

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

ESTUDO DE COMPOSTOS CERÂMICOS PARA UTILIZAÇÃO EM COATINGS
DE ALTA EMISSIVIDADE

Ricardo Guimarães Campiteli

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

ESTUDO DE COMPOSTOS CERÂMICOS PARA UTILIZAÇÃO EM COATINGS
DE ALTA EMISSIVIDADE

Ricardo Guimarães Campiteli

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: Dr. Márcio Raymundo Morelli

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C197e Campiteli, Ricardo Guimarães
Estudo de compostos cerâmicos para utilização em
coatings de alta emissividade / Ricardo Guimarães
Campiteli. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
73 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Emissividade. 2. Coatings cerâmicos. I. Título.

VITAE DO CANDIDATO

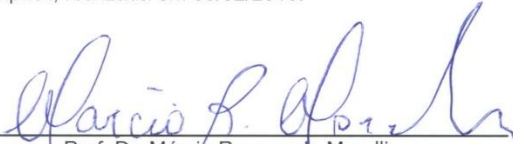
Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
(2005).

**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

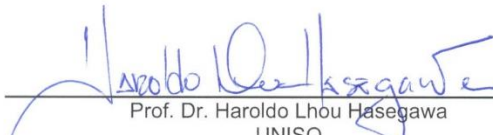
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ricardo Guimarães Campiteli, realizada em 05/02/2016:



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar



Prof. Dr. João Baptista Baldo
UFSCar



Prof. Dr. Haroldo Lhou Hasegawa
UNISO

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Gabriela pela paciência e suporte às minhas infindáveis dúvidas relacionadas ao mestrado, além do encorajamento a seguir em frente com esse trabalho em meio a tantas outras responsabilidades.

Ao Prof. Dr. Márcio R. Morelli pela orientação e persistência, mesmo com a latência que tive em meu programa de mestrado.

A todos os técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, sempre atenciosos e prestativos.

Ao Roger Honorato Piva, que mesmo sem conhecê-lo pessoalmente, se prontificou a me ajudar à distância sempre que necessário.

Finalmente ao PPGCEM pela oportunidade e infraestrutura.

RESUMO

A constante busca por alternativas para redução no consumo energético motiva a utilização de *coatings* cerâmicos de alta emissividade em muitas aplicações a temperaturas elevadas. Sua aplicação tem por objetivo aumentar a eficiência de transferência de calor por radiação dos substratos sobre os quais estão aplicados, reduzindo a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa ao economizar energia nos processos de aquecimento. São compostos por uma base cerâmica, componentes refratários e materiais de alta emissividade, tais como óxido de cério, óxido de cromo (III), carbetos de boro, entre outros de escassa disponibilidade ou baixa viabilidade comercial. O objetivo deste estudo é ampliar o conhecimento sobre os compostos de elevado ponto de fusão que apresentam elevada emissividade, buscando alternativas de maior abundância e igual ou superior eficiência na sua utilização em composições de *coatings* cerâmicos. Para isso foram avaliados diferentes compostos cerâmicos na composição desses *coatings* de alta emissividade. Para análise da eficiência foram observadas as superfícies recobertas e a retenção de temperatura em substratos com e sem aplicação de *coating*, através de um método de medição indireta da emissividade. O método proposto consistiu basicamente em comparar a emissividade relativa de diversas superfícies recobertas por diferentes composições de *coatings* de alta emissividade, onde foram utilizados agentes de emissividade acessíveis comercialmente, através da medição da temperatura por infravermelho. Foram ainda avaliadas as suas microestruturas e composição química. A cromita de ferro apresentou resultado promissor como agente de emissividade, ao elevar na ordem de 8% a emissividade da superfície em relação a um *coating* de referência sem adição de qualquer agente emissivo.

STUDY OF CERAMIC COMPOUNDS FOR HIGH EMISSIVITY COATINGS

ABSTRACT

The constant search for means to reduce the energetic consumption motivates the use of high emissivity ceramic coatings in many high temperature applications. Its use aims to increase heat transfer efficiency by radiation from substrates on which coatings are applied, reducing the emission of gases that contribute to global warming by saving energy in heating processes. They are composed by refractory components and high emissivity materials such as cerium oxide, chromium (III) oxide, boron carbide and others with scarce availability or low commercial viability. The objective of this study is to improve knowledge in the compounds of high melting point that have high emissivity, seeking alternatives to more abundant and greater efficiency in their use in ceramic coatings compositions. For this purpose were evaluated different ceramic compounds in the composition of these high emissivity coatings. To verify the heat transfer efficiency was analyzed the coated surfaces and its temperature maintenance in substrates with and without application of coating, by an indirect method of measuring the emissivity. This method basically consists in compare the emissivity from the different coated surfaces with various coating compositions made from viable emissivity agents, using infrared temperature measurement. Also its microstructure and the chemical analysis were evaluated. The use of iron chromite achieved a promising result elevating the surface emissivity about 8% in relation to a coating composition without any emissive agent.

PUBLICAÇÕES

- CAMPITELI, R. G.; MORELLI, M. R.; Efeito da adição de coating de cromita de ferro na emissividade de concreto refratário de alta alumina; Submetido para publicação na revista Cerâmica, 2015.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Fornos industriais.....	3
2.2 Consumo de Combustíveis e Geração de Poluentes no Brasil.....	5
2.3 Transferência de Calor e Emissividade.....	8
2.4 Métodos de Caracterização de Emissividade	17
2.5 Agentes de Emissividade	18
2.6 Objetivo do Estudo.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais.....	23
3.1.1 Agentes de Emissividade	23
3.1.2 Cargas, veículo e aditivos	25
3.1.3 Substratos	26
3.1.4 Composição dos <i>Coatings</i>	27
3.2 Métodos	28
3.2.1 Difração de Raios X	28
3.2.2 Perda ao Fogo:	29
3.2.3 Distribuição de Tamanhos Médios Equivalentes de Partículas.....	29
3.2.4 Densidade Real.....	29
3.2.5 Controle de Espessura Aplicada	29
3.2.6 Medição Indireta de Emissividade:.....	30
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 Agentes de Emissividade	35
4.1.1 Perda ao Fogo, Densidade Real e Tamanhos Médios Equivalentes de Partículas.....	35
4.1.2 Difração de Raios X:.....	36
4.2 Coatings	37
4.2.1 Medição Indireta de Emissividade	37
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
4.2.3 Difração de Raios X.....	45
5 CONCLUSÕES	47
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
APÊNDICE A.....	55
APÊNDICE B.....	61
APÊNDICE C.....	63
APÊNDICE D.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática das perdas energéticas no processo de aquecimento de um sistema a combustível [11].....	5
Figura 2.2 Gráfico da distribuição do consumo energético por setor de atividade no ano de 2005. Adaptado de [15].....	6
Figura 2.3 Gráfico da distribuição do consumo energético no setor industrial, por tipo de uso de energia. Adaptado de [15].....	6
Figura 2.4 Gráfico do rendimento dos processos de aquecimento direto na Indústria brasileira em 2004. Adaptado de [15].....	7
Figura 2.5 Gráfico do rendimento da utilização de energia em diversos setores de atividade em cada tipo de uso energético no Brasil em 2004. Adaptado de [15].....	7
Figura 2.6. Gráfico obtido pela simulação matemática do fluxo de calor em um revestimento de fibra cerâmica, considerando sua emissividade inicial igual a 0,9 (a 20°C), reduzindo 0,5% a cada 10°C de aumento de temperatura.....	9
Figura 2.7 Representação esquemática das interações da radiação incidente na superfície de um material semitransparente. Adaptado de [18].....	11
Figura 2.8 Gráfico com faixas de valores típicos emissividade para diversos materiais [18].....	11
Figura 2.9 Gráfico da variação da emissividade de alguns materiais em relação ao comprimento de onda incidente [18].....	13
Figura 2.10 Gráfico da variação da emissividade em relação ao número de onda ($1/\lambda$) de uma superfície considerada rugosa e de um monocristal, cuja superfície é tida como lisa. Ambas de composição Pr_2NiO_4 [5].....	14
Figura 2.11 Gráfico da variação da emissividade em relação à temperatura para alguns materiais [18].....	15

Figura 2.12 Representação esquemática do interior de um forno e as interações entre a carga sob aquecimento e a parede interna sem a aplicação de um <i>coating</i> de alta emissividade.....	15
Figura 2.13 Representação esquemática do interior de um forno e as interações entre a carga sob aquecimento e a parede interna com a aplicação de um <i>coating</i> de alta emissividade.....	15
Figura 2.14 Variação do poder emissivo de um corpo negro com o comprimento de onda para várias temperaturas [18].....	19
Figura 2.15 Gráfico da variação da absorvidade em função do comprimento de onda com diferentes teores de impurezas [5].....	21
Figura 2.16 Gráfico da variação da emissividade pelo número de onda ($1/\lambda$) de um <i>coating</i> do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, com adições de diferentes teores de Cr_2O_3 [5].....	21
Figura 3.1 Fluxograma esquemático dos materiais e métodos utilizados....	23
Figura 3.2 Corpos de prova de concreto refratário, após a aplicação dos <i>coatings</i>	26
Figura 3.3 Placa de aquecimento em Carbetto de Silício.....	30
Figura 3.4 Representação esquemática do dispositivo construído para medição indireta de temperatura.....	31
Figura 3.5 Dispositivo de medição indireta de emissividade.....	32
Figura 4.1 Difratoogramas de raios X dos agentes de emissividade e as principais fases identificadas.....	37
Figura 4.2 Ilustração esquemática do fluxo de calor sobre os corpos de prova no dispositivo de medição indireta de emissividade.....	39
Figura 4.3 Gráfico obtido pelos resultados de medição indireta de emissividade, para todas as composições avaliadas nas temperaturas de 800, 900 e 1000°C.....	39
Figura 4.4 Gráfico da variação da emissividade indireta em relação ao padrão sem <i>coating</i> para cada composição e cada temperatura.....	41
Figura 4.5 MEV das composições de <i>coatings</i> 01 (a) e 04 (b), com aumentos de 500x e 2000x, detalhando a presença dos agentes de emissividade dispersos na matriz de sílica eletrofundida.....	43

Figura 4.6 MEV da composição 05, com aumentos de 500x e 2000x.....	43
Figura 4.7 a) MEV da composição 06, com aumento de 300x e b) detalhe do corpo de prova e as fissuras sofridas com o aquecimento do ensaio de medição indireta de emissividade.....	44
Figura 4.8 a) MEV da composição 04 em sua face de ruptura, com aumento de 250x e a microanálise linear destacando a interface do <i>coating</i> e o substrato.....	44
Figura 4.9 Difratoograma de raios X da composição 01.....	45
Figura 4.10 Difratoograma de raios X da composição 06.....	46
Figura A.1 Difratoograma de raios X do óxido de ferro, com picos difratados originados pelo óxido de ferro em $2\theta = 24,3^\circ, 33,2^\circ, 40,9^\circ, 49,5^\circ, 50,1^\circ, 62,4^\circ$ e $71,9^\circ$ e pelo quartzo em $2\theta = 21,8^\circ$ e $26,6^\circ$	55
Figura A.2 Difratoograma de raios X do óxido de cromo, com picos difratados originados pelo óxido de cromo em $2\theta = 24,5^\circ, 33,6^\circ, 36,2^\circ, 39,8^\circ, 41,5^\circ, 44,2^\circ, 50,2^\circ, 54,8^\circ, 60,4^\circ, 65,1^\circ$ e $72,9^\circ$	56
Figura A.3 Difratoograma de raios X da ilmenita, com picos difratados originados pelas fases cristalinas Ilmenita em $2\theta = 23,8^\circ, 32,5^\circ, 35,2^\circ, 40,3^\circ, 48,7^\circ, 53,1^\circ, 61,5^\circ, 63,2^\circ$ e pseudorutilo em $2\theta = 36,2^\circ, 41,3^\circ$ e $54,4^\circ$	57
Figura A.4 Difratoograma de raios X da cromita, com picos difratados originados pelas fases cristalinas cromita em $2\theta = 6,3^\circ, 18,7^\circ, 36,2^\circ$ e $58,3^\circ$, $MgFeAlO_4$ em $2\theta = 31,8^\circ, 54,6^\circ$ e $64,0^\circ$ e sílica em $2\theta = 20,9^\circ$ e $26,8^\circ$	58
Figura A.5 Difratoograma de raios X do carbetto de silício, com picos difratados originados pelas fases cristalinas carbetto de silício em $2\theta = 33,6^\circ, 34,1^\circ, 34,8^\circ, 35,7^\circ, 38,3^\circ, 41,4^\circ, 60,0^\circ, 65,7^\circ$ e $71,7^\circ$, quartzo em $2\theta = 26,7^\circ$ e silício metálico em $2\theta = 28,6^\circ$	59
Figura A.6 Difratoograma de raios X do carbetto de boro, com picos difratados originados pelas fases cristalinas carbetto de boro em $2\theta = 19,8^\circ, 22,1^\circ, 23,5^\circ, 31,9^\circ, 34,9^\circ, 37,8^\circ, 53,5^\circ, 61,7^\circ, 63,6^\circ, 64,5^\circ$ e $66,8^\circ$, um borato mineral de composição H_3BO_3 em $2\theta = 15,1^\circ$ e $28,3^\circ$, ferro metálico em $2\theta = 24,7^\circ$ e nitreto de boro em $2\theta = 26,8^\circ$	60

Figura C.1 a) MEV da Composição 00 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 00 com 5000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).....	63
Figura C.2 a) MEV da Composição 01 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 01 com 5000x de aumento, c) microanálise nos pontos A e B, indicados em b).....	64
Figura C.3 a) MEV da Composição 02 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 02 com 20000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).....	65
Figura C.4 a) MEV da Composição 03 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 03 com 5000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).....	66
Figura C.5 a) MEV da Composição 04 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 01 com 5000x de aumento, c) microanálise nos pontos A e B, indicados em b).....	67
Figura C.6 a) MEV da Composição 05 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 05 com 2000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).....	68
Figura D.1 Difratoograma da composição 00, sem adição de agente de emissividade, onde se observa a presença apenas de diferentes fases do óxido de silício.....	71
Figura D.2 Difratoograma da composição 02, onde se observa a presença da fase Eskolaíta (Cr_2O_3), além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.....	72
Figura D.3 Difratoograma da composição 03, onde se observa a presença da fase Ilmenita, além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.....	72
Figura D.4 Difratoograma da composição 04, onde se observa a presença das originais da cromita, já apontadas na figura A.4, além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.....	73
Figura D.5 Difratoograma da composição 05, onde se observa a presença da fase Ilmenita, além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Valores típicos de emissividade de materiais diversos [4, 22].....	12
Tabela 3.1 Composições dos <i>coatings</i> utilizados nesse trabalho.....	27
Tabela 4.1 Características físicas dos agentes de emissividade.....	35
Tabela B.1 Temperaturas e emissividades obtidas durante o ensaio de medição indireta de emissividade, incluindo valores obtidos pelo termopar de referência, aferição com pirômetro no corpo de prova de referência, para as várias temperaturas de ensaio.....	61

1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis é uma preocupação recorrente nas indústrias ao redor de todo mundo, tanto com foco na questão ambiental e a emissão de poluentes na atmosfera, quanto em relação à constante busca por redução de custos e aumento da eficiência dos processos produtivos.

Com essa motivação, o uso de *coatings* de alta emissividade aplicados na superfície interna de fornos industriais para operações de aquecimento e secagem, visa à redução do consumo de combustíveis e o aumento da eficiência, ao reduzir a perda de energia térmica através das paredes.

O aumento da emissividade na superfície da parede interna dos fornos, promove um aumento na quantidade de energia absorvida pela superfície, que por sua vez é novamente irradiada para a carga que está sob aquecimento.

Os *coatings* de alta emissividade são pesquisados há várias décadas [1], porém as composições existentes fazem uso de agentes de emissividade cada vez mais escassos no mercado mundial. Agentes de emissividade baseados em compostos cerâmicos, tais como B_4C , SiB_6 , SiB_4 , $MoSi_2$, WSi_2 , ZrB_2 , CeO_2 , TbO , $Cu_2Cr_2O_5$ [2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8] e outros, possuem custos muito elevados que por muitas vezes inviabilizam sua aplicação industrial.

Esse trabalho teve como objetivo selecionar e analisar por meio de medidas indiretas de emissividade, em um novo método proposto, diferentes agentes de emissividade, que possuem maior abundância e menor custo, buscando a viabilidade de sua utilização em *coatings* de alta emissividade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção traz a revisão de conceitos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, tais como radiação térmica e suas propriedades, agentes de emissividade em *coatings* cerâmicos.

São abordados também temas que visam contextualizar a importância do assunto e seus benefícios aos processos industriais.

2.1 Fornos industriais

Fornos industriais para secagem, aquecimento, reaquecimento, incineração, calcinação, tratamento ou fusão de materiais em elevadas temperaturas estão presentes em muitos setores importantes da economia mundial, tais como, siderúrgico, metalúrgico, cerâmico, vidreiro, cimenteiro e outros.

Em alguns processos indústrias de aquecimento, o custo da queima de combustíveis utilizados como fonte de calor representa apenas uma pequena fração do custo total do processo, entretanto, em sua grande maioria o combustível representa uma parcela consideravelmente alta do custo total do processo. Nesses casos, a diferença entre a economia e o desperdício de combustível pode ser a diferença entre lucro e prejuízo de uma empresa [9].

Durante o processo de aquecimento em um equipamento, apenas uma fração da energia gerada pela combustão é absorvida pela carga que se está aquecendo, sendo que o restante da energia se perde de diversas formas [10]:

- **Combustão:** a queima dos combustíveis possui uma eficiência limitada, sendo que parte do calor gerado pela combustão é perdido na exaustão dos gases gerados nesse processo.

- **Umidade:** normalmente os combustíveis possuem alguma umidade e parte do calor é utilizado para evaporar essa umidade no interior dos fornos.

- **Vedação:** podem ocorrer perdas de calor por radiação em frestas e trincas estruturais do equipamento. Além disso, pode haver a entrada de ar com menor temperatura através dessas falhas na vedação.

- **Calor armazenado:** quando um forno inicia seu aquecimento, parte do calor é armazenado na estrutura do forno e esse calor se mantém no isolamento até que o equipamento seja desligado.

- **Isolamento:** ocorrem perdas através do isolamento interno dos fornos para o ambiente, pela condução do calor através do revestimento isolante que compõe as paredes e teto dos equipamentos.

É possível avaliar a eficiência do processo de aquecimento como a razão entre a diferença da energia fornecida e a somatória das perdas pela energia fornecida, pela quantidade de energia inicial conforme ilustrado na figura 2.1 [11].

Uma das tecnologias que permitem o aumento da eficiência térmica e a redução do consumo de combustíveis em fornos industriais é o uso de coatings de alta emissividade. Segundo “Hellander, 1997” [12] o aumento da emissividade superficial na face interior do revestimento isolante, aumenta a absorção e a irradiação de parte do calor que seria transmitido e/ou refletido, reduzindo a dissipação de energia através das paredes.

A sustentabilidade dos processos térmicos é preocupação constante nas indústrias ao redor do mundo, o que incentiva o desenvolvimento por materiais e tecnologias que tornem os processos mais eficientes e competitivos.

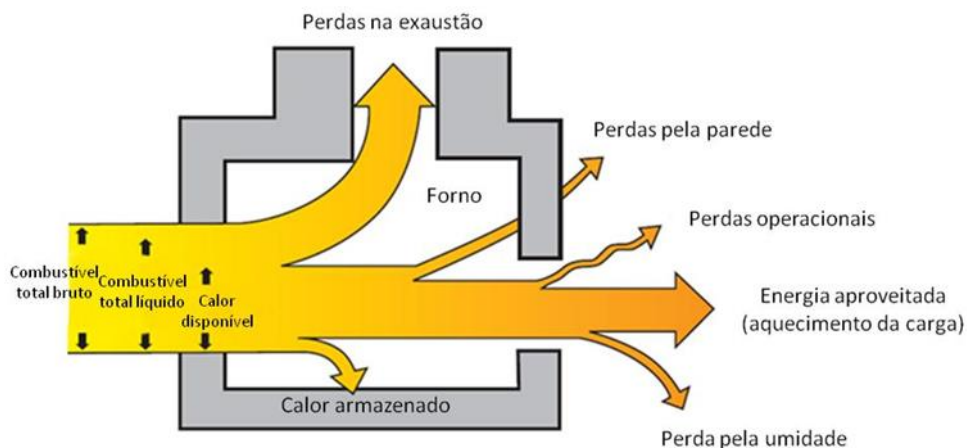


Figura 2.1 Representação esquemática das perdas energéticas no processo de aquecimento de um sistema a combustível [11].

2.2 Consumo de Combustíveis e Geração de Poluentes no Brasil

O consumo energético de um país é constantemente relacionado ao seu nível de desenvolvimento tecnológico e social. Existem diversos indicadores mundiais que analisam o consumo em tEP (tonelada Equivalente de Petróleo) *per capita* em relação à índices de analfabetismo, desenvolvimento industrial, mortalidade etc, sendo que países desenvolvidos possuem maior tEP *per capita*. Além disso, a unidade tEP é utilizada na comparação do poder calorífico de diferentes fontes de energia com o petróleo. Uma tEP corresponde à energia que se pode obter a partir da combustão de uma tonelada de petróleo padrão e equivale aproximadamente 42 GJ [13]. Portanto, o consumo energético é um importante aspecto econômico social ligado ao desenvolvimento produtivo das nações.

Por outro lado, o aumento desenfreado no consumo energético está intimamente relacionado a uma série de questões ambientais, como a extração de combustíveis não renováveis exaurindo recursos naturais e a emissão de poluentes na atmosfera que são agentes ativos no processo de aquecimento global.

De acordo com a US Energy Information Administration, em 2011 o Brasil é era 8º maior consumidor de energia mundial [14]. O setor industrial no

Brasil apresentou um consumo energético equivalente a 40,5% de toda a energia consumida no país em 2004. Esta informação está de acordo com o relatório Balanço de Energia Útil, divulgado pelo Ministério de Minas e Energia, realizado a cada 10 anos e teve sua última edição publicada em 2005.

Desse consumo, cerca de 39,2% estão diretamente ligados ao abastecimento de equipamentos para aquecimento direto [15], o que representou no período cerca de 28.300.000 tEP [15]. O tipo de uso denominado Aquecimento Direto, se refere à energia usada em fornos, fornalhas, radiação, aquecimento por indução, condução e micro-ondas. Esses dados podem ser observados na Figura 2.2 e na Figura 2.3.

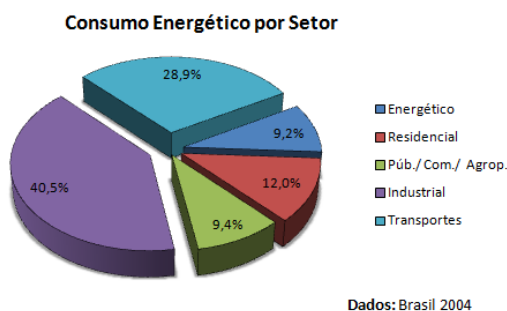


Figura 2.2 Gráfico da distribuição do consumo energético por setor de atividade no ano de 2005. Adaptado de [15].

