

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

**FORNOS PARA FUSÃO E ESPERA PARA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO:
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS REFRACTÁRIOS E CONSERVAÇÃO DE
ENERGIA**

Marcela Munhoz Monteiro Novo

São Carlos

2012

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

**FORNOS PARA FUSÃO E ESPERA PARA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO:
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS E CONSERVAÇÃO DE
ENERGIA.**

Marcela Munhoz Monteiro Novo

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agências Financiadoras: CNPq

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N945ff

Novo, Marcela Munhoz Monteiro.

Fornos para fusão e espera para indústria de alumínio :
caracterização de materiais refratários e conservação de
energia / Marcela Munhoz Monteiro Novo. -- São Carlos :
UFSCar, 2012.
166 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Materiais refratários. 2. Tintas de alta emissividade. 3.
Alumínio - indústria. 4. Energia - conservação. 5.
Caracterização. I. Título.

CDD: 620.143 (20^a)

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela Escola de Engenharia de Lorena,
Universidade de São Paulo – USP (2007)

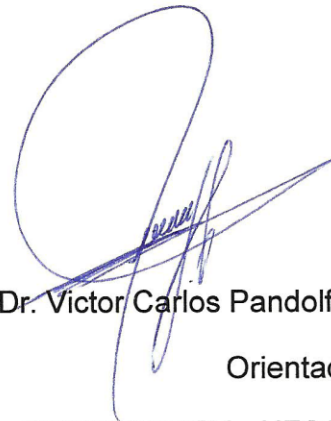
BANCA EXAMINADORA

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

MARCELA MUNHOZ MONTEIRO NOVO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 26 DE JULHO DE 2012

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

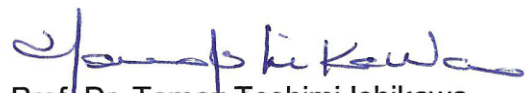
Orientador

PPGCEM/DEMa-UFSCar



Dr. Jorge Borges Gallo

Alcoa Alumínio S. A.



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

UFSCar - PPGCEM

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma etapa realizada em minha vida.

À minha família linda, minha mãe Érika, meu pai José, minha irmã Barbara e meu irmão Jonas pela compreensão, apoio e por acreditarem no meu potencial, me dando força para persistir sempre e comemorando comigo cada conquista.

Ao meu (namorado/noivo) marido, Peter Miura Nakachima, pela boa energia e pelo conselho que eu carrego sempre comigo de “paciência, inspiração, motivação”. E a nova família que tenho Yaeka, Mitio, Fabiana e Geraldo.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela orientação, tempo e dedicação no seu trabalho de ensinar.

A todos os técnicos do DEMa, que sempre foram muito atenciosos comigo e sempre se prontificaram a me ajudar no que fosse possível. Um agradecimento especial ao Binoto e ao Walter Mariano.

Ao Rodrigo Mori, especialista em computação, por toda a ajuda e idéias em diversas ocasiões.

À Celina Souza Bitencourt, colega de mestrado, pela enorme ajuda e contribuição no saber da escrita.

À Alcoa – Fábrica de Alumínio de Poços de Caldas, pelo apoio e pelo fornecimento de informações, que contribuíram para este trabalho.

À PPGCEM pela oportunidade e infra-estrutura e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) pela colaboração, idéias, conversas e alegrias. Não posso deixar de agradecer pelo carinho, companheirismo, e claro, aprendizado, em especial aos amigos Eduardo Prestes, Eric Yoshimitsu Sako e Tiago Marcolino de Souza.

Aos meus amigos que incondicionalmente me deram força para realização desta dissertação.

RESUMO

Nas indústrias de base ou de transformação a energia utilizada para o aquecimento da carga é parcialmente dissipada tanto pela exaustão dos gases quanto pelos refratários que revestem internamente esses equipamentos industriais que trabalham em altas temperaturas. Assim, a busca por alternativas para um melhor desempenho dos fornos de fusão e espera da indústria de alumínio depende diretamente da capacidade dos materiais refratários em reter o calor e resistir aos processos de degradação nos aspectos mecânico, químico e térmico. Para tanto, cinco refratários aluminosos comerciais densos foram caracterizados por ensaios termo-mecânicos, físicos e de corrosão por alumínio. Os resultados obtidos indicaram que no processo de seleção é preciso considerar principalmente a composição química e a resistência ao choque térmico dos refratários. Em paralelo, buscou-se entender o uso da tinta de alta emissividade como uma alternativa que contribuísse para o melhor aproveitamento do calor gerado. Assim, foram desenvolvidas duas metodologias que pudessem mostrar a eficiência dessas tintas: a) medição da temperatura de corpos-de-prova pintados e aquecidos dentro de um forno e, b) a determinação da curva de aquecimento de uma carga em um forno cujos refratários foram revestidos com tinta de alta emissividade. Três produtos comerciais foram caracterizados, sendo que o uso das metodologias mostrou que a tinta afeta o aquecimento da carga. Entretanto, observa-se que a eficiência é reduzida ao longo dos ciclos dos ensaios. Adicionalmente, procurou-se conciliar a teoria com a prática industrial, efetuando-se um estudo usando cadinhos de transporte de alumínio líquido com o interior das tampas recobertas com a tinta. Dessa forma, os resultados deste trabalho apontaram que a análise conjunta envolvendo a correta seleção de refratários e a aplicação de tintas de alta emissividade desenvolve ações para a redução dos custos e para o caminho em direção à sustentabilidade.

MELTING AND HOLDING FURNACES FOR ALUMINUM INDUSTRY: REFRACTORY MATERIALS CHARACTERIZATION AND ENERGY SAVING.

ABSTRACT

The industrial need to reduce energy consumption is part of a continuous evolution towards higher levels of sustainability and competitiveness. Considering these aspects, the search for alternatives to improve the performance of melting and holding furnaces in the aluminum industry is directly dependent on the refractory materials ability to keep heat and withstand the mechanical, chemical and thermal degradation processes. Therefore, five dense high-alumina commercial refractories were characterized according to their thermo-mechanical properties, physical features and aluminum corrosion resistance. The results pointed out that choosing the most suitable composition requires the evaluation of the chemical aspects and thermal shock resistance. Moreover, the understanding of high emissivity coatings applications was also focused in order to develop an alternative which could increase heat savings. Thus, two methods were developed to analyze the coating efficiency: a) the temperature measurement of painted specimens fired at different temperatures in a furnace; and b) the heating curve profile of a ceramic sample during firing in a furnace lined with refractories previously coated with high emissivity paint. Three commercial products were characterized and both evaluation methods showed that the high emissivity coating affected the sample heating, although a reduction in its efficiency was observed during the testing cycles. Furthermore, in order to attest the effectiveness in industrial practices, a high emissivity coating was applied on the refractory walls of a melting aluminum transport crucible. The results showed that the combined analysis involving the correct selection of refractories and application of high emissivity coatings can open new paths toward cost reduction and industrial sustainability.

PUBLICAÇÕES

NOVO, M.M.M., BITENCOURT, C. S., TIBA, P.R.T., SILVA, D.G.M., PANDOLFELLI, V. C.. Fundamentos básicos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. Aceito para publicação na revista Cerâmica, 2011.

NOVO, M.M.M., PANDOLFELLI, V. C.. Caracterização de materiais refratários para fornos de fusão e espera: uma alternativa para um melhor desempenho. In: 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Anais do Congresso, CD-ROM. Porto de Galinhas – Ipojuca - PE. Junho, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Indústria de Alumínio	5
3.1.1 Panorama Econômico: tendências e desafios atuais para a Indústria de Alumínio	5
3.1.2 Processo Produtivo do Alumínio	6
3.2 Forno de fusão e espera	7
3.2.1 Aspectos Gerais.....	7
3.2.2. Projeto e Operação do Forno.....	8
3.2.3 Desempenho <i>versus</i> Refratários.....	12
3.3 Desempenho <i>versus</i> Consumo de Energia.....	25
3.4 Tintas de alta emissividade	26
3.4.1. Conceitos teóricos.....	28
3.4.2 Emissividade	34
3.4.3 Fatores que influenciam o comportamento da tinta de alta emissividade.	41
3.4.4 Caracterização da emissividade em refratários	50
3.5 Características reológicas da aplicação de tintas	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Refratários Densos: produtos formados e concretos	57
4.1.1 Descrição dos Materiais.....	57
4.1.2 Caracterização dos refratários densos para contato com alumínio líquido	60

4.2 Tintas de alta emissividade	70
4.2.1 Descrição dos Materiais	70
4.2.2 Caracterização das tintas de alta emissividade	71
4.2.3 Caracterização da emissividade das tintas (medidas indiretas)	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1 Refratários densos	85
5.1.1 Aspectos químicos	85
5.1.2. Aspectos microestruturais	89
5.1.3. Aspectos mecânicos.....	93
5.1.4 Aspectos termo-mecânicos	98
5.1.5 Análise Sistêmica	101
5.2 Tintas de alta emissividade	103
5.2.1 Caracterização das tintas	103
5.2.2 Medidas de temperatura com pirômetro de emissividade regulável.....	109
5.2.3. Resistência ao choque térmico.....	115
5.2.4 Análise de eficiência da tinta de alta emissividade em função da temperatura de uma carga submetida à alta temperatura.....	117
5.2.5 Aplicação da tinta de alta emissividade no cadinho de transporte de alumínio líquido	131
6 CONCLUSÕES	133
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
APÊNDICE A –.....	145
Difratogramas de raios X das tintas de alta emissividade EM01, EM02 e EM03 antes e após queima a 815°C/5horas.	145
APÊNDICE B –.....	151
Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova foi submetido a temperaturas de 700 a 1000°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.....	151
APÊNDICE C –.....	155
Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova foi submetido a	

temperaturas de 700 a 1000°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.	155
APÊNDICE D –	159
Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM01, EM02, EM03 e TTS em diferentes temperaturas do forno.....	159
APÊNDICE E –	163
Módulo elástico residual e queda percentual do módulo elástico após ciclagem térmica dos materiais A, C e D pintados com tintas de alta emissividade.	163

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3. 1. Dados termodinâmicos da energia de Gibbs de reações entre alumínio líquido e compostos óxidos presentes no refratário [19].....	15
Tabela 3. 2. Reações entre metais e óxidos presentes nas ligas de alumínio e no refratário, respectivamente [16,19].....	19
Tabela 3. 3. Ângulo de molhabilidade variando-se: temperatura, tempo e substrato [24].	21
Tabela 3. 4. Resumo dos processos de transferência de calor [41,42].....	29
Tabela 3. 5. Emissividade total de vários materiais e respectivas temperaturas.....	44
Tabela 4. 1. Análise química fornecida pelos fabricantes dos refratários densos para contato com alumínio líquido.....	57
Tabela 4. 2. Informações das fichas de dados técnicos (FDT) dos tijolos fornecida pelos fabricantes de tijolos refratários.	59
Tabela 4. 3. Informações das fichas de dados técnicos (FDT) fornecida pelos fabricantes de concretos refratários.....	60
Tabela 5. 1. Análise quantitativa por DRX baseando-se nos difratogramas obtidos na Figura 5.1.....	87
Tabela 5. 2. Parâmetros preliminares avaliados para os ensaios de cup test.	88
Tabela 5. 3. Módulo elástico (ME) dos materiais com e sem porosidade (ME ₀) segundo a Equação 5.1.	93
Tabela 5. 4. Módulo elástico antes e após 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 815^{\circ}\text{C}$).....	96
Tabela 5. 5. Coeficiente de expansão térmica (de 190 a 815°C).....	98
Tabela 5. 6. Densidade volumétrica, pH e densidade real.....	103
Tabela 5. 7. Emissividades do refratário com e sem a tinta em diferentes temperaturas do forno.....	111
Tabela 5. 8. Medidas da temperatura do alumínio líquido vazado dos cadinhos (a) I, antes e após a pintura da face interna da sua tampa com a tinta de alta emissividade comercial e (b) II, que não foi pintado.	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3. 1. Fluxograma de produção do alumínio primário e da conformação plástica.....	7
Figura 3. 2. Representação do carregamento até o lingotamento de alumínio líquido no forno de fusão e espera [13].....	8
Figura 3. 3. Entradas para material sólido (esquerda) e líquido (direita) de um forno de fusão e espera [12]	9
Figura 3. 4. Representação dos materiais refratários densos e isolantes usados em Fornos de Fusão e Espera na indústria de Alumínio.	10
Figura 3. 5. Classificação dos refratários usados em fornos de fusão e espera quanto ao tipo (tijolo ou concreto) e quanto ao teor de alumina (Al_2O_3).....	11
Figura 3. 6. Mecanismos de desgastes de revestimento de refratários densos em um forno de fusão e espera.	12
Figura 3. 7. Formação do cogumelo de coríndon interno e externo aderido ao refratário.....	17
Figura 3. 8. Balanço de energia de superfície e definição do ângulo de contato da Equação de Young [26].....	20
Figura 3. 9. Representação de diferentes ângulos de contato (θ).....	20
Figura 3. 10. Etapas de reação do agente anti-molhante $BaSO_4$ usado em refratários [23].	22
Figura 3. 11. Perfis de temperatura por toda a extensão longitudinal da parede do forno sem tinta ou revestidas com tinta refratária [39].	27
Figura 3. 12. Desenho esquemático dos mecanismos de fluxo de transferência de calor de um sistema a altas temperaturas onde o alumínio é o metal líquido.	29
Figura 3. 13. Espectro eletromagnético [41]	31
Figura 3. 14. Interação entre a energia radiante e o material alvo [41,42].	32
Figura 3. 15. Representação esquemática da distribuição espectral de radiação de uma superfície de sólidos e/ou líquidos como uma distribuição contínua, e de gases como um grupo de comprimentos de ondas distintos [42].....	33
Figura 3. 16. Bandas de energia. (a) elétron absorve energia (ΔE_1) e é excitado para uma banda de maior energia, (b) retorno do elétron para o estado	

fundamental e, como resultado, tem-se a energia emitida ΔE_2 [adaptado [49]].	37
Figura 3. 17. Cavityde negra	37
Figura 3. 18. Gráfico de emissividade total em função da temperatura para um compósito refratário usado em cápsulas espaciais de reentrada com e sem revestimento de alta emissividade [40]......	39
Figura 3. 19. Lei de Wien [53]......	40
Figura 3. 20. Emissividade em função do comprimento de onda absorvido pelos compostos dopados com Cr_2O_3 . As curvas expressam os resultados para teores de 0,1 a 5% em peso de Cr_2O_3 [55]......	42
Figura 3. 21. Emissividade espectral de alguns materiais não-metálicos nas respectivas temperaturas [45].	43
Figura 3. 22. Interação da radiação incidente e o conjunto substrato/tinta.....	45
Figura 3. 23. Comparação dos dados teóricos e experimentais de emissividade pela espessura da camada da tinta à base de óxido Al_2O_3 [55]	46
Figura 3. 24. Evolução da adesão/coesão, dado pela tensão (σ), em relação à rugosidade de dois substratos de alumina distintos, com faixas granulométricas de tamanho médio de partículas. ■: -45/+22 μm e, Δ : -90/+45 μm [60].	48
Figura 3. 25. Microscopia eletrônica de varredura em uma estrutura formada entre tijolos de sílica com aplicação de tinta, sinterizados a 1300°C por 1h [51].	49
Figura 3. 26. Esboço da técnica de medição de radiação térmica em uma amostra [40,52,60]......	51
Figura 3. 27. Modelo de Newton para definição da viscosidade: placas paralelas de área A separadas por uma distância d_y , onde em uma delas aplica-se uma força F com velocidade V_1 e a outra se mantém fixa.	53
Figura 3. 28. Fluxograma apresentando as possíveis características reológicas de um fluido.....	54
Figura 3. 29. Comportamento dos fluidos: (1) Newtoniano; (2) Pseudoplástico; (3) Dilatante.....	55
Figura 3. 30. Tixotropia dos fluidos: viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e; (b) do tempo.	55

Figura 3. 31. Tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}).....	56
Figura 4. 1. Desenho esquemático mostrando poros abertos, fechados e interconexões. 61	
Figura 4. 2. Canais comunicantes entre poros que caracterizam a permeabilidade do refratário.	63
Figura 4. 3. Esquema do ensaio de permeabilidade.....	64
Figura 4. 4. Esquema do erosímetro.....	65
Figura 4. 5. Entalhes e montagem dos tijolos para a medida de condutividade térmica.	69
Figura 4. 6. Esquema do corpo de prova para cup-test.	70
Figura 4. 7. a) Homogeneização dos componentes no Misturador, b) Porta-amostra (vista externa) e detalhe para a vista interna, c) Porta-amostra e sensor encaixados no reômetro, d) Porta-amostra e sensor posicionados para o início do teste. Detalhe para o nível de material dentro do porta amostra, e) Teste terminado, sensor fora do porta amostra coberto de tinta.....	72
Figura 4. 8. Carga refratária (50x50mm) de alta alumina com termopar tipo K fixado na base superior.....	75
Figura 4. 9. Esquema para medir a temperatura utilizando um pirômetro.	76
Figura 4. 10. Esquema para montagem do teste de aquecimento de uma carga. a) Forno com termopar central, b) Placas refratárias montadas fora do forno e carga com termopar, c) Conjunto forno/placas e d) Forno com porta fechada e pronto para o ensaio.	77
Figura 4. 11. Fotografias do ensaio esquematizado na Figura 4.10. À esquerda as placas não estão pintadas e a carga é metálica. A foto da direita a carga é refratária e as placas estão pintadas.	78
Figura 4. 12. Tratamento térmico escolhido para a realização dos ensaios. ...	78
Figura 4. 13. Esquema de um cadinho para transporte de alumínio líquido (dimensão aproximada: 2,5m de altura x 2,0m de diâmetro) com tinta de alta emissividade sobre a face quente da tampa.	80
Figura 4. 14. Fotografias da tampa do cadinho com alumina e alumínio grudados após os transportes de alumínio líquido.	80

Figura 4. 15. (a) Tampa do cadinho sendo aspirada com um aspirador de pó, (b) sendo limpa com uma escova de cerdas de aço e logo em seguida sendo novamente aspirada.	81
Figura 4. 16. Tampa do cadinho com fita crepe para separar a parte refratária da metálica e delimitar a região a ser pintada.	81
Figura 4. 17. Aplicação da tinta EM04 na tampa do cadinho. No detalhe 1 observa-se a bomba utilizada para aplicar a tinta e no detalhe 2, o misturador utilizado.	82
Figura 4. 18. Tampa do cadinho após a aplicação da tinta EM04.	82
Figura 5. 1. Difratogramas e índice de fases.	86
Figura 5. 2. Fotografias dos corpos-de-prova para cup test. Cortes para visualização do resultado do ensaio.	89
Figura 5. 3. Porosidade aparente, densidade aparente e densidade volumétrica.	90
Figura 5. 4. Distribuição acumulada do tamanho médio de poros. Destaque para a porcentagem acumulada de 50% (d50).	91
Figura 5. 5. Constantes k1 e k2 da permeabilidade ao ar à temperatura ambiente e tabela indicando os respectivos valores de desvio.	92
Figura 5. 6. Módulo elástico experimental dos refratários densos (GPa) em função da porosidade aparente (%). A linha representa a tendência linear e respectivo coeficiente de correlação r^2	94
Figura 5. 7. Módulo de ruptura a 815°C, resistência à compressão em temperatura ambiente e volume erodido.	95
Figura 5. 8. Aspecto visual dos corpos-de-prova após ensaio de erosimetria a frio.	96
Figura 5. 9. Queda percentual do Módulo Elástico após 3,6 e 10 ciclos de choque térmico para uma variação de 815°C.	97
Figura 5. 10. Refratariedade sob carga.	98
Figura 5. 11. Resistência à fluência a 815°C por 24 horas.	99
Figura 5. 12. Variação linear permanente.	100
Figura 5. 13. Condutividade térmica.	101

