenta os coeficientes obtidos pelo modelo de regressão linear para a estimativa de Qrad (Equação 5.1).

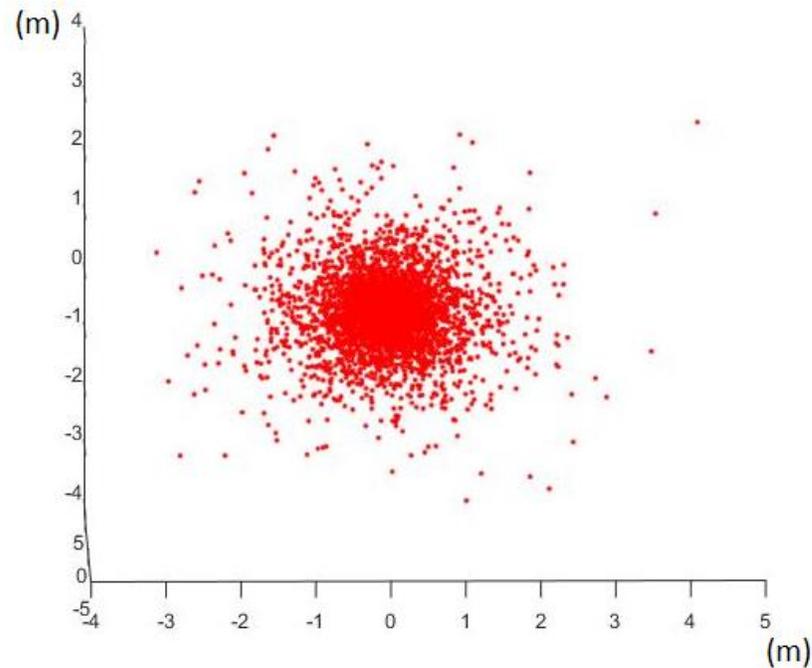


Figura 6.14: Simulação da posição em que ocorre a extinção dos fótons via técnica de Monte-Carlo

Tabela 6.4: Valores dos coeficientes de regressão linear para o cálculo de Qrad

Coeficiente	Valor
β_1	3891
β_2	7252
β_3	7801
β_4	2812
β_5	1250

O modelo ajustado então assume a seguinte forma: $Q_{rad} = 476726 + 3891 \cdot C + 7252 \cdot \underline{B} + 7801 \cdot \underline{G} + 2812 \cdot L + 1250 \cdot BCGL$ sendo $R^2 = 73.06\%$. Os termos B e G aparecem sublinhados por serem os únicos estaticamente relevantes à estimativa de Q_{rad} ao nível de significância de 5%. Fisicamente, essa equação com os coeficientes ajustados indica que tanto o teto (C) como as paredes laterais (L) apresentam menor influência no valor da radiação que atinge as superfícies da

carga quanto recobertas, seja com elevada emissividade ou reflectância, se comparadas com o a parede dos queimadores (B) e chão (G). Isso está relacionado com uma menor quantidade de calor via radiação incidente nas paredes laterais como apresentado na Figura 6.15. Nota-se que a intensidade da radiação proveniente dos queimadores mais distantes das paredes laterais é atenuada, sendo uma parcela muito pequena que realmente atinge as paredes laterais. No entanto, em relação à parede dos queimadores, devido à proximidade com a chama, existe uma maior quantidade de energia atingindo sua superfície e, conseqüentemente, maior relevância para o modelo estatístico. O mesmo se aplica em relação ao chão do forno.

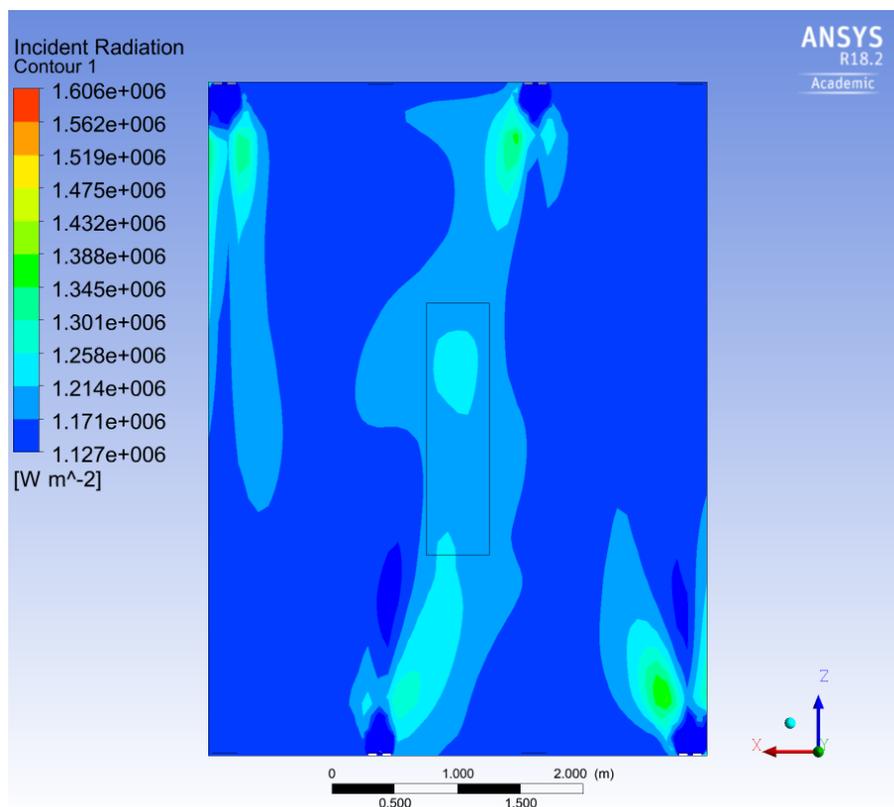


Figura 6.15: Valores de radiação incidente em secção do forno. O plano indicado é paralelo ao chão e encontra-se a 52 cm do solo, compreendendo todos os queimadores inferiores do forno.

Esse modelo estatístico, embora com um R^2 de aproximadamente 73% traduz, de forma simples, que existe uma probabilidade de erro de 27% ao se utilizá-lo para prever o desempenho do forno, sendo uma ferramenta que possibilita delimitar primariamente a relevância de cada uma das subdivisões em que se adotou nesse trabalho (níveis B, C, G e L). Devido ao elevado custo computacional para realizar as simulações, apenas os 4 níveis representam de forma grosseira o forno. Seria possível com maior capacidade de processamento segmentar todas as paredes do forno em pequenas regiões. Com isso, o número de simulações necessária ao modelo aumentaria significativamente, mas traria consigo uma maior capacidade de otimização do processo, pois nos permitiria determinar regiões específicas do forno no qual as tintas seriam aplicadas e, conseqüentemente, obter melhores possibilidades de aumentar a eficiência do forno.