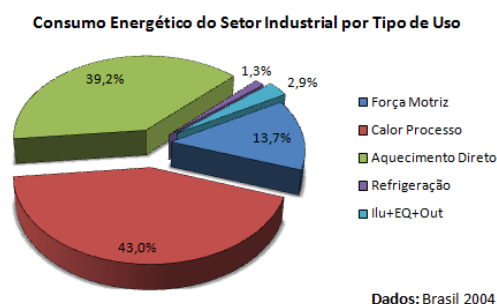


Figura 2.3 Gráfico da distribuição do consumo energético no setor industrial, por tipo de uso de energia. Adaptado de [15].

Outro aspecto que deve ser ressaltado está relacionado à eficiência do consumo energético no setor industrial. Nos processos de Aquecimento Direto da indústria brasileira em 2004, o rendimento médio da queima de combustíveis foi de apenas 63% [15]. O rendimento é obtido através da razão entre a Energia Útil e a Energia Final (energia efetivamente utilizada e energia inicialmente gerada nos equipamentos, respectivamente).

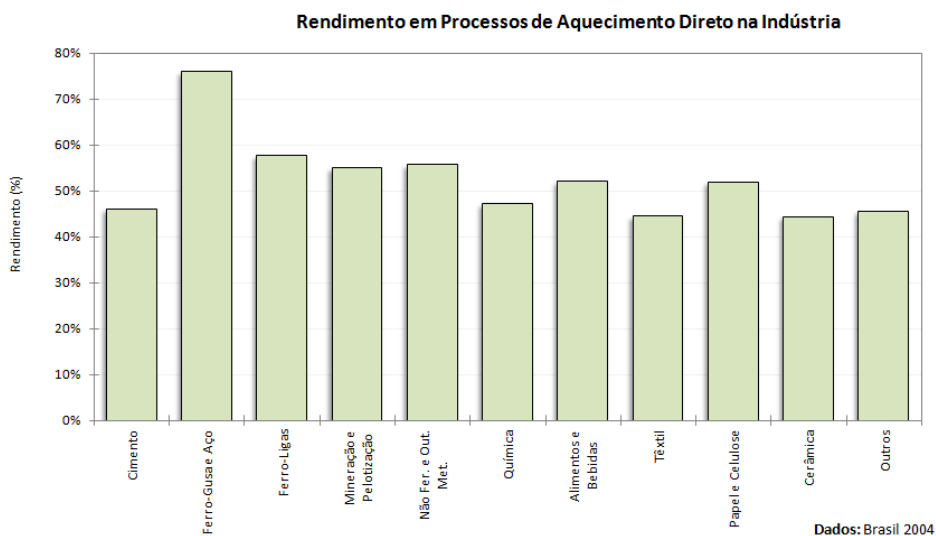


Figura 2.4 Gráfico do rendimento dos processos de aquecimento direto na Indústria brasileira em 2004. Adaptado de [15].

Na figura 2.4 pode-se visualizar o consumo energético por setor econômico e pelos tipos de uso da energia. Já na figura 2.5, pode-se observar o rendimento dos diversos setores da indústria em aquecimento direto.

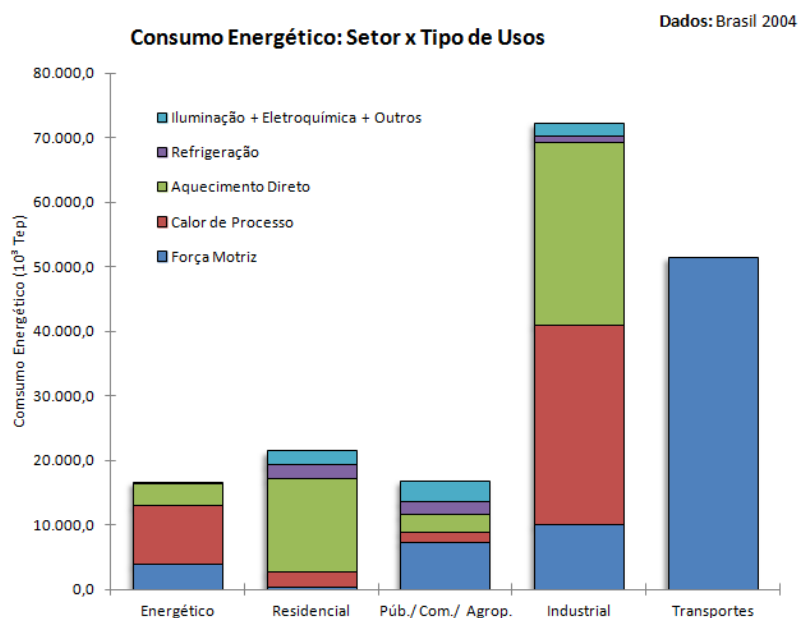


Figura 2.5 Gráfico do rendimento da utilização de energia em diversos setores de atividade em cada tipo de uso energético no Brasil em 2004. Adaptado de [15].

Em 2005, o setor industrial brasileiro emitiu pouco mais de 75.000.000 de toneladas de CO₂ na atmosfera [16], provenientes da queima de combustíveis fósseis (não inclui a utilização de combustíveis de biomassa). No mesmo período, a emissão de CO₂ pela combustão de veículos de transporte rodoviário no país foi aproximadamente 122.000.000 de toneladas [16].

Supondo uma economia de 5% no consumo de combustíveis fósseis utilizados na combustão de processos industriais, a redução na emissão de CO₂ seria o equivalente a manter todos os veículos de transporte rodoviário do país totalmente parados por 11 dias daquele ano.

Neste contexto, este trabalho visa estudar a utilização de diferentes agentes de emissividade e os seus efeitos no aumento da emissividade superficial de revestimentos refratários. De acordo com “Benko (2008)” [4], pode-se obter uma redução no consumo de combustíveis entre 3,8 e 6,2% em fornos industriais, com a aplicação de uma camada superficial de alta emissividade sobre revestimentos isolantes desses equipamentos.

2.3 Transferência de Calor e Emissividade

Em qualquer meio em que haja uma diferença de temperatura entre suas regiões, haverá transferência de calor da região de maior temperatura para a de menor temperatura. Esse processo de transferência de calor pode ocorrer por três mecanismos diferentes: condução, convecção e radiação [17].

O fluxo de calor por condução e por convecção é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura entre os meios que a troca acontece, enquanto o fluxo líquido de calor radiante é proporcional à diferença de temperaturas elevadas à quarta potência [18]. Portanto, o mecanismo de transferência de calor por radiação é o mais relevante nas interações ocorridas entre a carga, a fonte de aquecimento e o revestimento isolante nos processos de aquecimento, secagem e resfriamento de fornos industriais.

Para ilustrar a relevância da radiação térmica como principal mecanismo de transferência de calor em fornos industriais, foi elaborada uma simulação matemática, onde considerou-se apenas o fluxo de calor gerado por condução e por radiação em um revestimento de fibra cerâmica, no interior de

um forno sobre aquecimento. A Figura 2.6 mostra que a energia por radiação aumenta de maneira exponencial com a elevação da temperatura, enquanto a energia por condução cresce apenas de maneira linear. Em uma temperatura simulada de 1200°C, o fluxo de calor gerado por radiação é cerca de 29 vezes maior que o fluxo gerado por condução. Para o cálculo do fluxo de calor por condução foi considerada uma temperatura externa de 20°C.

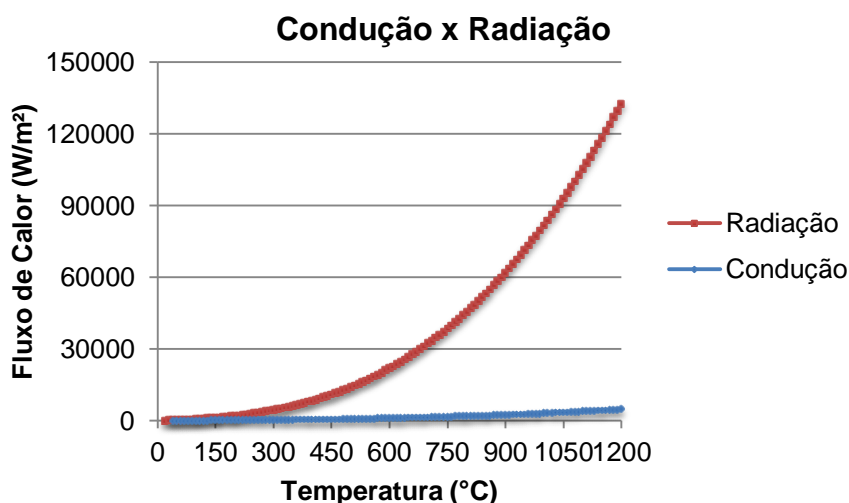


Figura 2.6 Gráfico obtido pela simulação matemática do fluxo de calor em um revestimento de fibra cerâmica, considerando sua emissividade inicial igual a 0,9 (a 20°C), reduzindo 0,5% a cada 10°C de aumento de temperatura.

A radiação térmica é definida como a energia radiante emitida por um meio devido à sua temperatura e difere dos outros dois mecanismos pois não necessita de um suporte material para ocorrer, isto é, ocorre mesmo no vácuo. Qualquer corpo cuja temperatura é superior a zero absoluto, emite continuamente radiação térmica propagada por ondas eletromagnéticas (ou por fótons) cujo espectro de comprimentos de ondas se situa entre 0,1 e 100µm [18].

A taxa de radiação máxima $Q_{\text{emit. máx.}}$ que a superfície de um corpo pode emitir numa temperatura T_s é dada pela equação 2.1 de Stefan-Boltzmann [18] da radiação térmica:

$$Q_{emit.máx.} = \sigma \cdot A_s \cdot T_s^4 \quad (2.1)$$

Onde $\sigma = 5,670 \times 10^{-8} \text{W/m}^2\text{K}^4$ é a constante de Stefan-Boltzmann e A_s é a área da superfície. Essa superfície idealizada onde a taxa de radiação é máxima, é conhecida como corpo negro (toda a radiação recebida pelo corpo negro é absorvida e então reemitida).

Um corpo negro, em temperaturas superiores a zero absoluto, emite radiação térmica em todas as direções, uniformemente, ao longo de um largo espectro de comprimento de onda. É definido como um perfeito emissor e absorvedor de radiação, ou seja, absorve toda a radiação incidente, independentemente do comprimento de onda e da direção. Sua energia emitida pode ser expressa pela equação 2.2, onde E_b é a potência emissiva do corpo negro.

$$E_b = \sigma \cdot T_s^4 \quad (2.2)$$

Em superfícies reais, a taxa de radiação emitida é sempre menor que a de um corpo negro e o fator que define essa proporção da energia emitida é conhecido como emissividade, conforme equação 2.3 [18].

$$Q_{emit.máx.} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_s \cdot T_s^4 \quad (2.3)$$

Onde ε é a emissividade da superfície que pode ser definida como a medida da habilidade de um material em absorver e irradiar calor. Trata-se de um número adimensional, que varia entre 0 e 1. Sendo que a emissividade igual a zero caracteriza um refletor perfeito e a emissividade igual a um caracteriza um emissor perfeito (corpo negro). Essa propriedade também pode ser definida como a razão entre a quantidade de energia emitida por um dado material pela energia emitida por um corpo negro a uma mesma temperatura.

As possíveis interações entre a energia radiante incidente e a superfície de um corpo real semitransparente são mostradas na Figura 2.7.

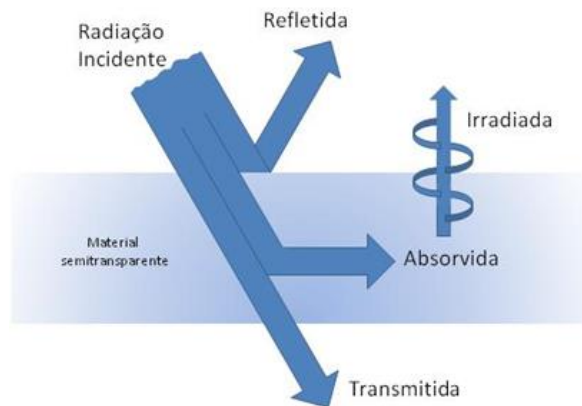


Figura 2.7 Representação esquemática das interações da radiação incidente na superfície de um material semitransparente. Adaptado de [18].

Parte da energia total incidente em uma superfície pode ser refletida (R), transmitida (T) ou absorvida (A) e então novamente irradiada. O princípio de Conservação de Energia dita que $A + R + T = 1$.

A eficiência com que os materiais absorvem e irradiam calor, ou seja, sua absorvidade α e a sua emissividade ϵ , respectivamente, é dependente da temperatura e rugosidade da superfície, do comprimento de onda e da direção das ondas eletromagnéticas incidentes [19]. Em superfícies opacas, como é o caso dos *coatings* aplicados sobre os revestimentos de fornos, a fração de energia não absorvida é refletida de volta ao interior do forno e não há transmissão de energia.

Na figura 2.8 são apresentados faixas de valores típicos de emissividade para alguns materiais.

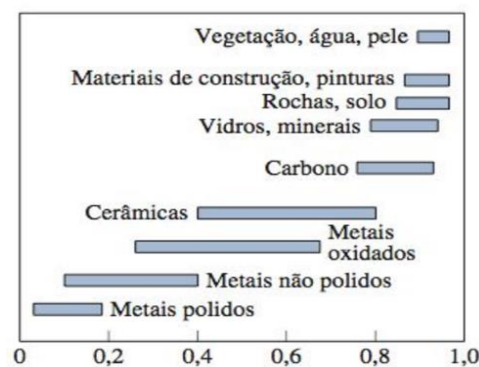


Figura 2.8 Gráfico com faixas de valores típicos emissividade para diversos materiais [18].

A Tabela 1.1 mostra alguns valores de emissividade para algumas superfícies cerâmicas.

Tabela 1.1 Valores típicos de emissividade de materiais diversos [4, 22].

Material	Emissividade	Temperatura (°C)
Vidro Liso	0,94	22
Pyrex	0,85 – 0,95	260 – 538
Laca preta brilhante sobre ferro	0,87	24
Laca preta fosca	0,96 – 0,99	38 – 93
Ladrilho de concreto	0,63	1000
Esmalte branco sobre ferro	0,90	19
Quartzo fundido	0,93	21
Carbeto de silício	0,83 – 0,96	147 – 647
Óxido de níquel	0,59 – 0,86	647 – 1257
Óxido de magnésio	0,55 – 0,69	147 – 487
Tijolo refratário (chamote)	0,85	20
Tijolo refratário (chamote)	0,59	1200
Tijolo refratário (coríndon)	0,46	1000

Em superfícies não idealizadas, a emissividade varia de acordo com o comprimento de onda da radiação incidente. Dentro da faixa do espectro da radiação térmica, em geral a emissividade de materiais metálicos diminui com o aumento do comprimento onda. Já superfícies cerâmicas, em geral apresentam um aumento da emissividade com o aumento do comprimento de onda incidente [18]. A figura 2.9 apresenta a variação da emissividade de alguns materiais em relação ao comprimento de onda.

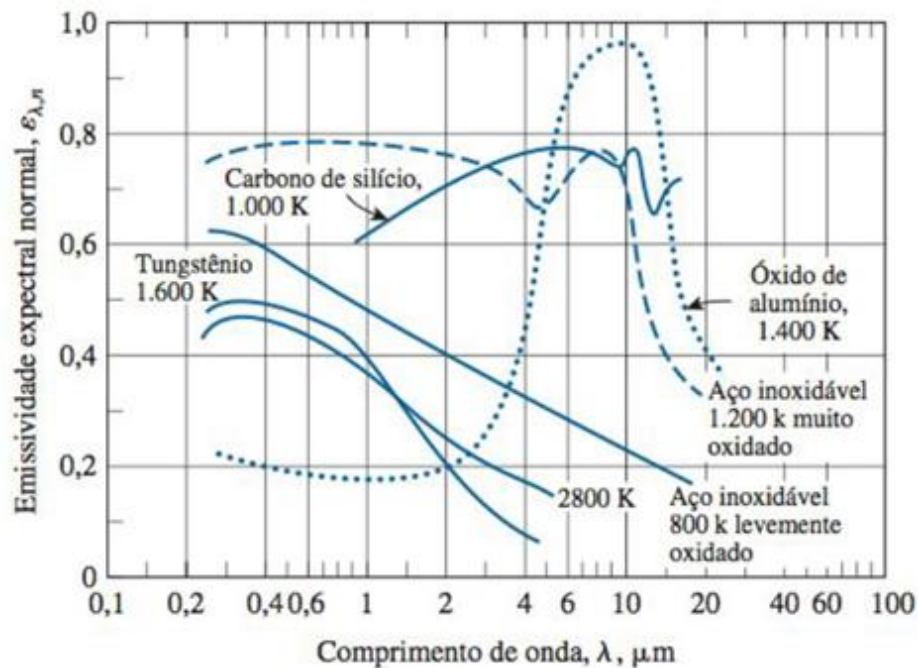


Figura 2.9 Gráfico da variação da emissividade de alguns materiais em relação ao comprimento de onda incidente [18].

É importante ressaltar que as condições da superfície, tais como rugosidade, acabamento, oxidação e limpeza, podem alterar fortemente o valor da emissividade.

De acordo com He et al. (2009) [5], a emissividade de uma superfície pode ser aumentada devido à rugosidade. Em seu estudo, foi comparada a emissividade de uma superfície rugosa de um *coating* cerâmico de Pr_2NiO_4 e a superfície lisa de um monocristal, conforme ilustrado na figura 2.10. A emissividade do *coating* é de 30 a 40% maior que a do monocristal, devido ao aumento do caminho óptico percorrido pela radiação em cada pequena cavidade da superfície rugosa, o que leva a um aumento na absorção de energia pela superfície [5].

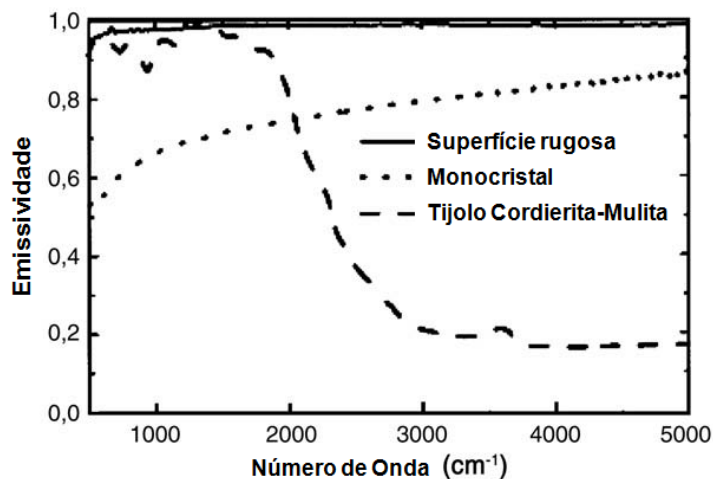


Figura 2.10 Gráfico da variação da emissividade em relação ao número de onda ($1/\lambda$) de uma superfície considerada rugosa e de um monocristal, cuja superfície é tida como lisa. Ambas de composição Pr_2NiO_4 [5].

De acordo com Sheil et al. (2005) [1], uma superfície de alta emissividade no interior de um forno, possui a habilidade de absorver energia térmica por radiação e convecção e reirradiar até 95% dessa energia, que poderá ser absorvida pela atmosfera ou pela carga sob aquecimento, desde que estejam à temperaturas menores que parede do revestimento. Em temperaturas relativamente baixas, a emissividade e a absorvidade dos revestimentos refratários e isolantes de fibra cerâmica possuem valores de 0,75 a 0,80 [20], o que garante boa eficiência térmica para o início dos processos de aquecimento. Entretanto, com o aumento da temperatura, conforme mostrado na figura 2.11, a emissividade do óxido de alumínio (material cerâmico típico utilizado em revestimentos refratários) diminui bruscamente, reduzindo a eficiência de aproveitamento energético em fornos industriais.

Tanto o calor radiante emitido pela fonte de aquecimento, quanto o calor convectivo trocado entre a parede interna e a atmosfera do forno, são mais facilmente perdidos pelo revestimento refratário em elevadas temperaturas. Entretanto, ao aumentar a emissividade da superfície do revestimento, tanto a absorção quanto a emissão são aumentadas, reduzindo a quantidade de energia conduzida para o exterior do equipamento.

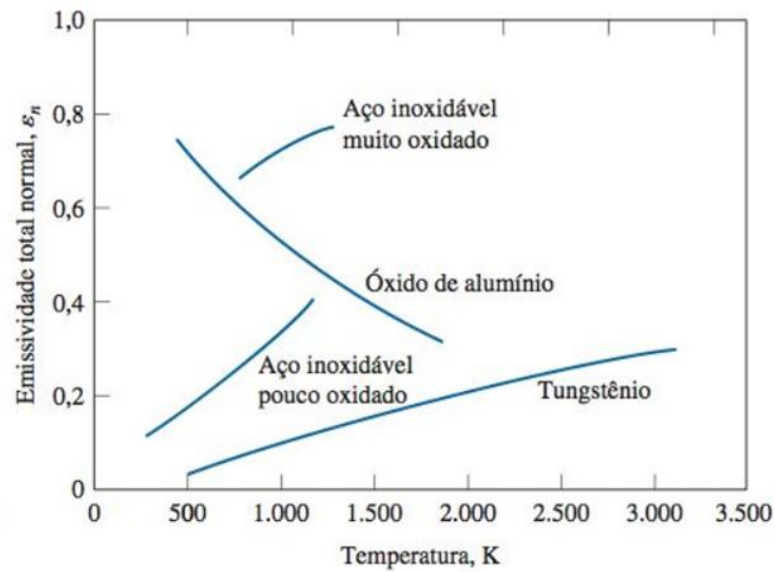


Figura 2.11 Gráfico da variação da emissividade em relação à temperatura para alguns materiais [18].

As figura 2.12 e 2.13 ilustram esquematicamente o interior de um forno sob aquecimento, em duas condições. Na primeira ilustração o revestimento do forno não possui um uma superfície de alta emissividade e já na segunda considera a aplicação de um *coating* de alta emissividade na parede interna do revestimento.

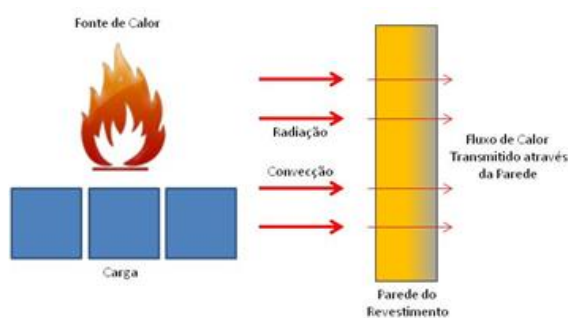


Figura 2.12 Representação esquemática do interior de um forno e as interações entre a carga sob aquecimento e a parede interna sem a aplicação de um *coating* de alta emissividade.