Figura 5. 14. Expansão térmica para as tintas comerciais de alta emissividade.	104
Figura 5. 15. Distribuição acumulada de tamanho de partícula.	105
Figura 5. 16. Viscosidade das tintas de alta emissividade em função da taxa de cisalhamento. Destaque das curvas de EM01 e EM03 para melhor visualização.....	106
Figura 5. 17. Tensão de escoamento da tinta EM03 em função da taxa de cisalhamento nas condições de 25 e 50°C.	107
Figura 5. 18. Viscosidade da tinta EM03 em função da taxa de cisalhamento nas condições de 25 e 50°C.	107
Figura 5. 19. Viscosidade da tinta EM03 em função da taxa de cisalhamento nas condições de 25 e 50°C.	108
Figura 5. 20. Temperaturas do substrato B medidas com o pirômetro em cada emissividade fixada no mesmo. O corpo-de-prova foi submetido a 815°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.....	110
Figura 5. 21. Temperaturas do substrato C medidas com o pirômetro em cada emissividade fixada no mesmo. O corpo-de-prova foi submetido a 815°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.....	110
Figura 5. 22. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade EM01 em diferentes temperaturas do forno.	112
Figura 5. 23. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade EM02 em diferentes temperaturas do forno.	113
Figura 5. 24. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade EM03 em diferentes temperaturas do forno.	113
Figura 5. 25. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade TTS em diferentes temperaturas do forno.....	114
Figura 5. 26. Medidas de temperatura com pirômetro da tinta quando submetida a três ensaios de queima de 700 até 1000°C seqüenciais.	115
Figura 5. 27. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo B pintado com tintas de alta emissividade.	116
Figura 5. 28. Queda percentual do Módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo B pintado com tintas de alta emissividade.	117

Figura 5. 29. Curva de tratamento térmico de uma carga refratária em duas posições distintas dentro do forno: central e próxima à porta.....	118
Figura 5. 30. Repetição do tratamento térmico de uma carga refratária central: testes 1 e 2.....	119
Figura 5. 31. Curva de tratamento térmico de uma carga, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com EM03.....	120
Figura 5. 32. Curva de aquecimento da carga cerâmica na presença e ausência da tinta de alta emissividade EM03.....	121
Figura 5. 33. Curva de resfriamento da carga cerâmica na presença e ausência da tinta de alta emissividade EM03.....	121
Figura 5. 34. Medidas de temperatura da carga cerâmica no patamar de 850 °C na presença e ausência da tinta de alta emissividade EM03.....	122
Figura 5. 35. Temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com EM03.....	123
Figura 5. 36. Destaque do resfriamento da temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas.....	124
Figura 5. 37. Curva de tratamento térmico de uma carga, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com TTS.....	124
Figura 5. 38. Medidas de temperatura da carga cerâmica no patamar de 850 °C na presença e ausência da tinta de alta emissividade TTS.....	125
Figura 5. 39. Temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com TTS.....	126
Figura 5. 40. Temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com TTS.....	126
Figura 5. 41. Curva de tratamento térmico da carga metálica onde paredes foram ou não pintadas com EM03.....	128
Figura 5. 42. Aquecimento da carga metálica com placas recobertas ou não com tinta EM03.....	128
Figura 5. 43. Patamar de aquecimento da carga metálica com placas recobertas ou não com tinta EM03.....	129
Figura 5. 44. Curva de tratamento térmico da carga metálica onde paredes foram ou não pintadas com TTS.....	130

Figura 5. 45. Destaque do patamar da Figura 5.44.....	130
Figura A. 1. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM01, em pó, seca à 110°C/24h e as fases identificadas.....	145
Figura A. 2. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM01, em pó, queimada à 815°C/5h e as fases identificadas.....	146
Figura A. 3. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM02, em pó, seca à 110°C/24h e as fases identificadas.....	147
Figura A. 4. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM02, em pó, queimada à 815°C/5h e as fases identificadas.....	148
Figura A. 5. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM03, em pó, seca à 110°C/24h e as fases identificadas.....	149
Figura A. 6. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM03, em pó, queimada à 815°C/5h e as fases identificadas.....	150
Figura B. 1. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 700°C.....	151
Figura B. 2. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 800°C.....	152
Figura B. 3. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 900°C.....	152
Figura B. 4. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 1000°C.....	153
Figura C. 1. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou	

não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 700°C.	155
Figura C. 2. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 800°C.....	156
Figura C. 3. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 900°C.....	156
Figura C. 4. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 1000°C.....	157
Figura D. 1. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM01 em diferentes temperaturas do forno.....	159
Figura D. 2. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM02 em diferentes temperaturas do forno.	160
Figura D. 3. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM03 em diferentes temperaturas do forno.	160
Figura D. 4. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade TTS em diferentes temperaturas do forno.	161
Figura E. 1. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo A pintado com tinta de alta emissividade EM03.	163
Figura E. 2. Queda percentual do módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo A pintado com tinta de alta emissividade EM03.	164
Figura E. 3. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto C pintado com tintas de alta emissividade EM01, EM02 e EM03.	164
Figura E. 4. Queda percentual do módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto C pintado com tinta de alta emissividade EM01, EM02 e EM03.....	165

Figura E. 5. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto D pintado com tinta de alta emissividade EM03.	165
Figura E. 6. Queda percentual do módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto D pintado com tinta de alta emissividade EM03.....	166

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho surgiu a partir da necessidade industrial apresentada pela Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas/MG. O desafio enfatiza a redução do consumo de energia e o aumento da vida útil de Fornos de Fusão e Espera de Alumínio, face ao crescente custo do combustível e eletricidade, e à necessidade de aumentar a competitividade da empresa.

Basicamente, este forno é constituído por uma carcaça metálica revestida por uma camada intermediária de refratários isolantes, a qual é recoberta por outras camadas de refratários densos aluminosos e sílico-aluminosos, sendo que estes permanecem em contato com o alumínio líquido e com a atmosfera do forno. Os refratários em contato com o alumínio líquido são submetidos a intensas solicitações de diferentes naturezas, tais como corrosão química, tensões mecânicas (erosão, impactos, etc.) e variações de temperatura.

Um dos efeitos adversos das possíveis reações que ocorre entre o alumínio e o refratário é o cogumelo de coríndon, uma formação sólida rica em Al_2O_3 que se desenvolve sobre o refratário. Esse fenômeno causa vários problemas ao produtor de alumínio, sendo um deles a redução do volume do forno e, conseqüentemente, a capacidade de produção. Em situações extremas, a massa de coríndon formada bloqueia totalmente o equipamento impossibilitando o seu uso. Além de diminuir a produtividade, esse fenômeno também provoca gastos desnecessários de energia, uma vez que reduz a eficiência energética do forno, o qual ainda precisa ser mantido a temperaturas que o permitam atingir os níveis normais de produção.

Entretanto, os problemas vigentes vão além das reações químicas. Devido ao tipo de processo de carregamento do forno, a sua porta é aberta e fechada constantemente, causando danos por choque térmico a cada ciclo de produção.

Diante destes fatores, o presente trabalho busca otimizar o processo de seleção e qualificação de materiais refratários para contato com o alumínio líquido, conseqüentemente, o desempenho do forno. Em paralelo, um estudo

sobre a teoria de emissividade e a avaliação potencial da aplicação de tintas de alta emissividade em fornos de fusão e espera também foi realizado com o intuito de encontrar soluções inovadoras para o desafio da conservação de energia.

Segundo a literatura, a tinta de alta emissividade quando aplicada na superfície do refratário contribui para um melhor aproveitamento do calor gerado e, conseqüentemente, para um menor gasto de energia. Isso pode resultar em um impacto econômico positivo na produção do alumínio, além de proporcionar um ganho de sustentabilidade a este processo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo otimizar o desempenho do forno de fusão e espera por meio de uma análise considerando os seguintes aspectos:

- 1) Caracterização adequada de composições comerciais de tijolos e concretos refratários densos para a seleção de materiais de alto desempenho;
- 2) Compreender os princípios fundamentais de transferência de calor aplicados no desenvolvimento de tintas de alta emissividade;
- 3) Caracterização das propriedades químicas e físicas de tintas comerciais de alta emissividade e avaliação do desempenho desses materiais em fornos de laboratório e em cadinhos industriais de transporte de alumínio.

Com isto, espera-se compreender como a engenharia de materiais pode atuar para reduzir os custos referentes à manutenção dos Fornos de Fusão e Espera e ao consumo de combustível nesses equipamentos, bem como indicar novas oportunidades de desenvolvimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria de Alumínio

3.1.1 Panorama Econômico: tendências e desafios atuais para a Indústria de Alumínio

O desenvolvimento, a produção e a comercialização de refratários estão intimamente ligados ao crescimento das diversas empresas que utilizam estes materiais. Da mesma forma, o avanço em qualidade dos produtos que estas empresas fabricam depende diretamente do desempenho dos refratários.

Um importante setor para a indústria de refratários é o da produção do alumínio, o qual está presente em mais de 30 países, emprega diretamente mais de 1 milhão de pessoas e quatro vezes esse valor de forma indireta [1]. O Brasil é o sexto maior produtor de alumínio primário no mundo e, em 2008, produziu mais de 1,1 milhão de [2] com uma previsão de um aumento de 13,2% no consumo interno em 2011 [3], além disso, emprega mais de 64 mil pessoas neste setor [4].

Obtido a partir do minério bauxita, o alumínio é consumido principalmente pelas indústrias de transporte, construção civil e embalagens [5]. Estes sendo setores-chaves na economia do Brasil fazem com que o alumínio ganhe uma posição de destaque, a qual é uma consequência direta das vantajosas características desse material, tais como [6]:

- Leveza
- Impermeabilidade e opacidade
- Alta relação resistência/densidade
- Estética
- Durabilidade
- Moldabilidade e Soldabilidade
- Resistência à corrosão
- Resistência e dureza
- Reciclabilidade

Após a crise econômica mundial ocorrida entre os anos de 2008 a 2009, a indústria brasileira de alumínio começou a recuperar seu mercado e, em agosto de 2010, os índices de consumo doméstico de produtos transformados de alumínio já ultrapassavam em 17% a produção do ano pré-crise [4,7].

A manutenção de investimentos no setor de produção do alumínio também ganha forças devido às reservas de bauxita no território nacional [8], as quais correspondem a terceira maior do mundo [9]. Somam-se a isso os incentivos para o uso do alumínio no desenvolvimento de motores mais leves e 100% recicláveis para a indústria automotiva [6] e o seu uso em obras de construção civil mais sustentáveis [10], incluindo-se as futuras instalações para a Copa do Mundo de 2014 e para os Jogos Olímpicos de 2016 que ocorrerão no Brasil [6].

3.1.2 Processo Produtivo do Alumínio

A obtenção do alumínio é efetuada a partir da bauxita, minério que deve apresentar no mínimo 30% de alumina (Al_2O_3) para que a produção do metal seja economicamente viável. O processo divide-se em três etapas, como representado na Figura 3.1 [11]:

- a) Mineração: retirada e beneficiamento da bauxita;
- b) Refinaria: transformação da bauxita em alumina calcinada pelo processo Bayer, o qual se inicia com a dissolução da bauxita em soda cáustica, e finaliza-se com a obtenção de um pó branco de alumina de alta pureza;
- c) Redução: por meio da eletrólise, no processo Hall-Héroult, a alumina (Al_2O_3) é dissolvida em um banho criolítico e reduzida ao metal alumínio (Al), que se precipita no fundo da cuba eletrolítica.

A conformação plástica ocorre após a redução, o alumínio líquido é transferido por meio de cadinhos, para os fornos de fusão e espera, de onde o metal é vazado em moldes para a produção dos lingotes, placas e tarugos de alumínio primário. O metal também pode ser comercializado na forma líquida, sendo neste caso transportado em cadinhos especiais revestidos por

refratários [11].

Basicamente, cinco toneladas de bauxita são consumidas para produzir duas toneladas de alumina, quantia esta que resulta 1 tonelada de alumínio primário (cujas composição possui em torno de 99,9% de Al em peso).

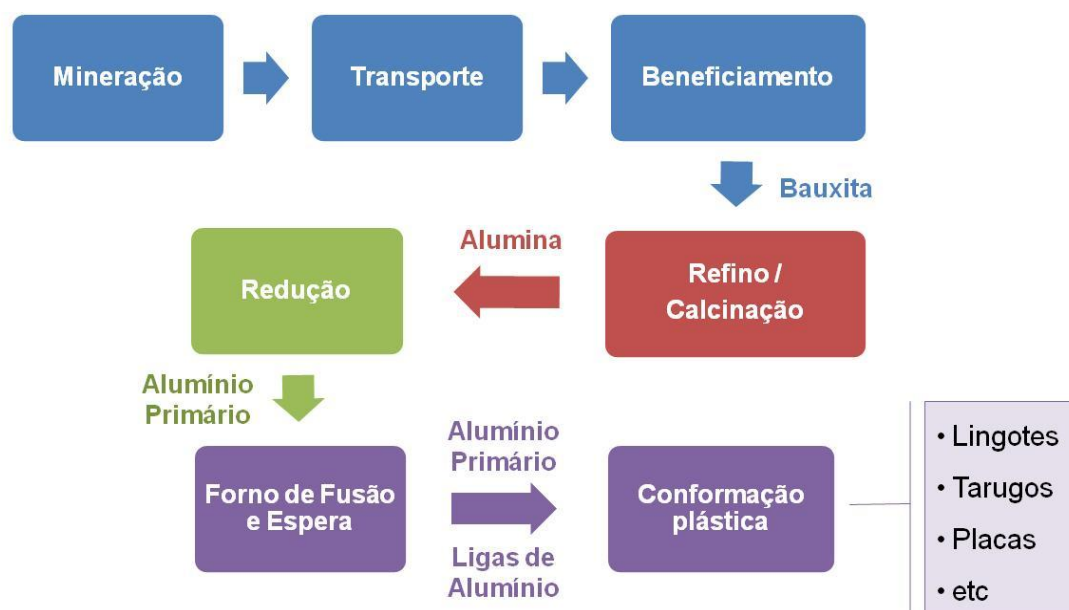


Figura 3. 1. Fluxograma de produção do alumínio primário e da conformação plástica.

3.2 Forno de fusão e espera

3.2.1 Aspectos Gerais

O forno de fusão e espera é uma unidade de produção integrada à área de redução do metal e, embora o equipamento seja basicamente o mesmo, recebe nomes específicos de acordo com a função que exerce, como descrito abaixo [12]:

- i) Forno de Espera: tem como principal função manter aquecido o alumínio líquido proveniente da etapa de redução da alumina, para que este receba as dosagens de outros metais e alcance a formulação da liga desejada
- ii) Forno de Fusão: funde o alumínio primário sólido e produz ligas

iii) Forno de refusão: refunde sucata.

No presente estudo estes fornos são analisados de forma geral, por isso serão referenciados como Fornos de Fusão e Espera.

3.2.2. Projeto e Operação do Forno

A Alcoa Alumínio S.A. em Poços de Caldas/MG possui fornos de fusão e espera, com capacidade aproximada de 30 toneladas cada. Os fornos são fixos, ou seja, não há nenhum tipo de movimentação do equipamento. Além disso, cada forno trabalha com ligas específicas designadas para produtos distintos. Uma ilustração de um forno de fusão e espera é apresentada na Figura 3.2 [13].

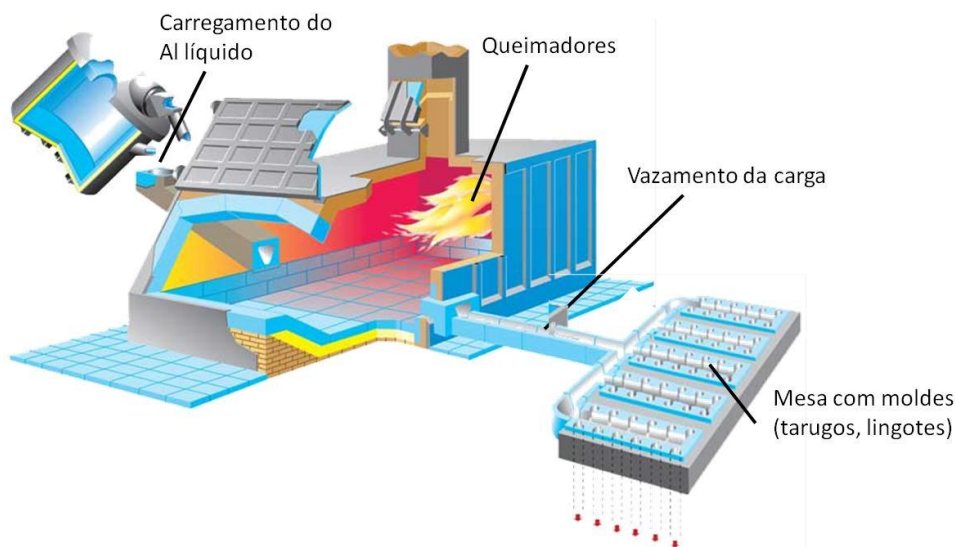


Figura 3. 2. Representação do carregamento até o lingotamento de alumínio líquido no forno de fusão e espera [13]

Os fornos possuem aberturas específicas para cada tipo de carga (Figura 3.3). Essa, na forma líquida, é introduzida por tubos refratários localizados na porta do forno, próximo a esta ou na parede oposta (dependendo do projeto), porém quando sólida, a carga é introduzida pela porta principal. O processo se inicia com uma quantia pequena de alumínio

líquido já dentro do forno para reduzir o tempo de fusão da carga sólida, além de manter a temperatura mais estável quando se adiciona o metal líquido [12].

Após a fusão total do material, a porta do forno é aberta e faz-se uma homogeneização com auxílio de uma pá carregadeira adaptada para a operação. Adicionam-se os elementos metálicos que farão parte da composição desejada e, em seguida, faz-se uma nova homogeneização. Alguns fornos são projetados com aberturas porosas no piso, denominadas abertura tipo plug, as quais servem para a injeção de gases inertes que auxiliam a agitação e homogeneização do metal. Também são adicionados ao banho alguns agentes fluxantes que mantêm a viscosidade ideal do metal e minimizam a oxidação do mesmo [14].



Figura 3. 3. Entradas para material sólido (esquerda) e líquido (direita) de um forno de fusão e espera [12]

Após esses procedimentos, a porta do forno é fechada e o processo de aquecimento continua até que o sistema atinja a temperatura ideal (720°C para tarugos ou 810°C para metal líquido ou lingotes).

A fusão e o aquecimento da carga são mantidos por queimadores que estão localizados na região superior das paredes e atuam continuamente. A chama é regulada ao longo do processo durante a abertura e fechamento das portas e, geralmente, o combustível usado nos fornos é líquido e/ou gasoso, como diesel e GLP [12]. O uso de gás natural é uma nova tecnologia que pode ser empregada nesse tipo de processo, sendo mais eficiente e sustentável.

O vazamento do metal é feito por furos de corrida localizados na região inferior das paredes laterais, e em seguida o mesmo é transportado por calhas revestidas de material refratário até os moldes para solidificação (de lingotes ou de tarugos) ou para os cadinhos de transporte do material líquido [12].

A estrutura física dos Fornos de Fusão e Espera consiste em uma carcaça metálica revestida internamente com refratários isolantes e densos (Figura 3.4). Os isolantes formam um revestimento intermediário que protege a carcaça metálica das altas temperaturas de operação, minimizando perdas de calor. Os refratários densos se encontram sobre os isolantes, ficando tanto em contato com a atmosfera do forno, quanto com o alumínio líquido. Estes refratários densos atuam como uma barreira de proteção para o material isolante e para a carcaça metálica, contra a penetração do metal fundido [15].

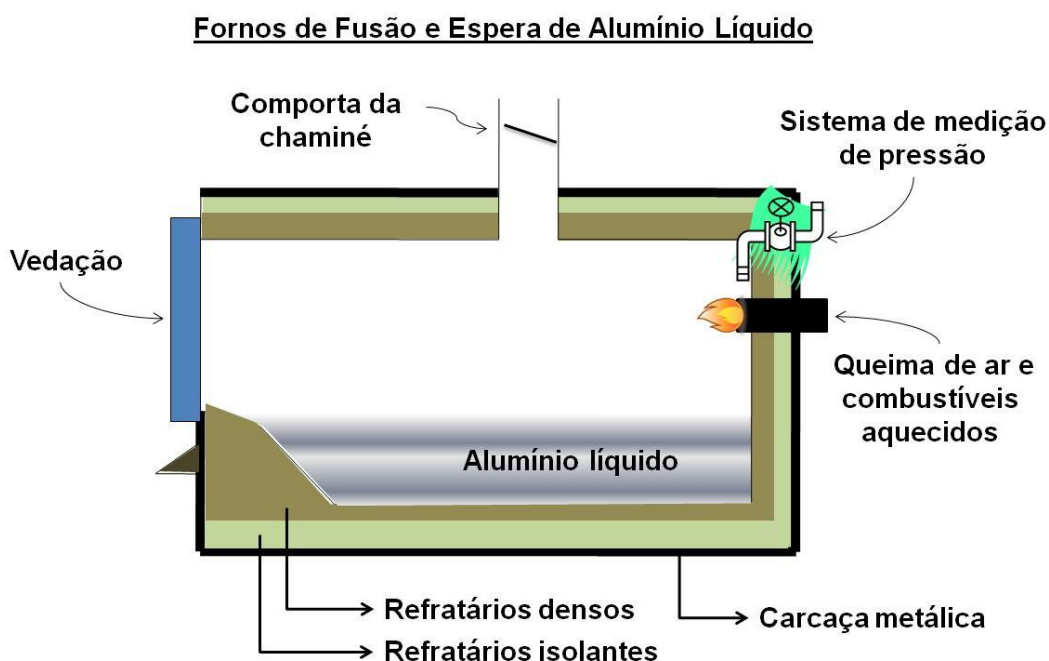


Figura 3. 4. Representação dos materiais refratários densos e isolantes usados em Fornos de Fusão e Espera na indústria de Alumínio.