Após o uso desse método estatístico, os dois resultados de maior relevância foram os já apresentados, no qual apenas o teto é recoberto com elevada reflectância, sendo as outras paredes com elevada emissividade e aquele em que as paredes laterais e o teto são revestidos com elevada reflectância e as demais com alta emissividade. Esse último resultado, embora não seja a melhor configuração em termos de disposição ideal das tintas visando a conservação de energia, é um ponto inicial para os futuros trabalhos de otimização e traz consigo a possibilidade de discussões mais aprofundadas, sobretudo sobre a possibilidade da utilização de tintas de alta reflectância em cenários onde a fonte de calor não seja um queimador ou similar. Como discutido anteriormente, a maior parte dos estudos encontrados apontam para alta emissividade, talvez pela facilidade de se produzir uma tinta com essas propriedades ópticas em relação à de elevada reflectância, que requer microestruturas mais complexas. Além disso, outro fator que também pode influenciar esse tipo de informação encontrada na literatura é a influência de grandes empresas ligadas ao ramo que fornecem a tecnologia de tintas de alta emissividade sob a alcunha de “licenciada pela Nasa”, sendo inúmeros trabalhos encontrados referenciando a empresa Emissshield, pioneira na comercialização da primeira geração de tintas da NASA. Sendo assim, esse trabalho contradiz algumas

informações presentes na literatura, principalmente as que afirmam que tintas de alta emissividade são a melhor solução para qualquer aplicação onde a radiação térmica seja o mecanismo de transferência de calor preponderante. O processo de otimização, como apresentado, será uma combinação das duas propriedades ópticas antagônicas entre si e a indicação que cada caso deverá ser analisado minuciosamente.

7 CONCLUSÕES

Esse trabalho buscou promover um maior entendimento na tecnologia de tintas para fornos industriais, sejam eles de alta emissividade e reflectância, aliando os conceitos provenientes da física do estado sólido para entender a interação radiação/matéria; de transferência de calor para realizar as simulações numérica e assim obter os benefícios para os cenários de maior complexidade, como o forno da Saint-Gobain; e da engenharia de materiais para entender quais os tipos de compostos e, fundamentalmente, estruturas que possibilitariam obter as propriedades ópticas desejadas.

O forno industrial investigado apresenta uma ampla gama de possibilidades para o aumento de sua eficiência, compreendendo desde os resultados obtidos nesse trabalho bem como uma mudança estrutural, que deve incluir uma sensível mudança na posição dos queimadores, na do sistema de exaustão e, principalmente, na instalação de um sistema de recuperação de calor, visto que os gases de exaustão, há uma temperatura de aproximadamente 1200° C, são liberados para a atmosfera e que poderiam facilmente serem utilizados em outros setores da fábrica, como, por exemplo, no aquecimento de caldeiras ou no próprio aquecimento do ar que alimenta a combustão neste forno. Todas essas modificações propostas podem, no entanto, ser exploradas via simulação numérica havendo uma diversidade de estudos encontrados na literatura indicando os melhores modelos, softwares e metodologias para a realização.

De forma geral, as conclusões de maior importância encontradas nesse trabalho são:

- Embora para materiais semitransparentes tanto elevada emissividade como reflectância podem ser utilizados para minimizar as perdas de energia do sistema, existem cenários em que um pode ser sobressair em relação ao outro
- As tintas fornecidas pela AREMCO demonstraram claramente comportamentos óticos distintos, sendo a vantagem sob o escopo energético

de cada uma específico para cada cenário, como a de elevada reflectância para barrar radiação incidente e a de alta emissividade na dispersão espectral.

- Em fornos em que a fonte de calor é uma resistência, as tintas de elevada reflectância tendem a apresentar um melhor desempenho, embora as características de absorção espectral da carga necessitem ser analisadas *a priori*
- As tintas de alta emissividade são mais significativas para processos em que a atmosfera do sistema atue como um meio participante, sendo a dispersão espectral dos fótons essencial para aumentar a eficiência do processo.
- A falta de dados espectroscópicos, especialmente em alta temperatura, continua sendo a maior dificuldade para que se possam obter simulações numéricas mais verossímeis
- A aferição da emissividade espectral é um processo extremamente complexo, visto que os diversos métodos de medida disponíveis envolvem equipamentos não facilmente encontrados e, sobretudo, reduzir o ruído decorrente dos gases atmosféricos dentro da câmara requer níveis de vácuo extremamente baixos. Sendo assim, a medida permanece restrita a poucos grupos de pesquisa, sendo a NASA a melhor referência.
- A simulação multifísica se apresentou como uma solução viável para contornar o problema da falta de método de escolha para a melhor tinta, sendo o software Ansys/Fluent o mais completo até o momento.
- Microestruturas especiais, como o refletor de Bragg ou mesmo as bioinspiradas são indubitavelmente grandes contribuições ao conhecimento científico, mas encontram-se um pouco distantes de aplicações práticas em fornos industriais. Manter as propriedades ópticas por longos períodos é vital a um produto que vise obter permanência no mercado. Nesse ponto, estratégias como controle de tamanho de grão e de composição química são mais viáveis em ambientes severos, como os fornos industriais.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

O uso da tecnologia de tintas, sejam eles de elevada reflectância ou emissividade, são uma técnica viável, tanto sob o escopo econômico como técnico, de aumentar a eficiência de processos nos quais a transferência de calor via radiação seja a forma preponderante. No entanto, como apresentado nesse trabalho, essa é apenas uma vertente dentre as inúmeras possibilidades, sendo os possíveis ganhos obtidos via simulação numérica de 2%, mas como discutido, podem chegar em termos práticos até 9%. Para o forno pertencente à empresa Saint-Gobain, explorado nesse trabalho, em virtude da ausência de regeneradores de calor, os ganhos pelo uso das tintas comerciais representariam economias de combustível que, traduzidas em capital, representariam cifras entre 40 a 90 mil reais ao ano. No entanto, regeneradores de calor são uma técnica já de longo conhecimento da indústria e, de forma geral, imprescindíveis a um processo que almeje elevada eficiência térmica. Posto isso, seria de bom proveito propor a implementação desse tipo de tecnologia ao forno estudado nesse trabalho, avaliando-se inicialmente o impacto por meio de simulação numérica, visto que os ganhos podem ser bastante mais expressivos que a solução encontrada nesse trabalho.

Outro tópico dentro da mesma temática que poderia ser explorado seria o desenvolvimento de equipamentos para a medida das emissividades espectral e direcional em função da temperatura, sendo esse dado bastante escasso na literatura em virtude da dificuldade da medida. Também o desenvolvimento de novas composições, sejam elas de elevada reflectância ou emissividade a partir da experiência do grupo de pesquisa.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Feynman, R. **Feynmann lectures on physics, vol 1**. Basic Books, 1964. 42 p.
- [2] Aristotle. **Nicomachean Ethics**. Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [3] World Energy Council World Energy Resources 2016. **World Energy Resources 2016**, p. 4–37, 2016.
- [4] Heynderickx, G.J.; Nozawa, M. High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22–23, p. 5657–5662, 2004.
- [5] Chapline, G.; Snapp, C.; et al. Thermal protection systems. **Engineering Innovations**, p. 182–199, 2014.
- [6] Bentley, R.W. Global oil and gas depletion: An overview. **Energy Policy**, v. 30, n. 3, p. 189–205, 2002.
- [7] Kontogeorgos, D.A.; Keramida, E.P.; et al. Assessment of simplified thermal radiation models for engineering calculations in natural gas-fired furnace. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 50, n. 25–26, p. 5260–5268, 2007.
- [8] Bohren, C.F.; Huffman, D.R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. JOHN WILEY & SONS, 1998.
- [9] Howell, J.R.; Siegel, R. **Thermal Radiation Heat Transfer**. EUA: CRC Press, 2010.
- [10] Modest, M. **Radiative Heat Transfer**. EUA: Academic Press, 2003.
- [11] Tsuji, H.; Gupta, A.; et al. **High temperature air combustion**. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [12] Spuckler, C.M. Analysis of thermal radiation effects on temperatures in turbine. **Materials Science and Engineering A**, v. 245, n. 245, p. 150–159, 1998.
- [13] Boston University. Miniphysics. Planck radiation law and Wien displacement law (2017). Disponível em <<https://www.miniphysics.com/uy1-planck-radiation-law-and-wien.html>>. Acesso em 04/03/2017