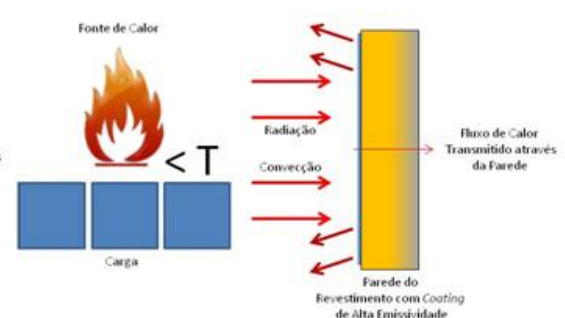


Figura 2.13 Representação esquemática do interior de um forno e as interações entre a carga sob aquecimento e a parede interna com a aplicação de um *coating* de alta emissividade.

Os *coatings* cerâmicos de alta emissividade não são portanto refletores nem tampouco isolantes térmicos. Nos fornos industriais, a fonte de aquecimento (queimadores, resistências elétricas, tubos radiantes e outros) aquece a atmosfera interna, que por sua vez troca calor com a carga e as paredes (revestimento refratário e isolante) por convecção e radiação. Desde que a carga e as paredes não estejam encostadas, um aumento da emissividade superficial do revestimento refratário é extremamente desejável, pois aumenta a quantidade de calor absorvido e emitido novamente para o interior do equipamento. O conhecimento deste princípio é fundamental para o uso correto desses materiais em aplicações industriais.

Outro aspecto que deve ser considerado para que haja eficiência do *coating* de alta emissividade em fornos, é que deve haver uma diferença de temperatura do interior do forno e a parede interna, sendo que esta última deve ser maior [1], para que o fluxo de calor dado pela equação 2.4 seja favorável, conforme ilustrado na figura 2.13.

Também é importante ressaltar que a energia emitida pelos gases aquecidos da atmosfera de um forno compreende uma limitada faixa de comprimentos de onda. Quando refletida pela parede, a energia retorna ao interior do equipamento com a mesma faixa de comprimentos de onda incidente. Porém, se essa energia for absorvida pela superfície da parede e então irradiada novamente, ela compreenderá uma nova faixa de comprimentos de onda, que não é absorvida pelos gases e sim pela carga em aquecimento [12].

Conforme a Lei de Kirchoff, em equilíbrio termodinâmico, para uma mesma temperatura e comprimento de onda, em uma dada superfície a emissividade é igual à absorvidade ($\epsilon = \alpha$), ou seja, toda energia absorvida é emitida. Com isso, pode-se obter que a taxa líquida de calor irradiado (Q_{rad}) pela parede para a carga é diretamente proporcional à diferença de temperatura entre essas regiões, de acordo equação 2.4, onde T_p é a temperatura da superfície da parede e T_i é a temperatura do interior do forno.

$$Q_{rad.} = \epsilon \cdot \sigma \cdot A_s (T_p^4 - T_i^4) \quad (2.4)$$

Quando houver equilíbrio térmico entre a parede e o interior do forno, não haverá mais fluxo de calor por radiação e a taxa líquida de calor será zero. Isso ocorre, por exemplo, em patamares da manutenção de temperatura durante um ciclo de aquecimento e nessa condição os *coatings* de alta emissividade não apresentam qualquer benefício.

Já durante o resfriamento dos fornos, quando as fontes de aquecimento são desligadas, as paredes perdem calor mais rapidamente que o interior e a carga, portanto a taxa líquida de calor será negativa. Isso significa que o *coating* de alta emissividade aumenta a absorção de calor da superfície, cuja maior parte agora será conduzida através do revestimento para o exterior do forno. Ou seja, o benefício do aumento da emissividade superficial do revestimento interno ocorre somente durante o aquecimento ou o resfriamento, tornando essas etapas mais rápidas e eficientes. De acordo com Dan et al. (2008) [3] pode-se obter um aumento na velocidade do resfriamento de 13,5% com o uso de *coatings* de alta emissividade em revestimento de tijolos refratários de sílica.

O uso de *coatings* cerâmicos de alta emissividade em fornos industriais, além de promover o aumento na eficiência da transferência de calor e a uniformidade no aquecimento, pode ainda aumentar consideravelmente a durabilidade dos refratários utilizados no revestimento do equipamento ao reduzir as tensões formadas por choque térmico [1].

2.4 Métodos de Caracterização de Emissividade

A caracterização da emissividade ainda é uma dificuldade encontrada frequentemente no mundo acadêmico [21]. Qualitativamente, existem quatro métodos pelos quais a emissividade pode ser estimada [5]:

- **Método Calorimétrico:** realiza a medida do poder calorífico emitido por uma superfície, além das temperaturas da superfície e das redondezas em meio vácuo, permitindo a estimativa da emissividade através de um balanço de energia.

- **Método da Refletividade Ótica:** realiza a medida da porcentagem de energia refletida por uma superfície iluminada por infravermelho. Utilizando

a Lei de Kirchoff e a equação de Stefan-Boltzmann é possível se obter a absorvidade e a emissividade.

- **Termometria de Radiação Multiespectral:** esse método emprega a medida de radiação em diferentes comprimentos de onda e utiliza um modelo matemático para obtenção da emissividade.

- **Método da Energia Radiante:** é o método mais utilizado e baseia-se na medição da radiação emitida por uma superfície sobre a radiação emitida por um corpo negro na mesma temperatura [2, 5].

Qualitativamente, foi proposto um método de avaliação de emissividade por Novo (2012) [21] e por Sala (2012) [22], onde foram fixadas as emissividades em um pirômetro infravermelho e avaliadas as temperaturas obtidas em um ambiente de temperatura controlada.

Nesse trabalho, se propõe o uso da medição indireta através de um pirômetro infravermelho para se obter uma referência da emissividade do *coating* cerâmico sobre diferentes substratos aplicados em uma placa de aquecimento, conforme será apresentado no capítulo 3.

2.5 Agentes de Emissividade

De maneira geral, a emissividade superficial dos revestimentos de fornos industriais, durante sua operação em temperaturas elevadas é de cerca de 0,3 [27]. Sendo assim, apenas 30% da energia radiante que atinge a superfície dos revestimentos é absorvida e reemitida para a carga sob aquecimento. Além disso, com o aumento de temperatura, de acordo com a Lei de Wien [18], ocorre um deslocamento do pico de absorção de energia para comprimentos de onda de menor amplitude, conforme gráfico mostrado na figura 2.14 para corpos negros. Assim, há uma restrição da absorção de energia a comprimentos de onda cada vez menores, conforme eleva-se a temperatura.

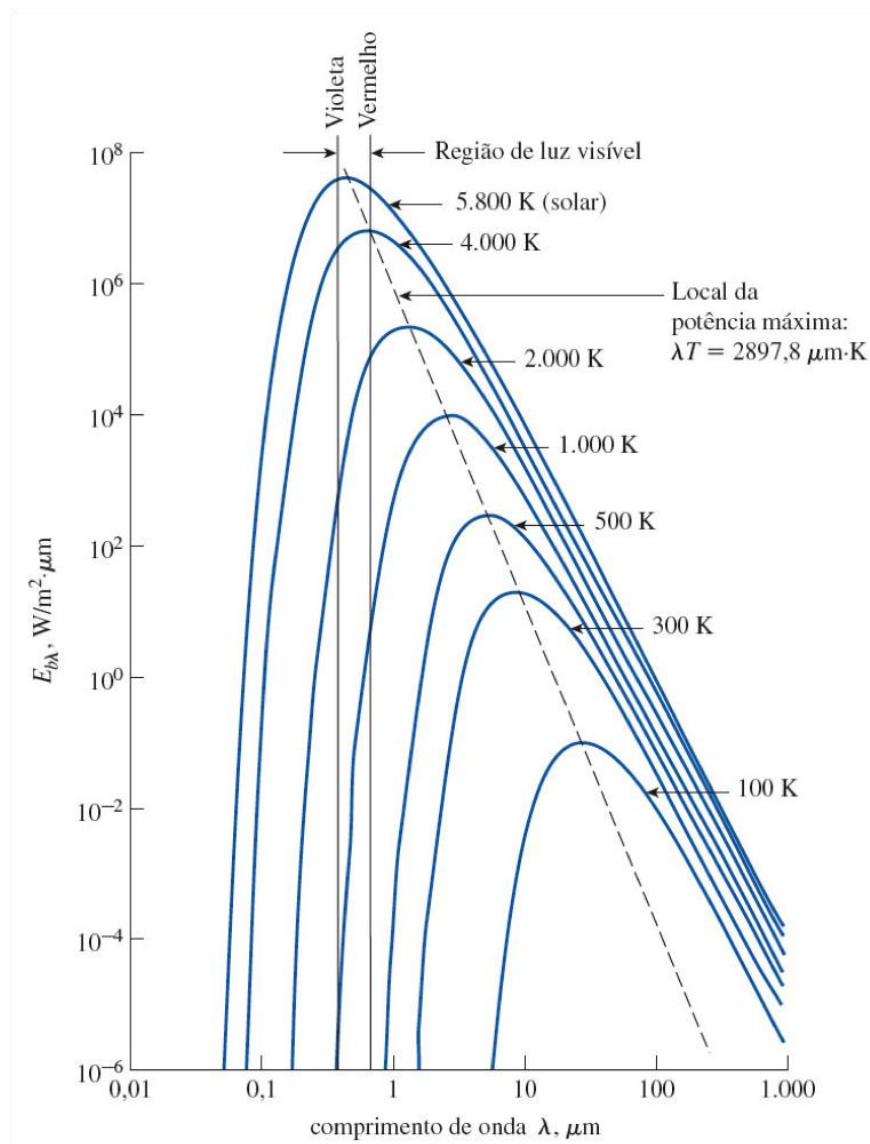


Figura 2.14 Variação do poder emissivo de um corpo negro com o comprimento de onda para várias temperaturas [18].

O uso de agentes de emissividade em *coatings* visa beneficiar as propriedades de radiação, absorção e emissão de calor em um espectro de comprimentos de onda maior e em diversas faixas de temperaturas, através de diversos mecanismos [5].

Na literatura, pode-se encontrar referências do uso de SiC, Cr_2O_3 , Fe, B_4C , BN, AlN, ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO, CeO_2 , Tb_2O_3 , FeTiO_3 , SiB_6 , SiB_4 , MoSi_2 , WSi_2 , ZrB_2 , Si_3N_4 , Co_3O_4 , NiO, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, ZrSiO_4 [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 25, 27],

como compostos de alta emissividade utilizados em *coatings* cerâmicos para aumento de sua absorvidade e emissividade.

Esses compostos cerâmicos mantêm elevados valores de emissividade, mesmo com o aumento da temperatura à que estão expostos. A maioria dos compostos citados são materiais cerâmicos semicondutores e apresentam boas características para uso como agentes de emissividade, justamente por necessitarem de menor quantidade de energia para promover a excitação de elétrons da banda valência para a de condução [28].

Assim, em comparação aos compostos cerâmicos isolantes, com uma mesma quantidade de energia, os semicondutores apresentam maior número de elétrons excitados, que por sua vez, quando retornam ao seu estado de excitação normal, emitem maior quantidade de energia.

Os agentes de emissividade atuam como dopantes (no sentido de adição intencional de impurezas) nos *coatings*, elevando sua emissividade através dos seguintes mecanismos:

a) Absorção de fótons por elétrons livres em materiais semicondutores: de maneira geral, quanto maior a concentração de impurezas, maior o número de elétrons livres, aumentando a absorção. A figura 2.15 ilustra esse comportamento em três amostras de Carbetto de Silício com diferentes concentrações de impurezas, onde foi avaliado o Coeficiente de Absorção (α) em diferentes comprimentos de onda incidente [5].

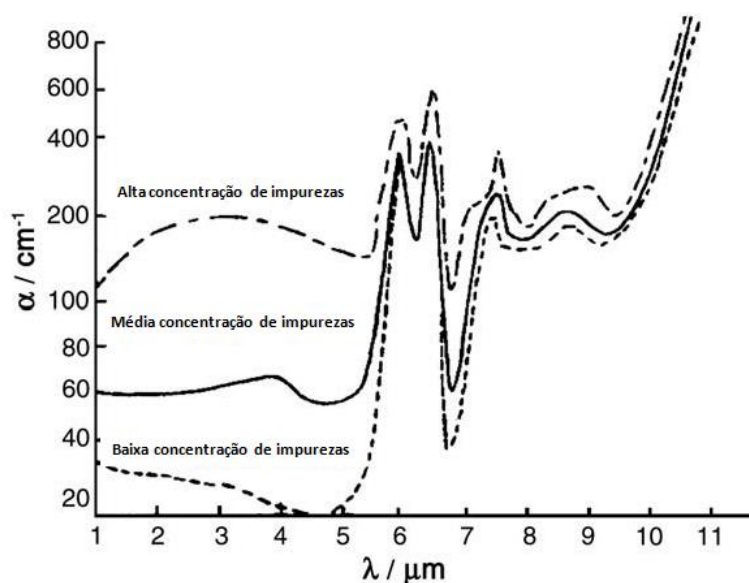


Figura 2.15 Gráfico da variação da absorptividade em função do comprimento de onda com diferentes teores de impurezas [5].

b) Transição d-d na coordenação octaédrica: He et al. (2009) [5] afirma que a presença do cátion Cr^{3+} em *coatings* à base de óxidos desempenha um papel fundamental na absorção de energia radiante, através do mecanismo de transição d-d desse íon na coordenação octaédrica, conforme mostrado na figura 2.16, onde diferentes teores de adições de Cr_2O_3 a um sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, promovem o aumento da emissividade total.

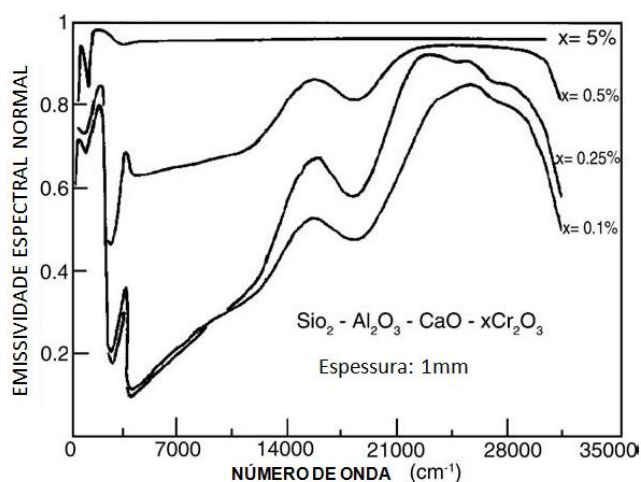


Figura 2.16 Gráfico da variação da emissividade pelo número de onda ($1/\lambda$) de um coating do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, com adições de diferentes teores de Cr_2O_3 [5].

c) Alteração da microestrutura do material: a distorção da estrutura cristalina causada pela introdução de dopantes, devido às diferenças de raios atômicos, também pode contribuir para as propriedades radiantes. A incorporação de NiO em vidros do sistema MgO - Al₂O₃ - SiO₂, leva a um aumento da emissividade de 0,82 para 0,90, devido à distorção causada pela substituição do Mg⁺² pelo Ni⁺² na estrutura cristalina. As distorções levam à perda de simetria do retículo cristalino, gerando polaridade, aumento vibracional, facilitando a absorção de fônons [5].

2.6 Objetivo do Estudo

Este trabalho visou contribuir com a escolha de componentes adequados para adição na composição de tintas refratárias de alta emissividade, usadas para aumento da eficiência térmica de fornos industriais, através da:

- Concepção, construção e utilização um dispositivo para medição comparativa de emissividade em superfícies cerâmicas.
- Escolha e caracterização de compostos cerâmicos que contribuam com o aumento da emissividade de *coatings* cerâmicos.
- Desenvolvimento e comparação de diferentes composições de *coatings* aplicados em superfícies cerâmicas, em relação à sua emissividade em altas temperaturas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As composições dos *coatings* de alta emissividade utilizadas nesse trabalho foram formuladas e fabricadas em laboratório, onde se fixou uma base composta por cargas refratárias e um veículo serigráfico para promoção da suspensão, mantendo-se idênticas todas as composições, variando-se apenas os agentes de emissividade.

Para a medição da emissividade, foi utilizado um dispositivo construído para esse fim, através da sua medição indireta com um pirômetro infravermelho.

O fluxograma abaixo (figura 3.1) representa de maneira resumida os materiais e os métodos de caracterização.

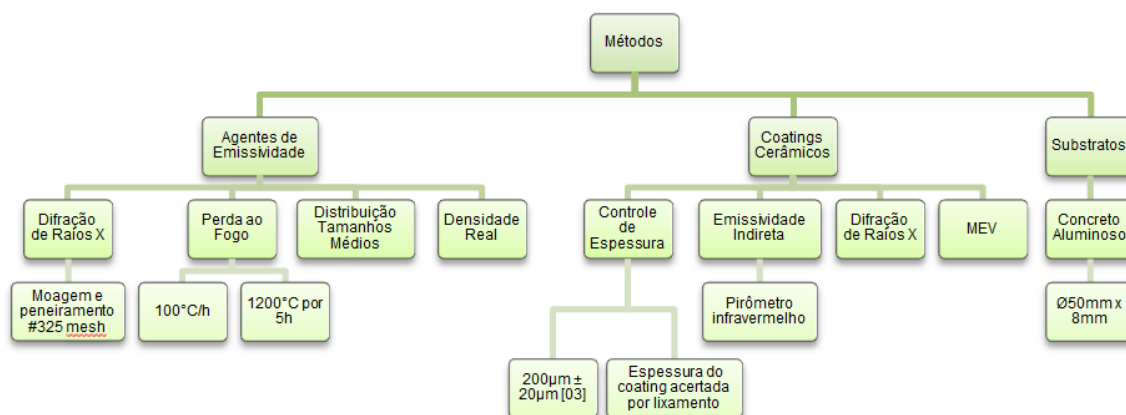


Figura 3.1 Fluxograma esquemático dos materiais e métodos utilizados.

3.1 Materiais

3.1.1 Agentes de Emissividade

Para o desenvolvimento experimental deste trabalho, foram escolhidos seis agentes de emissividade pelos critérios de abundância, viabilidade comercial, referências de uso em tintas de alta emissividade e disponibilidade no Brasil. Todos foram obtidos ou beneficiados, quando necessário, com o auxílio de moinhos de bolas, em malha 325 mesh:

a) Óxido de Ferro 98% (Fe_2O_3): É um composto inorgânico, de estrutura cristalina romboédrica, largamente utilizado na indústria como pigmento inorgânico. É também citado na literatura como agente de emissividade para *coatings* cerâmicos [6, 25]. Fornecido pela empresa Oxidry Minerais Ltda, na malha 325 mesh.

b) Óxido de Cromo 99% (Cr_2O_3): Composto inorgânico, com microestrutura hexagonal compacta, largamente utilizado como pigmento em tintas e vidros. Os agentes de emissividade formados por óxidos de metais de transição, tais como o Cromo III, podem aumentar a emissividade de *coatings* para valores tão elevados quanto 0,9 [5]. Mauer et al. (2012) [2] e Dan et al. (2008) [3] sugerem o uso de Óxido de Cromo como agente de emissividade. Fabricado pela empresa Elementis Chromium US, fornecido pela empresa Oxiquim Química Ltda, na malha 325 mesh.

c) Ilmenita (FeTiO_3): Trata-se de um mineral ferroso, de baixo magnetismo, com estrutura cristalina trigonal. Devido à presença majoritária de Fe_2O_3 em sua composição, a Ilmenita apresenta coloração preta em elevadas temperaturas e conseqüentemente possui emissividade muito maior que os revestimentos comumente utilizados em fornos industriais. Além disso é estável química e fisicamente em temperaturas próximas ou superiores a 1.000°C [20]. Fabricado e fornecido pela empresa Cristal, Brasil, na malha 60 mesh, foi moído em moinho de bolas com esferas de alta alumina por 1h, apresentando retenção máxima de 5% em malha 325 mesh.

d) Cromita (FeCr_2O_4): É um mineral pertencente ao grupo dos espinélios, utilizado na obtenção do cromo metálico. Foi escolhido como agente de emissividade para que pudesse ser avaliado empiricamente se um composto formado por outros dois óxidos reconhecidamente usados como agentes de emissividade (óxido de ferro e óxido de cromo), pode apresentar características úteis a esse fim. Fornecido pela empresa Oxidry Minerais Ltda, na malha 325 mesh.

e) Carbetto de Silício 96% (SiC): Trata-se de um material cerâmico sintético, semicondutor, de microestrutura hexagonal, largamente utilizado como abrasivo. De acordo com Benko (2008) [4], a aplicação de um *coating* de Carbetto de Silício aumenta a emissividade do revestimento de fibra cerâmica dos fornos industriais em 45%. Dan et al. (2008) [3] também sugere o uso do Carbetto de Silício como agente de emissividade. Fabricado e fornecido pela empresa Saint Gobain do Brasil na malha 325 mesh.

f) Carbetto de Boro (B₄C): É um composto cerâmico artificial de alta dureza (9 mohs), com estrutura cristalina romboédrica, utilizada normalmente em proteções balísticas ou com aditivo antioxidante em refratários contendo carbono. Citado na literatura como componentes ativos da composição de *coatings* de alta emissividade [2, 6, 25]. Fabricado pela empresa ESK Advanced Technical Ceramics, Alemanha e fornecido pela empresa Sealine Com. de Cerâmicas Especiais, na malha 325 mesh.

3.1.2 Cargas, veículo e aditivos

Para elaboração do *coating*, foi definida uma base composta por cargas refratárias e um veículo líquido. Essa base foi mantida em todas as composições, variando-se apenas o agente de emissividade, com o objetivo de compará-los sem a introdução de outras variáveis.

A carga refratária utilizada foi a Sílica Eletrofundida malha 325 mesh, fabricada e fornecida pela empresa Imerys Fused Minerals Salto Ltda. O uso de sílica como carga em *coatings* de alta emissividade é observado na literatura [6, 25].

Utilizou-se um veículo líquido de base acrílica, combinado com aditivos promotores de dispersão, adesão e secagem, identificado como 1002 PG, fornecido pela empresa PG Química.

Como aditivo ligante, foi utilizada a sílica coloidal com 40% de teor de sólidos, identificada como Bindizil 1440, fornecido pela empresa Eka Chemicals.

Foi adicionada também uma bentonita sódica natural, como agente espessante, visando obtenção de uma suspensão homogênea e estável, fornecida pela empresa Base Química.

3.1.3 Substratos

Com o objetivo de caracterizar os *coatings* nas condições de seu uso industrial, nesse trabalho foram realizados ensaios de medição indireta de emissividade em substratos de concreto refratário sílico aluminoso com aproximadamente 70% de alumina, largamente utilizado como revestimento de fornos industriais.