Os refratários mais indicados para o revestimento interno dos fornos da indústria de alumínio, principalmente para as regiões que estão em contato com o metal líquido, são os aluminosos (cujo teor de Al_2O_3 é superior a 50%

em peso), sílico-aluminosos (teor de Al_2O_3 entre 25 e 50%p) e os concretos de baixo e ultra baixo teor de cimento, chamados de BTC (teores de CaO entre 1 e 2,5%) e UBTC (teores de CaO entre 0,2 e 1,0%), respectivamente. A preferência por estes materiais deve-se a sua disponibilidade no mercado e pela sua boa relação custo/benefício, ou seja, eles apresentam um preço baixo, ao mesmo tempo em que proporcionam um bom desempenho quando em contato com o alumínio líquido [16,17].

Os materiais refratários podem ser classificados quanto ao método de conformação (como tijolos ou concretos) e quanto à composição (especialmente pelo teor de Al_2O_3). A Figura 3.5 indica os diferentes refratários que podem ser usados para regiões distintas do forno. Entretanto, esta disposição depende do projeto do forno e dos materiais disponíveis.

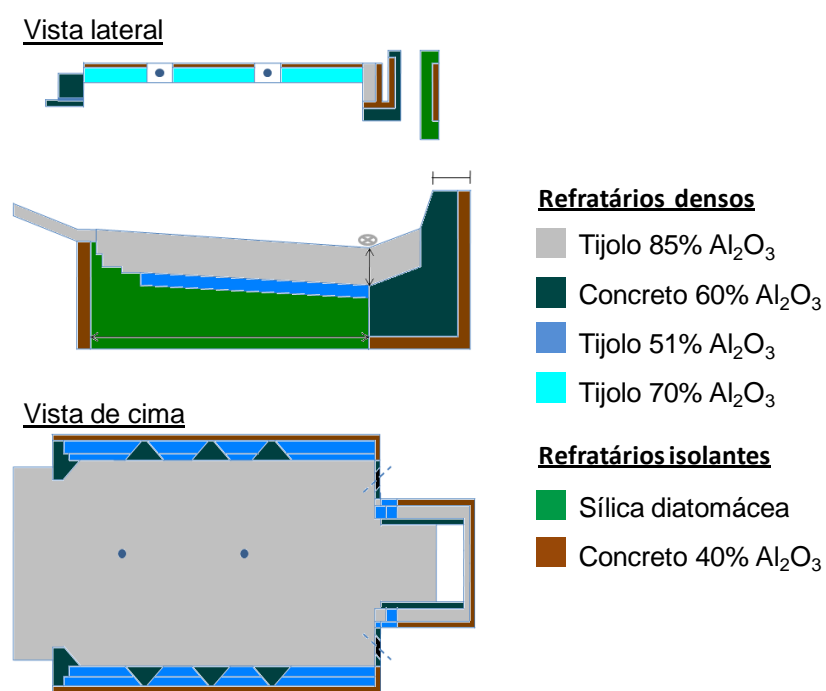


Figura 3. 5. Classificação dos refratários usados em fornos de fusão e espera quanto ao tipo (tijolo ou concreto) e quanto ao teor de alumina (Al_2O_3).

Dentre os refratários usados nestes fornos, os densos são os que sofrem maior desgaste, tanto por estarem em contato direto com o alumínio líquido e com a atmosfera agressiva do forno, como por estarem sujeitos a

intensas solicitações mecânicas (carregamento do metal, limpeza do forno, etc.). Por isso, é de grande importância compreender como atuam os mecanismos que danificam este revestimento e quais são os aspectos mecânicos, químicos e físicos desses processos de deteriorização.

3.2.3 Desempenho *versus* Refratários

Todos os tipos de mecanismos de desgaste afetam o desempenho do revestimento do forno em maior ou menor grau. No caso dos refratários densos que estão em contato com o alumínio líquido, estes sofrem, em geral, três tipos de desgastes possíveis (Figura 3.6): mecânico, químico e físico [17]. Entretanto, ainda deve-se considerar que estes mecanismos podem também interagir entre si, e então atuar de forma sistêmica, intensificando os danos provocados ao refratário.



Figura 3. 6. Mecanismos de desgastes de revestimento de refratários densos em um forno de fusão e espera.

A seguir, serão descritos tais mecanismos de desgastes vinculados a esses aspectos.

Degradação mecânica

A degradação mecânica é causada por tensões externas impostas ao

revestimento do forno, como o impacto devido ao carregamento do metal, que pode comprometer a integridade do refratário. Além disso, a limpeza do refratário para a remoção de incrustações são procedimentos onde se utiliza equipamentos de grande porte, como pás carregadeiras, que podem colidir com o revestimento e fragmentá-lo [17].

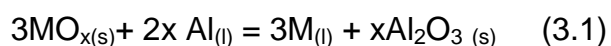
O revestimento do forno também sofre dano por choque térmico causado pelo: 1) processo de abertura e fechamento da porta do forno, que altera significativamente a temperatura do mesmo e, 2) carregamento da carga, a qual está a uma temperatura menor que a do forno. Ambos podem ocasionar a formação de trincas no refratário, principalmente na região acima do banho como, paredes laterais, porta e teto. No caso dos refratários abaixo dessa linha, aumenta-se a possibilidade de infiltração do metal líquido no revestimento.

Adicionalmente, a movimentação do metal líquido dentro do forno, seja pela ação da pá carregadeira ou pela injeção de gases, pode levar ao desgaste do revestimento por abrasão e impacto. Uma alternativa para a redução deste tipo de dano é a seleção de produtos mais adequados para esta aplicação, como por exemplo, o uso de refratários de liga fosfórica, que apresentam melhor resistência por erosão [18].

Degradação química

Para garantir a qualidade do produto do fabricante de alumínio e a adequada conservação do equipamento, os refratários devem manter sua integridade durante toda sua vida em serviço e não podem interferir na composição química do metal [19]. Apesar disso, esses não são completamente inertes e podem reagir com o banho metálico, a atmosfera, os aditivos e com quaisquer outros agentes externos, levando à sua corrosão.

No forno de fusão e espera, a reação entre o alumínio líquido (Al) e os óxidos presentes no refratário (MO_x , onde M é o componente metálico e x o número estequiométrico) pode ser expressa como na Equação 3.1 [19]:

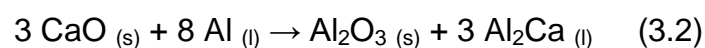


A afinidade entre diferentes compostos, que determina a possibilidade de reagirem quimicamente, é governada pela termodinâmica [16,19]. Portanto, compreender este fundamento é o passo inicial para entender a razão de certas reações, conseqüentemente, o processo corrosão dos materiais.

Toda reação química é acompanhada por uma variação na Energia Livre de Gibbs (ΔG). Quando ΔG é menor que zero a reação entre os compostos é espontânea, favorecendo a formação dos produtos. Quando ΔG é positivo a reação não ocorrerá.

A Tabela 3.1 apresenta os valores de Energia livre de Gibbs para algumas das reações possíveis entre o alumínio líquido e certos compostos óxidos que podem estar presentes no refratário.

O cimento de aluminato de cálcio (CAC), formado por compostos de alumina (Al_2O_3) e óxido de cálcio (CaO), é o agente ligante da maioria dos concretos refratários. A princípio não haveria problemas em utilizá-lo em contato com alumínio líquido, já que de acordo com a Tabela 3.1, a reação de redução do CaO pelo Al não seria favorável termodinamicamente. No entanto, considerando-se a formação de uma fase intermetálica Al_2Ca , a reação de corrosão passa a ocorrer, já que resulta um $\Delta G = -368$ kJ. A reação de formação desta fase é mostrada a seguir na Equação 3.2 [16,17,19]:



Como o composto Al_2Ca tem ponto de fusão mais alto (1099°C) que a temperatura no processo do forno de fusão e espera [20], a precipitação deste componente intermetálico no banho provoca uma mudança na composição final da liga produzida. Este tipo de interferência deve ser evitada para que o produto final tenha a composição desejada pelo cliente. Atualmente, são usados concretos refratários com ultra-baixo teor de cimento para evitar este tipo de reação [16,19,21,22].

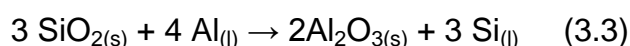
Tabela 3. 1. Dados termodinâmicos da energia de Gibbs de reações entre alumínio líquido e compostos óxidos presentes no refratário [19].

Reações	Energia de Gibbs (kJ/mol)		
	527°C	927°C	1327°C
$3\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}$	+229,9	+234,3	+174,6
$3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$	-553,4	-503,1	-444,6
$3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 8\text{Al} \rightarrow 13\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Si}$	-1101,8	-965,3	-816,0
$3\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18} + 20\text{Al} \rightarrow 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 15\text{Si}$	-2635,9	-2330,8	-1983,7
$3\text{ZrSiO}_4 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{ZrO}_2 + 3\text{Si}$	-527,6	-490,6	-448,1
$3\text{MgO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$	+119,8	+114,3	+40,5
$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al} \rightarrow 0,5\text{AlPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_4\text{O}_6$ *	-2310	-2460	-2640

* A reação foi simulada por meio do software FactSage®

Outro componente presente nos refratários para a indústria de alumínio que deve ser considerado, a fim de conservar o revestimento e evitar alterações na liga, é o silício (Si). Este elemento está contido nas matérias-primas usadas na fabricação dos materiais refratários, como as argilas refratárias, as quais são constituídas essencialmente de sílica e alumina e que, pelo seu baixo custo, são amplamente empregadas na produção.

No entanto, é desejável um baixo teor de SiO_2 no refratário devido sua grande afinidade pelo alumínio líquido, como pode ser observado na Tabela 3.1, onde se verifica que, termodinamicamente todos os compostos contendo silício reagem com o Al [19]. Para o caso da sílica e do alumínio a reação estequiométrica é representada a seguir na Equação 3.3:



A formação de alumina e silício metálico causa uma contração volumétrica da ordem de 26% [19] (embora alguns autores indiquem que esta

pode atingir até 35% [15], que provoca formação de “veios” no refratário devido à perda de Si para o banho líquido. Essa reação acarreta em três principais conseqüências ao refratário:

i) Torna o refratário mais suscetível ao contato do alumínio líquido, pois essas cavidades formadas pela liberação de Si aumentam a área de contato refratário/alumínio líquido.

ii) A formação de Al_2O_3 ocorre nesses novos poros, provocando uma expansão do refratário denominada cogumelo de coríndon (Al_2O_3), a qual pode ser interna e/ou externa ao revestimento [19,23]. O crescimento interno é induzido quando as portas do forno estão fechadas, pois a pressão de O_2 diminui e a temperatura do forno aumenta, tornando o alumínio mais fluido e aumentando seu contato com o refratário, ou seja, favorecendo a penetração do metal no revestimento.

Por outro lado, o crescimento externo do cogumelo de coríndon aumenta quando se abre o forno, visto que com o aumento da pressão de O_2 haverá uma maior oxidação do metal e o óxido formado ficará aderido ao refratário.

Assim, em ambas as condições ocorrem um aumento na geração de coríndon (Figura 3.7) conforme o teor de silício no refratário é elevado. Por sua vez, esta formação torna a limpeza do forno inevitável [17], já que a capacidade do mesmo pode ser comprometida pelo crescimento do cogumelo, o qual, em situações extremas, acaba promovendo a vedação total do forno. Adicionalmente, por ser um material extremamente duro (valor 9 na escala Mohs, abaixo apenas do diamante), e estando aderido intimamente ao revestimento, é certo que sua possível retirada provoque o lascamento do refratário.

iii) A redução da sílica (SiO_2) em silício metálico altera a liga produzida tanto no quesito de composição, como na característica de viscosidade do banho. O metal líquido enriquecido de Si torna-se menos viscoso, o que favorece o molhamento, e, portanto, o contato do metal com o refratário. Isso facilita a penetração do alumínio no revestimento e, conseqüentemente, seu desgaste por corrosão.

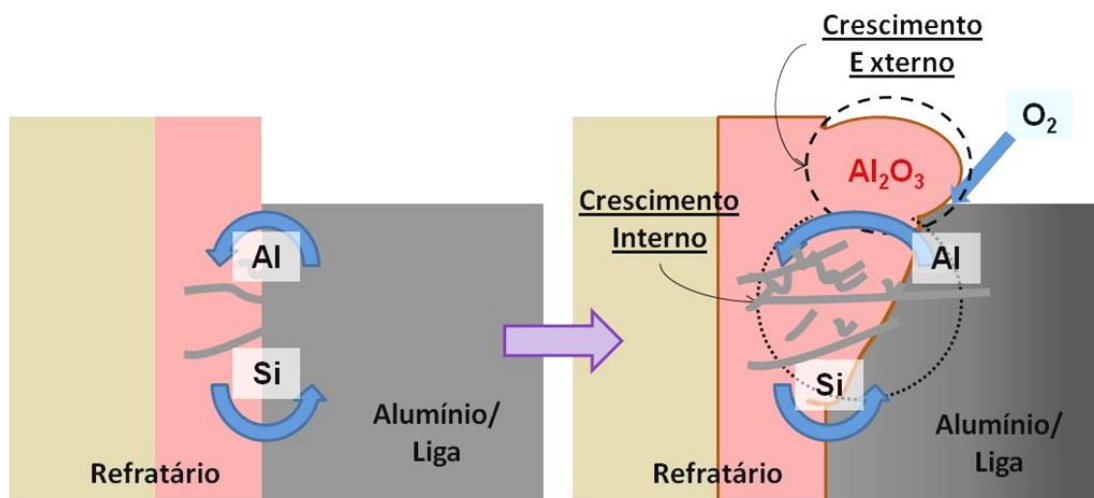


Figura 3. 7. Formação do cogumelo de coríndon interno e externo aderido ao refratário.

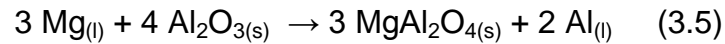
Porém, as reações químicas não se limitam apenas a essas entre o refratário e o alumínio líquido. Existe uma enorme variedade de metais como Mg, Fe, Mn, Cu, Ti, Zn, entre outros, que são adicionados ao banho visando melhorar algumas propriedades do alumínio, como resistência mecânica, dureza, resistência à corrosão, ductilidade, resistência à oxidação, etc [16].

Assim, além de influenciarem nos parâmetros metalúrgicos, esses elementos que compõem as ligas de alumínio em diferentes teores também podem reagir com os compostos do refratário. Por exemplo, o magnésio (Mg) adicionado para aumentar o limite de resistência à tração da liga, tem afinidade termodinâmica para reagir com o SiO_2 e o Al_2O_3 presentes no refratário [19,23].

No caso da adição de Mg, esse reduz a sílica do refratário, resultando em uma reação de contração volumétrica próxima a 57% [16]. Esta reação forma Si livre (Equação 3.4), que novamente se desprende do revestimento e cria “veios” no refratário, facilitando a infiltração do metal líquido. Além disso, como dito anteriormente, a incorporação do silício na liga diminui a viscosidade do banho e interfere na composição do metal.

Já a reação do Mg com a alumina (Equação 3.5) induz a formação de espinélio (MgAl_2O_4). Neste caso, uma expansão volumétrica da ordem de 17% resulta no lascamento do refratário e, por conseguinte, na infiltração de Al

líquido [19].



A formação de espinélio agrava o problema de incrustações que ocorrem no refratário, pois na presença de Mg, o cogumelo de coríndon formado tem aspecto de uma esponja, visto que possui veios que atuam como canais de sucção para o metal, intensificando a penetração por alumínio líquido [17,19].

Além disso, outras reações que resultam em mudanças volumétricas provocam danos irreversíveis e são parte dos mecanismos de degradação física dos refratários.

Degradação física

A degradação física do refratário é causada principalmente pelas variações volumétricas decorrentes de reações químicas e choque térmico [17].

Como já mencionado, muitas das reações que ocorrem entre os metais do banho e os compostos dos refratários (como Al_2O_3 , SiO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e TiO_2) resultam em variações volumétricas (ΔV) que podem comprometer a integridade física do revestimento. Algumas dessas reações e suas respectivas variações volumétricas (ΔV) são mostradas na Tabela 3.2, onde o valor percentual negativo refere-se à contração e a positiva à expansão:

Outros mecanismos que provocam o desgaste físico têm razões cinéticas e microestruturais [17]. A cinética de reação diz respeito à velocidade em que os reagentes são consumidos e os produtos são formados, e aos fatores que podem intensificar essa velocidade de reação tais como, a superfície de contato entre os reagentes e a temperatura. Portanto, controlar a velocidade das reações pode auxiliar a prolongar o tempo de vida do refratário.

Tabela 3. 2. Reações entre metais e óxidos presentes nas ligas de alumínio e no refratário, respectivamente [16,19].

Reação Química	Varição volumétrica (ΔV)
$4 \text{ Al}_{(l)} + 3 \text{ SiO}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si}_{(l)}$	- 35%
$2 \text{ Mg}_{(l)} + \text{ SiO}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO} + \text{ Si}_{(l)}$	- 57%
$3 \text{ Mg} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{ Al}_{(l)}$	+ 17%
$\text{SiO}_2 + 2 \text{ Zn} \rightarrow 2 \text{ ZnO} + \text{ Si}$	+ 9,7%
$3 (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 8 \text{ Al} \rightarrow 13 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ Si} *$	- 18%
$3 \text{ TiO}_2 + 4 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ti}$	+ 11%

*A referência bibliográfica [16] apresenta esta reação como: $3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{Al} \rightarrow 13\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ Si}$

Reduzir o contato entre o metal líquido e o refratário é uma forma de diminuir a corrosão do revestimento dos Fornos de Fusão e Espera e, assim, de reduzir o desgaste destes materiais [24]. Este fenômeno de contato entre líquidos e sólidos é conhecido como molhamento, e é indicado por um ângulo de contato (ou ângulo de molhabilidade) que, neste caso, ocorre entre o refratário, o metal líquido e os gases da atmosfera do sistema [25,26].

Sob equilíbrio termodinâmico e condições de estado estacionário, o ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade (θ) entre sólido (S), líquido (L) e vapor (V) é representado pela Figura 3.8 e pela equação de Young (Equação 3.6), dada a seguir [25,26]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.6)$$

onde, as energias de superfície da interface sólido-vapor (γ_{SV}), da interface sólido-líquido (γ_{SL}) e da interface líquido-vapor (γ_{LV}), estão em equilíbrio.

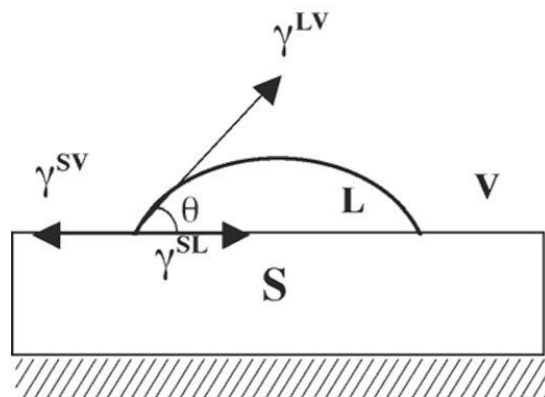


Figura 3. 8. Balanço de energia de superfície e definição do ângulo de contato da Equação de Young [26].