- [14] University of California. Blackbody Radiation (2017). Disponível em <[https://phys.libretexts.org/TextMaps/General_Physics_TextMaps/Map%3A_University_Physics_\(OpenStax\)/Map%3A_University_Physics_III_\(OpenStax\)/6%3A_Photons_and_Matter_Waves/6.1%3A_Blackbody_Radiation](https://phys.libretexts.org/TextMaps/General_Physics_TextMaps/Map%3A_University_Physics_(OpenStax)/Map%3A_University_Physics_III_(OpenStax)/6%3A_Photons_and_Matter_Waves/6.1%3A_Blackbody_Radiation)>. Acesso em 04/08/2017.
- [15] Surrey Nanosystems. Ultra Black Absorptive Coating (2017). Acesso em <<https://www.surreynanosystems.com/assets/media/vantablack-vb-a4-data-brochure-2016.pdf>>. Acesso em 06/04/2017.
- [16] MeadInfo. Non Contact Temperature Measurement Got Easier with Pyrometer (2009). Disponível em <<http://www.meadinfo.org/2009/05/non-contact-temperature-measurement-got.html>>. Acesso em 04/08/2017.
- [17] Wang, Z. **Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging**. New York: Springer, 1995.
- [18] Feynman, R. **The strange Theory of Light and Matter**. New Jersey: Princeton University Press, 1985.
- [19] Bumrah, G.S.; Sharma, R.M. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 3, p. 209–215, 2016.
- [20] Zang, Y.; Li, Q.; et al. **Theory and Calculation of Heat Transfer in Furnaces**. Oxford: Academic Press, 2016.
- [21] Schermaul, R.; Learner, R.C.M.; et al. The Water Vapor Spectrum in the Region 8600-15 000 cm^{-1} : Experimental and Theoretical Studies for a New Spectral Line Database. **Journal of molecular spectroscopy**, v. 208, n. 1, p. 32–42, 2001.
- [22] Alberti, M.; Weber, R.; et al. Validation of HITEMP-2010 for carbon dioxide and water vapour at high temperatures and atmospheric pressures in 450-7600 cm^{-1} spectral range. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 157, p. 14–33, 2015.

- [23] Yamanouchi, T.; Tanaka, M. Absorption properties of the near-infrared water vapor bands. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 34, n. 6, p. 463–472, 1985.
- [24] Zhang, J.M.; Liu, Y. Fermi's golden rule: its derivation and breakdown by an ideal model. **European Journal of Physics**, v. 37, 2016.
- [25] University of California. Entropy Changes (2012). Disponível em <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry_\(Averill_and_Eldredge\)/Chemical_Thermochemistry/18.4_Entropy_Changes_and_the_Third](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry_(Averill_and_Eldredge)/Chemical_Thermochemistry/18.4_Entropy_Changes_and_the_Third)>. Acesso em 07/07/2017.
- [26] Shine, K.P.; Campargue, A.; et al. The water vapour continuum in near-infrared windows – Current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 327, p. 193–208, 2016.
- [27] Rosenmann, L.; Hartmann, J.M.; et al. Accurate calculated tabulations of IR and Raman CO(2) line broadening by CO(2), H₂O, N(2), O(2) in the 300-2400-K temperature range. **Applied optics**, v. 27, n. 18, p. 3902–3906, 1988.
- [28] Chauveau, S.; Deron, C.; et al. Radiative transfer in LTE air plasmas for temperatures up to 15,000 K. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 77, n. 2, p. 113–130, 2003.
- [29] Schenker, G.N.; Keller, B. Line-by-line calculations of the absorption of infrared radiation by water vapor in a box-shaped enclosure filled with humid air. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 17, p. 3127–3134, 1995.
- [30] Elsasser, W.M. **Heat transfer by infrared radiation in the atmosphere**. Cambridge: Harvard University Press, 1942.
- [31] Malkmus, W. Random Lorentz Band Model with Exponential-Tailed S^v-1 Line-Intensity Distribution Function. **Journal of the Optical Society of America**, v. 57, n. 3, p. 323–329, 1967.

- [32] Edwards, D.K.; Menard, W.A. Comparison of Models for Correlation of Total Band Absorption. **Applied Optics**, v. 3, n. 5, p. 621, 1964.
- [33] Kaviany, M.; Singh, B.P. Radiative Heat Transfer in Porous Media. **Advances in Heat Transfer**, v. 23, n. C, p. 133–186, 1993.
- [34] Liu, Y.; Zhang, X. Analysis of gas radiative transfer using box model and its comparison with gray band approximation. **Journal of Thermal Science**, v. 12, n. 1, p. 82–88, 2003.
- [35] Hottel, H.C.; Saforim, A.F. **Radiative transfer**. EUA: McGraw-Hill, 1969.
- [36] Modest, M.F.; Zhang, H. The Full-Spectrum Correlated-k Distribution for Thermal Radiation From Molecular Gas-Particulate Mixtures. **Journal of Heat Transfer**, v. 124, n. 1, p. 30, 2002.
- [37] Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Crystal Models (2015). Disponível em <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry_\(Averill_and_Eldredge\)/Chemical_Thermochemistry/18.4_Entropy_Changes_and_the_Third](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry_(Averill_and_Eldredge)/Chemical_Thermochemistry/18.4_Entropy_Changes_and_the_Third)>. Acesso em 03/02/2017.
- [38] Rozenbaum, O.; Meneses, D.D.S.; et al. A spectroscopic method to measure the spectral emissivity of semi-transparent materials up to high temperature. **Review of Scientific Instruments**, v. 70, n. 10, p. 4020–4025, 1999.
- [39] American Society for Testing and Materials. **E 1933–99a: Standard test methods for measuring and compensating for emissivity using infrared imaging radiometers**. ASTM International, West Conshohocken, PA., p. 5–7, 2006.
- [40] PCE Instruments. Manual Pyrometer 889B (2014). Disponível em <<https://www.pce-instruments.com/english/slot/2/download/4591191/manual-pyrometer-pce-889b.pdf>>. Acesso em 01/12/2016.
- [41] Florida University. Climate Science Investigations South Florida - Energy: The Driver of Climate (2009). Disponível em <<http://www.ces.fau.edu/nasa/module->

2/how-greenhouse-effect-works.php>. Acesso em 26/04/2017

[42] Richmond, J.C. Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids. **NASA SP-31**, 1963.

[43] Sacadura, J.F. Measurement techniques for thermal radiation properties. In: **Proceedings of the Ninth International Heat Transfer Conference**. Washington D. C.: 1990, p. 207–222.

[44] Katzoff, S. Symposium on Thermal Radiation Properties of Solids. **NASA SP-55**, 1964.

[45] Funai, A.I. A multichamber calorimeter for high-temperature emittance studies. **Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids**, p. 313–327, 1963.

[46] Limperis, T.; Wolfe, W.L. The measurement of total normal emittance of three nuclear reactor materials. **Measurement of Thermal Radiation Properties of Solid**, v. 357–364, 1963.