Os corpos de prova foram moldados em formatos circulares com 50 mm de diâmetro e 8mm de espessura. Em seguida foram secos à 110°C por 24h e sinterizados à 1200°C com aquecimento a uma taxa de 6°C/min e patamar à 1200°C de 5h. A figura 3.2 mostra os corpos de prova após sinterizados e com a aplicação de *coatings* de diferentes composições.

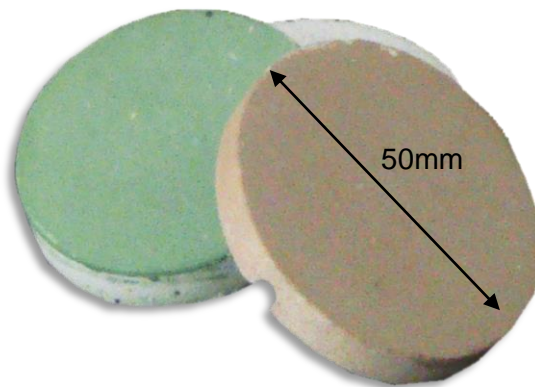


Figura 3.2 Corpos de prova de concreto refratário, após a aplicação dos *coatings*.

3.1.4 Composição dos *Coatings*

Os *coatings* foram preparados através da mistura dos componentes em agitador mecânico de alta rotação, com tempo de mistura e rotação padronizados em 10 minutos e 2.000 rpm, respectivamente.

Conforme descrito anteriormente, a base da formulação dos *coatings*, composta pela carga refratária, veículo líquido e aditivos foi fixada. Já os agentes de emissividade serão trocados a cada composição, visando comparar suas propriedades. As quantidades de cada componente da composição foi baseada em quantidades estimadas, obtidas na Patente US 6921431 [6].

A tabela 3.1 apresenta as composições definidas em porcentagem por peso, sendo a composição C00 a referência sem adição de agentes de emissividade, cujo percentual equivalente do agente foi adicionado na carga refratária (sílica eletrofundida #325):

Tabela 3.1 Composições dos *coatings* utilizados nesse trabalho.

Componente / Composição	C00	C01	C02	C03	C04	C05	C06
Sílica Eletrofundida #325	53,5	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0
Veículo 1002 PG	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Bentonita	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sílica Coloidal 40%	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Óxido de Ferro 98%	-	7,5	-	-	-	-	-
Óxido de Cromo 99%	-	-	7,5	-	-	-	-
Ilmenita	-	-	-	7,5	-	-	-
Cromita	-	-	-	-	7,5	-	-
Carbeto de Silício 96%	-	-	-	-	-	7,5	-
Carbeto de Boro	-	-	-	-	-	-	7,5

Os *coatings* foram aplicados aos substratos através de uma pistola de pintura a ar comprimido e tiveram a espessura de aplicação controlada. Para se atingir a espessura de aplicação ideal foi utilizada uma lixa de desbaste com gramatura 320.

Após a aplicação dos *coatings*, os substratos foram secos ao ar por 24h e em seguida à 110°C em estufa por mais 24h.

3.2 Métodos

Os agentes de emissividade foram caracterizados em relação à sua perda ao fogo a 1.200°C por 5h, difração de raios X para identificação das fases cristalográficas presentes e distribuição de tamanho médio equivalente de partículas.

Os *coatings*, por sua vez foram caracterizados através de medidas indiretas de emissividade, após controle da espessura de tinta aplicada, também apresentados na sequência, além de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1 Difração de Raios X

Ensaio realizado para investigação dos arranjos atômicos e moleculares, identificando as fases presentes nos agentes de emissividade escolhidos através da determinação de distâncias atômicas interplanares as estruturas cristalinas dos compostos presentes em cada material.

Para realização do ensaio, os materiais foram moídos em moinhos excêntricos de porcelana com seixos de alta alumina e então peneirados em malha 325 mesh. Os resultados foram obtidos através da avaliação em escala 2θ , de 5 a 80° e intervalo de 0,02°, em equipamento Siemens modelo D5005, usando radiação Cu K α . A identificação das fases foi realizada no software EVA da Bruker.

3.2.2 Perda ao Fogo:

O ensaio de perda ao fogo foi realizado em forno elétrico, com taxa de aquecimento de 100°C/h e patamar de 5h a 1200°C. Esse procedimento visou coletar informações sobre o comportamento dos agentes de emissividade quando submetidos a elevadas temperaturas.

3.2.3 Distribuição de Tamanhos Médios Equivalentes de Partículas

Esse ensaio obteve a curva de distribuição de tamanhos médios de partículas, equivalentes a partículas esféricas. O ensaio foi realizado em um equipamento Sedígrafo Micrometrics, Modelo 5000D, de acordo com a técnica de sedimentação gravitacional, segundo a Lei de Stokes (sedigrafia).

A partir da curva foram obtidos os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} para os tamanhos equivalentes de partículas.

3.2.4 Densidade Real

Através do método de picnometria de He, foi medida a densidade real dos agentes de emissividade, em equipamento Accupyc 1330.

3.2.5 Controle de Espessura Aplicada

A espessura de tinta aplicada sobre os substratos foi determinada com $200\mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$, conforme indicação obtida na literatura [3]. Apenas para a composição 04, com o objetivo de se avaliar a influência da espessura na medição indireta de emissividade, foi realizada a aplicação de uma amostra de *coating* com $400\mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$. O controle de espessura foi realizado com um medidor de profundidade de sulcos marca Digimess com precisão de 10 μm .

3.2.6 Medição Indireta de Emissividade:

Para a realização deste ensaio, foi construído um dispositivo de aquecimento constituído por uma placa de carbeto de silício, com canais para alojamento de resistências elétricas (nikrothal para 1250°C) e com cavidades para o posicionamento dos corpos de prova, conforme figura 3.3. A placa de aquecimento foi envolta e isolada termicamente por fibra cerâmica e condicionada em uma caixa metálica.

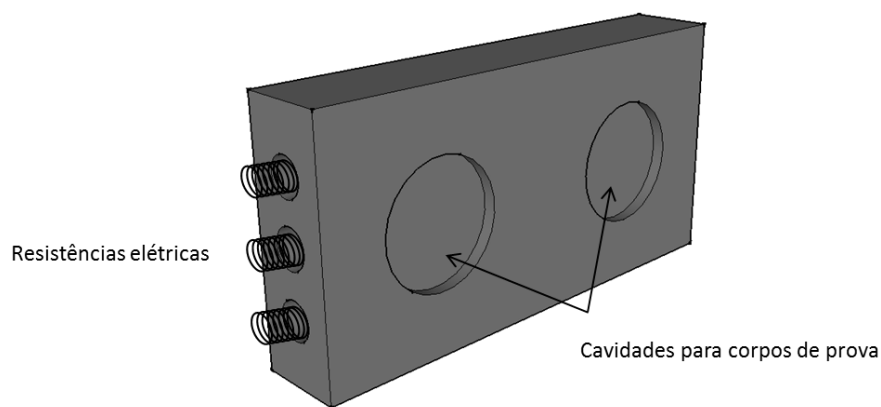


Figura 3.3 Placa de aquecimento em Carbeto de Silício

Em uma das cavidades foi acoplado um termopar (tipo K) diretamente a um dos corpos de prova (substrato), e este corpo de prova foi mantido sem qualquer aplicação de tinta. A temperatura obtida nesta primeira cavidade foi tomada como referência.

Na segunda cavidade, foi posicionado outro corpo de prova (substrato), idêntico ao da primeira cavidade, onde foi realizada a medição de temperatura através de um pirômetro infravermelho Instruthem, com ajuste de emissividade de 0,10 a 0,99. Nesta cavidade, os corpos de prova receberam aplicações dos *coatings* sob avaliação. A figura 3.4 apresenta um modelo esquemático da montagem do equipamento. O pirômetro foi posicionado a uma distância de 400mm da superfície dos corpos de prova, conforme recomendação do fabricante para que o foco de leitura do equipamento não ultrapasse 50mm de diâmetro.

O dispositivo foi equipado com um controlador de temperatura da marca Alutal, modelo FAY 500A, para determinação da temperatura da placa de aquecimento, que permite uma temperatura máxima de 1250°C.

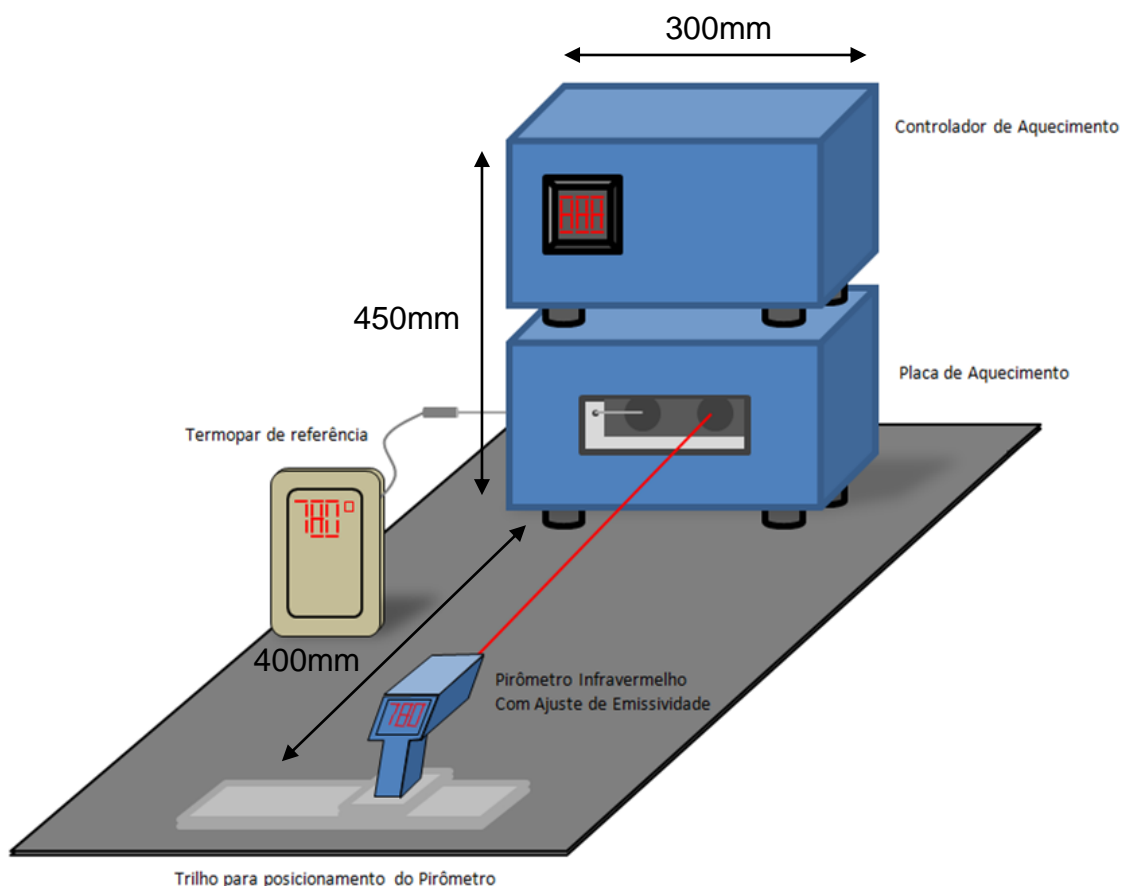


Figura 3.4 Representação esquemática do dispositivo construído para medição indireta de temperatura.

Para realização das medições, programou-se o controlador de temperatura na condição desejada e após a estabilização da temperatura, realizou-se a comparação entre a temperatura obtida pelo termopar de referência e a temperatura obtida pelo pirômetro, procurando igualar ambos os valores através do ajuste da emissividade no segundo equipamento.

No momento em que os valores se aproximaram, tomou-se a emissividade da superfície em avaliação, como aquela indicada pelo pirômetro, fornecendo dados qualitativos para comparação entre as diferentes composições.

O valor de temperatura do pirômetro considerado nos resultados foi obtido pela comparação com o termopar de referência, após cada ajuste de emissividade realizado no pirômetro, através da leitura da temperatura média indicada no mostrador do pirômetro tomada após 5 minutos de estabilização. Foi tomado o valor da emissividade indicada no pirômetro para cada superfície ensaiada, aquele em que a temperatura do pirômetro era equivalente à temperatura do termopar de referência, com uma tolerância de 3°C para mais ou para menos.

O pirômetro foi apoiado sobre um trilho que permitiu seu deslocamento lateral para aferições sobre ambas as cavidades, além disso, o trilho garantiu que o pirômetro manteve-se sempre perpendicular aos corpos de prova e na mesma distância.

A figura 3.5 mostra em detalhes o equipamento pronto para o uso, o trilho de deslocamento do pirômetro e o termopar de referência de temperatura.



Figura 3.5 Dispositivo de medição indireta de emissividade.

Foram realizadas medições indiretas das emissividades de todas as composições de *coatings* nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1.000°C, em substratos de concreto sílico aluminoso de aproximadamente 70% de alumina, com e sem a aplicação de tinta. A cada novo ajuste de faixa de temperatura aguardou-se 10 minutos depois de atingida a temperatura, para que o equilíbrio térmico entre a placa de aquecimento e o substrato fosse atingido.

A cada ensaio, fez-se uma verificação da aferição do dispositivo, através da medição da emissividade do corpo de prova sem coating, ao qual estava acoplado o termopar de referência, atestando a emissividade desse corpo de prova padrão.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os *coatings* aplicados ao substrato de concreto refratário foram submetidos à análise microestrutural através de MEV, em equipamento Inspect 550, operado a 25kV. Essa análise teve como objetivo a verificação da adesão das tintas ao substrato, sua integridade após o aquecimento realizado durante o ensaio de medição indireta de emissividade e a microestrutura do *coating* em ampliações de 200x a 20000x. Além desses aspectos, foram realizadas microanálises pontuais para verificação da composição dos elementos microestruturais, com o auxílio do software EDAX Genesis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As composições criadas para esse trabalho e os agentes de emissividade foram caracterizadas através de ensaios de Difração de Raios X para análise de fases, Perda ao Fogo para verificação do comportamento do material após aquecimento, Distribuição de Tamanhos Médios de Partículas, Densidade Real, Medição Indireta de Emissividade e Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.1 Agentes de Emissividade

4.1.1 Perda ao Fogo, Densidade Real e Tamanhos Médios Equivalentes de Partículas

As características físicas dos pós utilizados como agentes de emissividade podem ser encontradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Características físicas dos agentes de emissividade.

Agentes / Ensaio	Densidade Real (g/cm³)	D₁₀ (µm)	D₅₀ (µm)	D₉₀ (µm)	Perda ao Fogo (%)
Carbeto de Boro	2,59	1,5	4,2	10,0	+18,8
Carbeto de Silício	3,24	9,6	21,0	34,0	+4,9
Cromita	4,06	3,3	11,5	21,0	-1,8
Ilmenita	4,49	1,4	5,2	13,0	-0,4
Óxido de Cromo	5,61	0,5	1,9	7,2	-0,4
Óxido de Ferro	5,26	7,4	20,0	34,0	+0,1

Os materiais Carbetos de Boro, Carbetos de Silício e Óxido de Ferro, claramente sofreram oxidação durante o processo de aquecimento para o ensaio de perda ao fogo. Esse comportamento é ressaltado pelo ganho de massa que os materiais tiveram após o ensaio. Essa característica é indesejável para os *coatings* de alta emissividade, pois pode levar à degradação prematura da superfície ou alteração das propriedades radiantes. Isso foi de fato observado no caso do Carbetos de Boro, durante os ensaios de Medição Indireta de Emissividade, onde notou-se a formação de um vidro na superfície do coating após alguns ciclos de aquecimento, tornando impossível novas leituras de emissividade.

A distribuição de tamanhos médios de partículas equivalentes pode influenciar no empacotamento, tamanhos de poros e rugosidade da superfície dos *coatings*. Rozenbaum et al. (2009) [26] ressaltou que características por sua vez influenciam fortemente as propriedades radiantes do material, sendo que em geral maiores tamanhos de poros e menores tamanhos de partículas levam ao aumento da emissividade superficial.

Babrekar et al (2010) [29] observou que o aumento do tamanho das partículas dos componentes em um compósito alumínio/poliestireno levava a redução da emissividade superficial.

O Óxido de Cromo apresentou menores tamanhos médios de partículas e o Carbetos de Silício maiores, dentre os materiais avaliados, o que também se observou nas microestruturas dos *coatings* nos ensaios de MEV.

4.1.2 Difração de Raios X:

Foram avaliadas as fases mineralógicas presentes em cada agente de emissividade, com o objetivo de confirmar a pureza do material e verificar as possíveis fases que podem auxiliar nas propriedades radiantes.

Foi possível observar que os agentes de emissividade Óxido de Ferro, Óxido de Cromo, Ilmenita e Carbetos de Silício praticamente não apresentaram fases indesejáveis em seus difratogramas, indicando suas fases majoritárias de maneira isolada.

Por outro lado, a Cromita obteve um difratograma repleto de fases formadas por Magnésio, Ferro e Alumínio.

O Carbeta de Boro, assim como a Cromita, apresentou fases precursoras como a Sassolita (mineral precursor do Ácido Bórico) e Nitreto de Boro.

Todos os difratogramas dos agentes de emissividade estão apresentados de maneira resumida na figura 4.1, e podem ser visualizados mais detalhadamente no Apêndice A.

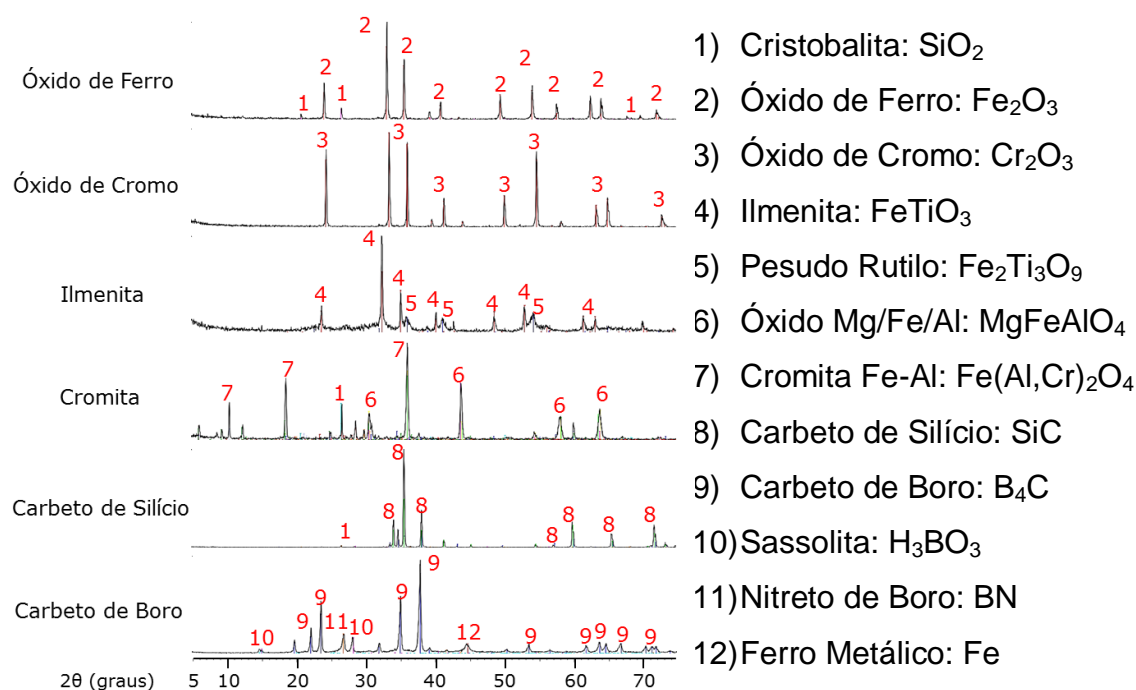


Figura 4.1 Difratogramas de raios X dos agentes de emissividade e as principais fases identificadas.

4.2 Coatings

4.2.1 Medição Indireta de Emissividade

Os resultados obtidos pela medição indireta da emissividade, através do dispositivo construído nesse trabalho, apontaram apenas um valor qualitativo da emissividade comparada para as diversas composições de

coatings aqui propostas. Portanto, os valores de emissividade obtidos não representam o valor real de emissividade dessas superfícies.

Partindo da Equação de Stefan-Boltzman (2.3), $Q_{rad.} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_s (T_p^4 - T_i^4)$, onde as temperaturas são elevadas à quarta potência, e considerando que os valores utilizados de T_p (temperatura da superfície dos corpos de prova) foram 800, 900 e 1000°C, T_i (temperatura ambiente, externa ao dispositivo) torna-se desprezível.

Sendo assim, o calor de radiação vindo da placa de aquecimento pode ser dado de maneira simplificada por:

$$Q_{rad.} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_s \cdot T_p^4 \quad (4.1)$$

Como o calor de radiação emitido pela placa de aquecimento é constante, devido à presença das resistências elétricas trabalhando para manter a temperatura, pode-se considerar que:

$$Q_{rad.} = Constante = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_s \cdot T_p^4 \quad (4.2)$$

Como o dispositivo construído para medição indireta da emissividade utiliza como referência a temperatura, equiparando-a com o termopar acoplado ao corpo de prova através do ajuste da emissividade no pirômetro, pode-se concluir que com um aumento da emissividade superficial dos corpos de prova (ao introduzir um *coating*) deve ser observado na verdade por uma redução da emissividade medida pelo pirômetro, pois como mostrado na Equação 4.2, o produto entre ε e T_p^4 deve se manter constante.

A figura 4.2 mostra de maneira esquemática a situação do corpo de prova durante a medição indireta de emissividade e o fluxo de calor constante gerado pela placa de aquecimento.

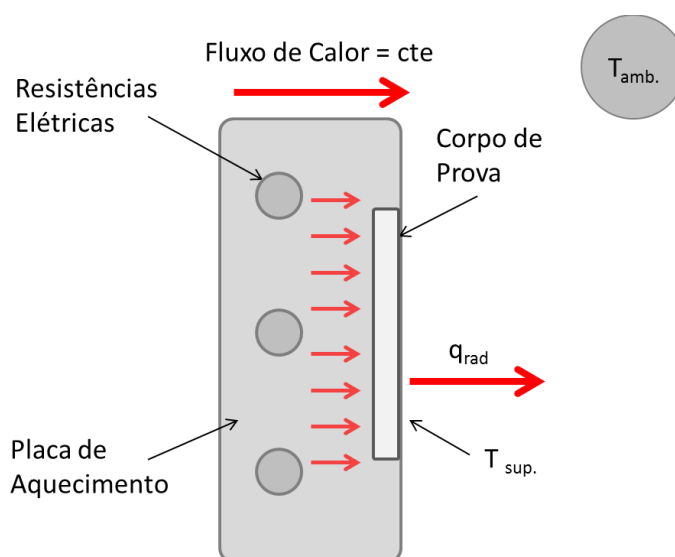


Figura 4.2 Ilustração esquemática do fluxo de calor sobre os corpos de prova no dispositivo de medição indireta de emissividade.