Quando $\theta > 90^\circ$, não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do alumínio sobre o refratário e a probabilidade de reação química ocorrer entre esses materiais é reduzida. Para $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente. Finalmente, quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, o que significa que o molhamento é total (Figura 3.9) [26].

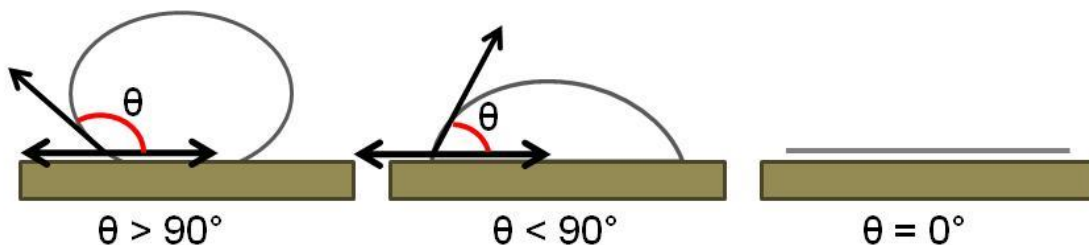


Figura 3. 9. Representação de diferentes ângulos de contato (θ).

Os principais fatores que podem afetar o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido são [26]:

- rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, o que leva à obtenção de diferentes valores de θ em uma condição de equilíbrio;
- reações entre líquido e o sólido, que modificam a superfície, e, conseqüentemente, as energias interfaciais sólido-líquido e sólido-vapor;
- atmosfera do ensaio, que também interfere nas energias interfaciais, pois os gases presentes podem reagir com o sólido e/ou líquido de contato;

- tempo, pois longos períodos de exposição podem diminuir o ângulo de contato e favorecer a penetração do alumínio líquido no refratário;
- temperatura, já que a elevação da temperatura diminui a viscosidade do líquido, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido.

Alguns exemplos que mostram a variação do ângulo de molhabilidade com a alteração de três condições distintas são apresentadas na Tabela 3.3 (células destacadas): em temperaturas variadas (autor A), em tempos distintos de exposição (autor B) e em diferentes substratos (autor C) [24].

Tabela 3. 3. Ângulo de molhabilidade variando-se: temperatura, tempo e substrato [24].

Autor	Metal	Substrato	Tempo (min)	Atmosfera	Ângulo de molhabilidade (θ)		
					700°C	800°C	1000°C
A	Al	Al ₂ O ₃	15	Vácuo	120	90	85
B	Al	Al ₂ O ₃	2	Vácuo	-	-	102
	Al	Al ₂ O ₃	300	Vácuo	-	-	59
C	Al	SiO ₂	60	Vácuo	-	-	140
	Al	SiC	60	Vácuo	-	-	78

Verifica-se que o ângulo de molhabilidade varia significativamente com o tempo, temperatura e tipo de substrato. Para o mesmo substrato (Al₂O₃) e em um tempo de exposição semelhante (15 min), o ângulo de molhabilidade é menor para temperaturas mais altas (autor A). Para uma dada temperatura (1000°C) e sobre um mesmo substrato (Al₂O₃), a molhabilidade também aumenta quando o tempo de exposição é maior (autor B). Mantendo-se as mesmas condições de tempo (60 minutos) e temperatura (1000°C), observa-se que o ângulo de contato está muito sujeito ao tipo de substrato, como exemplificam o caso da sílica e do carvão de silício (autor C).

Entretanto, a adição de alguns aditivos à formulação do refratário, na

faixa de 5 a 10% em peso, pode reduzir a molhabilidade deste pelo alumínio líquido, melhorando a vida em serviço do revestimento. Denominados como agentes anti-molhantes, esses aditivos compreendem substâncias como o BaSO_4 , AlF_3 e/ou CaF_2 , que estão entre os mais utilizados. Titanato de alumínio, carbeto de silício e nitreto de alumínio também cumprem a função de agentes anti-molhantes, mas apresentam a desvantagem de um custo mais elevado [23,24].

Deve-se ressaltar que o teor desses aditivos aplicado à composição refratária deve ser muito bem analisado, pois em excesso, os seus benefícios acabam sendo compensados pelos prejuízos que causam ao promoverem demasiadamente as reações de sinterização, as quais então induzem o crescimento dos poros do revestimento. Além disso, outro ponto relevante é que a atuação dos agentes anti-molhantes possui um tempo de vida útil limitado. Por exemplo, para o caso do BaSO_4 a ação anti-molhante finda após 2 ou 3 anos devido às reações de decomposição que são apresentadas na Figura 3.10 [23].

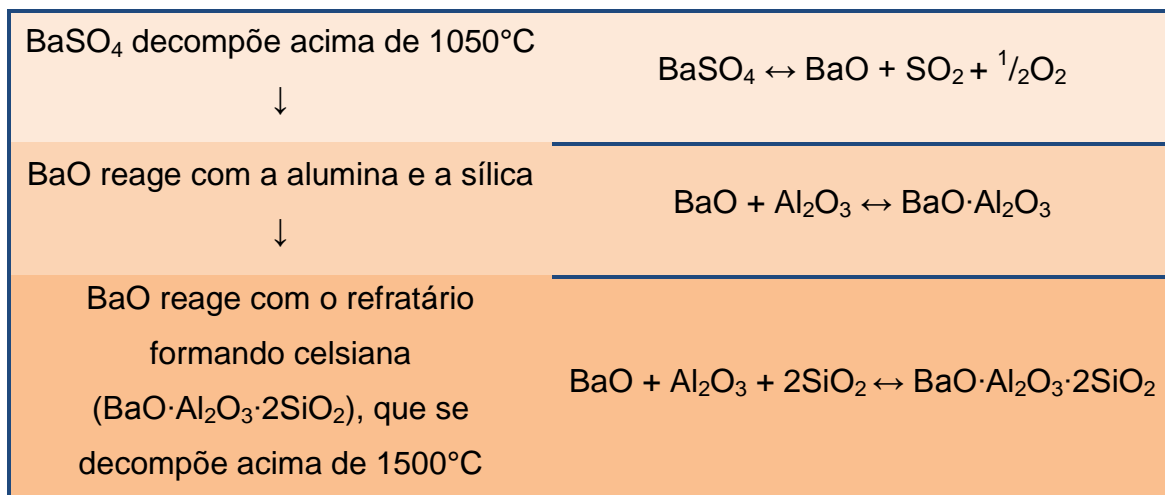


Figura 3. 10. Etapas de reação do agente anti-molhante BaSO_4 usado em refratários [23].

Além das reações químicas termodinamicamente favorecidas e do ângulo de contato entre metal líquido e refratário, o grau de penetração do metal líquido através dos poros do refratário também pode ser responsável

pela deterioração do revestimento.

A porosidade faz parte da microestrutura do material e é encontrada ao longo de todo o processo de fabricação do refratário, isto é, desde a escolha das matérias-primas até a sinterização [27].

A porosidade total é a soma da porosidade fechada e aberta do material. Porém, a porosidade fechada não é tão problemática, uma vez que inibe o contato da parede do poro com as substâncias provenientes do meio externo, como o alumínio líquido. Assim, a penetração do metal ocorre predominantemente pela porosidade aberta.

No entanto, mais importante que a quantidade de poros abertos é a distribuição de tamanho desses no material. Segundo a Lei de Poiseuilles (Equação 3.7), a profundidade de penetração (l) é diretamente proporcional ao raio do poro (r) [24].

$$l = \frac{r}{2} \sqrt{\frac{\Delta P t}{\eta}} \quad (3.7)$$

onde, ΔP é a pressão isostática exercida pela força de capilaridade, η é a viscosidade do metal líquido e t é o tempo.

Considerando que ΔP pode ser descrita como função da tensão superficial do metal líquido (γ_{sv}) e do ângulo de molhabilidade (θ), então pode ser expressa pela Equação 3.8 [24]:

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{sv} \cos \theta}{r} \quad (3.8)$$

Substituindo a equação 3.8 em 3.7, temos a Equação 3.9:

$$l = \sqrt{\frac{r}{2} \frac{\gamma_{sv} \cos \theta t}{\eta}} \quad (3.9)$$

Portanto, verifica-se por essa equação que refratários com maior

tamanho de poros apresentarão maior penetração pelo metal líquido. Por outro lado, a infiltração também será induzida com a redução do ângulo de molhabilidade entre refratário e metal, e com redução da viscosidade deste último.

A permeabilidade do refratário é outra característica microestrutural que precisa ser controlada. Esta propriedade indica a proporção de poros interconectados no refratário, que por menores que sejam podem formar vias de infiltração do metal. Neste aspecto, novamente os produtos quimicamente ligados mostram vantagens para a aplicação em Fornos de Fusão e Espera. Isto porque, de acordo com a literatura, o ácido fosfórico pode reagir com a alumina e com a sílica durante a fabricação do refratário, formando uma fase de baixa permeabilidade [18,28].

Tanto a viscosidade quanto a energia superficial são indiretamente proporcionais à temperatura. Frente a isso, Siljan [24] realizou um estudo comparativo com o intuito de compreender qual fator dentre a porosidade, a temperatura e o ângulo de molhabilidade, seria o de maior influência no contato de um refratário sílico-aluminoso com o alumínio líquido. Adicionalmente, outros experimentos foram realizados utilizando este mesmo refratário, mas em contato com ligas de alumínio com diferentes teores de outros metais (máximo de 5% em peso). Com isso procurou-se verificar se a adição desses elementos de liga alterou a energia superficial e, conseqüentemente, a penetração de metal líquido em comparação aos resultados obtidos com o alumínio puro líquido. No entanto, as diferenças encontradas foram insignificantes.

A literatura indica que o controle do tamanho de poro é claramente mais efetivo quando se trata do impedimento de penetração do alumínio líquido no refratário, e que tamanhos de poros inferiores a 2 μm seriam ideais para reduzir o desgaste do revestimento [15,24]. Os outros fatores que afetam a intrusão do metal, como o ângulo de molhabilidade e a temperatura, ainda são muito importantes. Porém, no todo, acabam sendo menos significativos que a microestrutura do material (tamanho e distribuição dos poros) [24].

Uma vez que a porosidade está associada à microestrutura, é compreensível todo o cuidado que se deve ter durante o desenvolvimento, o

preparo e a escolha do material refratário. Para usuários desses produtos, a caracterização detalhada das composições refratárias disponíveis no mercado (considerando tanto tijolos como concretos) refratários é uma solução para minimizar a degradação do revestimento e ter o melhor desempenho diante das solicitações dos processos fabris. No caso da indústria de alumínio, são requeridos refratários mais estáveis termodinamicamente, baixos teores de sílica devido à afinidade termodinâmica de compostos de Si com Al, a presença de agentes anti-molhante e, por fim, a preferência por refratários com tamanho médio de poro de 1 μm .

A literatura apresenta muitas pesquisas sobre o desenvolvimento de refratários para contato com alumínio líquido, entre as quais se destacam temas como: refratários espinelizados; uso de anti-molhantes; refratários de liga fosfática e; concretos de ultra baixo teor de cimento. Tais destaques também incluem algumas soluções para a montagem e reforma dos fornos, como a substituição de tijolos por concretos refratários, que são mais fáceis e rápidos de aplicar, e não possuem juntas, as quais são regiões ainda mais susceptíveis ao ataque do metal líquido [15,16,21,22].

3.3 Desempenho *versus* Consumo de Energia

O setor industrial contabiliza um terço de toda energia consumida globalmente [29]. Isto se deve principalmente aos equipamentos que operam à alta temperatura, como os Fornos de Fusão e Espera. Entretanto, apesar de toda a evolução dos materiais refratários nas últimas décadas e dos próprios processos industriais, grandes perdas de energia térmica ainda são observadas, as quais são indesejáveis não apenas pelos prejuízos que representam, mas também pelas condições insalubres que proporcionam.

Com isso, políticas voltadas para a sustentabilidade energética direcionam e estimulam o desenvolvimento de novas práticas tecnológicas, uma vez que estas resultam em unidades produtivas mais eficientes e competitivas no cenário mundial. Projetos típicos a serem trabalhados

envolvem a substituição de equipamentos por outros com tecnologias mais eficientes e/ou o desenvolvimento de práticas que preservem melhor o equipamento, reduzam o consumo específico de energia e conservem ao máximo a temperatura ao longo do processo.

Uma alternativa para evitar tais desperdícios e assim otimizar o aproveitamento da energia é a aplicação de tintas refratárias de alta emissividade na superfície interna do equipamento em contato com a atmosfera em questão [30,31]. A literatura mostra que essa tecnologia propicia ganhos tanto por reduzir o consumo de energia, como por aumentar a vida útil dos refratários, uma vez que estes são submetidos a solicitações termomecânicas menos severas [30-38]. Assim, diante dessas relevantes vantagens, a ciência por trás dessas tintas será apresentada e analisada nas seções seguintes.

3.4 Tintas de alta emissividade

O princípio de atuação da tinta de alta emissividade está em propiciar que parte da fração da energia, que seria dissipada pelo revestimento refratário até o lado externo do equipamento, retorne ao ambiente interno na forma de radiação térmica. Essa radiação é uma energia adicional que será absorvida pela carga, auxiliando no aquecimento da mesma. Sendo assim, o uso da tinta aplicada no interior de um equipamento, como um forno, tem o intuito de maximizar o uso da energia térmica gerada pela fonte de calor do equipamento [39].

Heyndericx e Nozawwa [39] estudaram a influência da aplicação de tintas de alta emissividade na eficiência térmica de fornos de craqueamento a vapor, mantendo constantes as condições de operação do forno para as situações com e sem aplicação da tinta. Os resultados indicaram que o uso de tintas de alta emissividade reduziu a temperatura ao longo da parede refratária, conforme mostra a Figura 3.11 [39].

Sendo assim, a tinta aplicada no interior de um equipamento pode

proporcionar um aumento na vida do refratário, uma vez que as temperaturas da face quente e da face fria do revestimento com tinta são reduzidas. Conseqüentemente, o refratário recoberto com a tinta estará sujeito a menores efeitos de tensões termomecânicas, como choque térmico [39,40].

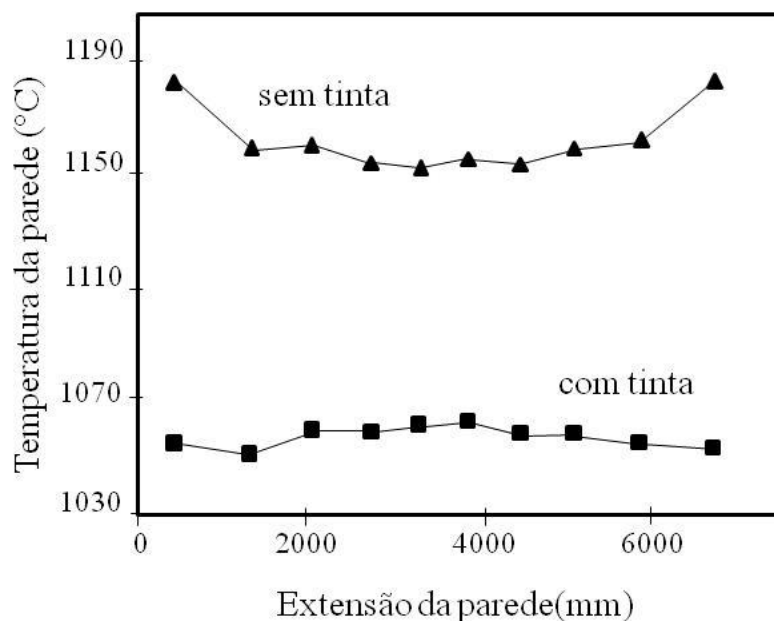


Figura 3. 11. Perfis de temperatura por toda a extensão longitudinal da parede do forno sem tinta ou revestidas com tinta refratária [39].

Além disso, a redução da dissipação do calor potencializa o uso da energia térmica gerada pela fonte de calor do equipamento o que, em termos práticos, resulta em um menor consumo de combustível.

Como forma de serem eficazes tanto no ponto de vista técnico quanto econômico, as tintas devem apresentar os seguintes requisitos:

- Emissividade superior a do substrato (refratário);
- Não ter contato com a carga líquida;
- Coeficiente de expansão térmica linear similar a do substrato (refratário);
- Alta resistência mecânica;
- Alta resistência ao choque térmico;
- Adesão ao substrato (refratário);
- Estabilidade química e física;

- Fácil aplicação (spray ou pincel como uma tinta comum);
- Custo competitivo

3.4.1. Conceitos teóricos

Mecanismos de Transferência de calor no Forno de Fusão e Espera

Compreender os mecanismos de transferência de calor e a relação entre os refratários e a energia térmica gerada pela fonte de calor, pode ser considerado o passo inicial para o entendimento da função desempenhada pelas tintas de alta emissividade.

A transferência de calor no forno de fusão e espera pode ocorrer por meio de três mecanismos: condução, convecção e radiação [41,42]. A Figura 3.12 apresenta um desenho esquemático ilustrando onde cada um desses mecanismos atua no sistema do forno de fusão e espera. Verifica-se que a energia proveniente da queima do combustível aquece o ar presente no interior do equipamento, as paredes refratárias internas (sem contato com o metal) e a carga (alumínio líquido), principalmente, por meio da radiação [39,43]. Quando aquecidos, o refratário e os gases do meio transferem calor por radiação para o metal líquido, o qual também recebe calor por convecção do ar, sendo que parte da energia é transmitida por condução do refratário à carcaça metálica e, conseqüentemente, para o ambiente externo. Os gases de exaustão também contribuem na dissipação do calor para o ambiente por meio da radiação e da convecção.

Na Tabela 3.4 são apresentadas as equações de fluxo de calor Q (W) para os distintos mecanismos anteriormente citados, onde A (m^2) é a área superficial por onde ocorre a transferência de calor.

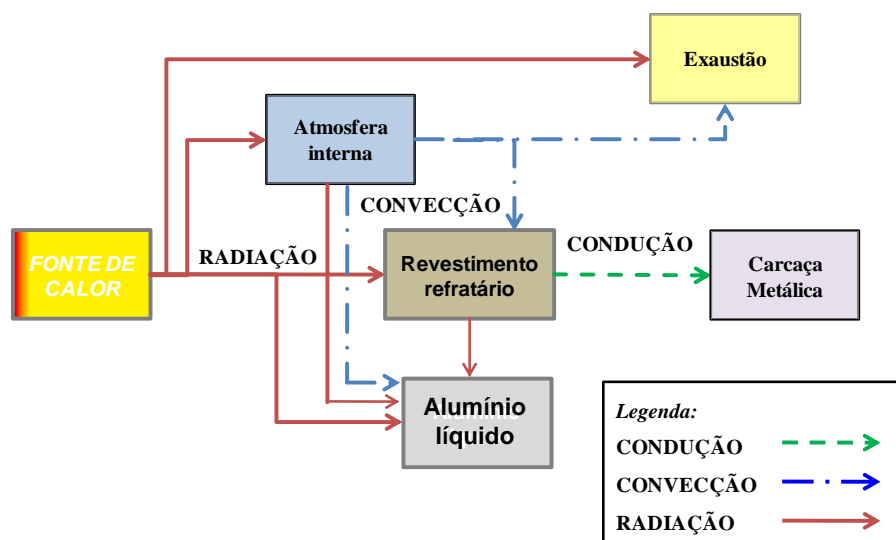


Figura 3. 12. Desenho esquemático dos mecanismos de fluxo de transferência de calor de um sistema a altas temperaturas onde o alumínio é o metal líquido.

Tabela 3. 4. Resumo dos processos de transferência de calor [41,42].

Mecanismo	Equação geral	Unidade do Fluxo de calor (Q)	Propriedade ou Coeficiente de Transporte
Condução	$Q = -kA \frac{dT}{dx}$	(W)	k (W/m·K)
Convecção	$Q = h A(T_s - T_\infty)$	(W)	h (W/m ² ·K)
Radiação	$Q = \epsilon \sigma A (T_1^4 - T_2^4)$	(W)	ϵ (adimensional)

Para condução, Q representa a transferência de calor na direção x e, k (W/m·K) é a condutividade térmica do revestimento. Para a convecção, h (W/m²·K) é o coeficiente de convecção e T_s e T_∞ , são as temperaturas (K) da superfície do refratário e do ar, respectivamente. No mecanismo por radiação T_1 é a temperatura da superfície e T_2 a de sua vizinhança, ϵ (adimensional) é a emissividade e σ ($5,669 \times 10^{-8}$ W/m²K⁴) é a constante de Stefan-Boltzman [41,42].