[47] Vader, D.T.; Incropera, F.P.; et al. Design and testing of a high-temperature emissometer for porous and particulate dielectrics. **Rev Sci. Instrum**, v. 57, p. 87–93, 1986.

[48] He, X.; Li, Y.; et al. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 5120–5129, 2009.

[49] HERING, R. Bidirectional reflectance of rough metal surfaces. **2nd Thermophysics Specialist Conference**, n. 67, 1967.

[50] Looney, J.P.; Zee, R.D. Van **Cavity Enhanced Spectroscopies**. San Diego: ACADEMIC PRESS, 2002.

[51] American Society for Testing and Materials. **C835 - 06(2013)e1: Standard Test Method for Measuring Total-Radiance Temperature of Heated Surfaces**. ASTM International, West Conshohocken, Appertura (Reapproved), p. 1–8, 2013.

[52] Brandt, R.; Bird, C.; et al. Emissivity reference paints for high temperature

applications. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 41, n. 7, p. 731–736, 2008.

[53] Mendes, J.U.L.; Silveira, F.F.; et al. COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF THERMAL SYSTEMS BUILT WITH REFLECTIVE. **Engenharia Térmica**, v. 8, n. December, p. 15–20, 2009.

[54] Omega. Emissivity of common materials. Disponível em <<https://www.omega.com/literature/transactions/volume1/emissivitya.html>>. Acesso em 16/11/2016.

[55] King, J.L.; Jo, H.; et al. Computation of total hemispherical emissivity from directional spectral models. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 109, p. 894–906, 2017.

[56] Švantner, M.; Honnerová, P.; et al. The influence of furnace wall emissivity on steel charge heating. **Infrared Physics and Technology**, v. 74, p. 63–71, 2016.

[57] Ouyang, Z.; Li, D. Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances. **Scientific reports**, v. 6, n. April, p. 24123, 2016.

[58] Kirchhoff, G. Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 185, n. 2, p. 275–301, 1860.

[59] Agassi, J. The Kirchhoff-Planck Radiation Law Considering Kirchhoff ' s law as it was initially meant. **Science**, v. 156, p. 30–37, 1967.

[60] Callister, W. d **Materials science and engineering: an introduction**. New York: JOHN WILEY & SONS, 2007.

[61] Engineers Edge. Overall Heat Transfer Coefficient Table Charts and Equation. Disponível em <www.engineersedge.com/thermodynamics/overall_heat_transfer-table.htm#table.htm>. Acesso em 04/08/2017

- [62] Lienhard, J.H. **A heat transfer textbook**. Cambridge: Phlogiston Press, 2003.
- [63] Marvin, Q. Optical Constants of Minerals and Other Materials from the Millimeter to the Ultraviolet. **Defense Technical Information Center**, 1987.
- [64] Gao, L.; Lequime, M.; et al. Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 501–509, 2011.
- [65] Rakic, A.D. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum. **Applied Optics**, v. 34, p. 4755–4767, 1995.
- [66] Christy, R.W.; Johnson, P.B. Optical Constants of the Noble Metals. **Physical Review B**, v. 6, p. 4370–4379, 1972.
- [67] Babar, S.; Weaver, J.H. Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited. **Applied Optics**, v. 54, p. 477–481, 2015.
- [68] Hagemann, H.J.; Gudat, W.; et al. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃. **Journal of the Optical Society of America**, v. 65, p. 742–744, 1975.
- [69] Eldridge, J.I.; Spuckler, C.M.; et al. Determination of scattering and absorption coefficients for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings at elevated temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 10, p. 2276–2285, 2009.
- [70] Haddad, E.; Kruzelecky, R.; et al. Tuneable Emittance Thin Film Coatings for Thermal Control. **Proceedings of the 11th Int. Symp. on Materials in Space Environment**, n. 1, p. 1–13, 2009.
- [71] Fang, V.; Futter, J.; et al. A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures. **GNS Science**, 2013.
- [72] Farrier, L.M. (2006). INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS ON THE SPECULAR REFLECTANCE OF LOW GLOSS COATINGS USING

BIDIRECTIONAL REFLECTANCE MEASUREMENTS. Tese de doutorado. Defense Technical Information Center. 2006

[73] Vivaldini, D.O.; Mourão, A.A.C.; et al. Revisão : Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 297–309, 2014.

[74] Tencer, J.; Howell, J.R. Coupling radiative heat transfer in participating media with other heat transfer modes. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 38, n. 5, p. 1473–1487, 2016.

[75] Habibi, A.; Merci, B.; et al. Impact of radiation models in CFD simulations of steam cracking furnaces. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, n. 11, p. 1389–1406, 2007.

[76] Sun, Y.; Zhang, X.; et al. Assessment of different radiative transfer equation solvers for combined natural convection and radiation heat transfer problems. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 194, p. 31–46, 2017.

[77] ANSYS, ANSYS User's Manual: Theory, Vol.IV. Swanson Analysis Systems, Inc, 2013 - 13.3.1 Overview and Limitations.

[78] Stefanidis, G.D.; Geem, K.M. Van; et al. Evaluation of high-emissivity coatings in steam cracking furnaces using a non-grey gas radiation model. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 2, p. 411–421, 2008.

[79] Chapman, K. s.; Ramadhyani, S.; et al. Modeling and parametric studies of heat transfer in a direct-fired continuous reheating furnace. **Metallurgical Transactions B**, v. 22, n. 4, p. 513–521, 1991.

[80] Rehfeldt, S.; Kuhr, C.; et al. Modeling of radiative heat transfer in an oxyfuel atmosphere with a wide band model and a weighted sum of gray gases. **Energy Procedia**, v. 4, p. 980–987, 2011.

- [81] Tang, G.; Wu, B.; et al. Modeling of the slab heating process in a walking beam reheating furnace for process optimization. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 113, p. 1142–1151, 2017.
- [82] SVantner, M.; Honnerovv, P.; et al. The influence of furnace wall emissivity on steel charge heating. **Infrared Physics and Technology**, v. 74, p. 63–71, 2016.
- [83] Staggs, J.E.J.; Phylaktou, H.N. The effects of emissivity on the performance of steel in furnace tests. **Fire Safety Journal**, v. 43, n. 1, p. 1–10, 2008.
- [84] Heynderickx, G.J.; Nozawa, M. High-emissivity coatings on reactor tubes for furnace walls. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 39, n. 25–27, p. 2647–2642, 2001.
- [85] Tran, A.; Pont, M.; et al. Real-time furnace balancing of steam methane reforming furnaces. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 134, p. 238–256, 2018.
- [86] Prieler, R.; Mayr, B.; et al. Prediction of the heating characteristic of billets in a walking hearth type reheating furnace using CFD. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 92, p. 675–688, 2016.
- [87] Nagy, J.; Jordan, C.; et al. Cfd Simulation of a High Temperature Furnace. **8th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries**, n. June, p. 1–9, 2011.
- [88] Mikulčić, H.; Vujanović, M.; et al. Reducing the CO₂ emissions in Croatian cement industry. **Applied Energy**, v. 101, p. 41–48, 2013.
- [89] Morgado, T.; Coelho, P.J.; et al. Assessment of uniform temperature assumption in zoning on the numerical simulation of a walking beam reheating furnace. **Applied Thermal Engineering**, v. 76, p. 496–508, 2015.
- [90] Bilger, R.W. Turbulent jet diffusion flames. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 1, n. 2–3, p. 87–109, 1976.