Os resultados obtidos nesse ensaio mostram que a presença de um *coating* de alta emissividade realmente altera o patamar da emissividade superficial em todas as faixas de temperaturas avaliadas, conforme mostrado na Figura 4.3.

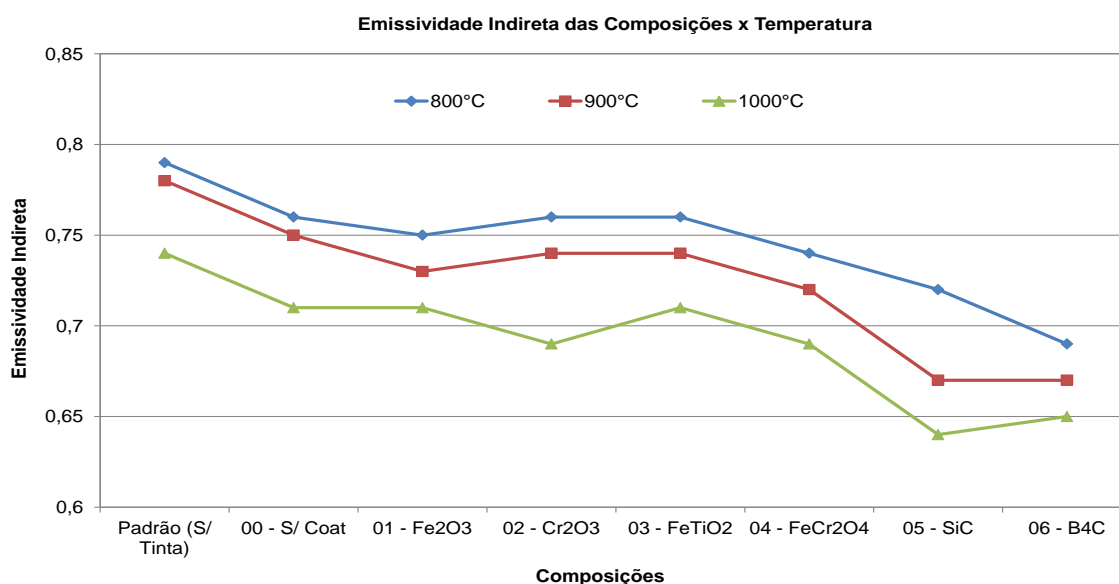


Figura 4.3 Gráfico obtido pelos resultados de medição indireta de emissividade, para todas as composições avaliadas nas temperaturas de 800, 900 e 1000°C.

O comportamento de diminuição no valor da emissividade mostrado na figura 4.3 para as diversas composições testadas, conforme explicado anteriormente, é coerente ao considerar que uma maior emissividade representa uma maior eficiência de emissão de radiação. Uma vez que o calor absorvido pelo corpo de prova é emitido para o ambiente de maneira mais eficiente, deve-se esperar por uma redução em sua temperatura superficial, porém como a temperatura foi o parâmetro de referência do ensaio (regulando-se a emissividade do pirômetro, de modo a manter a temperatura mostrada igual a do termopar de referência) e o produto entre ε e T_p^4 deve se manter constante, observa-se então uma redução na emissividade.

Tendo esse conceito da medição indireta em mente, é possível avaliar que houve de fato um aumento da emissividade em todas as composições, para todas as temperaturas, em relação ao padrão sem *coating*.

Nota-se ainda que as composições 5 e 6, com os agentes de emissividade Carbetto de Silício e Carbetto de Boro, apresentaram as maiores variações de emissividade, conforme já citado na literatura [2, 3, 4, 6 e 25].

Porém, nota-se também que as composições de 0 a 4, apresentaram ganho na emissividade quando comparadas ao padrão sem *coating*.

Na figura 4.4 é apresentado um gráfico obtido pelo cálculo da variação da emissividade indireta em relação ao padrão sem *coating* para cada composição e em cada temperatura. Nessa figura é possível observar claramente o ganho de emissividade em cada composição. Nota-se ainda em particular que a composição 4, cujo agente de emissividade é a cromita, obteve-se um ganho expressivo, considerando que trata-se de um mineral natural de fácil acesso e bastante viável economicamente.

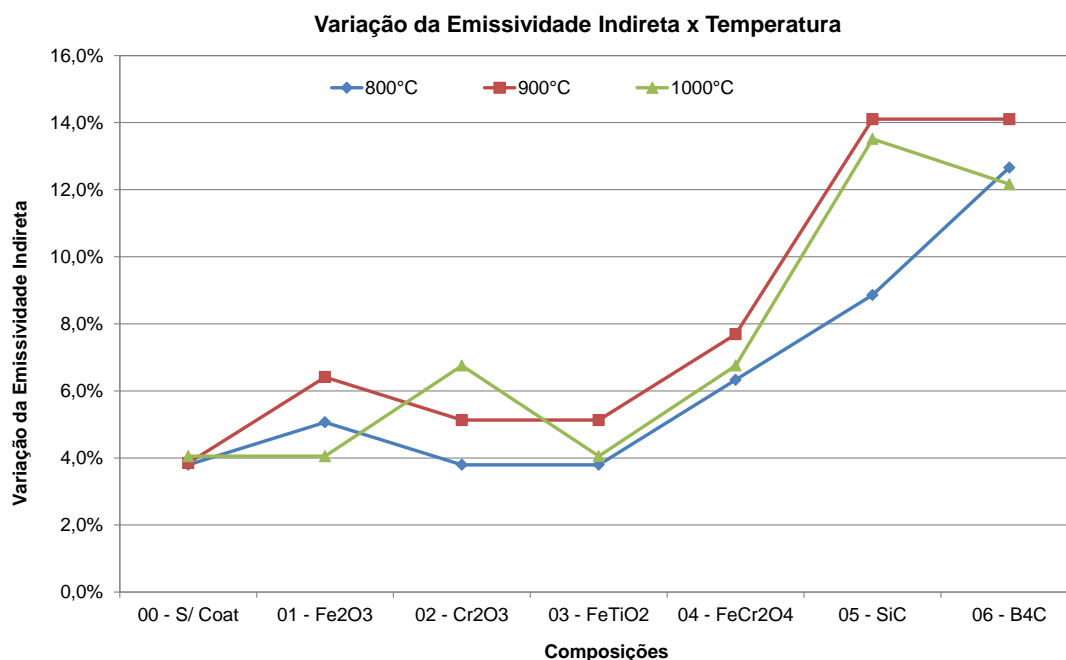


Figura 4.4 Gráfico da variação da emissividade indireta em relação ao padrão sem *coating* para cada composição e cada temperatura.

Todos os resultados de medição indireta de emissividade estão apresentados no Apêndice B, inclusive a aferição realizada em cada ensaio para cada composição.

Como informação complementar, foi avaliado o comportamento da emissividade indireta no caso de um aumento de espessura do *coating*. Apenas a composição 4 foi escolhida para esse ensaio, sendo que a espessura aplicada foi de $400\mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$. Os resultados obtidos nessa composição foram idênticos aos resultados com menor espessura, sendo que não foi observado nesse caso nenhuma alteração na emissividade indireta com a variação da quantidade de *coating* aplicado.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizados ensaios de MEV em todos os corpos de prova com *coatings* após utilizados no dispositivo de medição indireta de emissividade, onde ficaram expostos a temperaturas de até 800, 900 e 1000°C por até 3 horas cada uma. Todas as composições de *coatings* foram avaliadas

quanto a sua microestrutura, distribuição dos agentes de emissividades e microanálise química pontual para verificação de reações entre os componentes.

Foi possível verificar que de maneira geral os agentes de emissividade foram bem dispersos pela matriz formada principalmente pela sílica eletrofundida (carga refratária), conforme pode se observar na figura 4.5, onde os pontos mais claros foram identificados como ferro (a) e cromo (b), nas análises das microscopias das composições 01 e 04, respectivamente.

Já na composição 05, o carbetto de silício pode ser observado na figura 4.6 como pontos mais escuros que a matriz, porém igualmente bem distribuídos pela matriz de sílica eletrofundida.

Na microscopia (figura 4.7 a) da composição com adição de carbetto de boro, foi possível verificar a presença de fissuras na superfície do *coating*, o que pode ser explicado pela forte oxidação que esse composto sofre quando submetido a altas temperaturas. Esse comportamento já havia sido previsto pelo ensaio de perda ao fogo do agente de emissividade e foi comprovado visualmente após o término dos ensaios de medição indireta de emissividade, onde parte do *coating* formou um vidro incolor no substrato de alumina, conforme mostrado na figura 4.7 b.

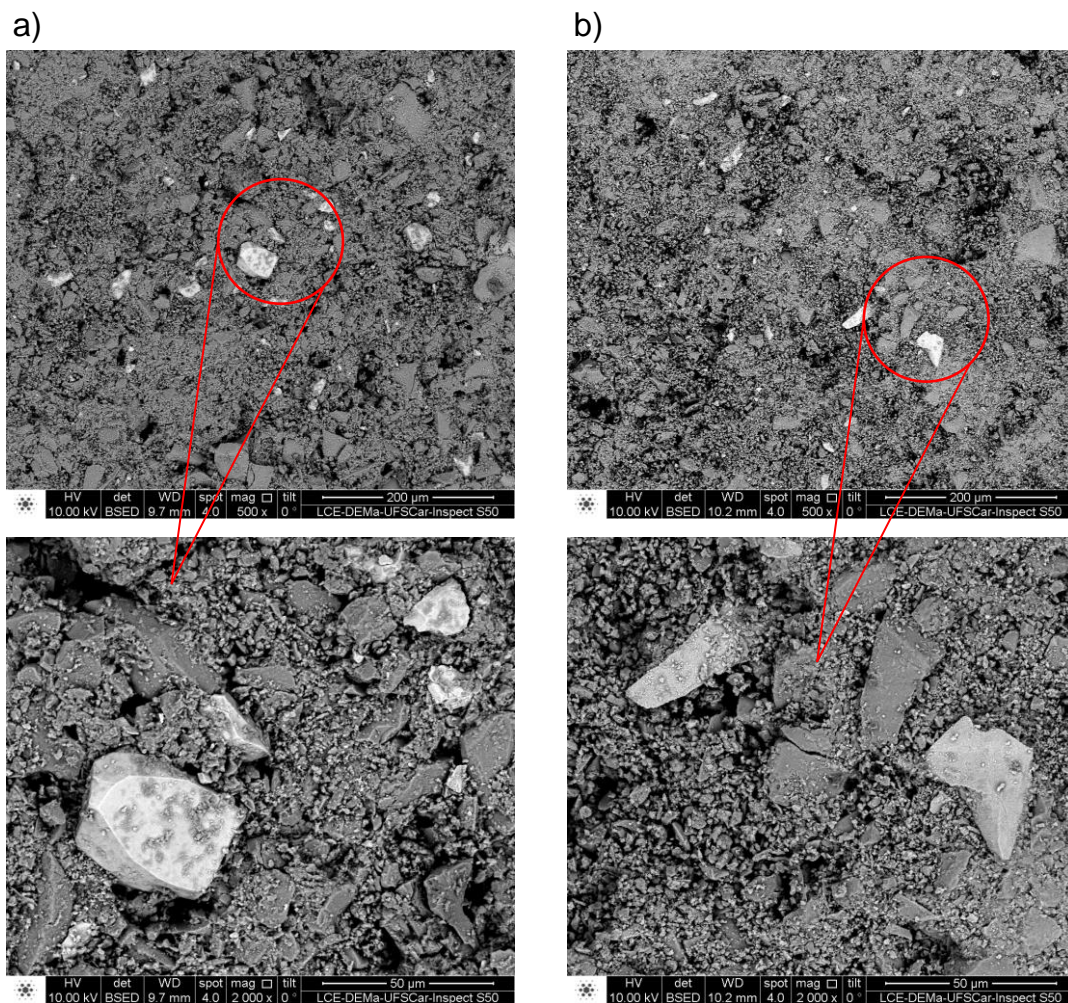


Figura 4.5 MEV das composições de *coatings* 01 (a) e 04 (b), com aumentos de 500x e 2000x, detalhando a presença dos agentes de emissividade dispersos na matriz de sílica eletrofundida.

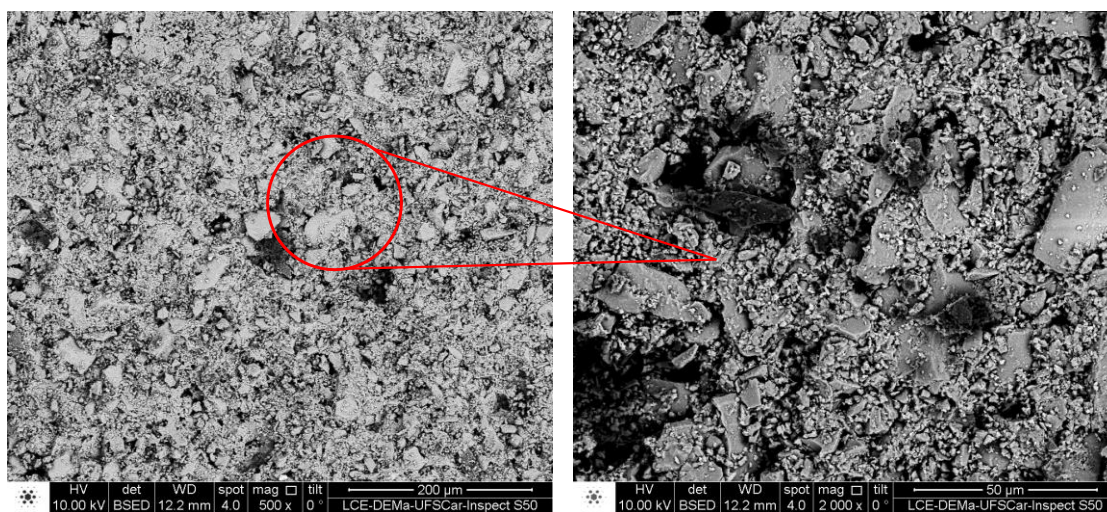


Figura 4.6 MEV da composição 05, com aumentos de 500x e 2000x.

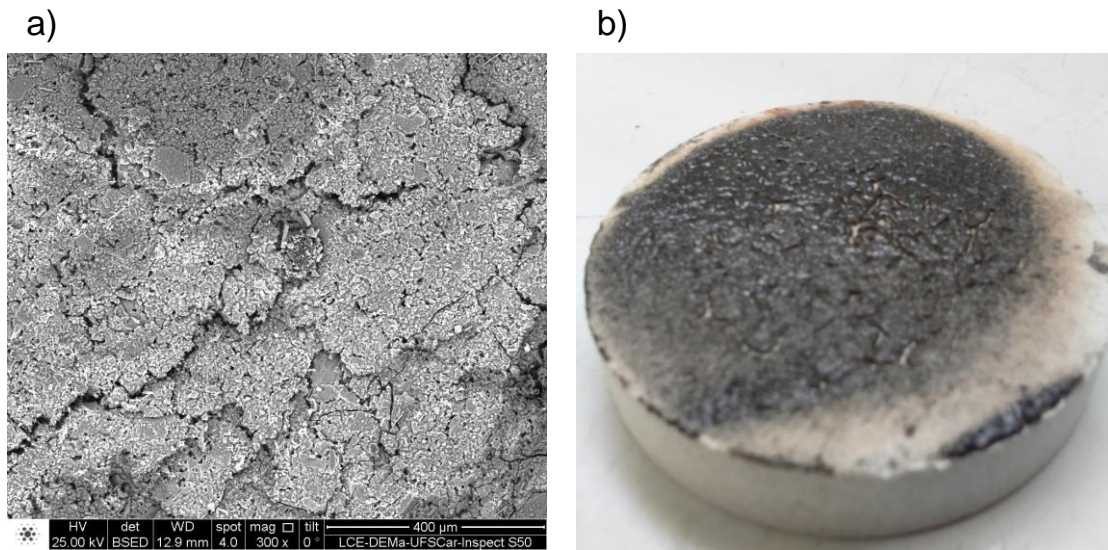


Figura 4.7 a) MEV da composição 06, com aumento de 300x e b) detalhe do corpo de prova e as fissuras sofridas com o aquecimento do ensaio de medição indireta de emissividade.

Com o intuito de verificar a interface entre o *coating* e o substrato, foi realizada uma microscopia da composição 04 em uma face de ruptura do corpo de prova e uma microanálise linear ao longo da interface, evidenciando que houve boa aderência entre o recobrimento e o substrato cerâmico, conforme mostrado na figura 4.8.

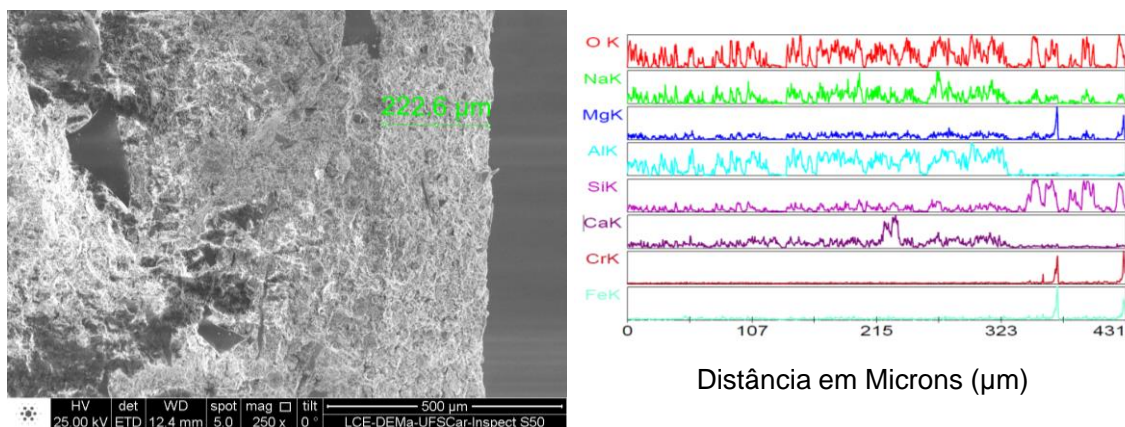


Figura 4.8 a) MEV da composição 04 em sua face de ruptura, com aumento de 250x e a microanálise linear destacando a interface do *coating* e o substrato.

Todas as demais microscopias realizadas e suas respectivas microanálises estão apresentadas no Apêndice C.

4.2.3 Difração de Raios X

Por meio dos difratogramas dos *coatings* após sua utilização no ensaio de medição indireta de emissividade, onde foram expostos a temperaturas de até 1000°C, foi possível verificar se houve alteração das fases pré-existent nas composições.

Com exceção das composições 01 e 06, onde respectivamente foram observadas formações de novas fases silicato de ferro (Fe_2SiO_4) e grafite (C), não houveram alterações significativas das composições originais.

Na figura 4.9, pode ser observado o difratograma da composição 01 e a presença das fases hematita (Fe_2O_3), cristobalita e α dióxido de silício (SiO_2), além da já citada silicato de ferro (Fe_2SiO_4).

Ainda na composição 06, vale ressaltar que não foi detectada a fase original carbeto de boro (B_4C), novamente confirmando que o material se deteriorou com o aquecimento, devido a forte oxidação a qual está sujeito (figura 4.10).

No apêndice D, podem ser encontrados os demais difratogramas realizados sobre os *coatings* durante esse trabalho.

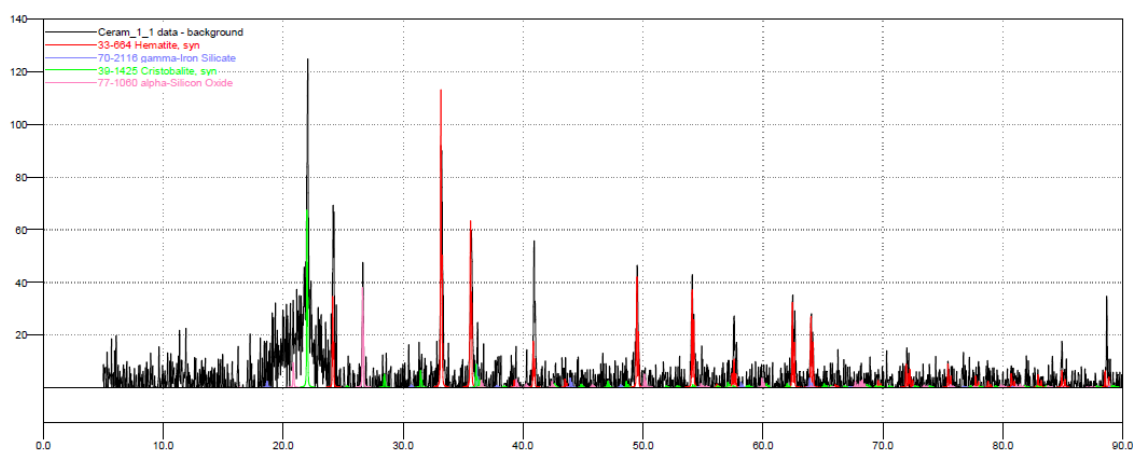


Figura 4.9 Difratograma de raios X da composição 01.

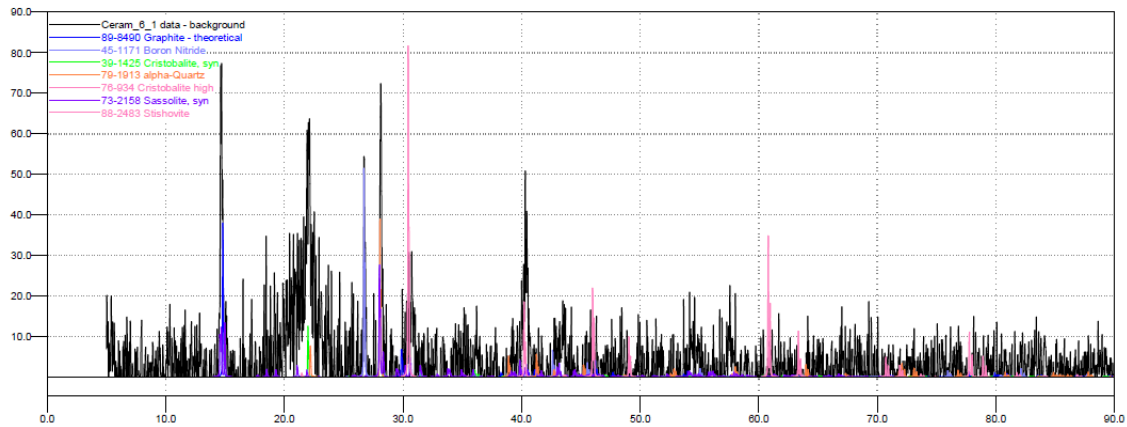


Figura 4.10 Difratoograma de raios X da composição 06.