Assim, considerando a Tabela 3.4, a taxa de transferência de calor por condução e por convecção é proporcional à diferença de temperatura, entre os meios, enquanto que a transferência de energia por radiação térmica entre dois

corpos depende da diferença entre as suas temperaturas absolutas individuais, mas agora com cada uma elevada à quarta potência. Portanto, para um mesmo gradiente de temperatura o fluxo de energia envolvido é significativamente superior para a radiação quando comparada aos demais mecanismos [39,43], o que faz deste o mecanismo mais eficiente para a transferência de calor.

Tal situação é verificada, por exemplo, nos processos de craqueamento da indústria petroquímica quando o fluxo de material passa por várias etapas de distintos gradientes de temperatura ao longo do processo [30,31], bem como na reentrada de naves espaciais na atmosfera [32,33,44], na qual a superfície externa é superaquecida devido ao atrito, gerando um gradiente de temperatura entre a nave e o ar atmosférico.

A radiação térmica não requer a presença de um meio específico para se propagar [42], ao contrário da condução e da convecção. Tal aspecto torna este mecanismo favorável à etapa de aquecimento do forno, onde há uma distância entre a fonte de calor e as superfícies expostas, como o revestimento e o banho.

Deste modo, beneficiar a transferência de calor por radiação térmica entre o revestimento refratário e a carga pode ser um meio de contribuir na conservação do calor em sistemas que operam em altas temperaturas.

Radiação Térmica: Propriedades e Eficácia da Tinta de Alta Emissividade

A radiação é a energia propagada por ondas eletromagnéticas, as quais estão distribuídas em um espectro e podem ser classificadas pelo comprimento de onda (λ), conforme ilustrado na Figura 3.13 [41]. Como exemplo, tem-se a radiação de raios X (na faixa de 10^{-10} a 10^{-9} μm), ondas de rádio (maiores que 10 m), entre outros. De acordo com algumas fontes da literatura, a faixa de comprimentos de onda da radiação térmica compreende os valores entre 0,1 e 100 μm do espectro eletromagnético [41,42], enquanto outras fontes afirmam que esse intervalo se estende até 1000 μm [45,46]. Para efeito de ilustração observa-se na Figura 3.13, onde a faixa de luz visível do espectro, ou seja, a

faixa de comprimentos que o ser humano pode detectar (0,35 a 0,75 μm) é consideravelmente mais estreita quando comparada à faixa de radiação térmica [41].

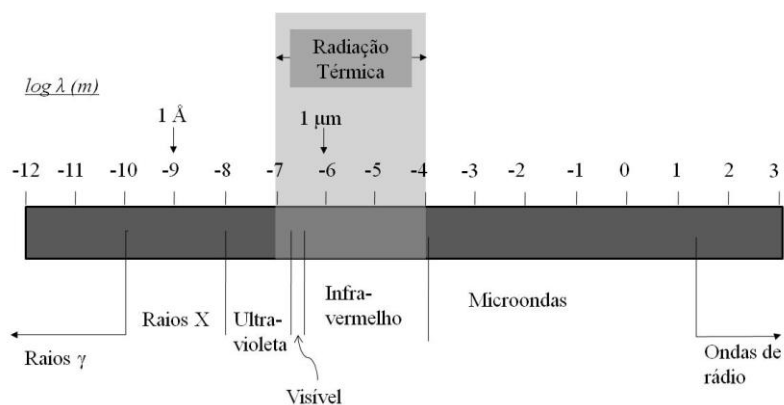


Figura 3. 13. Espectro eletromagnético [41]

Os comprimentos de ondas (λ) estão relacionados com a frequência da radiação (ν), como apresenta a Equação 3.10 [41,42,47]

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3.10)$$

onde, c é a velocidade da luz no meio, valor que corresponde a uma fração da velocidade da luz no vácuo (aproximadamente 3×10^8 m/s).

Uma representação da interação entre a radiação térmica e um corpo é dada na Figura 3.14. Quando a radiação atinge este corpo, uma parte desta energia será refletida, uma parte será absorvida e outra será transmitida, sendo a somatória dessas frações igual a uma unidade [41]. Conceitualmente, tais frações definem as propriedades radiantes de refletividade (ρ), absortividade (α) e transmissividade (τ), respectivamente.

As propriedades radiantes são dependentes do comprimento de onda da radiação incidente e apresentam comportamento distinto para materiais de superfície (sólidos e líquidos) e para gases [45,48]. Para os gases, como por exemplo, H_2O , CO_2 e hidrocarbonetos, a pressão, a temperatura e a sua composição interferem nessas propriedades. Já para materiais de superfície,

como os refratários, a dependência para com variáveis tais como, rugosidade superficial, temperatura, comprimento de onda e o ângulo que a radiação incide na superfície é o que influenciam nas frações refletidas, absorvidas e transmitidas [45].

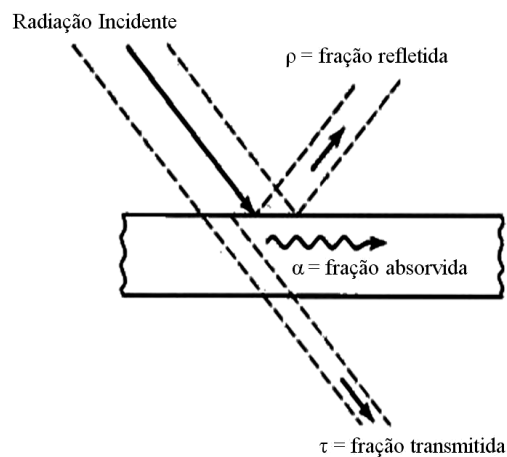


Figura 3. 14. Interação entre a energia radiante e o material alvo [41,42].

Para sólidos, líquidos e gases, a transmissão ocorre quando a radiação incidente atravessa o meio, sendo esse material denominado transparente a esta radiação, assim como um vidro é transparente para a luz visível. Quando a fração de radiação transmitida é nula, o material é classificado como opaco [49], e os processos de reflexão e/ou de absorção governarão o destino da radiação incidente.

Tanto na transmissão quanto na reflexão, o comprimento de onda da radiação incidente é preservado e o meio que recebe esta radiação não se altera. Entretanto, ao contrário da transmissão, a energia incidente refletida retorna ao ambiente de origem. Já no caso da fração da radiação térmica que é absorvida pelo material, uma parte causará o aumento da temperatura do corpo, enquanto outra parte poderá ser reirradiada para o ambiente de origem, porém em um comprimento de onda distinto daquele que incidiu inicialmente no corpo [42].

Fundamentalmente, sólidos e líquidos absorvem a radiação térmica em intensidades distintas para cada comprimento de onda, apresentando um espectro contínuo da radiação absorvida, o qual está representado por uma

linha sólida na Figura 3.15. Já os gases absorvem em frequências particulares de radiação [39,42,50], como exemplificado na Figura 3.15 por barras correspondentes à absorção em comprimentos de ondas específicos. Adicionalmente, é interessante observar que os gases absorvem e/ou transmitem radiação, sendo a fração refletida considerada nula [42].

A tinta aplicada no revestimento refratário de um equipamento forma uma superfície sólida e opaca. Caso a tinta apresente a propriedade de refletividade mais pronunciável em relação às demais propriedades radiativas, esta nova superfície receberia a radiação incidente e a refletiria para os gases da atmosfera e para a carga que está sendo aquecida, no mesmo comprimento de onda que estes receberiam da fonte de calor. Se houver absorção dessa radiação pelos gases, esses reirradiariam na carga em um novo comprimento de onda. Por sua vez, caso ocorra a transmissão, a radiação que atinge a carga terá a mesma característica espectral da fonte de calor [39].

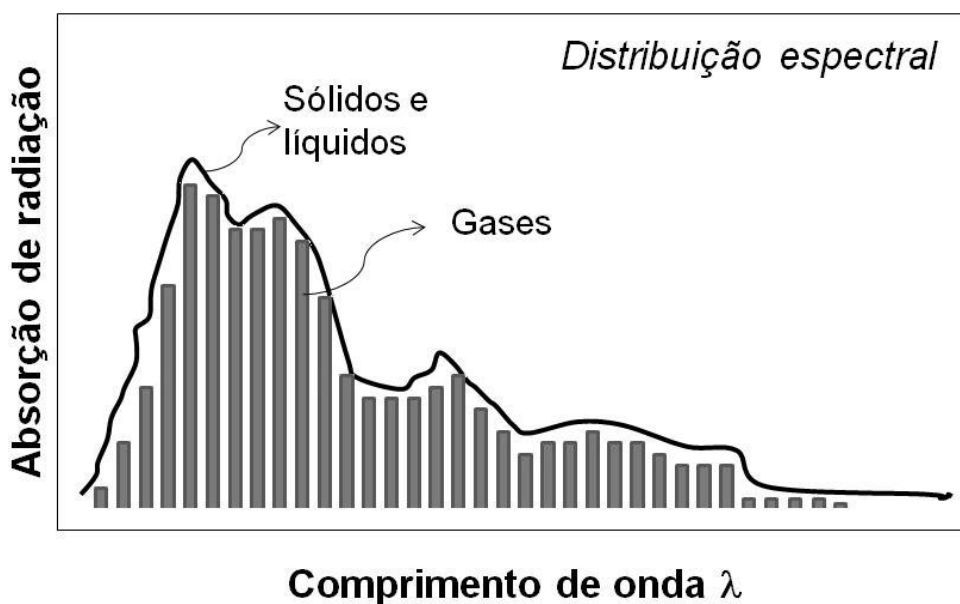


Figura 3. 15. Representação esquemática da distribuição espectral de radiação de uma superfície de sólidos e/ou líquidos como uma distribuição contínua, e de gases como um grupo de comprimentos de ondas distintos [42].

Por outro lado, se a tinta for de alta emissividade, a fração da radiação absorvida e posteriormente reirradiada pela sua superfície possui

comprimentos de ondas distribuídos ao longo de todo o espectro de frequência da radiação térmica. Como consequência, apenas uma parte da energia reirradiada ocorre na faixa de absorção dos gases. A parte que se encontra fora dessa faixa, poderá alcançar o material que está sendo aquecido, pois não tem a possibilidade de ser absorvida pelos gases, que são transparentes para os comprimentos de onda distintos. Caso seja possível ser absorvida pelos gases, uma radiação com novas características espectrais também alcançará a carga. A consequência direta destes fatos é o aumento do espectro de radiação térmica que incide sobre a carga, possibilitando a elevação da temperatura do material [39,43].

A eficácia da tinta pode ser verificada pela conservação de calor no sistema e sua aplicação pode favorecer a redução do tempo de aquecimento da carga, aumentando a produtividade em processos industriais [51,52].

A esta propriedade de reirradiação da energia absorvida por um material, dá-se o nome de emissividade, a qual será discutida na próxima seção.

3.4.2 Emissividade

A condução de calor por um material pode ser feita por elétrons livres e por ondas vibracionais de energia quantizada, denominadas fônons. Os materiais cerâmicos apresentam uma carência em elétrons livres, portanto, a atuação dos fônons consiste no principal meio de dissipação do calor. Entretanto, devido às imperfeições contidas no retículo cristalino, como por exemplo, poros, comumente presentes na estrutura dos materiais refratários, pode haver o espalhamento desses fônons. Este efeito torna-se mais significativo à medida que ocorre o aumento da temperatura [49].

Portanto, o mecanismo de transferência de calor por radiação torna-se mais eficiente para os materiais cerâmicos submetidos a altas temperaturas. Nesta condição o calor passa a ser transmitido por uma energia quantizada análoga aos fônons de condução, sendo que esse mecanismo pode ser

descrito pela teoria de bandas de energia [49].

Teoria de bandas de energia

A emissividade de um material está correlacionada com a capacidade de absorção da superfície. De acordo com a lei de Kirchhoff (Equação 3.11), a emissividade (ε) de uma superfície à temperatura T é igual à absorvidade (α) para uma radiação incidente originada de um corpo à mesma temperatura [41,47,53,54], ou seja, toda a energia que o material absorveu será emitida para o ambiente.

$$\varepsilon = \alpha \quad (3.11)$$

Neste trabalho, considerou-se a Lei de Kirchhoff válida, porém, deve-se ressaltar que esta só é exata para um sistema isotérmico, em equilíbrio termodinâmico, quando não existe transferência de calor para ou pela superfície. Logo, esta consideração possui restrições relevantes para seu uso nos casos de corpos reais [45].

De acordo com a literatura, a absorção da radiação térmica pela matéria é capaz de promover alterações nos níveis de energia dos elétrons, processos esses denominados transições eletrônicas [49]. A variação de energia em uma transição eletrônica pela absorção de radiação (Figura 3.16.a.), ΔE , depende da frequência de radiação (ν), expressa em 1/s, de acordo a Equação 3.12:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.12)$$

onde, h é a constante de Planck ($6,625 \times 10^{-34}$ J.s.). Substituindo a frequência pela Equação 3.10, verifica-se que esse incremento de energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ).

Entretanto, devido à configuração das bandas de energia característica do átomo, as quais definem os níveis de energia permitidos aos elétrons, não é

qualquer incremento de energia que levará o elétron a sofrer uma transição eletrônica.

A configuração típica das bandas eletrônicas de um átomo é exemplificada na Figura 3.16, onde se verifica a presença da banda de valência (onde distintos estados eletrônicos são preenchidos ou semi-preenchidos por elétrons) e da banda de condução (banda vazia de mais alta energia). Entre essas bandas está o chamado “gap” de energia, o qual define um espaçamento entre as mesmas [49].

A transição eletrônica apenas se realiza quando o elétron consegue saltar da banda de valência para a de condução, sobrepujando o espaçamento entre elas. Isso significa, de acordo com a Equação 3.12, que nem toda a radiação levará a transições eletrônicas, pois a energia absorvida, representada por ΔE_1 na Figura 3.16a, deve ser maior que o valor de energia correspondente a do “gap”.

No entanto, o elétron excitado não permanece no estado de mais alta energia indefinidamente. Após um curto intervalo de tempo, este retorna para seu estado fundamental (estado em que os elétrons ocupam os níveis de menor energia possível), reemitindo energia em comprimentos de onda característicos, como mostrado na Figura 3.16b. A consequência dessas transições é a energia eletromagnética quantizada emitida pelo átomo (ΔE_2), denominada fóton [49].

Princípios da emissividade de um corpo negro aplicado às tintas de alta emissividade

Um material que absorve toda radiação incidente, independentemente do comprimento de onda, é denominado “corpo negro”, [41]. Para uma dada temperatura e comprimento de onda, nenhuma superfície pode absorver mais energia do que um corpo negro. Esta expressão se deve à aproximação desse comportamento ao de uma cavidade negra, onde a luz incidente penetra por um orifício e é refletida inúmeras vezes até ser totalmente absorvida [41,53]. A Figura 3.17 ilustra como ocorre esse mecanismo.

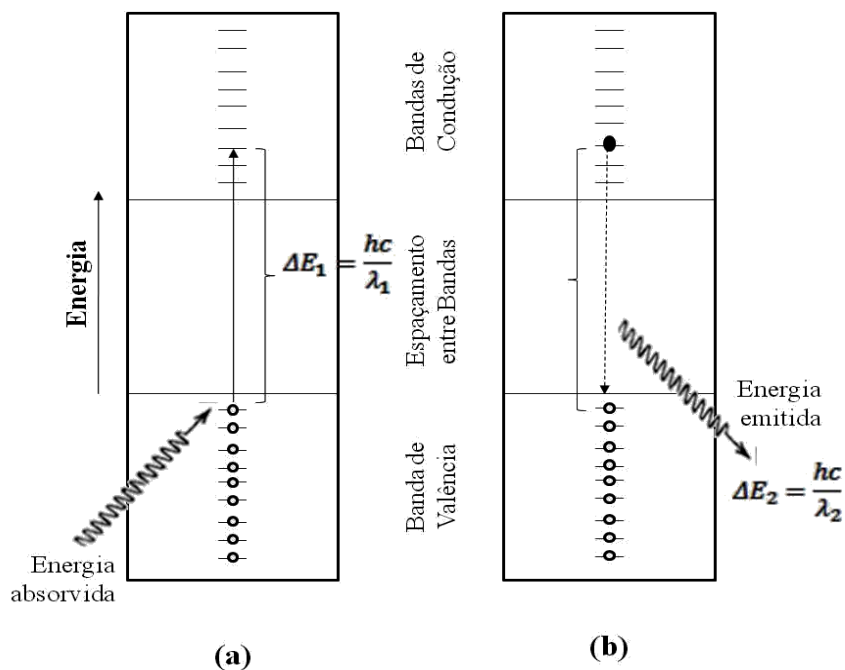


Figura 3. 16. Bandas de energia. (a) elétron absorve energia (ΔE_1) e é excitado para uma banda de maior energia, (b) retorno do elétron para o estado fundamental e, como resultado, tem-se a energia emitida ΔE_2 [adaptado [49]].

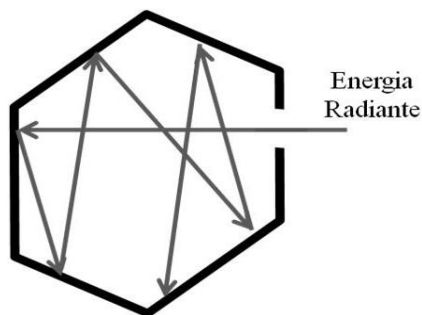


Figura 3. 17. Cavidade negra

A intensidade total da radiação térmica emitida por um corpo, denominada poder emissivo (I), é a energia emitida (Q) por unidade de área superficial (A) desse corpo, como apresentado na Equação 3.13 [42].

$$I = \frac{Q}{A} \quad (3.13)$$

Para corpos negros, a intensidade de energia radiada é proporcional à temperatura elevada à quarta potência, como mostra a Equação 3.14:

$$I = \varepsilon \sigma T^4 \quad (3.14)$$

Essa equação é denominada Lei de Stefan-Boltzmann, onde I (em W/m^2) é o potencial emissivo de um corpo negro para todos os comprimentos de onda, e σ é a constante de Stefan-Boltzmann [41,47,53]. Para um corpo negro a emissividade ε é igual a 1, podendo-se então reescrever a Equação 3.13 da seguinte maneira (Equação 3.15)

$$I = \sigma T^4 \quad (3.15)$$

A emissividade dos materiais é uma fração correspondente a do corpo negro quando nas mesmas condições, isso significa que seus valores podem variar de 0 a 1 [41,42].

Para que o potencial emissivo seja máximo a temperatura do corpo deve ser a mais alta possível, sendo que o valor de emissividade pode se alterar em função da temperatura. Isso pode ser verificado pelos resultados experimentais mostrados na Figura 3.18, que apresenta o comportamento da emissividade com o aumento da temperatura para um material refratário com e sem aplicação de uma tinta de alta emissividade à base de SiC [40].

Por sua vez, o aumento da temperatura implica em uma radiação com comprimentos de onda menores, como mostra a Lei do Deslocamento de Wien, na qual o comprimento de onda máximo emitido por um corpo ($\lambda_{\text{máx}}$) é inversamente proporcional à sua temperatura (Equação 3.16).

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{N}{T} \quad (3.16)$$

onde N é uma constante determinada experimentalmente, sendo igual a $2880 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ [41,47,53].