- [91] Liu, Y.J.; Li, J.D.; et al. A numerical analysis of slab heating characteristics in a rolling type reheating furnace with pulse combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 107, n. 19–20, p. 1304–1312, 2016.
- [92] Yan, L.; Yue, G.; et al. Development of an absorption coefficient calculation method potential for combustion and gasification simulations. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 91, p. 1069–1077, 2015.
- [93] Duarte, J. M.B. Numerical simulation of a tempering furnace. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Mechanical Department, Lisbon University. 2013.
- [94] Zhou, L.X.; Wang, F.; et al. Simulation of swirling combustion and NO formation using a USM turbulence-chemistry model. **Fuel**, v. 82, n. 13, p. 1579–1586, 2003.
- [95] Albrecht, B.A., Zahirovic, S., Bastiaans, R.J.M., Oijen, J.A. van, & Goey, L.P.H. de (2008). A premixed flamelet-PDF model for biomass combustion in a grate furnace. **Energy and Fuels**, 22(3), p. 1570–1580.
- [96] Bray, K.N.C.; Champion, M.; et al. Finite rate chemistry and presumed PDF models for premixed turbulent combustion. **Combustion and Flame**, v. 146, n. 4, p. 665–673, 2006.
- [97] Yang, W.; Blasiak, W. Numerical study of fuel temperature influence on single gas jet combustion in highly preheated and oxygen deficient air. **Energy**, v. 30, n. 2–4 SPEC. ISS., p. 385–398, 2005.
- [98] Mura, A.; Galzin, F.; et al. A unified PDF-flamelet model for turbulent premixed combustion. **Combustion Science and Technology**, v. 175, n. 9, p. 1573–1609, 2003.
- [99] Veynante, D.; Vervisch, L. Turbulent combustion modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 28, n. 3, p. 193–266, 2002.
- [100] Exporters India manufacturers. Glass Industry and heat transfer. Disponível

em <<https://www.exportersindia.com/firstescoindia/glass-industry-2763049.htm>>. Acesso em 01/08/2017

[101] AREMCO. Pyro-Paint 634-AL-P High reflectance coating. Material safety data sheet. Disponível em <<http://www.mtixtl.com/msds/MTIAluminaCoating-Powder.pdf>>. Acesso em 01/08/1017

[102] Tan, C.K., Tucker, R.J., et al. Development of a spectral radiation model to predict the performance of furnaces. In: **9th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers**, p. 1–10. 1983

[103] Kleeb, T.; Olver, J. High-Emissivity Coatings for energy savings in Industrial furnaces. **Ceramics & Refractories/Insulation**, p. 1–4, 2007.

[104] Stendera, J.; Bonsall, S. High emissivity coatings , do they really work? **Proceedings of the 47th Symposium on Refractories, The St. Louis Section and Refractory Ceramics Division of the American Ceramic Society**, 2000.

[105] Groot, P.; Dvorak, M. High emissivity TiC coatings for a first wall. **Fusion Engineering and Design**, v. 16, n. C, p. 307–309, 1991.

[106] Mourão, A.A.C.; Vivaldini, D.O.; et al. Fundamentos e análise de tintas refratárias de alta emissividade. **Cerâmica**, v. 61, p. 41–51, 2015.

[107] Steward, D.A., Leiser, D.B., DiFilore, R.R., & Katvala, V.W. **High efficiency tantalum-based ceramic composites structures**.US 7,767,305 B1. 2010

[108] Cressie, E.H. & Chapman, L.R. (1999). **High emissivity coating composition and method of use**. US 7,767,315 B1. 2010

[109] Campiteli, R.G.; Morelli, M.R. Efeito da adição de coating de cromita de ferro na emissividade de concreto refratário de alta alumina TT - (Effect of iron chromite coating addition in the emissivity of a high alumina refractory castable). **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 224–229, 2016.

[110] Heiss, W.; Schwarzl, T.; et al. Epitaxial Bragg mirrors for the mid-infrared and

their applications. **Progress in Quantum Electronics**, v. 25, n. 5–6, p. 193–228, 2001.

[111] Lawrence Berkley National Laboratory: University of California. **X-ray data booklet**. EUA: U.S. Department of Energy, 2009.

[112] Comsol. Ray Optics Module, destaques da versão 5.1. Disponível em <<https://br.comsol.com/release/5.1/ray-optics-module>>. Acesso em 04/09/2016

[113] Athanasopoulos, N.; Siakavellas, N.J. Programmable thermal emissivity structures based on bioinspired self-shape materials. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 17682, 2016.

[114] Ye, C.; Li, M.; et al. Highly reflective superhydrophobic white coating inspired by poplar leaf hairs toward an effective “cool roof.” **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3364, 2011.

[115] Pelissari, P.I.B.G.B.; Angélico, R.A.; et al. Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13356–13363, 2017.

[116] Pluchery, O.; Costantini, J.-M. Infrared spectroscopy characterization of 3C–SiC epitaxial layers on silicon. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 49, p. 495-502, 2012.

[117] Ghose, J.; Roy, S. Syntheses and studies on some copper chromite spinel oxide composites. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 7, p. 1179–1186, 1999.

[118] Müller, F.; Kleppa, O.J. Thermodynamics of formation of chromite spinels. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 35, n. 8, p. 2673–2678, 1973.

[119] Hanaor, D.; Michelazzi, M.; et al. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 235–244, 2012.

[120] Veprek, S.; Sarott, F.A.; et al. Effect of grain boundaries on the Raman spectra,

optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon.

Physical Review B, v. 36, n. 6, p. 3344–3350, 1987.

[121] Hensler, D.H. Light scattering from fused polycrystalline aluminum oxide surfaces. **Applied optics**, v. 11, n. 11, p. 2522–8, 1972.

[122] Peelen, J.G.J.; Metselaar, R. Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 1, p. 216–220, 1974.

[123] Cagran, C.P., Hanssen, L.M., et al. Temperature-resolved infrared spectral emissivity of SiC and Pt-10Rh for temperatures up to 900°C. In: **International Journal of Thermophysics**. v.28.2007, p. 581–597.

[124] Adams, B.; Denison, M.; et al. Impact of High-Emissivity Coatings on Process Furnace Heat Transfer. **AFRC 2014 Industrial Combustion Symposium**, p. 125–137, 2014

[125] Benko, I. High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces. **International Journal of Global Energy Issues**, v. 17, n. 1/2, p. 60, 2002.

[126] Benko, I. Energy conservation through increased emissivity in furnaces. **Periodica polytechnica ser. Mech. Eng.**, v. 35, n. 4, p. 235–245, 1991.

[127] Wunning, J.G. Energy-Saving Possibilities for Gas-Fired. **Heat treating progress**, p. 37–42, 2007.

[128] Ponte, F. De What Property Do We Measure—; Considerations on a Decade of ISO/TC 163. **Journal of thermal insulation**, v. 13, p. 160–190, 1990.

[129] NIST. Chemistry webbook. Disponível em <www.webbook.nist.gov/chemistry>. Acesso em: 01/06/2017.

[130] American Society for Testing and Materials. **E879 – 12: Standard**

Specification for Thermistor Sensors for General Purpose and Laboratory Temperature Measurements. ASTM International, West Conshohocken, Appertura p. 12–22, 2012

[131] Ibrahim, U.K.; Salleh, R.M. Application of Network Representation Model for Radiation Analysis. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 3, n. 3, p. 195–200, 2012.