Assim, pode-se verificar que de maneira geral os *coatings* formulados nesse trabalho não sofreram grandes alterações estruturais após os ciclos de aquecimento realizados no ensaio de Medição Indireta de Emissividade, mostrando que se mantiveram estáveis e íntegros mesmo sob ação da temperatura, requisito fundamental para sua viabilidade de uso em fornos de aquecimento industrial. Não foi observada também qualquer evidência de reação ou interação com o substrato.

5 CONCLUSÕES

A seleção de compostos cerâmicos para uso em *coatings* de alta emissividade consistiu na análise de materiais viáveis economicamente para substituir os agentes citados na literatura que devido ao seu alto custo e escassez industrial, muitas vezes inviabilizam sua utilização. Para isso, ensaios de medição indireta de emissividade, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram realizados para verificar compostos cerâmicos com potencial para esse uso.

De acordo com a literatura, compostos cerâmicos semicondutores, tais como o SiC e B₄C, apresentam características potenciais ao uso como agentes de alta emissividade.

Esse trabalho teve como principal objetivo desenvolver uma metodologia e com ela realizar a medição indireta da emissividade de diferentes compostos cerâmicos, visando sua utilização como agentes de emissividade em *coatings* de alta emissividade.

O método proposto de medição indireta de emissividade mostrou-se capaz de comparar diferentes agentes de emissividade, ainda que não permita uma medição quantitativa dessa propriedade. Observou-se que a temperatura da superfície de um *coating* com a presença de um agente de emissividade é menor em relação ao mesmo *coating* sem qualquer agente, devido a maior emissividade aumentar a eficiência de emissão de calor por essa superfície.

Ainda como objetivo, visava-se analisar e selecionar compostos cerâmicos acessíveis para uso como agentes de emissividade. Foi possível verificar através do ensaio de medição indireta de emissividade que realmente os compostos semicondutores, utilizados nas composições 05 e 06 (com adições de SiC e B₄C, respectivamente) apresentaram ganhos de emissividade da ordem de 13 a 14% em relação à um *coating* sem qualquer adição de agente de emissividade, mesmo em temperaturas elevadas. Entretanto, vale ressaltar que o carbetto de boro mostrou através dos ensaios de difração de raios X e MEV que sofre forte oxidação com o aquecimento, deteriorando suas características originais.

Foi possível também observar ganhos de emissividade da ordem de 6 a 8% em relação a um *coating* sem qualquer adição de agente de emissividade, para a composição 04, cujo agente selecionado foi a cromita de ferro. Essa composição mostrou-se estável e não sofreu variações significativas com a exposição à alta temperatura. Por se tratar de um mineral bastante acessível comercialmente, a cromita de ferro apresenta potencial para uso em *coatings* de alta emissividade, visando sua utilização em fornos industriais para aquecimento em geral, oferecendo a possibilidade de redução no consumo de combustíveis e conseqüentemente redução na emissão de gases poluentes.

O presente trabalho demonstrou a relevância em se utilizar conhecimentos da ciência e engenharia de materiais, aliados a outros conceitos físicos de transferência de calor, para uma melhor seleção de materiais, visando o uso industrial em fornos de aquecimento e obtendo reduções de custo e ganhos ambientais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Partindo do que foi analisado e concluído nesse trabalho é possível fazer sugestões para a realização de trabalhos futuros:

- Avaliar como a rugosidade superficial de um *coating* pode influenciar nas propriedades emissivas de uma composição.
- Estudar as propriedades reológicas dos *coatings* e suas interferências e contribuições para a emissividade.
- Avaliar se outros tipos e composições de substratos podem influenciar ou reagir com os *coatings* aplicados sobre eles.
- Avaliar a influência da espessura e porosidade dos *coatings* na emissividade da superfície.
- Estudar se é possível obter uma correlação para emissividade indireta obtida pelo método proposto nesse trabalho com a emissividade real das composições.
- Estender a seleção dos compostos cerâmicos abundantes e viáveis comercialmente para uso em *coatings* de alta emissividade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SHEIL, P. C.; KLEEB, T. R. High emissivity coatings for improved performance of electric arc furnaces. **AISTech - Iron and Steel Technology Conference**. Charlotte, EUA, 2005.
- [2] MAUER, M. et al. Composite fillers and their influence on emissivity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, p. 1550 – 1555, 2012.
- [3] DAN, Z. et al. Microstructure and properties of high emissivity coatings. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 15, n. 5, p. 627 – 632, 2008.
- [4] BENKO, I. Improvement of IR-emissivity of ceramic fiber by silicon carbide coating in furnaces. **QIRT International Conference**. Krakow, Polônia, 2008.
- [5] HE, X. et al. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and Prospect. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 5120 – 5129, 2009.
- [6] EVANS, T. G. et al. **Thermal protective coating for ceramic surfaces**. US Patent 6921431, 2005.
- [7] KOURTIDES, D. A.; CHURCHWARD, R. A.; LOWE, D. M. **Protective coating for ceramic materials**. US Patent 5296288, 1994.
- [8] HOLCOMBE JR, C. E.; CHAPMAN, L. R. **High emissivity coating composition and method of use**. US Patent 6007873, 1999.
- [9] TRINKS, W; Mawhinney, M. H.; Shannon, R. A.; Reed, R. J.; Garvey, J. R. **Industrial Furnaces**. 6ª Edição, Ed. John Wiley and Sons, 2004. 473p.
- [10] TAILÂNDIA. United Nations Environment Programme (UNEP). **Energy efficiency guide for industry in Asia**. 2006.
- [11] ESTADOS UNIDOS. U. S. Department of Energy (DOE); Industrial Technologies Program (ITP); Industrial Heating Equipment Association (IHEA). **Improving process heating system performance: a sourcebook for industry**. 2ª Edição, 2007.

- [12] HELLANDER, J. C. Throughout enhancement and tube temperature stabilization. **Hydrocarbon Processing**, v. 76, n. 11, p. 91 – 95, 1997.
- [13] BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3ª Edição, 2008, 236p.
- [14] U.S. Energy Information Administration (EIA). Disponível em <http://www.eia.gov/countries>, em 04/2014.
- [15] BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Balanco de Energia Útil – BEU, Eficência no Uso de Energia**. 2005.
- [16] BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). **Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas por fontes e Remoções por Sumidouros de Gases de Efeito Estufa não Controlados pelo Protocolo de Montreal**. 2009.
- [17] KREITH, F.; Manglik, R. M.; Bohn, M. S. **Principles of heat transfer**. 7ª Edição, Ed. Cengage Learning, 2011, 696p.
- [18] ÇENGEL, Y. A.; Ghajar, A. J. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática**. 4ª Edição, Ed. Mcgraw Hill, 2012, 906p.
- [19] BENKO, I. Energy conservation through increased emissivity in furnaces. **Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng.** v. 35, n. 4, p. 235 – 245, 1991.
- [20] KANG, D. S. **Heat emitting paint for coating inner surface of industrial furnace**. Patente WO03064545, 2002.
- [21] BRANDT, R.; Bird, C.; Neuer, G. Emissivity reference paints for high temperature applications. **Measurement**. v. 41, p. 731 – 736, 2008.
- [22] NOVO, M. M. M. **Fornos de fusão e espera para a indústria de alumínio: caracterização de materiais refratários e conservação de energia**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [23] SALA, R. L. et al. Aplicação de tintas de alta emissividade na indústria do alumínio. **Congresso Internacional do Alumínio**. São Paulo, Brasil, 2012.

- [24] SHIOYA, K. **High emissivity refractory coating, process for manufacturing the same, and coating composition therefor.** US Patent 4469721, 1984.
- [25] SIMMONS, J. A.; Evans, T. G.; Churchward, R. A.; Dillard, J. G.; Olver, J. W. **Thermal protective coating.** US Patent 7105047, 2006.
- [26] ROZENBAUM, O.; Meneses, D. S.; Echegut, P. **Texture and Porosity Effects on the Thermal Radiative Behavior of Alumina Ceramics.** International Journal of Thermophysics, v. 30 (2), p. 580 – 590, 2009.
- [27] CHAUHAN, D. V.; MISRA, S. N.; SHUKLA, R. N. **Study of high emissivity coating of ceramic material for energy conservation.** Der Chemica Sinica, v. 3 (3), p. 621 – 627, 2012.
- [28] CALLISTER, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 5ª Edição, Ed. LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2005, 589p.
- [29] BABREKAR, H. A.; Kulkarni, N. V.; Jog, J. P.; Mathe, V. L.; Bhoraskar, S. V. **Influence of filler size and morphology in controlling the thermal emissivity of aluminium/polymer composites for space applications.** Materials and Science Engineering B, v. 168, p. 40 – 44, 2010.

APÊNDICE A

Difratogramas de raios X dos agentes de emissividade:

a) **Óxido de Ferro:**

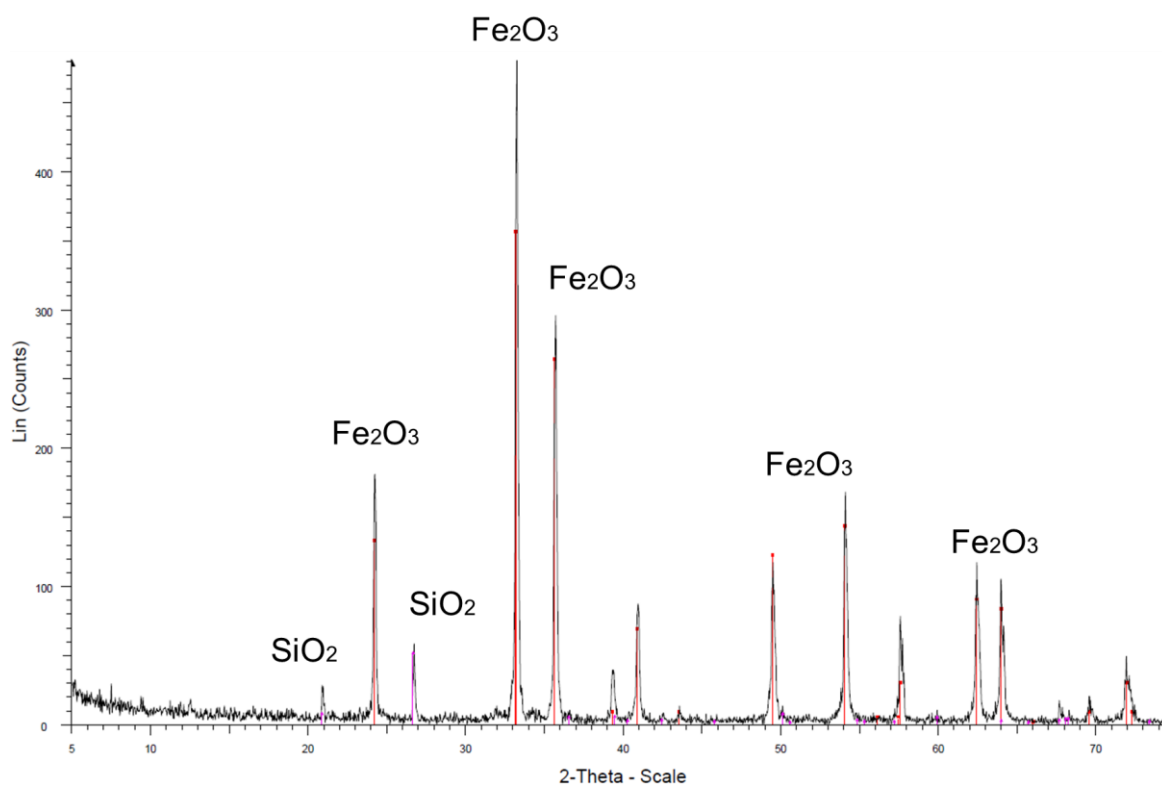


Figura A.1 Difratograma de raios X do óxido de ferro, com picos difratados originados pelo óxido de ferro em $2\theta = 24,3^\circ$, $33,2^\circ$, $40,9^\circ$, $49,5^\circ$, $50,1^\circ$, $62,4^\circ$ e $71,9^\circ$ e pelo quartzo em $2\theta = 21,8^\circ$ e $26,6^\circ$.

b) Óxido de Cromo:

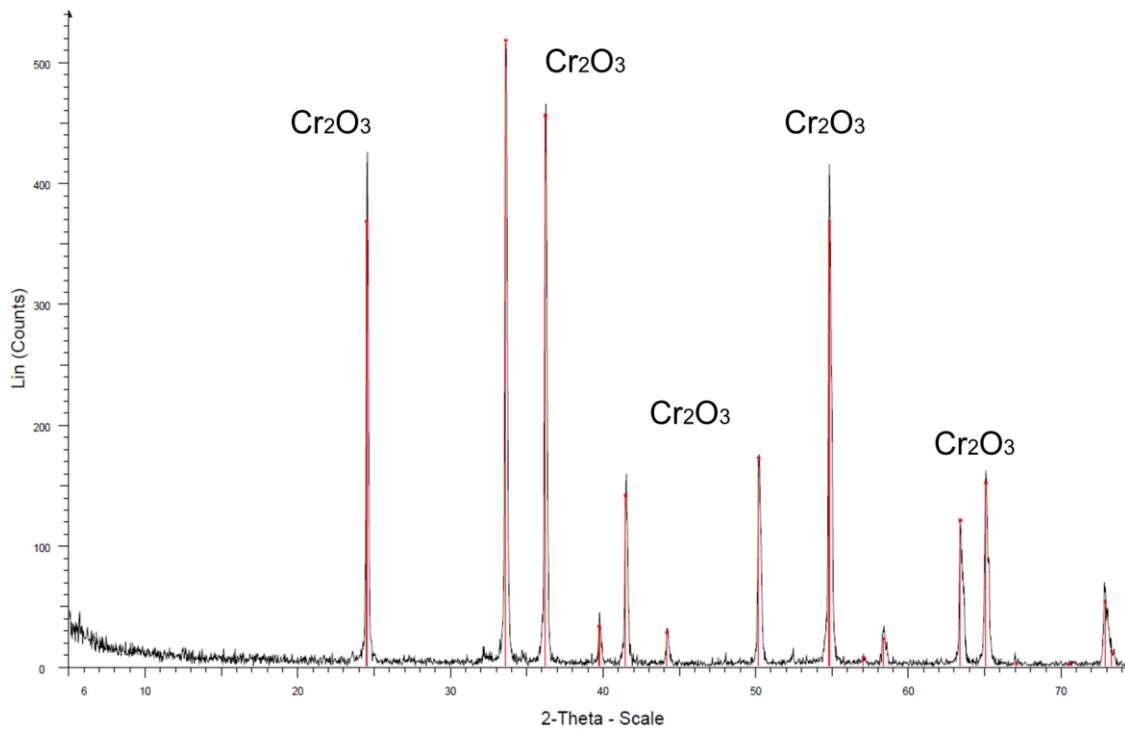


Figura A.2 Difratoograma de raios X do óxido de cromo, com picos difratados originados pelo óxido de cromo em $2\theta = 24,5^\circ, 33,6^\circ, 36,2^\circ, 39,8^\circ, 41,5^\circ, 44,2^\circ, 50,2^\circ, 54,8^\circ, 60,4^\circ, 65,1^\circ$ e $72,9^\circ$.

c) Ilmenita:

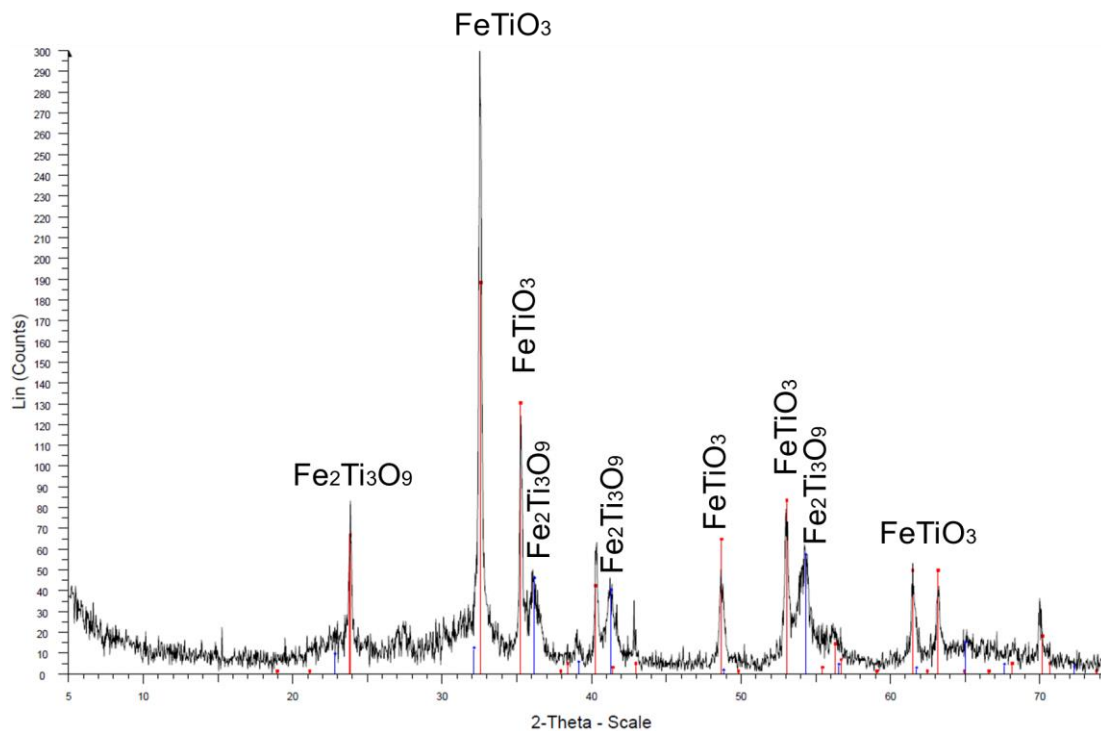


Figura A.3 Difratoograma de raios X da ilmenita, com picos difratados originados pelas fases cristalinas Ilmenita em $2\theta = 23,8^\circ, 32,5^\circ, 35,2^\circ, 40,3^\circ, 48,7^\circ, 53,1^\circ, 61,5^\circ, 63,2^\circ$ e pseudorutilo em $2\theta = 36,2^\circ, 41,3^\circ$ e $54,4^\circ$.

d) Cromita:

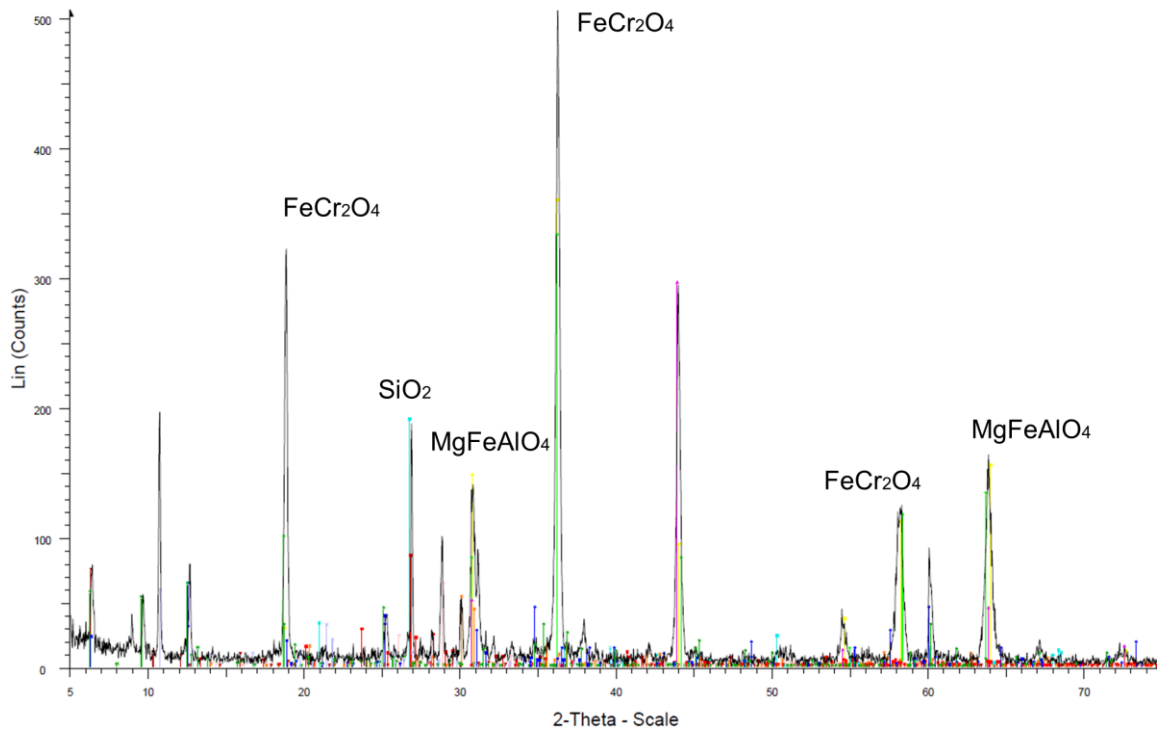


Figura A.4 Difratoograma de raios X da cromita, com picos difratados originados pelas fases cristalinas cromita em $2\theta = 6,3^\circ$, $18,7^\circ$, $36,2^\circ$ e $58,3^\circ$, $MgFeAlO_4$ em $2\theta = 31,8^\circ$, $54,6^\circ$ e $64,0^\circ$ e sílica em $2\theta = 20,9^\circ$ e $26,8^\circ$.

e) Carbeto de Silício:

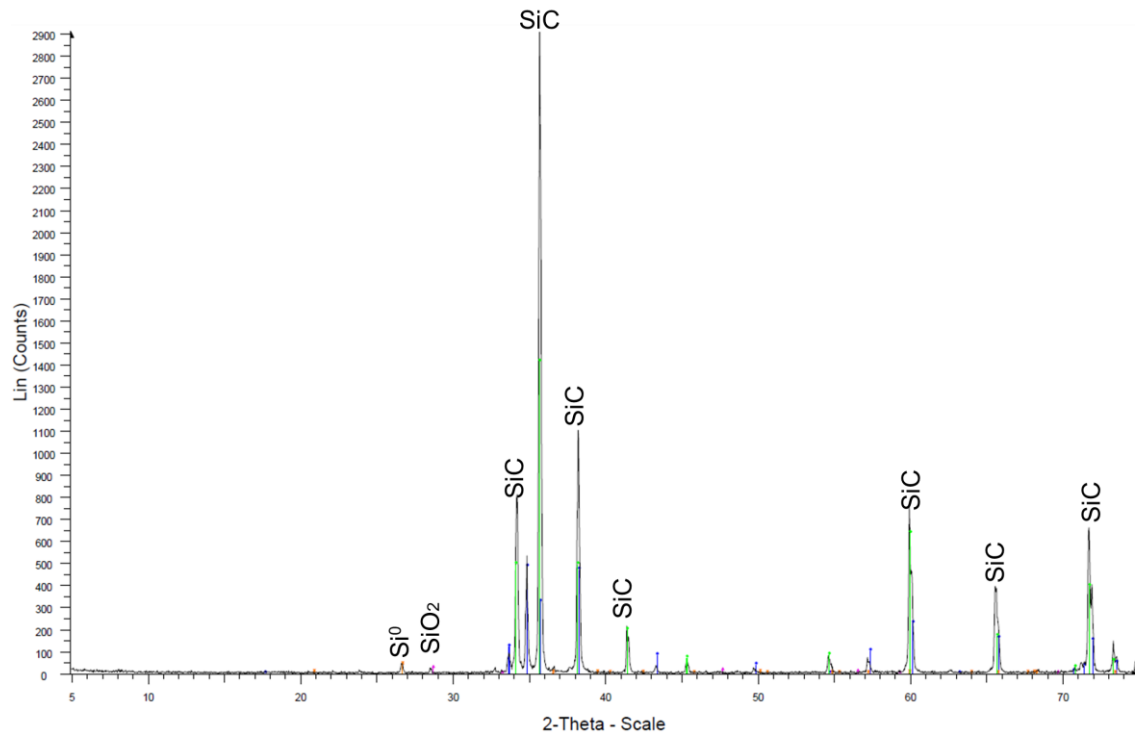


Figura A.5 Difratoograma de raios X do carbeto de silício, com picos difratados originados pelas fases cristalinas carbeto de silício em $2\theta = 33,6^\circ, 34,1^\circ, 34,8^\circ, 35,7^\circ, 38,3^\circ, 41,4^\circ, 60,0^\circ, 65,7^\circ$ e $71,7^\circ$, quartzo em $2\theta = 26,7^\circ$ e silício metálico em $2\theta = 28,6^\circ$.