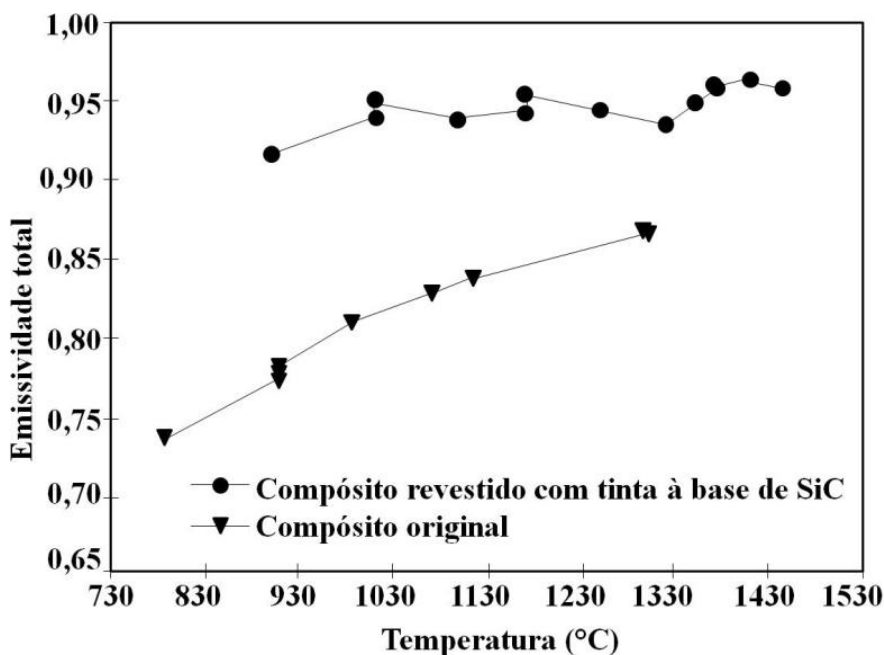


Figura 3. 18. Gráfico de emissividade total em função da temperatura para um compósito refratário usado em cápsulas espaciais de reentrada com e sem revestimento de alta emissividade [40].

Considerando as Equações 3.12, 3.15 e 3.16, associa-se o aumento da energia emitida (ΔE) à emissão de menores comprimentos de onda (λ). Já para o mesmo comprimento de onda, um potencial emissivo mais intenso (I) será alcançado em maiores temperaturas (T).

A Figura 3.19 exemplifica a Equação 3.16, apresentando a intensidade de radiação emitida por um corpo negro (I) em função do comprimento de onda (λ) para diferentes temperaturas T . Com isto, verifica-se que o pico de emissão realmente se desloca para menores comprimentos de onda λ com o aumento da temperatura [43,53].

Quanto maior a temperatura do corpo, maior o estado de excitação de seus constituintes (elétrons e/ou átomos e/ou moléculas) e, conseqüentemente, maiores são as freqüências e as amplitudes de suas oscilações, o que resultará em menores comprimentos de onda, como foi demonstrado pela Equação 3.10. Para temperaturas menores, o efeito é oposto [41,49,53].

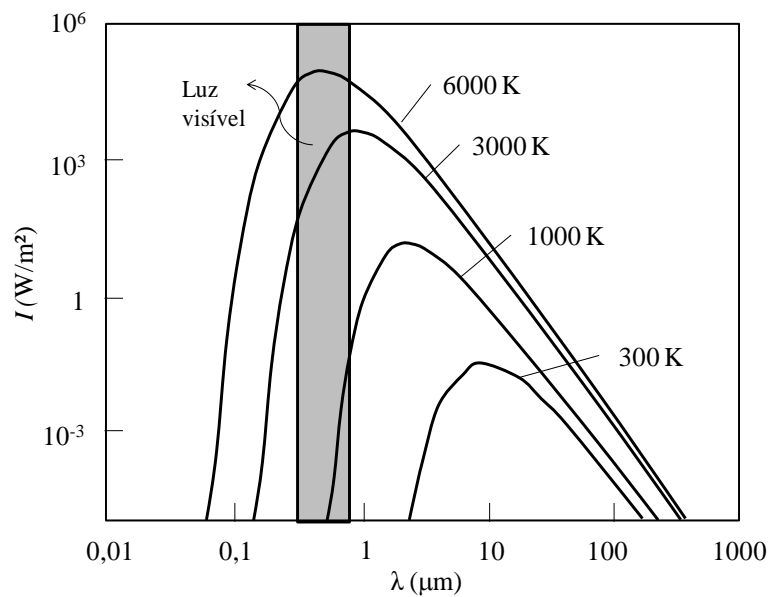


Figura 3. 19. Lei de Wien [53].

O deslocamento do pico de emissão, derivado do comportamento da Lei de Wien, e as oscilações na rede eletrônica, explicam a razão pela qual um corpo adquire uma tonalidade cada vez mais brilhante à medida que sua temperatura aumenta. Durante o aquecimento de um material o calor faz com que esse emita energia em comprimentos de ondas cada vez menores, iniciando na radiação infravermelha, passando pela luz visível e, em seguida pela radiação ultravioleta. Isso faz com que sua cor adquira tonalidades mais próximas de azul, e de aspecto mais cintilante, conforme o espectro da luz visível. Em temperaturas mais baixas, pelo contrário, as radiações emitidas possuem uma alta porcentagem de comprimentos de onda correspondente à cor vermelha. Sendo assim, no resfriamento, o material ganha tonalidades mais avermelhadas e menos brilhantes.

Este fenômeno foi observado por Sheil [44] quando, em seu projeto sobre a aplicação de tintas de alta emissividade em fornos de arco elétrico, a tampa do forno recoberta com tinta de alta emissividade foi retirada e rapidamente passou do vermelho brilhante ao preto. A hipótese sugerida é que a dissipação do calor absorvido pela tampa com tinta é mais eficiente, o que implica em um resfriamento mais rápido em comparação ao que ocorreria para o mesmo equipamento sem a tinta, tornando a superfície da tampa escura mais

rapidamente.

Comumente, calcula-se uma média de sua emissividade para todos os comprimentos de onda estudados, e denomina-se esta propriedade como emissividade total. Porém, para um conhecimento mais profundo do comportamento do material sob o aspecto de radiação, a emissividade é calculada por suas características espectrais, isto é, em uma mesma temperatura avalia-se a emissividade em cada comprimento de onda da radiação [40,41,42].

3.4.3 Fatores que influenciam o comportamento da tinta de alta emissividade.

Considerando os dados contidos na literatura, observa-se que a absorção de energia pela tinta depende de vários fatores como: comprimento de onda da energia incidente, temperatura, composição da tinta, espessura, rugosidade da superfície, etc [30]. Assim, deve-se considerar a influência tanto de fatores intrínsecos como extrínsecos no comportamento de emissividade destes materiais.

Aspectos intrínsecos

Dopagem da tinta

Dopagem em tintas se refere à adição de agentes de alta emissividade com o intuito de aumentar as propriedades radiativas de absorção e emissão desta. Estes agentes consistem em óxidos, carbetos, nitretos, etc. que podem ser materiais semicondutores ou isolantes. A diferença básica entre esses dois tipos de materiais é o tamanho do “gap” de energia entre as bandas de valência e de condução. Como nos semicondutores este “gap” de energia entre as bandas é menor, também será menor a quantidade de energia térmica necessária para excitar os elétrons e promovê-los para a banda de condução. Desta forma, para a mesma quantidade de energia fornecida mais elétrons

serão excitados e o retorno desses aos seus estados fundamentais será acompanhado pela emissão de uma maior quantidade de energia térmica [55,56].

Neste sentido, os materiais cerâmicos semicondutores tornam-se interessantes componentes para produzir as tintas de alta emissividade. A Figura 3.20 mostra a variação da emissividade para compostos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ dopados com Cr_2O_3 em concentrações de 0,1 a 5%. Pode-se observar um significativo aumento da emissividade para as composições com maior concentração de Cr_2O_3 [55].

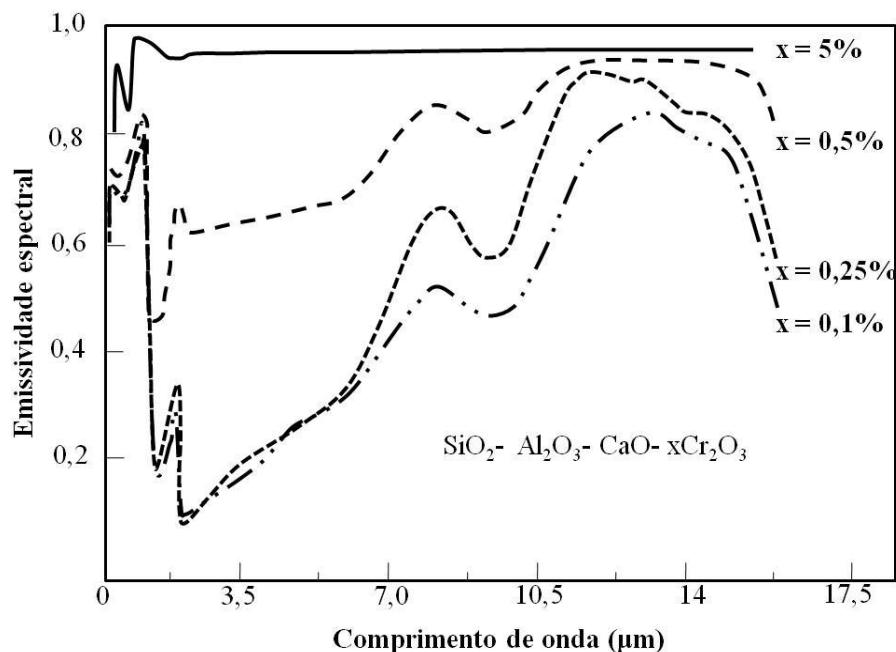


Figura 3. 20. Emissividade em função do comprimento de onda absorvido pelos compostos dopados com Cr_2O_3 . As curvas expressam os resultados para teores de 0,1 a 5% em peso de Cr_2O_3 [55].

Como explicado anteriormente, a emissividade dos materiais varia com o comprimento de onda e com a temperatura. A Figura 3.21 [45] apresenta a emissividade espectral para alguns materiais não metálicos em temperaturas específicas. A análise dessa variação espectral é importante, visto que cada material, na temperatura estudada, possui intensidade de emissão mais significativa em determinados comprimentos de onda. Sendo assim, é

esperado que na elaboração de uma tinta de alta emissividade o uso de mais de um agente de alta emissividade favoreça a emissão de radiação térmica em uma faixa maior de comprimentos de ondas.

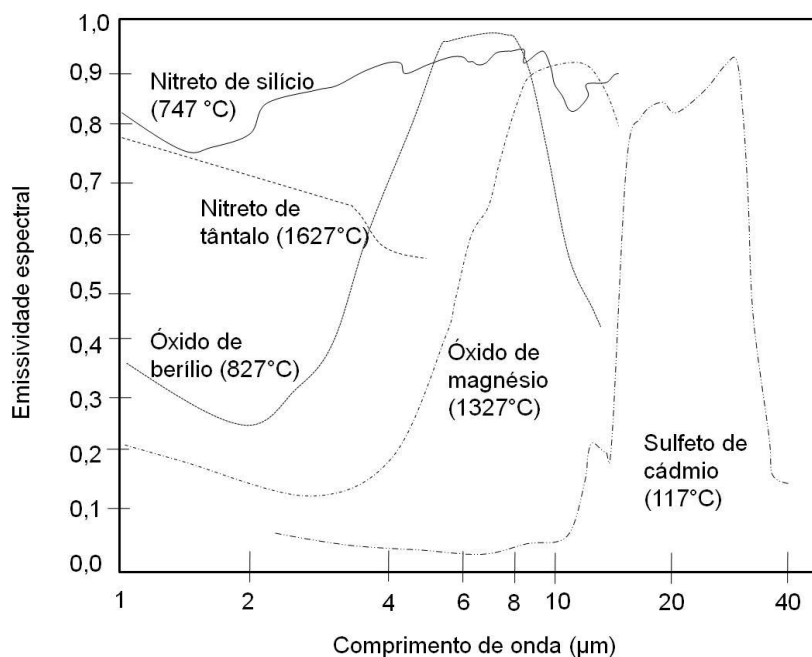


Figura 3. 21. Emissividade espectral de alguns materiais não-metálicos nas respectivas temperaturas [45].

Materiais como B_4C , Fe_3O_4 , ZnO , $MoSi_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , têm sido incorporados às tintas para o aumento da emissividade [30,32,34,38]. Para efeito de comparação, a Tabela 3.5 apresenta alguns valores de emissividade total para diversos materiais em determinadas faixas de temperaturas, de acordo com o que pode ser encontrado na literatura [41,45,57].

Como discutido, o uso combinado de diversos agentes de alta emissividade intensifica o poder emissivo da tinta. Entretanto, deve-se atentar ao custo de cada material para que o desenvolvimento da tinta não se torne inviável economicamente.

Tabela 3. 5. Emissividade total de vários materiais e respectivas temperaturas [41,42,45,58].

Material	Temperatura (°C)	Emissividade
Tijolo de construção	21	0,93
Tijolo refratário	1000	0,75
Ladrilho de concreto	1000	0,63
Esmalte branco sobre ferro	19	0,9
Vidro liso	22	0,94
Pyrex	260-538	0,95 – 0,85
Laca preta brilhante sobre ferro	24	0,87
Laca preta fosca	38 – 93	0,96 – 0,99
Quartzo fundido	21	0,93
Carbeto de silício (SiC)	147 – 647	0,83 – 0,96
Óxido de níquel	647 -1257	0,59 – 0,86
Óxido de magnésio	147 – 487	0,55 – 0,69
Tinta de alta emissividade A [30,31]	1000 - 2000	0,9
Tinta de alta emissividade B [32]	1000	0,85
Tinta de alta emissividade C [33]	1500	0,8

Aspectos extrínsecos

Espessura da tinta

A tinta é denominada semitransparente quando o fenômeno da transmissão atua sobre o material, de tal forma que a soma das frações de absorção (α), reflexão (ρ) e transmissão (τ) é igual à unidade (Equação 3.17).

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (3.17)$$

Segundo He [55] a profundidade d com que a radiação com certo comprimento de onda λ penetra é inversamente proporcional à absorção da mesma (Equação 3.18), e está associada ao coeficiente de extinção β (1/m), que é distinto para cada material [49,55].

$$d = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi\beta} \quad (3.18)$$

Adicionalmente, a Lei de Beer-Lambert (Equação 3.19) descreve a transmissão da radiação (τ) como função do coeficiente de extinção β e da espessura d do meio [49,55].

$$\tau = \frac{I_{\tau}}{I_0} = e^{-\beta d} \quad (3.19)$$

onde, I_{τ} é o feixe de energia transmitido, I_0 é o feixe de energia incidente.

Resumidamente, as Equações 3.18 e 3.19 mostram que a transmissão é desfavorecida com o aumento da espessura da tinta aplicada, ou seja, retomando a Equação 3.17, a absorção será beneficiada (contanto que a fração refletida seja a menor possível).

Quando a tinta é aplicada sobre o substrato, as propriedades radiativas do conjunto substrato/tinta deverão ser consideradas [41]. Neste caso, a radiação será refletida, absorvida e transmitida pela tinta, e a fração de radiação transmitida pela tinta será absorvida pelo refratário. Em seguida, as frações absorvidas pela tinta e pelo refratário serão reemitidas (Figura 3.22). Logo, a leitura de emissividade será o somatório da emissão pelo substrato e pela tinta.

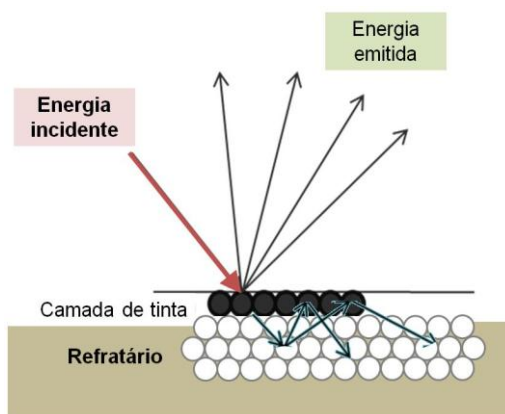


Figura 3. 22. Interação da radiação incidente e o conjunto substrato/tinta.

Como exemplo, a Figura 3.23 apresenta o gráfico de emissividade de uma tinta à base de óxido de alumínio em função da espessura aplicada [55]. Verifica-se uma espessura crítica a partir da qual a emissividade não se altera. No exemplo da Figura 3.23, a máxima emissividade é atingida com 40 μm de espessura [40]. Este ponto indica a espessura ideal para que a tinta absorva toda radiação incidente. Porém, este valor encontrado pode sofrer alteração caso os seguintes fatores sejam modificados: a composição da tinta, a superfície e a temperatura da fonte receptora, a temperatura da fonte de radiação incidente, dentre outros aspectos.

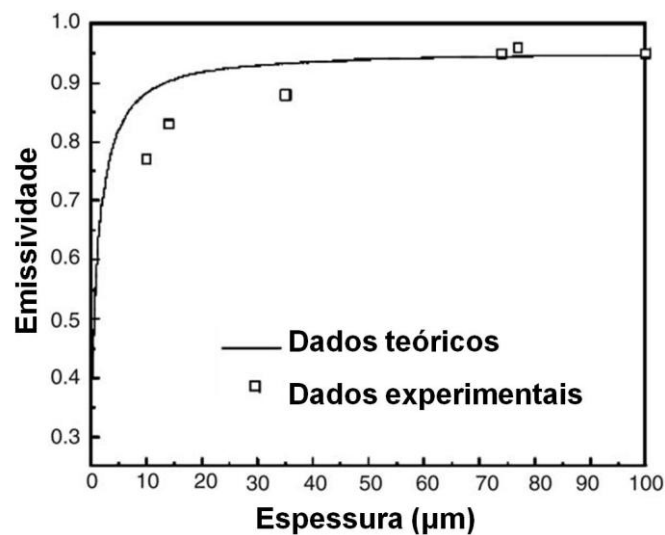


Figura 3. 23. Comparação dos dados teóricos e experimentais de emissividade pela espessura da camada da tinta à base de óxido Al_2O_3 [55]

Para evitar a influência da emissividade do substrato, a tinta deve ter uma espessura adequada para que seja considerada opaca a radiação térmica [45,55], e, conseqüentemente, para que as medidas de emissividade representem apenas a emissão da tinta. Para materiais opacos a transmissão de radiação incidente é zero, portanto, as radiações absorvida (α) e refletida (ρ) são favorecidas (Equação 3.20) [43,59]. No entanto, a porcentagem absorvida deve ser a máxima possível, pois, considerando a Lei de Kirchhoff, a emissão de energia será beneficiada com o aumento da absorção.

$$\alpha + \rho = 1 \quad (3.20)$$

A espessura da tinta depende da técnica de aplicação, e esta pode ser efetuada de diversas formas como, por exemplo, pincel, rolos, pulverizadores (spray) e por imersão do substrato na tinta. A técnica mais adequada depende das características do processo, da tinta e do substrato. Indiferentemente do método, é necessário que a aplicação seja uniforme de tal modo que a espessura da tinta possa ser bem controlada e também a mais homogênea possível.

Como comentado anteriormente, a espessura da tinta precisa ser suficiente para que a radiação incidente seja absorvida, evitando a transmissão através da tinta para o refratário. Porém, a camada de tinta não deve ser tão espessa que provoque pouca adesão pelo excesso, o que causaria lascamentos e desperdício da tinta aplicada, e conseqüentemente, maior custo.

Adesão/Coesão (A/C)

Outro parâmetro que afeta a emissividade é a rugosidade da superfície que recebe a radiação. A rugosidade é o conjunto de irregularidades microgeométricas, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que formam uma superfície angulosa e caracterizam a topografia de um material. Se a superfície é rugosa, esta apresentará uma infinidade de ângulos em relação à radiação incidente, fenômeno denominado como radiação difusa, o que significa que a energia emitida poderá ser propagada mais uniformemente em todas as direções [42,45,55,60].

Outra característica sobre o aspecto da superfície que pode favorecer a emissividade é a razão entre a rugosidade da superfície e os comprimentos de onda [55,60]. Se as irregularidades de superfície são muito pronunciadas comparadas ao comprimento de onda da radiação, pode-se dizer que os pontos mais altos e mais baixos da superfície formam vales onde a radiação refletida terá chance de incidir mais uma vez nas paredes formadas entre as saliências e ser absorvida.

Além disso, superfícies mais rugosas aumentam a superfície de contato

entre a tinta e a radiação incidente, resultando em maior absorção e, conseqüentemente, em um aumento da emissão de energia térmica ao ambiente [55,60].

A rugosidade do substrato também favorece o aspecto de aplicação das tintas. Substratos compostos por partículas de tamanho médio maiores que as da tinta, podem favorecer a adesão/coesão da mesma [60]. O gráfico da Figura 3.24 apresenta valores de tensão (σ) relacionados à adesão/coesão de duas tintas, uma com partículas de tamanho médio de 22 a 45 μm , e outra com partículas mais grosseiras (45 a 90 μm), em função da variação da rugosidade do substrato (Refratários I, II e III). A cobertura da tinta possui 450-500 μm de espessura sobre o substrato que se encontra na temperatura de 500°C [40].