APÊNDICE A

O aprendizado do software Ansys/Fluent foi realizado, dentre outros métodos, com a reprodução de um artigo encontrado na literatura no qual um forno laboratorial de pequenas dimensões é utilizado para prever o benefício do uso de tintas de alta emissividade [103]. Para isso, o autor propõe uma série de experimentos práticos e os compara com um modelo teórico baseado nas equações de transferência de calor. O experimento consiste em construir um forno como apresentado na Figura A.9.1 e realizar um experimento isotérmico semelhante ao descrito nesse trabalho para comprovação da eficiência das tintas de alta emissividade. O forno é preaquecido e uma carga de aço com um termopar introduzido em seu volume é inserida no forno e sua temperatura monitorada em função do tempo. Feito esse procedimento, o forno é recoberto internamente com uma tinta de SiC que, segundo os autores, possui uma emissividade de 0.9 e repete-se o procedimento usando a amostra de aço.



Figura A.9.1: Forno construído para o teste da tinta de alta emissividade [103].

Os dados fornecidos pelos autores utilizados para a reprodução do estudo e posterior aperfeiçoamento encontram-se na Tabela A.1.

Tabela A.1: Propriedades utilizadas para a simulação do forno Vesuvius

Propriedade	Carga (aço)	Refratário
Densidade (kg/m ³)	7850	-
Cp (J/kg*K)	490	-
Emissividade (antes recobrimento)	0,8	0,5
Emissividade (pós recobrimento)	0,8	0,9
Condutividade térmica	-	-
Área (m ²)	0,08	0,56

A metodologia do cálculo realizada pelos autores foi de balanço de energia utilizando o método do circuito para contemplar a parcela referente à radiação. Dessa forma, aplicando-o na equação geral de energia, obtém-se a Equação A.1.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A_F F_{F-S} \sigma (T_F^4 - T_S^4)}{Cp \rho_s V_S} \quad (\text{A.1})$$

sendo A a área [m²], F o “view fator”, σ a constante de Steffan-Boltzmann [Wm⁻²K⁻⁴], Cp a capacidade calorífica [Jkg⁻¹K⁻¹], ρ a densidade [Kgm⁻³], v o volume [m³] e os subíndices F e S utilizados para denotar, respectivamente, o forno e carga. A limitação indicada pelo próprio autor reside na introdução do termo convectivo como forma de transferência de energia, sendo a Equação A.2 a forma completa da mesma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A_F F_{F-S} \sigma (T_F^4 - T_S^4)}{Cp \rho_s V_S} + \frac{h A_S (T_F - T_S)}{Cp \rho_s V_S} \quad (\text{A.2})$$

Pela dificuldade em encontrar valores que representem bem a convecção natural (coeficiente h), a segunda parcela da equação foi descartada e, portanto, apenas o mecanismo de radiação foi contemplado.

Por meio de um software de edição de planilhas, para o instante de tempo $t = 0$, utiliza-se a Equação A.1 e é calculado o incremento de temperatura relativo à energia trocada entre o forno aquecido e a carga. Com isso, cada incremento de tempo torna-se um processo iterativo e, portanto, ao longo do tempo total do experimento é possível calcular a temperatura do bloco. A partir desses dados, construiu-se o gráfico apresentado na Figura A.9.2.

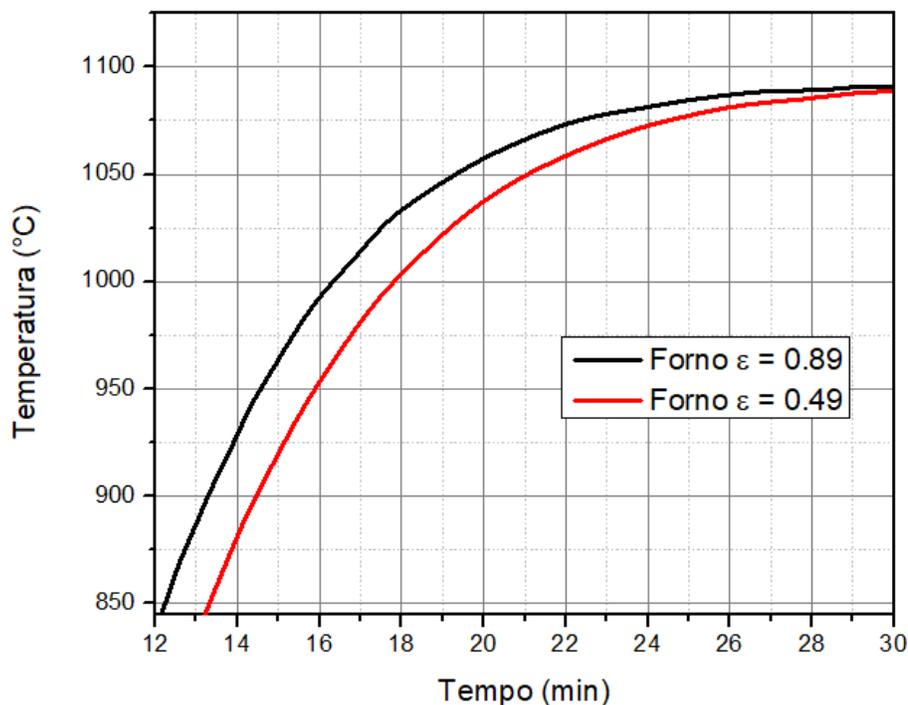


Figura A.9.2: Modelo teórico apresentado para prever o ganho com o uso de uma tinta de alta emissividade. Dados obtidos da referência [103].

Alguns dos fatores que explicam a baixa congruência entre os dados experimentais e teóricos são o calor específico constante do aço, visto que existe uma variação brusca do mesmo durante à transformação de fase que ocorre em

723 °C. Outra limitação reside no mecanismo de convecção, descartado da análise em função de se encontrar valores de coeficiente de película pouco confiáveis na literatura. Por fim, as variações de condutividade térmica em função da temperatura também não são contabilizadas pelos autores.

O ganho relatado ao introduzir a tinta de alta emissividade é de aproximadamente 9% pela simulação. No entanto, na simulação apresentada foram identificadas algumas restrições já discutidas que, por meio de um software de simulação numérica, puderam ser sanadas. A malha utilizada (Figura A.9.3) é composta por cerca de 70 mil volumes de controle, sendo um híbrido de elementos tetraédricos e hexaédricos.