f) Carbeto de Boro:

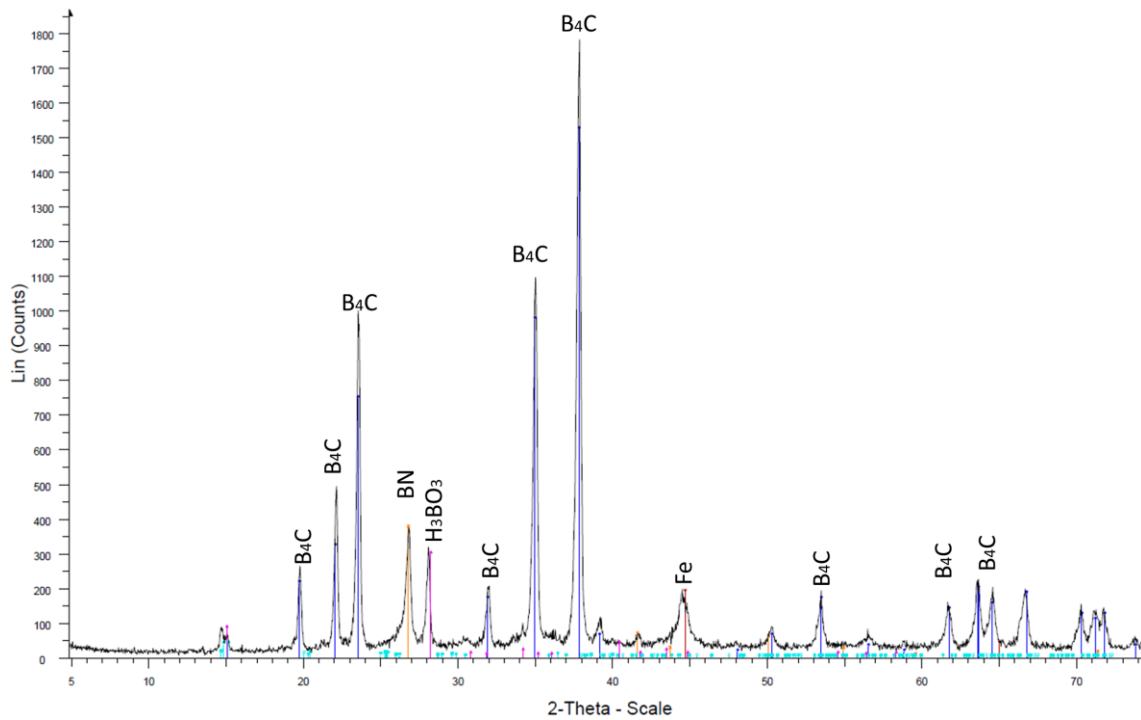


Figura A.6 Difratoograma de raios X do carbeto de boro, com picos difratados originados pelas fases cristalinas carbeto de boro em $2\theta = 19,8^\circ, 22,1^\circ, 23,5^\circ, 31,9^\circ, 34,9^\circ, 37,8^\circ, 53,5^\circ, 61,7^\circ, 63,6^\circ, 64,5^\circ$ e $66,8^\circ$, um borato mineral de composição H_3BO_3 em $2\theta = 15,1^\circ$ e $28,3^\circ$, ferro metálico em $2\theta = 24,7^\circ$ e nitreto de boro em $2\theta = 26,8^\circ$.

APÊNDICE B

Tabela de resultados de temperaturas e emissividades obtidas pelo método de medição de emissividade indireta.

Tabela B.1 Temperaturas e emissividades obtidas durante o ensaio de medição indireta de emissividade, incluindo valores obtidos pelo termopar de referência, aferição com pirômetro no corpo de prova de referência, para as várias temperaturas de ensaio.

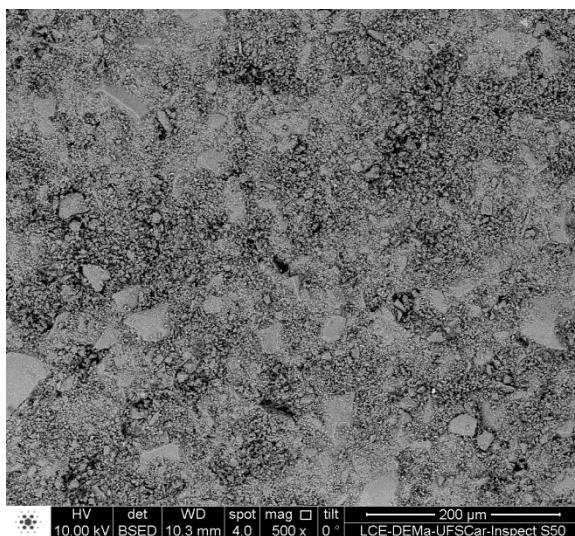
Temperatura de Ensaio	Dados	Composição							
		Padrão (S/ tinta)	0	1	2	3	4	5	6
800°C	Temperatura do Controlador	842	837	840	845	838	840	835	835
	Temp. Termopar de Referência (°C)	801	799	800	800	801	799	799	799
	Temp. Pirômetro Corpo de Prova Referência (°C)	800	798	800	799	801	800	800	800
	Temp. Piromêtro Corpo de Prova em Avaliação (°C)	797	799	801	801	799	800	799	799
	Emissividade Corpo de Prova Referência	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79
	Emissividade Corpo de Prova em Avaliação	0,79	0,76	0,75	0,76	0,76	0,74	0,72	0,69
900°C	Temperatura do Controlador	935	935	935	940	938	940	933	933
	Temp. Termopar de Referência (°C)	899	901	900	900	899	899	902	900
	Temp. Pirômetro Corpo de Prova Referência (°C)	899	898	900	902	899	902	901	900
	Temp. Piromêtro Corpo de Prova em Avaliação (°C)	894	899	899	900	899	900	899	900
	Emissividade Corpo de Prova Referência	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
	Emissividade Corpo de Prova em Avaliação	0,78	0,75	0,73	0,74	0,74	0,72	0,67	0,67
1000°C	Temperatura do Controlador	1035	1045	1045	1040	1038	1035	1043	1038
	Temp. Termopar de Referência (°C)	1001	999	998	1002	1001	999	999	1000
	Temp. Pirômetro Corpo de Prova Referência (°C)	1001	1000	1000	1000	1000	1001	1002	1000
	Temp. Piromêtro Corpo de Prova em Avaliação (°C)	1001	1001	1001	1001	998	1003	1001	1002
	Emissividade Corpo de Prova Referência	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
	Emissividade Corpo de Prova em Avaliação	0,74	0,71	0,71	0,69	0,71	0,69	0,64	0,65

APÊNDICE C

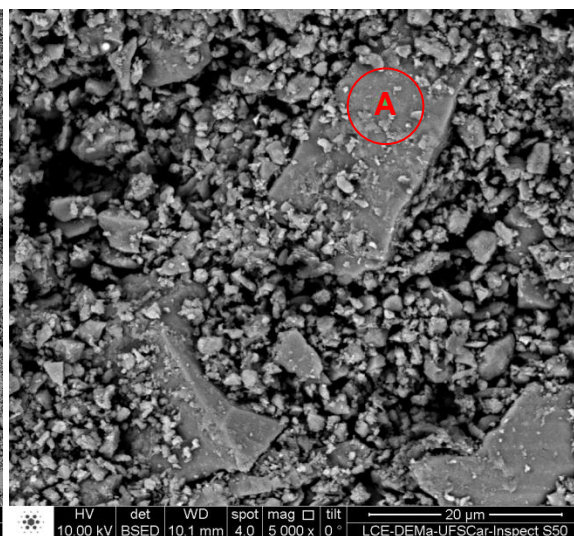
Microscopia eletrônica de varredura e microanálises pontuais de todas as composições de *coatings*.

Composição 00

a)



b)



c)

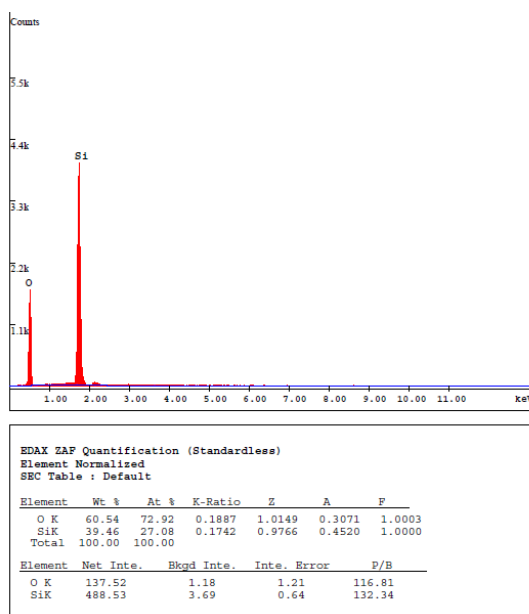
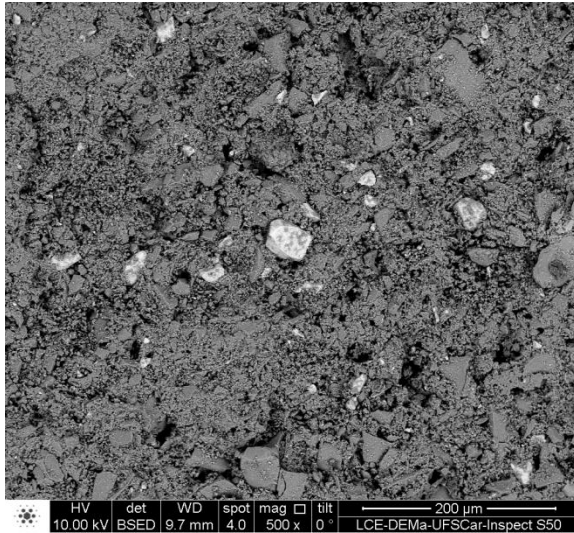


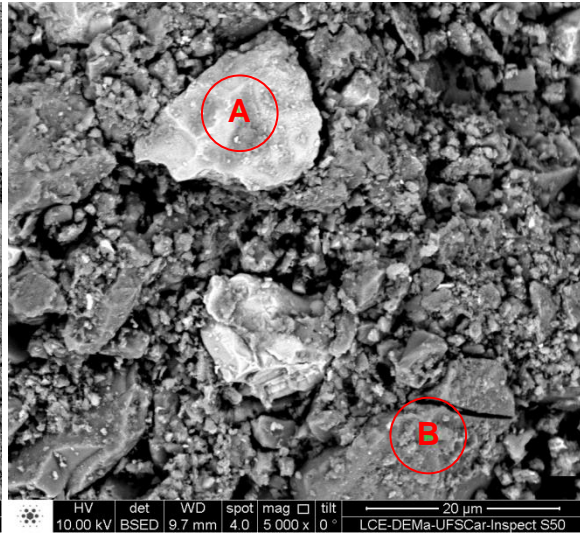
Figura C.1 a) MEV da Composição 00 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 00 com 5000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).

Composição 01

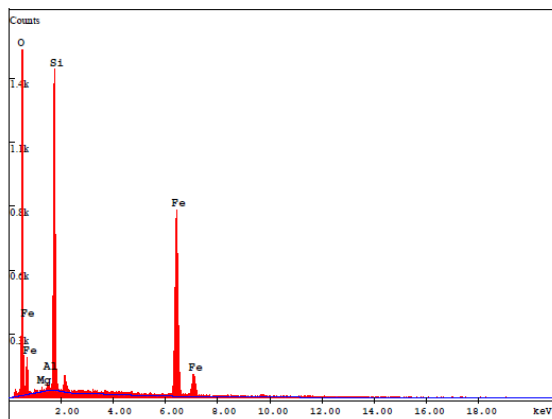
a)



b)



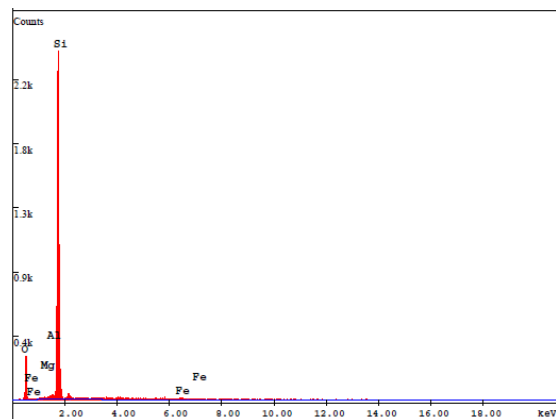
c)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalised
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	62.58	77.10	0.2308	1.0228	0.3604	1.0004
MnK	0.22	0.18	0.0005	0.9840	0.2112	1.0041
AlK	0.62	0.45	0.0016	0.9557	0.2737	1.0075
SiK	26.82	18.83	0.0914	0.9841	0.3462	1.0002
FeK	9.76	3.45	0.0921	0.8766	1.0762	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	126.04	1.24	1.27	101.65
MgK	0.72	4.44	60.86	0.16
AlK	3.04	5.18	17.03	0.59
SiK	189.94	5.86	1.06	32.41
FeK	176.66	1.96	1.08	90.13



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalised
SEC Table : Default

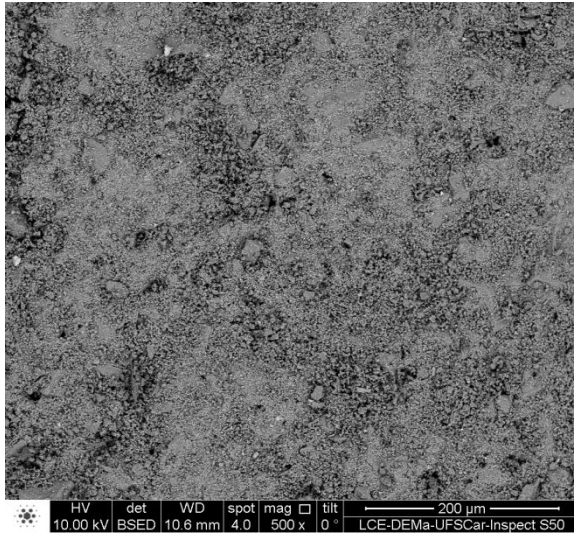
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	40.49	54.45	0.0952	1.0233	0.2297	1.0006
MnK	0.29	0.26	0.0009	0.9845	0.3231	1.0117
AlK	0.82	0.66	0.0034	0.9561	0.4204	1.0213
SiK	58.15	44.54	0.3008	0.9845	0.5254	1.0000
FeK	0.25	0.10	0.0021	0.8773	0.9403	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	25.98	0.36	2.81	72.17
MgK	0.74	1.28	34.72	0.58
AlK	3.16	1.28	10.70	2.47
SiK	312.30	1.26	0.80	247.86
FeK	2.00	0.84	13.56	2.38

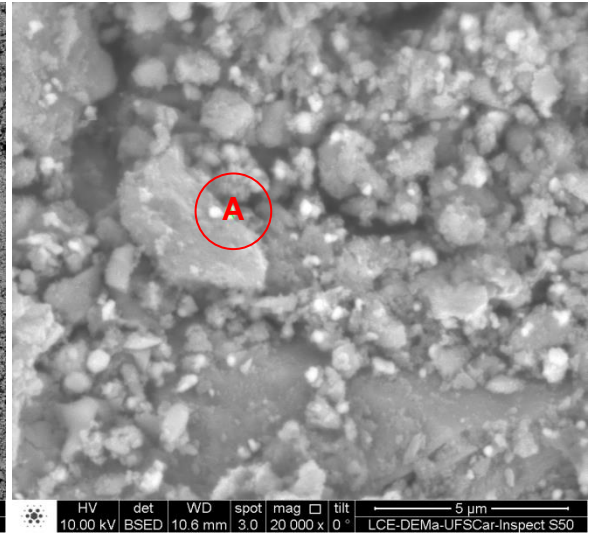
Figura C.2 a) MEV da Composição 01 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 01 com 5000x de aumento, c) microanálise nos pontos A e B, indicados em b).

Composição 02

a)



b)



c)

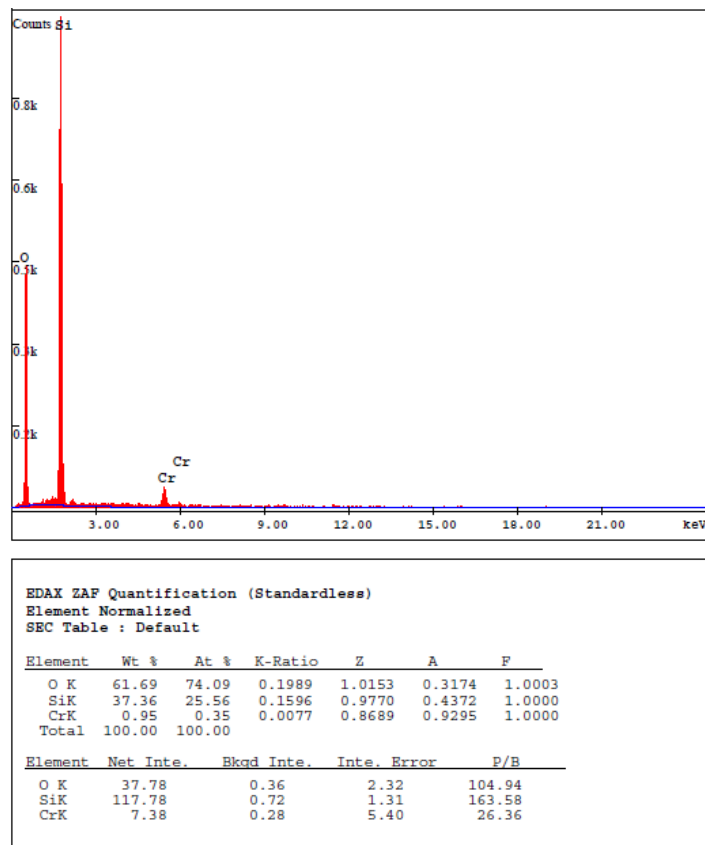
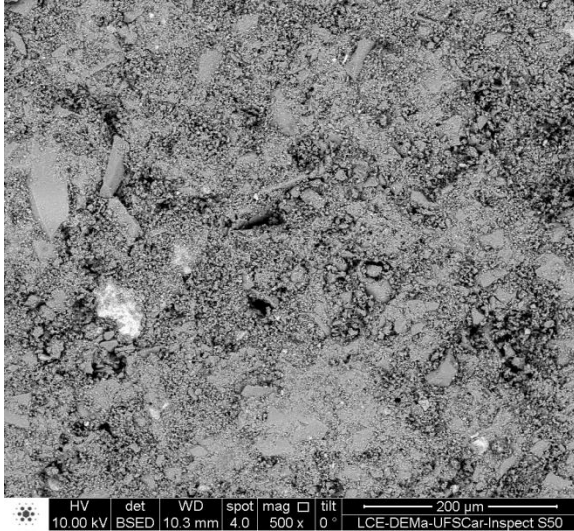


Figura C.3 a) MEV da Composição 02 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 02 com 20000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).

Composição 03

a)



b)



c)

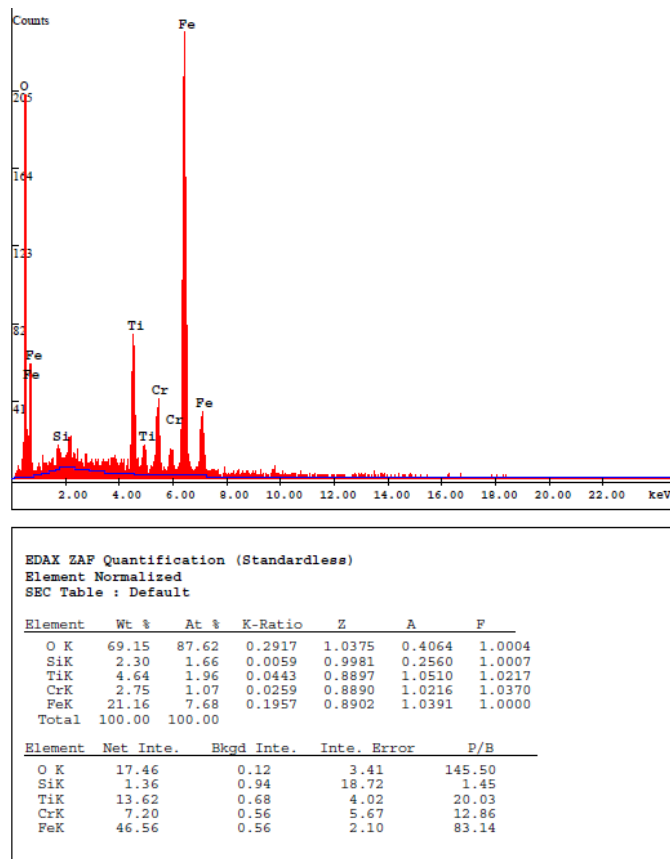
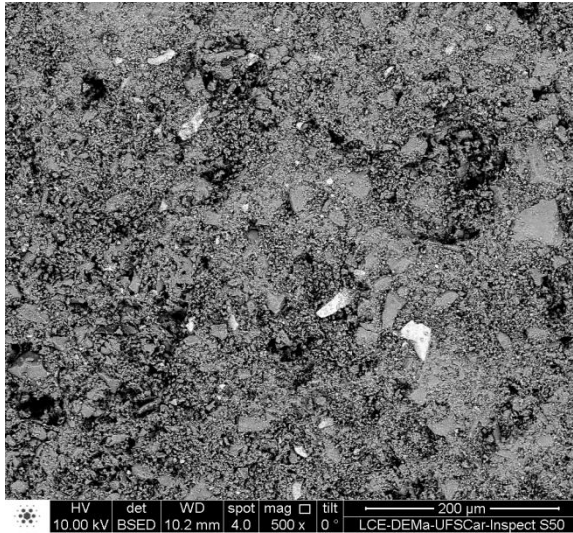


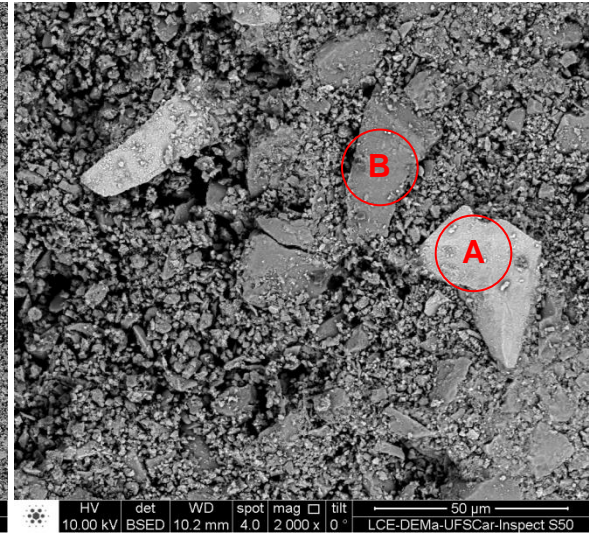
Figura C.4 a) MEV da Composição 03 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 03 com 5000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).