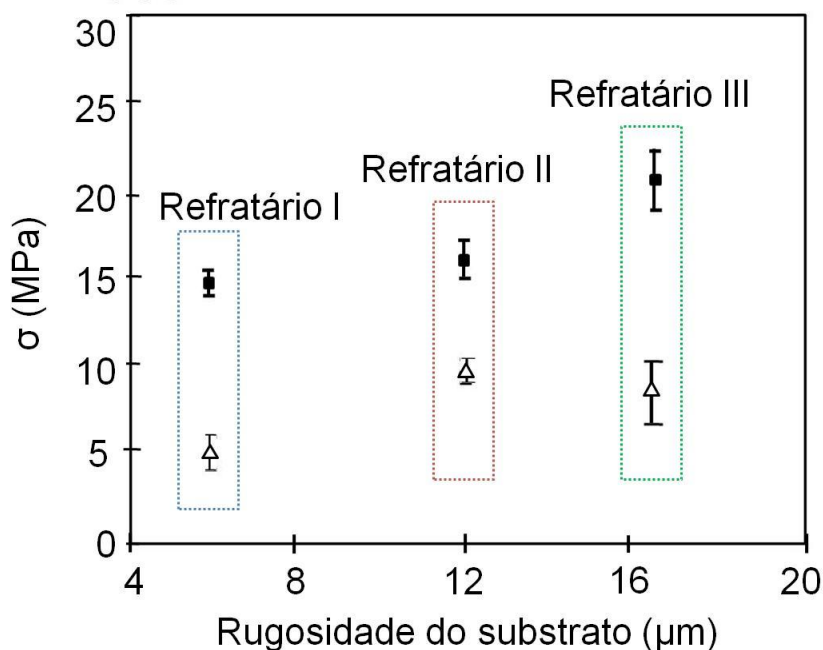


Figura 3. 24. Evolução da adesão/coesão, dado pela tensão (σ), em relação à rugosidade de dois substratos de alumina distintos, com faixas granulométricas de tamanho médio de partículas. ■: -45/+22 μm e, Δ : -90/+45 μm [60].

Nota-se por esse gráfico, que de fato, a combinação entre o substrato de maior rugosidade (Refratário III) com a tinta de partículas mais finas (-45 +22 μm) resultou em uma melhor adesão/coesão da cobertura sobre o substrato. Nesse mesmo raciocínio, verifica-se que pós ultrafinos [30- 32,34-38]

desempenham um papel significativo na obtenção de tintas com alta coesão e aderência, pois estes pós podem penetrar nos poros do substrato e formar uma camada contínua sobre o mesmo, o que resulta em uma proteção contra possíveis infiltrações [51].

A cobertura uniforme da tinta sobre o refratário também proporciona um aumento na área exposta à energia incidente, tornando a absorção mais eficaz e, portanto, favorecendo a emissão. A Figura 3.25 apresenta a micrografia de um tijolo à base sílica com a tinta aplicada. Pela estrutura formada entre estes materiais, pode-se observar a diferença entre o tamanho de partícula do refratário (lado direito da imagem) e a tinta (lado esquerdo). A camada contínua e uniforme confirma a adesão entre os materiais mencionados [51].

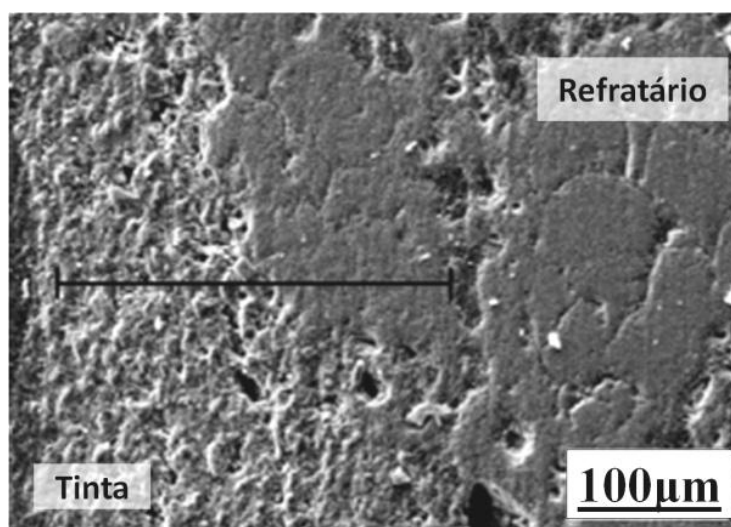


Figura 3. 25. Microscopia eletrônica de varredura em uma estrutura formada entre tijolos de sílica com aplicação de tinta, sinterizados a 1300°C por 1h [51].

Analisando a influência da rugosidade do substrato e da temperatura na adesão/coesão de tintas de alumina, constatou-se que a adesão da mesma é superior em substratos que apresentem superfícies mais rugosas e quando a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do substrato e da tinta é baixa [60]. Por isso, apresentar um coeficiente de expansão térmica similar ao do refratário é um dos aspectos requeridos no desenvolvimento de tintas de alta emissividade.

3.4.4 Caracterização da emissividade em refratários

Embora muitos métodos para medir a emissividade tenham sido propostos e desenvolvidos [57], ainda não existe um procedimento padrão ou uma metodologia universalmente aceita [55]. Na prática, medições de emissividade são difíceis, pois envolvem diversas variáveis como a refletividade do material, a calibração dos instrumentos e a homogeneidade da superfície que recebe a radiação incidente [52]. Adicionalmente, as radiações emitidas pela carga e pelas paredes do forno também causam interferência na caracterização da emissividade da tinta [52,55].

No entanto, qualitativamente, a emissividade pode ser estimada por quatro métodos [55]: 1) Método Calorimétrico, que é um balanço de energia entre superfícies para determinação da emissividade, onde se estabelece uma situação de troca de calor por radiação entre superfícies, com intuito de eliminar a transferência de calor por condução; 2) Método da refletividade óptica, que mede a porcentagem de energia refletida; 3) Método da termometria de radiação multiespectral, que correlaciona a energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente e; 4) Método de radiação de energia, que mede a potência de radiação da amostra comparada ao corpo negro, o qual deve ser cuidadosamente escolhido.

Brandt, Neuer e Mellali [40,52,60] realizaram medidas de emissividade por comparação a um corpo negro, o qual foi usado para calibração do equipamento. A radiação proveniente da fonte de calor (tipo bobina) incide e é absorvida pela amostra, a qual passa então a emitir a radiação térmica, que então é captada e convertida por um detector de radiação. Conjuntamente faz-se a medida de temperatura por um furo na amostra (para diminuir a influência de radiação das paredes do forno), e os dados são lidos e convertidos em espectros de emissividade. A Figura 3.26 ilustra o porta-amostra, que se movimenta por rotação para possibilitar medidas em diferentes ângulos.

Lim e Kar [59] mostraram que as técnicas também podem ser combinadas e apresentam uma metodologia baseada nas constantes ópticas de reflexão e absorção. A amostra é aquecida tomando-se o cuidado de

minimizar a influência da radiação das paredes e do ar e um detector multióptico mede a espectroscopia comparada a um corpo negro, que no caso é composto por SiC.

A técnica mais prática para medir a emissividade, também de forma indireta, utiliza um equipamento que mede a temperatura por meio de um laser, denominado pirômetro [61]. Para a medição da temperatura, a amostra é colocada em um forno elétrico, aponta-se a mira laser do pirômetro na amostra, dispara-se e captura-se o sinal. A emissividade nesse caso é ajustável até que a temperatura lida no pirômetro seja igual a do termopar do forno. Esta técnica tem duas grandes vantagens: 1) o equipamento não tem interferência do meio, já que não está em contato com o mesmo e, 2) pode ser usado para medidas em altas temperaturas.

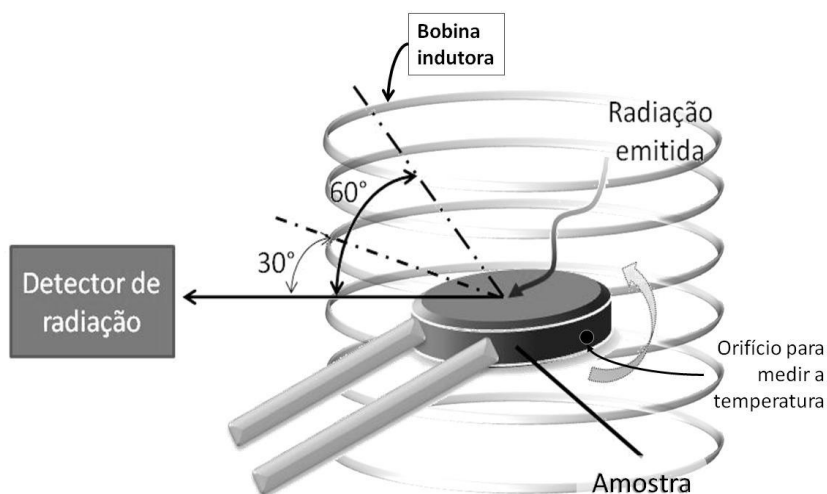


Figura 3. 26. Esboço da técnica de medição de radiação térmica em uma amostra [40,52,60].

As metodologias usadas na literatura não são detalhadas. Porém sabe-se que as medidas dependem do comprimento de onda incidente, temperatura e distância entre a fonte e o material a ser caracterizado.

Comparações entre metodologias utilizando o mesmo material e construções de equipamentos com menos interações de radiação do meio, visando minimizar incertezas, poderiam ser avaliadas para melhorar e aprofundar o conhecimento na caracterização de materiais.

3.5 Características reológicas da aplicação de tintas

As tintas são sistemas formados por aditivos dispersos em um meio líquido e, assim como a composição da tinta influencia a emissividade da mesma, diversos aditivos, como resinas, pigmentos e solventes [62] afetam a opacidade, cor, textura, adesão ao substrato, resistência química, proteção à corrosão e durabilidade, e também nas características de aplicação, como por exemplo seu comportamento reológico.

Este conhecimento é importante no processo de aplicação da tinta, pois envolve três estágios diretamente afetados por essa propriedade [62]:

- transferência da tinta do recipiente original para o aplicador (seja spray, rolo, pincel, etc);
- transferência da tinta do aplicador para a superfície, formando um filme fino;
- escoamento do filme superficial, coalescência das partículas e evaporação do solvente.

A reologia estuda o fluxo e a deformação de fluidos, cujo tipo mais comum de deformação é por cisalhamento simples, que gera um escoamento caracterizado pelo movimento relativo das moléculas do fluido devido à ação de uma força externa. Uma das propriedades medida na deformação de fluidos é a viscosidade que, assim como o módulo elástico para sólidos, é um fator determinante para o uso e aplicações dos materiais fluidos. Além de ser uma medida direta da qualidade do fluido em serviço, a viscosidade pode fornecer importantes informações sobre variações estruturais que ocorrem durante a aplicação de uma deformação ou tensão.

A viscosidade pode ser definida como sendo a resistência ao fluxo de um material e o modelo de Newton (Figura 3.27) define essa relação [63]. Considere, um fluido entre duas placas paralelas de área A , separadas por uma distância dy . Uma força F é aplicada na parte superior, movimentando a placa a uma velocidade V_1 constante em relação à placa inferior, que é mantida fixa. À medida que a placa móvel é deslocada, gera-se um gradiente de

velocidade do fluido que vai desde zero na interface com a placa fixa até o valor máximo na interface da placa móvel. Quanto maior a força imposta na placa móvel, maior será o gradiente de velocidade do fluido.

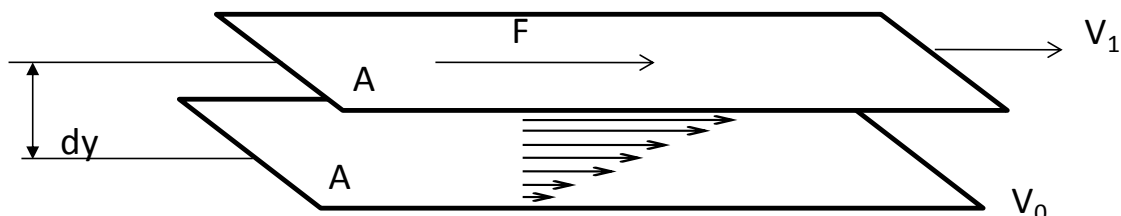


Figura 3. 27. Modelo de Newton para definição da viscosidade: placas paralelas de área A separadas por uma distância dy , onde em uma delas aplica-se uma força F com velocidade V_1 e a outra se mantém fixa.

A força (F) por unidade de área (A) cisalhante necessária para manter o escoamento do fluido é a tensão de cisalhamento (τ), como mostra a Equação 3.21.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.21)$$

onde, as unidades de F e A são em N e m^2 , respectivamente, e a tensão de cisalhamento é dada em Pa [64].

O modelo de Newton descreve o comportamento de fluidos viscosos ideais na Equação 3.22, onde a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento (γ), e a constante de proporcionalidade é, por definição, a viscosidade do fluido (η).

$$\tau = \eta\gamma \quad (3.22)$$

onde, as unidades de η e γ são em Pa.s e s^{-1} , respectivamente [63,64].

Os fluidos podem ser classificados como descrito na Figura 3.28. Nos newtonianos a tensão aplicada é proporcional à taxa de cisalhamento, sendo a

viscosidade a constante de proporcionalidade, obedecendo à equação Y. Já os fluidos não-newtonianos há uma dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento aplicada.

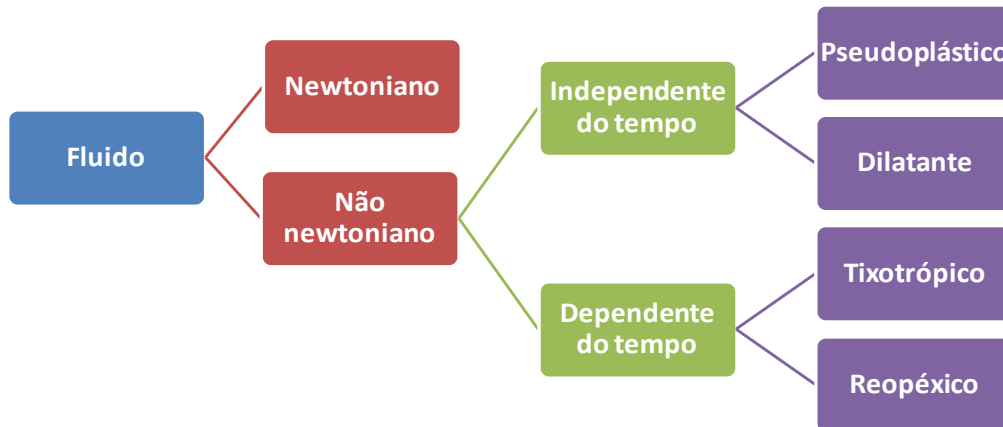


Figura 3. 28. Fluxograma apresentando as possíveis características reológicas de um fluido.

Os possíveis comportamentos não-newtoniano estão apresentados na Figura 3.29 e classificam-se em [63]:

- Fluidos pseudoplásticos: Apresentam diminuição da viscosidade com aumento da tensão de cisalhamento.
- Fluidos dilatantes: Apresentam aumento da viscosidade com aumento da tensão de cisalhamento.
- Fluidos reopéxicos: Apresentam aumento de viscosidade quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante, a qual é recuperada quando a carga é retirada.
- Fluidos tixotrópicos: Apresentam queda de viscosidade quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante, a qual é recuperada quando a carga é retirada. Para estes materiais a viscosidade cairá e depois torna-se constante, como mostra a Figura 3.30. A curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento forma uma histerese, típica desse materiais.

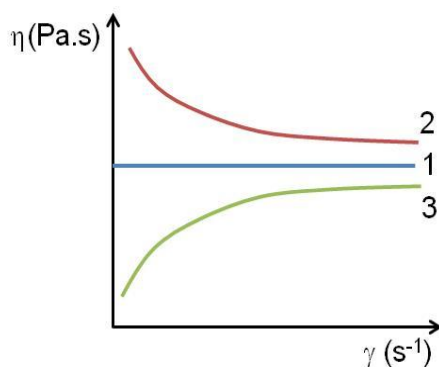


Figura 3. 29. Comportamento dos fluidos: (1) Newtoniano; (2) Pseudoplástico; (3) Dilatante.

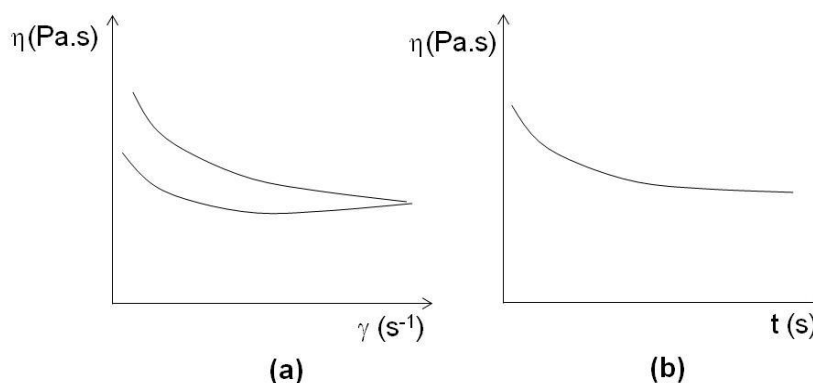


Figura 3. 30. Tixotropia dos fluidos: viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e; (b) do tempo.

Em muitos casos os fluidos necessitam da aplicação de uma tensão mínima para escoarem, ou seja, a tensão de escoamento é diferente de zero, este modelo é mais próximo do que ocorre na prática com materiais como as tintas, pois a origem deste fenômeno está associado às forças entre as partículas da suspensão [63]. A Figura 3.31 ilustra o comportamento de fluidos pseudoplásticos com tensão inicial comparados a demais comportamentos encontrados na reologia.

Quando se tem a aplicação da tinta sobre uma superfície, o processo normalmente envolve altas taxas de cisalhamento, seja pelo uso de pincéis, rolos ou mesmo pistolas. Para uma cobertura efetiva do substrato, é preciso que a tinta apresente uma boa fluidez, garantindo tanto um bom espalhamento quanto uma maior facilidade no processo.

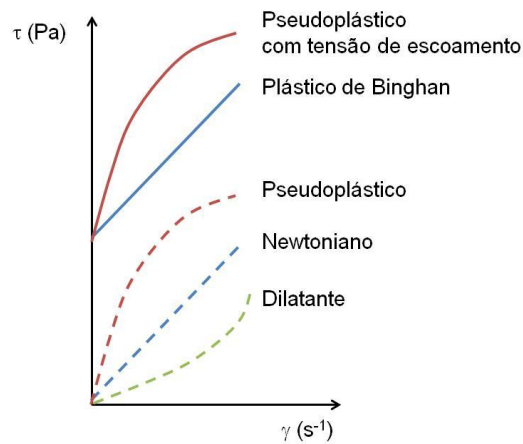


Figura 3. 31. Tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}).

A maioria das tintas é desenvolvida com o objetivo de se obter um fluido pseudoplástico e tixotrópico. Isso implica que as tintas apresentarão redução da viscosidade (ou seja, facilidade de escoamento) quando submetidas a altas taxas de cisalhamento e uma viscosidade superior quando os esforços mecânicos forem retirados. Considerando o modo como é aplicada e a finalidade da tinta, estas duas características são, de fato, essenciais para o sucesso deste material como filme sobre um substrato.

Além disso, a tensão de escoamento inicial pode evitar que a mesma escorra após a aplicação, pois estará sujeita aos efeitos gravitacionais que, mesmo com intensidade pequena sobre uma fina camada de tinta, não é desprezível.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Refratários Densos: produtos formados e concretos

4.1.1 Descrição dos Materiais

Os refratários densos caracterizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.1. Dentre eles, incluem-se os tijolos A e B e os concretos C, D e E. Todos os materiais são produtos comerciais. O tijolo A e o concreto C são materiais atualmente utilizados pela Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas, sendo que o tijolo A é um produto importado. Os materiais B, D e E são possíveis candidatos para aplicação na região do revestimento que fica em contato com alumínio líquido, sendo que o tijolo B e o concreto D são do mesmo fabricante.

Tabela 4. 1. Análise química fornecida pelos fabricantes dos refratários densos para contato com alumínio líquido.