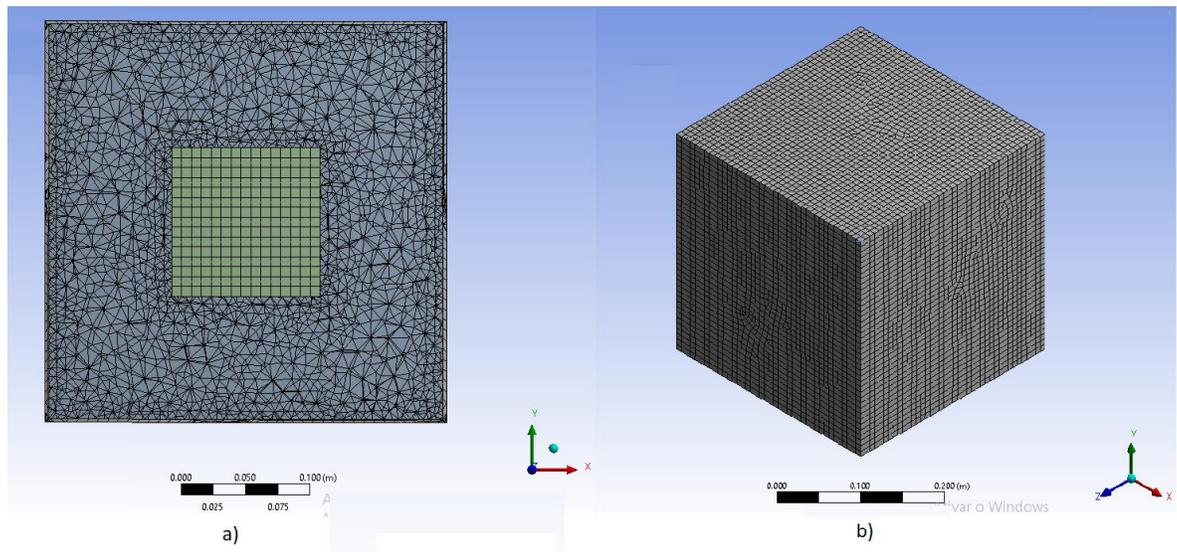


Figura A.9.3: a) Corte transversal identificando a carga localizada na posição central e a geometria do forno. b) Vista isométrica da malha utilizada nas simulações numéricas

Como forma de diminuir problemas inerentes ao processo de simulação numérica, as quinas das geometrias foram levemente arredondadas, utilizando um raio de curvatura de apenas 1 cm. Uma vez findada essa etapa, procedeu-se à coleta de dados e escolha de modelos matemáticos que pudessem aprimorar a metodologia proposta pelos autores. Sendo uma das maiores limitações o C_p do

aço constante, buscou-se introduzir no nosso modelo essa propriedade como função da temperatura. Os dados foram introduzidos mediante o uso do polinômio de Shomate, expresso pela A.3.

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad (\text{A.3})$$

Os coeficientes ajustados para o aço estão disponíveis no banco de dados pertencentes ao NIST [129]. A condutividade térmica do material também foi modelada como função da temperatura, sendo seus valores expressos por meio do gráfico contido na Figura A.9.4. A densidade, por não ter variações significativas em função da temperatura, foi considerada constante.

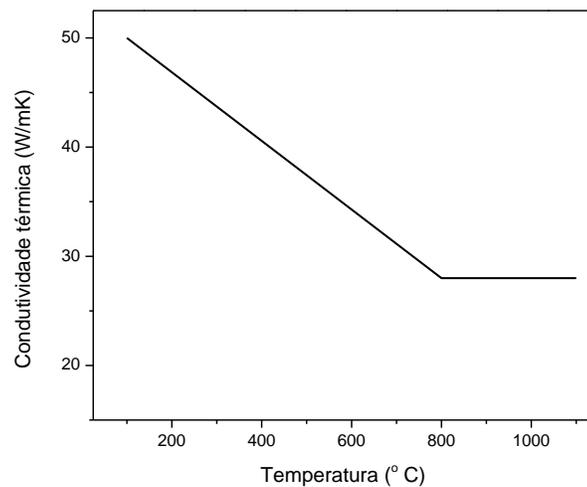


Figura A.9.4: variação da condutividade térmica de um aço baixo carbono em função da temperatura

A transferência de calor via convecção foi modelada para o modo de convecção natural utilizando o modelo recomendado pelo manual do software para condições em que existe elevados gradientes de temperatura dentro do sistema, sendo denominado por “*incompressible ideal gas law*”. O mesmo induz modificações de densidade do gás em função da temperatura de acordo com a A.4.

$$\rho_{gas} = \frac{P_{op}}{\frac{R}{M_w} T} \quad (A.4)$$

sendo ρ_{gas} a densidade do gás [Kg m^{-3}], P_{op} a pressão de operação do sistema [Pa], a qual deve ser informada dentro do próprio software de simulação, R a constante universal dos gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], M_w a massa molecular dos gases [Kg mol^{-1}] e T a temperatura [K]. Os valores da massa molecular já se encontram dentro do próprio banco de dados do Fluent e foram utilizados nessa simulação. Todos esses valores dependentes da temperatura não são passíveis de serem implementados via interface gráfica, sendo necessário incluir via sub-rotinas escritas na linguagem c.

O modelo de radiação empregado foi o DOM por ser um dos mais indicados em termos de convergência. Foram utilizadas nessa simulação 16 discretizações angulares, sendo 4 ângulos polares e 4 azimutais. Testaram-se algumas simulações com outros modelos, como os esféricos harmônicos e o de Rosseland, mas ambos não produziram respostas satisfatórias. Mediante todos esses dados, construiu-se a Figura A.9.5, na qual encontram-se os valores experimentais e o resultado das simulações numéricas desenvolvidas nesse trabalho.

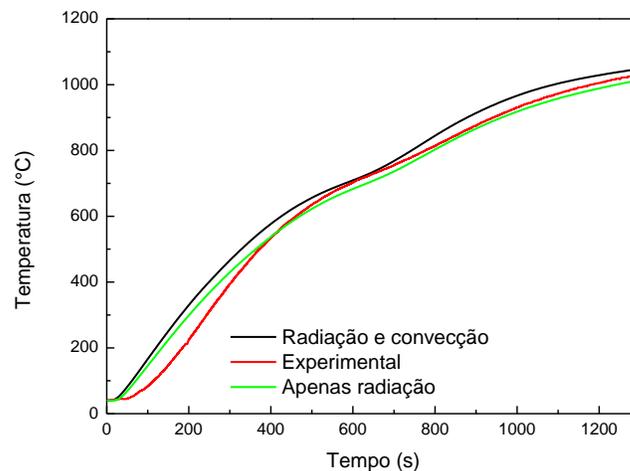


Figura A.9.5: Comparação entre os dados experimentais e a simulação numérica empregada

Nota-se que a maior discrepância entre os resultados da simulação e os experimentos residem justamente em tempos inferiores a 500 segundos. Esse fato se deve, provavelmente, a alguns fatores, como a queda de temperatura do forno no momento de sua abertura para que o bloco de aço seja introduzido e, em menor escala, a um efeito que o próprio termopar induz de erros de medidas: pela norma ASTM E879 – 12 [130], o termopar utilizado deve atender a uma relação volumétrica entre corpo de prova e termopar, sendo que o desbalanceamento pode incorrer em erros significativos da medida de temperatura pelo efeito de retirada de calor do corpo de prova pela haste do termopar. Dentre esses dois fenômenos, o de maior importância é o primeiro.

Como observado, o forno possui uma câmara interna de dimensões consideráveis e, durante a abertura para a inserção da amostra, é bastante plausível supor que haverá um decréscimo significativo de temperatura dentro do forno, sendo esse não indicado pelos autores. Frente a essa indisponibilidade de dados, o modelo construído nesse trabalho assume que a temperatura permaneceu constante em 1093 °C, resultando em temperaturas superestimadas para tempos inferiores a 500 segundos. Uma vez que o sistema reencontra o equilíbrio, nota-se que existe uma excelente aproximação entre os dados experimentais e os da simulação numérica, merecendo destaque o tempo de aproximadamente 750 segundos. Nesse, tanto o sistema de aquisição de dados dos autores bem como a escolha de valores de C_p utilizadas nesse trabalho apresentam claramente a transformação de fase presente no aço (transformação austenítica), observada pela inflexão da curva.