Composição 04

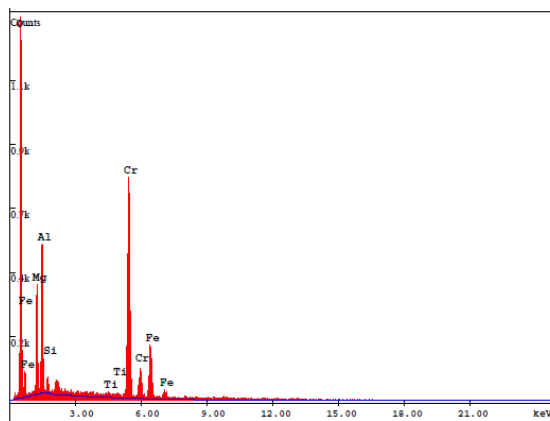
a)



b)

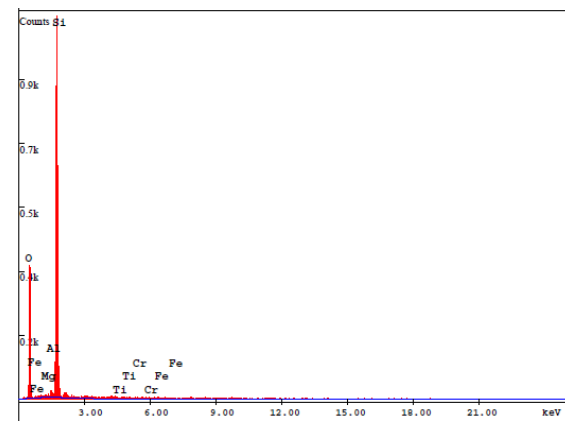


c)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	57.15	71.10	0.2413	1.0308	0.4093	1.0005
MnK	13.15	10.77	0.0304	0.9917	0.2325	1.0029
AlK	17.56	12.95	0.0372	0.9632	0.2199	1.0005
SiK	1.80	1.28	0.0035	0.9918	0.1952	1.0003
TiK	0.12	0.05	0.0009	0.8833	0.8792	1.0124
CrK	7.81	2.99	0.0718	0.8825	1.0370	1.0040
FeK	2.41	0.86	0.0200	0.8834	0.9410	1.0000
Total	100.00	100.00				



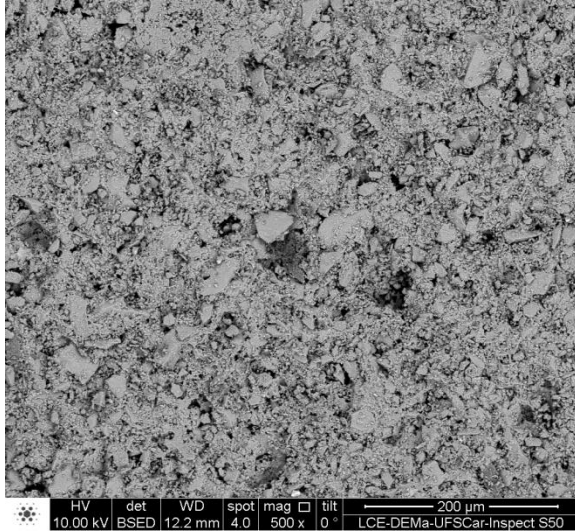
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	55.67	68.80	0.1611	1.0172	0.2845	1.0004
MnK	0.28	0.23	0.0008	0.9786	0.2767	1.0078
AlK	0.65	0.48	0.0023	0.9505	0.3601	1.0141
SiK	43.19	30.41	0.1920	0.9788	0.4542	1.0000
TiK	0.06	0.02	0.0004	0.8714	0.7031	1.0001
CrK	0.09	0.03	0.0007	0.8706	0.8867	1.0001
FeK	0.07	0.02	0.0006	0.8714	1.0114	1.0000
Total	100.00	100.00				

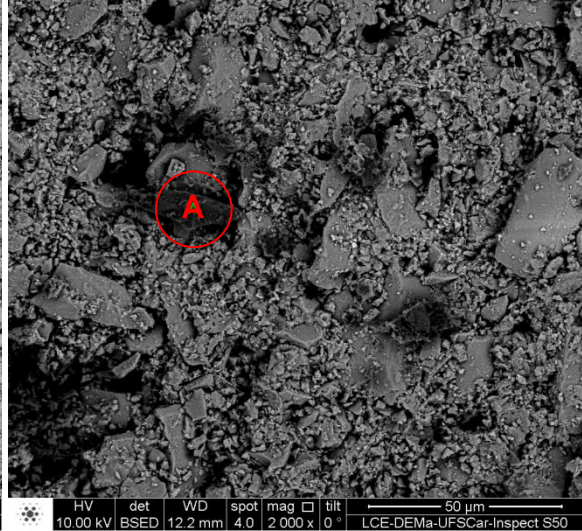
Figura C.5 a) MEV da Composição 04 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 01 com 5000x de aumento, c) microanálise nos pontos A e B, indicados em b).

Composição 05

a)



b)



c)

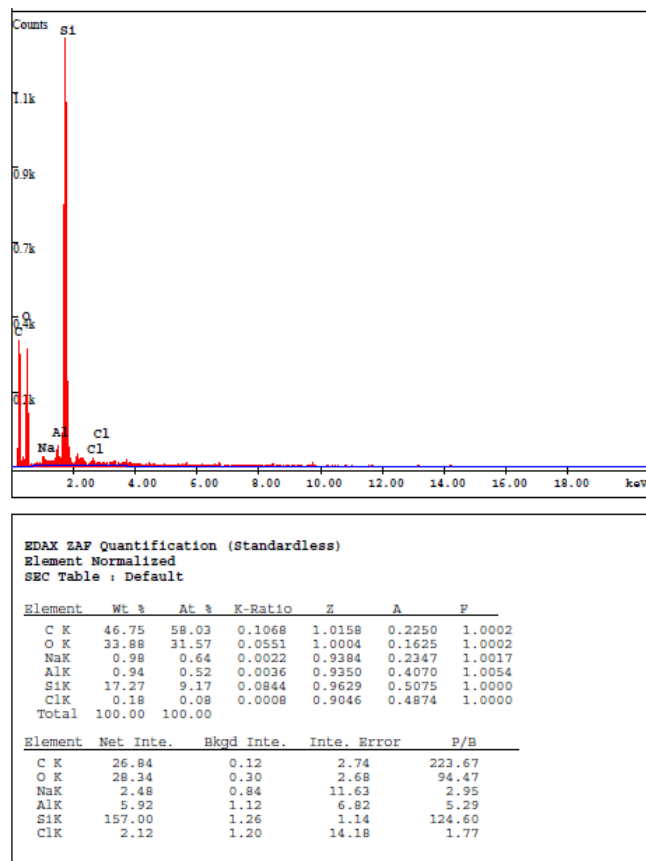
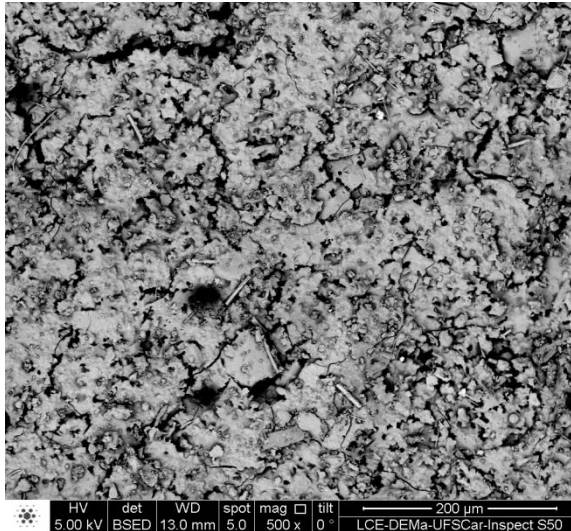


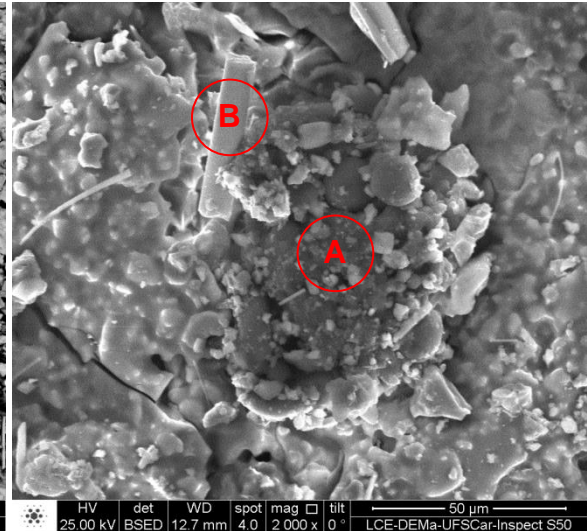
Figura C.6 a) MEV da Composição 05 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 05 com 2000x de aumento, c) microanálise no ponto A, indicado em b).

Composição 06

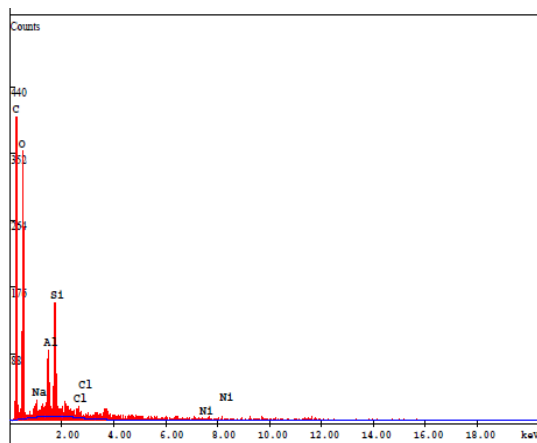
a)



b)

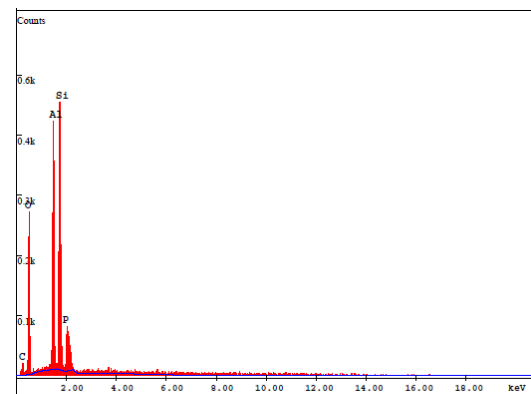


c)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	46.52	55.27	0.1634	1.0122	0.3469	1.0003
O K	45.29	40.40	0.0824	0.9969	0.1825	1.0001
NaK	1.13	0.70	0.0022	0.9352	0.2093	1.0006
AlK	2.82	1.49	0.0095	0.9318	0.3612	1.0011
SiK	4.06	2.06	0.0164	0.9597	0.4204	1.0000
ClK	0.18	0.07	0.0011	0.9007	0.6912	1.0000
NiK	0.00	0.00	0.0001	0.8648	3.8079	1.0000
Total	100.00	100.00				



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	11.60	18.47	0.0143	1.0382	0.1184	1.0003
O K	41.26	49.31	0.0931	1.0224	0.2206	1.0004
AlK	16.70	11.83	0.0670	0.9553	0.4173	1.0059
SiK	25.14	17.12	0.0743	0.9838	0.3001	1.0010
P K	5.30	3.27	0.0103	0.9518	0.2045	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
C K	1.96	0.12	10.70	16.33		
O K	25.58	0.24	2.82	106.58		
AlK	53.64	1.90	2.00	28.23		
SiK	66.08	1.92	1.79	34.42		
P K	10.18	1.50	5.04	6.79		

Figura C.7 a) MEV da Composição 06 com 500x de aumento, b) MEV da Composição 06 com 2000x de aumento, c) microanálise nos pontos A e B, indicados em b).

APÊNDICE D

Difratogramas de raios X obtidos pela análise dos *coatings* após a realização do ensaio de medição indireta de emissividade em temperaturas de até 1000°C.

Composição 00:

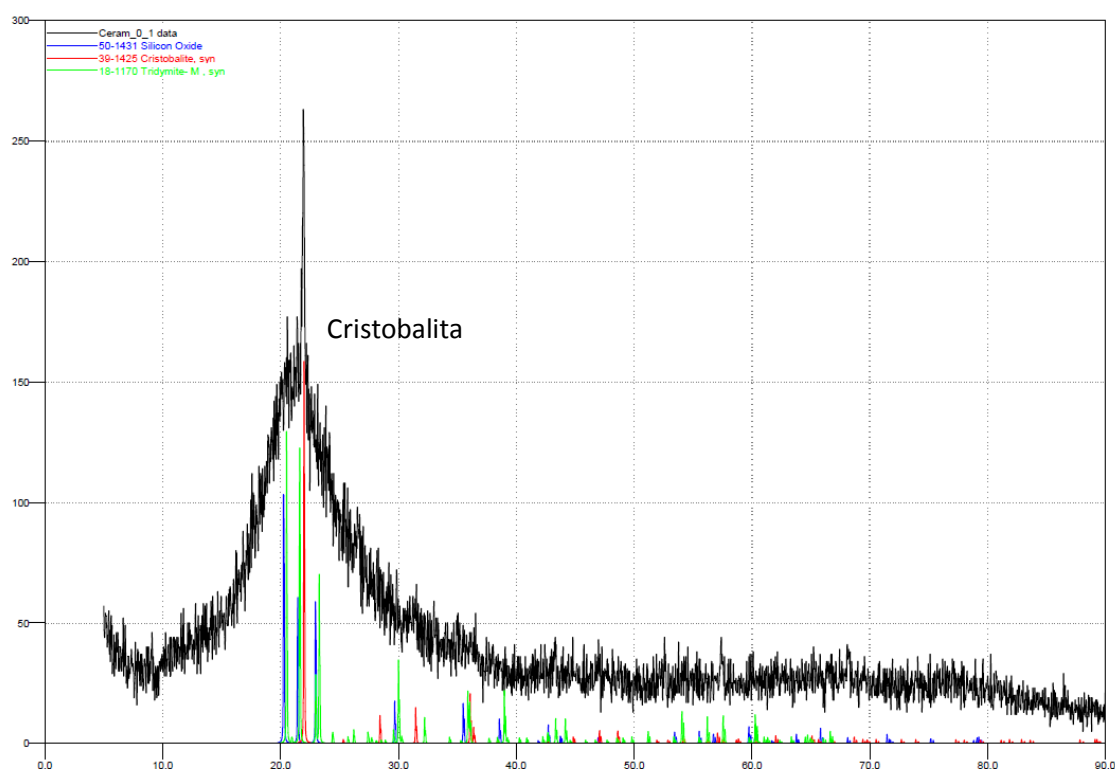


Figura D.1 Difratograma da composição 00, sem adição de agente de emissividade, onde se observa a presença apenas de diferentes fases do óxido de silício.

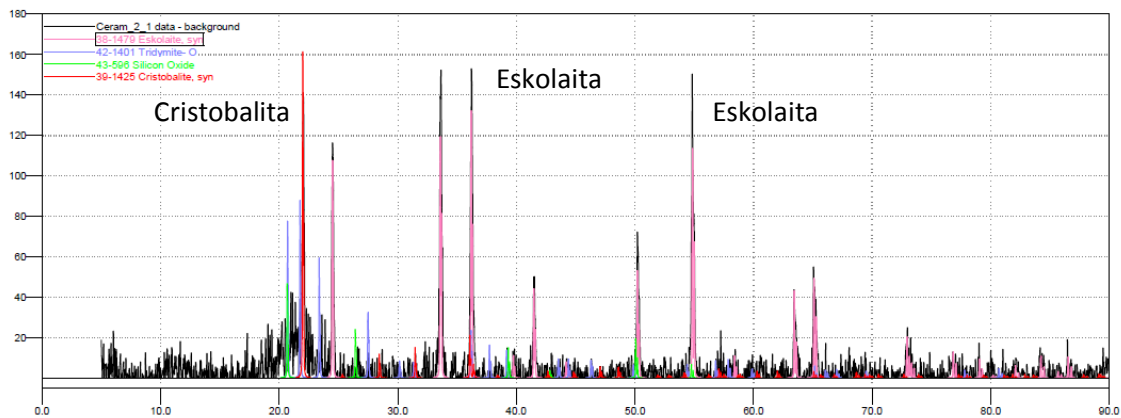
Composição 02:

Figura D.2 Difratoograma da composição 02, onde se observa a presença da fase Eskolaita (Cr_2O_3), além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.

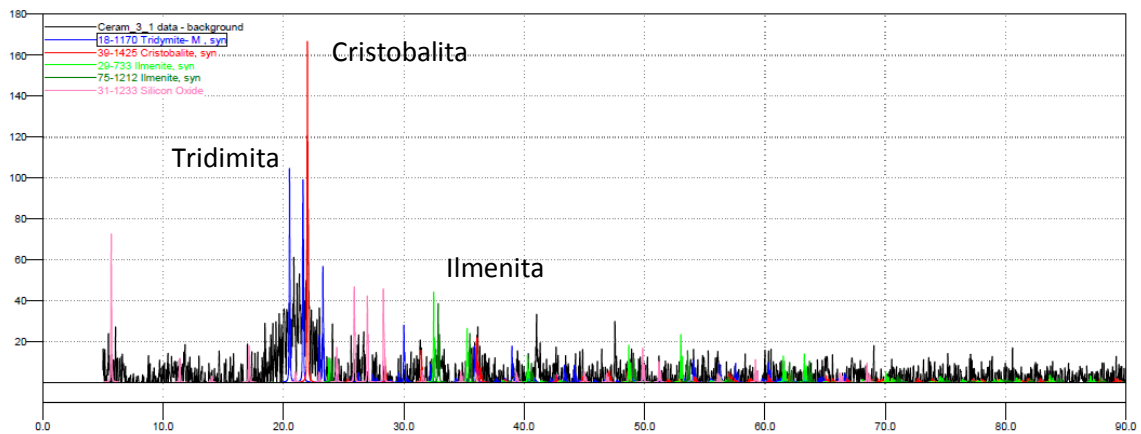
Composição 03:

Figura D.3 Difratoograma da composição 03, onde se observa a presença da fase Ilmenita, além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.

Composição 04:

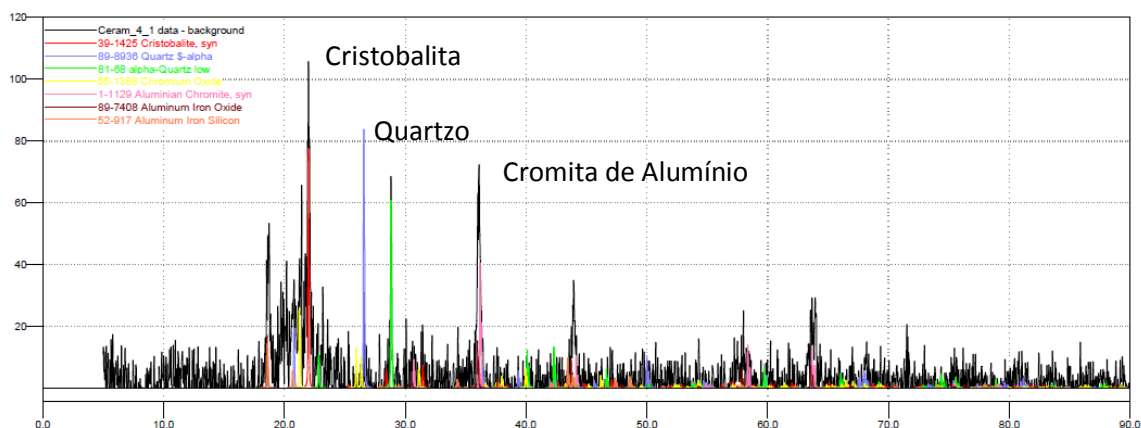


Figura D.4 Difratoograma da composição 04, onde se observa a presença das originais da cromita, já apontadas na figura A.4, além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.

Composição 05:

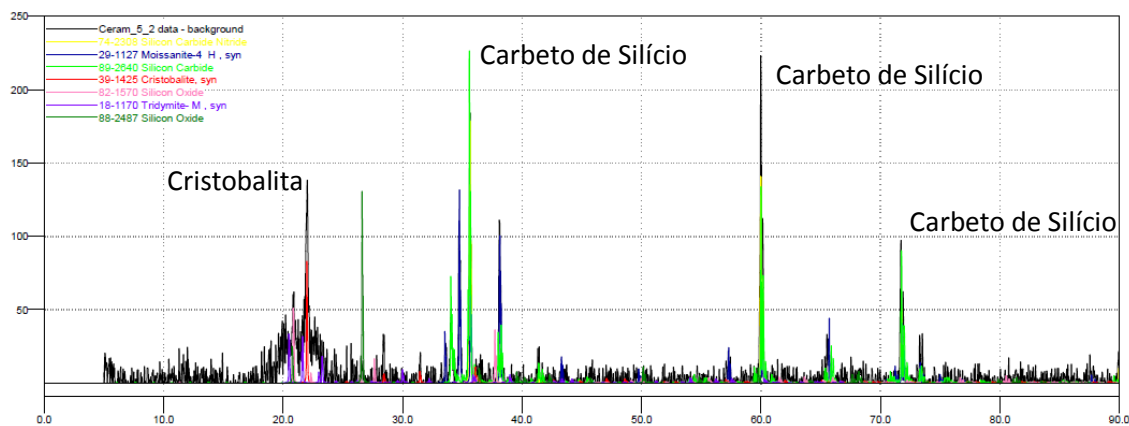


Figura D.5 Difratoograma da composição 05, onde se observa a presença da fase Ilmenita, além da presença da carga refratária a base de óxido de silício em variações.