A partir desses resultados, a curva verde, na qual está sendo contabilizados apenas a radiação e a vermelha (dados experimentais) encontram-se quase que sobrepostas. Quando o mecanismo de convecção é considerado, existe uma pequena superestima entre o teórico e experimental, evidenciando que o mecanismo convectivo tem efeito pouco expressivo, fato esse coerente com toda a discussão apresentada nesse trabalho. Essa boa congruência entre os dados obtidos na literatura e a reprodução por meio da simulação numérica foram o

indicativo de que havíamos dominado os princípios básicos do Ansys/Fluent e que seria possível prosseguir para cenários mais complexos.

APÊNDICE B

Método do circuito elétrico:

Sejam dois corpos de área A_1 e A_2 e emissividades ε_1 e ε_2 , respectivamente. Havendo uma diferença de temperatura entre os corpos, haverá uma taxa líquida de calor associada. Semelhante a um circuito elétrico com 2 resistores em série, uma vez que exista diferença de potencial, ocorre a passagem elétrica. Nesse caso, a DDP é a diferença de temperatura e, a corrente, o fluxo de calor. Assim:

$$\text{Resistência de superfície 1: } R_1 = \frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1 A_1} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Resistência de superfície 2: } R_2 = \frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2 A_2} \quad (\text{B.2})$$

$$\text{Resistência espacial do sistema: } R = \frac{1}{A_1 F_{1-2}} \quad (\text{B.3})$$

$$\text{Quantidade de calor trocada: } Q = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1 A_1} + \frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2 A_2} + \frac{1}{A_1 F_{1-2}}} \quad (\text{B.4})$$

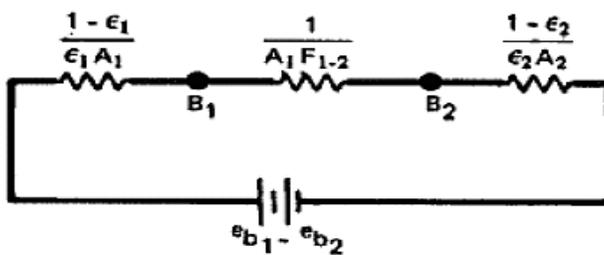


Figura B.1: Representação esquemática do método do circuito [9].

O cálculo do “view factor” é bastante trabalhoso dependendo das orientações relativas. Por esse motivo, existe uma série de geometrias para as quais já se tem tabelado, havendo a necessidade apenas de modificar os parâmetros referentes às

dimensões. Para o caso em que além das geometrias serem bastante complexas, existe também um grande número de superfícies trocando calor por radiação, algumas relações matemáticas facilitam os cálculos, como:

- Relação de reciprocidade: $A_n F_{n-h} = A_h F_{h-n}$
- Para uma superfície fechada subdividida em N partes: $\sum_j^N F_{i-j} = 1$

A Figura B.2 exemplifica a representação em forma de circuito para um cenário composto de múltiplas superfícies trocando calor apenas por radiação, sendo essa técnica também conhecida por método de Oppenheim.

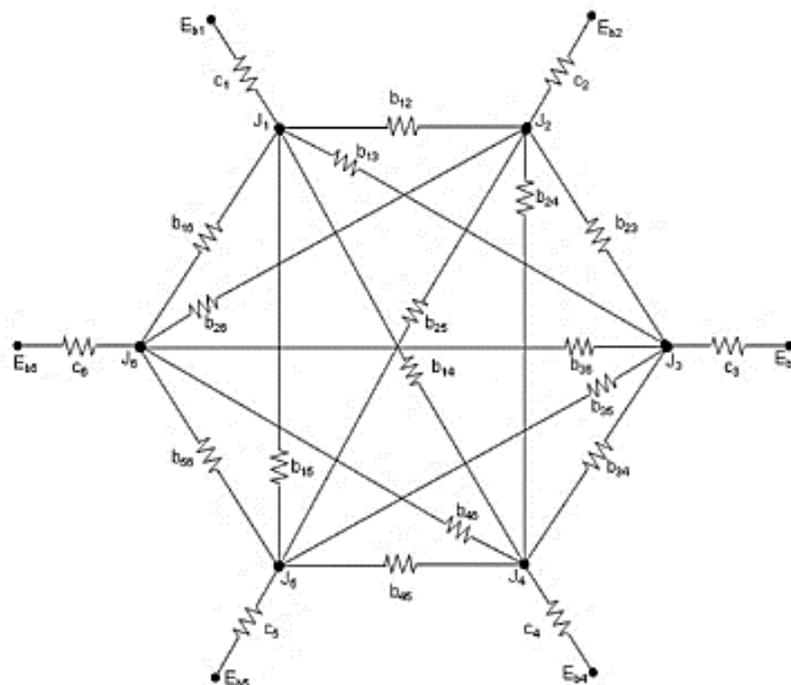


Figura B.2: Representação esquemática do método do circuito para múltiplas superfícies dentro de um forno de cozinha trocando calor por radiação. Adaptado de [131].

APÊNDICE C

Resolução da RTE via técnica de Monte Carlo

O código desenvolvido em matlab encontra-se abaixo

```
lambda_a = 0.15;
lambda_s = 1;
sigma_a = 1/lambda_a;
sigma_s = 1/lambda_s;
sigma_t = sigma_a + sigma_s;
lambda_t = 1/sigma_t;
x = 0;
y = 0;
z = 0;
n = 0;
nparticles = 1000000000;
for k = 1:50
    for j = 1:nparticles
        x(j) = 0;
        y(j) = 0;
        z(j) = 0;
        is_absorbed = 0;
        history_length(j) = 0;
        while is_absorbed == 0
            s = -lambda_t*log(rand());
            theta = asin(-1+2*rand());
            phi = 2*pi*rand();
            dx = s*cos(theta)*cos(phi);
            dy = s*cos(theta)*sin(phi);
            dz = s*sin(theta);
```

```

x(j) = x(j) + dx;
y(j) = y(j) + dy;
z(j) = z(j) + dz;
history_length(j) = history_length(j) + 1;
if rand() < sigma_a/sigma_t
    is_absorbed = 1;
end
end
r(j) = sqrt(x(j)^2+y(j)^2+z(j)^2);
end
ravg(k) = mean(r);
end
ravgt = mean(ravg);

```

O método consiste em inicializar um bilhão de fótons na origem do sistema cartesiano e incrementar a posição pelas estruturas de repetição presentes com a geração de números aleatórios (sintaxe “rand()” no matlab). As posições de cada fótons são monitoradas pelas variáveis espaciais x,y e z. O critério de parada, ou seja, o momento em que o fóton é absorvido é dado pela geração de números aleatórios (princípio da técnica de Monte Carlo), esse correlacionado com os parâmetros de coeficiente de absorção e espalhamento, que nesse código são representados pelas variáveis lambda_a e lambda_s, respectivamente. Uma vez que a cada simulação existe uma variação nos valores de distância média, inerente à técnica de Monte Carlo, são repetidas 50 vezes e a distância média, expressa por ravgt, é a média de todas as 50 simulações.

Esse código nos permitiu acompanhar a posição de cada fóton e determinar a distância em que aconteceria o fenômeno de extinção, sendo esses resultados utilizados de forma complementar aos estudos realizados no software Ansys de modo a determinar as possíveis causas que explicariam os resultados obtidos com

as combinações de tintas de alta emissividade e reflectância no forno da Saint-Gobain.