Material	Tijolo		Concreto		
	A	B	C	D	E
Al ₂ O ₃	80,7	78,5	72,0	78,5	68 - 78
SiO ₂	10,7	< 7,0	12,0	-	< 22
Fe ₂ O ₃	1,2	< 1,5	-	< 1,5	-
TiO ₂	2,4	< 1,5	1,6	< 1,5	-
P ₂ O ₅	4,7	-	5,5	-	-
CaO	0,1	-	1,3	-	-
MgO	0,1	10,5	-	10,5	-
Na ₂ O + K ₂ O	0,1	-	-	-	-
Outros	-	-	3,1	-	8 - 12

Os materiais são todos aluminosos (68 – 80% em peso de Al₂O₃) baseados nas suas composições. Já os concretos são de baixo e ultra-baixo cimento, exceto o concreto E, que é isento de cimento.

Há um diferencial apresentado nas análises químicas que é o teor de P_2O_5 no tijolo A e no concreto C, cuja principal função deste componente, segundo a literatura, é reduzir o diâmetro médio dos poros após sinterização. Porém, o fornecedor do tijolo B e do concreto D ressalva nas fichas de dados técnicos (FDT) que esses materiais são de liga fosfórica.

O fornecedor do tijolo B e do concreto D também aponta nas FDTs o uso de espinélio nas composições desses materiais. A presença desta fase é bastante favorável em refratários para contato direto com alumínio líquido, pois, termodinamicamente, há pouca afinidade química entre essas duas substâncias, o que indica uma baixa probabilidade de reagirem. Além das análises químicas, algumas propriedades foram analisadas e divulgadas pelos fabricantes nas FDTs, como mostrado nas Tabelas 4.2 e 4.3, para tijolos e concretos, respectivamente.

Observa-se que não são todas as propriedades dos materiais que são divulgadas. Logo, não é possível uma avaliação completa dos refratários a fim de compará-los e de selecionar quais os mais indicados para o contato com o alumínio líquido.

Os concretos estudados foram enviados ao laboratório já conformados e queimados pelos fabricantes a $815^{\circ}C$, exceto o concreto E, que precisou ser queimado também nesta temperatura por 10 horas. Este procedimento foi realizado pela Alcoa Alumínio S.A. em Poços de Caldas.

Os materiais foram recebidos já preparados no formato dos corpos-de-prova para cada tipo de ensaio, exceto o produto A que foi entregue como tijolos inteiros. Os corpos-de-prova de A foram medidos nos próprios tijolos com o auxílio de um paquímetro e cortados por meio de uma serra de disco adiamantado da Arotec S.A. modelo COR-80 e/ou extraídas com uma furadeira de broca adiamantada da CE modelo GB30, para o caso de amostras de seção circular. Estes corpos-de-prova foram extraídos no laboratório do GEMM.

Tabela 4. 2. Informações das fichas de dados técnicos (FDT) dos tijolos fornecida pelos fabricantes de tijolos refratários.

FDT		Tijolo A		Tijolo B	
Propriedade	Unidade		Condição		Condição
Densidade Aparente	g/cm ³	2,87		2,90 - 3,10	
Porosidade Aparente	%	14,2		10,0 - 15,0	
Erosão a T _{amb}	cm ³	3,3			
Resistência ao Choque Térmico	GPa			≥ 100	ciclos de 1300°C a temperatura ambiente a cada 10 minutos
Resistência à flexão a quente	MPa	28,3	a 816°C		
Resistência à compressão a temperatura ambiente	MPa	124,1		130 - 200	
Refratariedade sob carga (1450°C)	%	0,7	1450°C		
Variação Linear permanente	%	1,7	1600°C	1	(a 1600°C / 5horas)
Condutividade térmica	W/m·°C	2,81 2,48 2,25 2,11 2,06 2,12	205°C 425°C 650°C 870°C 1095°C 1315°C		
<u>Observações</u>		Tijolo de alta alumina, queimado, ligado a fosfato		Tijolo refratário aluminoso espinelizado, ligado a fosfato e queimado	

Tabela 4. 3. Informações das fichas de dados técnicos (FDT) fornecida pelos fabricantes de concretos refratários.

FDT		Concreto C	Concreto D	Concreto E
Propriedade	Unidade	Condição		Condição
Densidade Aparente	g/cm ³	2,72 2,69 2,69	queimado a 110°C queimado a 816°C queimado a 1093°C	2,75 - 2,95 ≥ 2,5 após 110°C
Porosidade Aparente	%	17,8 20,2 20,6	queimado a 538°C queimado a 816°C queimado a 1093°C	15,0 - 20,0
Erosão a T _{amb}	cm ³			6 queimado à 800°C/5h
Resistência à flexão a quente	MPa	11,7 9,6 3,1	816°C 1100°C 1370°C	
Resistência à compressão a temperatura ambiente	MPa	51 56 65	queimado a 110°C queimado a 816°C queimado a 1093°C	50 - 80 ≥ 30 após 110°C ≥ 60 após 815°C
Variação Linear permanente	%	-0,1 -0,1	queimado à 816°C queimado à 1093°C	
Condutividade térmica	W/m°C	4,35 3,06 2,54	110°C 538°C 815°C	
Resistência à flexão à temperatura ambiente	MPa	13,8 11,7 18,6	queimado a 110°C queimado a 816°C queimado a 1093°C	
Temperatura máxima de uso	°C			1780
<u>Observações</u>			Concreto refratário aluminoso espinelizado, ligado com fosfato	

4.1.2 Caracterização dos refratários densos para contato com alumínio líquido

Para caracterizar os refratários densos usados no forno de fusão e espera foram efetuados os seguintes testes:

1. Inspeção Visual

Esta etapa teve como objetivo observar aspectos macroscópicos nas amostras fornecidas, tais como coloração, defeitos macroscópicos (poros, trincas, inclusões) e uniformidade da peça.

2. Densidade e Porosidade Aparente

A densidade aparente (DA) é uma medida da relação entre a massa de um material e o volume que ele ocupa (g/cm^3). A densidade fornece uma informação indireta sobre a resistência à corrosão e resistência mecânica dos materiais.

A porosidade aparente (PA), muitas vezes referida como porosidade aberta, é uma medida da proporção de poros abertos e/ou interconectados presentes no refratário (Figura 4.1). Os poros fechados são aqueles localizados no interior do grão, sem nenhuma comunicação com o exterior do material.

A partir da porosidade aparente pode-se prever importantes propriedades do refratário, como:

- Resistência à penetração de metais.
- Resistência às solicitações mecânicas. Geralmente quanto mais poroso, menos resistente é o material.

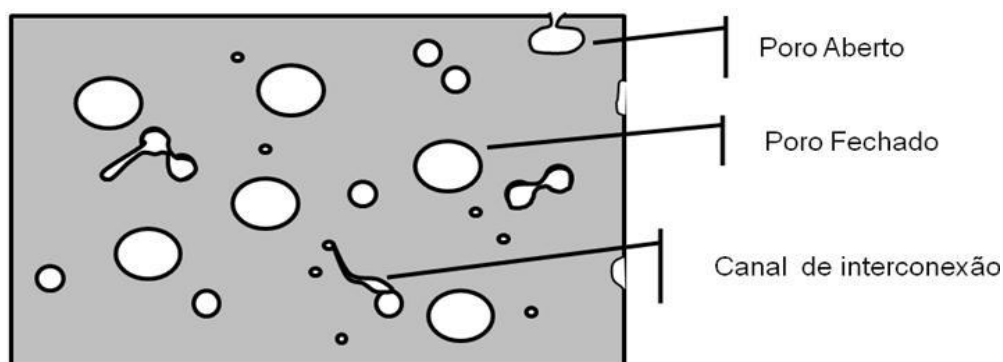


Figura 4. 1. Desenho esquemático mostrando poros abertos, fechados e interconexões.

A porosidade total do refratário é a soma da sua porosidade aberta, medida pela porosidade aparente, mais a sua porosidade fechada.

O ensaio é baseado na norma ASTM C830 onde 5 amostras de $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$ de cada composição são pesadas a seco e, em seguida mergulhadas em água e submetidas ao vácuo por 1,5h. Com isto, determina-se o peso imerso e peso úmido das amostras e por meio destes resultados,

calcula-se a densidade (g/cm^3) e a porosidade (%) aparente, como indicam as Equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$DA = \left(\frac{P_s}{P_u - P_i} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$PA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde, P_u é o peso úmido (g), P_s o peso seco (g) e P_i é o peso imerso (g).

3. Densidade volumétrica (ASTM C830)

A densidade volumétrica (DV) é definida pela relação:

$$DV = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

onde m é a massa (g) e V é o volume (cm^3) do material.

A massa é obtida pela pesagem em uma balança de precisão e o volume por meio da medida das dimensões do objeto.

Comumente, o valor da densidade volumétrica é usado como um parâmetro para a compra do refratário, pois além desta propriedade estimar o comportamento do material sob solicitação mecânica, é também usado no cálculo de logística de compra e venda. Isto porque, considerando-se o limite de volume e peso de carga possível de ser transportado, é necessário efetuar mais viagens para transportar uma determinada quantidade de material mais denso, em relação à mesma quantidade de um material menos denso o que implica em maior consumo de combustível, de mão-de-obra e tempo.

4. Permeabilidade ao ar na temperatura ambiente

A permeabilidade indica a quantidade relativa de poros abertos intercomunicantes na amostra, avaliada pela vazão de ar através de uma determinada seção do material (Figura 4.2). Esta propriedade, assim como a porosidade aparente, tem uma correlação com a resistência do material à

penetração de metais, escórias e gases. É importante observar que um material de baixa porosidade aparente não apresenta necessariamente baixa permeabilidade. Essa está relacionada com o nível em que a porosidade é contínua no material.

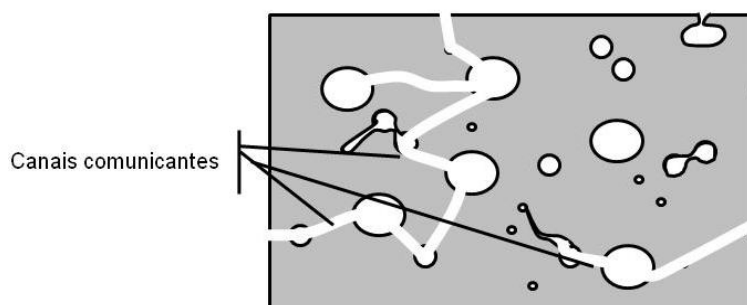


Figura 4. 2. Canais comunicantes entre poros que caracterizam a permeabilidade do refratário.

O ensaio de permeabilidade ao ar, baseado na Norma ASTM C577, é realizado a temperatura ambiente em um permeâmetro ligado a um sistema de aquisição de dados Modelo MV20PT, marca T&S. As amostras, de 70 mm de diâmetro e 25 mm de espessura, foram introduzidas em um tubo e o ar é forçado a passar através deste material (Figura 4.3). A partir dos valores da velocidade do ar e da queda de pressão medidas, as constantes de permeabilidade, k_1 e k_2 , são calculadas usando-se a equação de Forchheimer (Equação 4.4) [27].

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2 \cdot P \cdot L} = \frac{\mu}{k_1} \cdot V_S + \frac{\rho}{k_2} \cdot V_S^2 \quad (4.4)$$

onde, P_i e P_o são, respectivamente, a pressão absoluta na entrada e saída da amostra (atm); P (atm) é a pressão a uma determinada vazão de ar; L é a espessura do corpo de prova (mm); μ é a viscosidade do ar (Pa·s); ρ é a densidade do ar (g/cm^3); V_S é a velocidade do fluido (m/s).

A primeira constante de permeabilidade, k_1 (m^2), representa as perdas de energia viscosa a baixas velocidades do ar, enquanto o segundo parâmetro k_2 (m) representa a perda de energia cinética a altas velocidades.

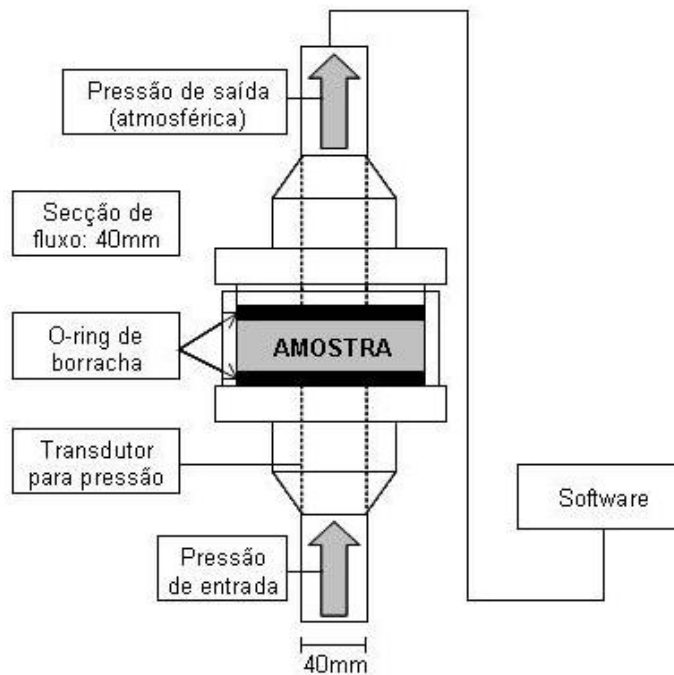


Figura 4. 3. Esquema do ensaio de permeabilidade.

5. Erosão a temperatura ambiente

Em muitas aplicações, os refratários precisam resistir ao impacto por blocos de materiais pesados carregados no forno e/ou à erosão por partículas sólidas metálicas ou não-metálicas. Os materiais mais resistentes mecanicamente são em geral os que apresentam os maiores valores de resistência à erosão.

O teste é baseado na norma ASTM C704, realizado em temperatura ambiente no erosímetro a frio descrito pela norma a NBR 13185. Um desenho esquemático é mostrado na Figura 4.4.

A resistência à erosão é avaliada por meio do volume erodido (cm^3) de material no ensaio (Equação 4.5).

$$V_{erod} = \frac{mf - mi}{dv} \quad (4.5)$$

onde, V_{erod} é o volume erodido (cm^3), m_f é a massa final (g), m_i é a massa inicial (m) e DV é a densidade volumétrica (g/cm^3).

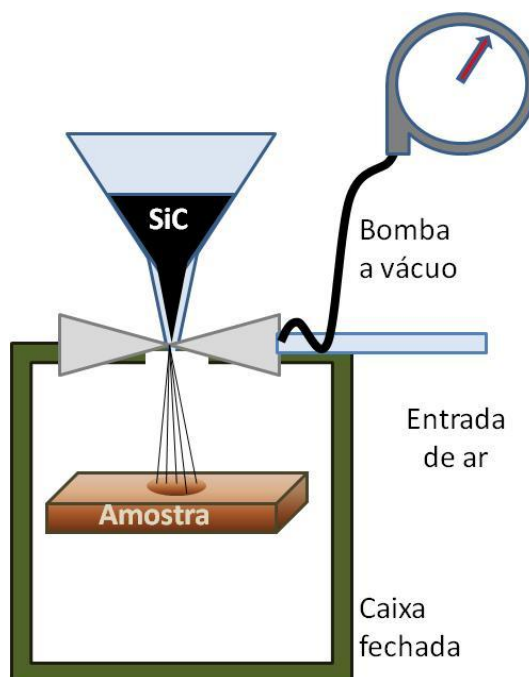


Figura 4. 4. Esquema do erosímetro

6. Resistência ao Choque Térmico

O choque térmico está associado à variação de temperatura que se aplica ao refratário, e que pode ou não levar à formação de defeitos, como trincas, que são causadas por tensões resultantes de taxas não uniformes de expansão ou retração entre diferentes partes do refratário. Tais tensões também estão associadas à condutividade térmica do material.

A resistência à formação de trincas de um refratário também é influenciada por vários fatores, como a sua composição mineralógica, geometria das peças, distribuição granulométrica das matérias-primas que o compõe, processo de fabricação, entre outros. Para um determinado material, o projeto do refratário, a produção e as condições operacionais afetam seu desempenho quanto à resistência ao choque térmico.

O ensaio de resistência ao choque térmico, baseado na norma ASTM C1171, consiste de 6 ciclos de choque térmico com ΔT de 815°C , sendo 15 minutos a 840°C e 15 minutos a temperatura ambiente (25°C) em barras de

150x25x25mm³. Para avaliar o dano do choque térmico, mede-se o módulo elástico antes da ciclagem térmica e após 3, 6 e 10 ciclos. Para isto, utiliza-se o método de ressonância de barras por meio do equipamento Escanelastic, desenvolvido em uma parceria entre GEMM/DEMa/UFSCar e a empresa ATCP do Brasil. Como resultado, determina-se a curva de queda percentual do módulo elástico com os ciclos de choque térmico.

7. Módulo de ruptura a quente (MRQ) a 815°C

O teste de flexão a quente indica a capacidade do material resistir a tensões causadas por cargas mecânicas à alta temperatura. As resistências ao impacto e à abrasão na temperatura de uso dependem também da resistência mecânica a quente do refratário.

O teste é baseado na norma ASTM C583 e o equipamento consiste em um forno, onde o corpo-de-prova fica apoiado em dois suportes e um cutelo que flexiona a amostra.

A resistência à flexão é avaliada pela Equação 4.6:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4.6)$$

onde, σ é a resistência à flexão (MPa), F é a carga de ruptura (N), L é a distância entre os suportes (m), b é a largura da amostra (m) e, h é a altura da amostra (m)

8. Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio segue a norma ASTM C493 e determina a distribuição de poros no material refratário. O aparelho é capaz de determinar tamanhos de poros na faixa de 0,0058 a 177 μm . Esta propriedade é também relacionada com a capacidade do refratário resistir à penetração de fluidos. A Equação 4.7 correlaciona a pressão exercida no fluido com o tamanho do poro.

$$r P = 2 \gamma \cos\theta \quad (4.7)$$

onde r (μm) é o raio do poro, P (N/m^2) é a pressão aplicada, γ é a tensão superficial do líquido (J/m^2) e, θ é o ângulo de contato.

9. Resistência à Compressão em Temperatura Ambiente (RCTA)

Este teste é realizado de acordo com a norma ASTM C133, com o uso de uma máquina universal de ensaio Instron (modelo 5500) a uma taxa de deslocamento de 1,30mm/min. Para cada material 5 amostras cilíndricas de 50x50mm foram ensaiadas, segundo a Equação 4.8:

$$RCTA = \frac{F}{\pi \cdot R^2} \quad (4.8)$$

onde, F é a força (N) e R o raio da amostra em m.

10. Deformação por Fluência (Creep)

Este ensaio é realizado segundo a norma DIN 51053 em que um corpo cilíndrico de 50mm de diâmetro e 50mm de altura com um furo central passante de 12mm é mantido a 1427°C sob uma tensão de compressão de 0,2MPa por 100h. Com isto, mede-se a deformação na isoterma após 100h de ensaio. O equipamento Netzsch modelo RUL 421E foi utilizado para o teste.

11. Refratariedade sob carga

As dimensões das amostras, o equipamento e a norma são as mesmas do ensaio de fluência. Os materiais são submetidos a um aquecimento de 5°C/min até 1427°C sob compressão de 0,2MPa. Com isto, mede-se a temperatura em que os materiais começam a deformar (T_{amol}) e, a partir deste ponto, calcula-se a temperatura quando a deformação atinge 0,5% ($T_{0,5\%}$) ou deformação de engenharia (máxima temperatura de uso).

12. Coeficiente de expansão térmica

O ensaio é similar ao teste de refratariedade sob carga, entretanto, a tensão de compressão neste caso é de 0,02MPa. Com isto, calcula-se o coeficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) por meio da seguinte relação:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (4.9)$$

onde $\Delta L/L_0$ é a deformação do corpo e ΔT é a diferença de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

13. Variação linear permanente (VLP)

Tijolos com dimensão 229x114x63mm foram medidos em seu comprimento antes e após o tratamento térmico de 815 $^{\circ}\text{C}$ por 10h. Com isto, calcula-se a variação linear do material (%), segundo a Equação 4.10:

$$\text{VLP} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.10)$$

14. Condutividade Térmica

O teste é realizado a alta temperatura no equipamento Netzsch TCT 426. O método de medição é denominado de técnica do fio quente em que um aparato de 3 tijolos da mesma composição é disposto conforme a Figura 4.5. Antes desta montagem, entalhes de 0,4mm de profundidade são realizados nos tijolos, utilizando uma retífica modelo Ferdimat T42, com o objetivo de acomodar os fios de termopar.

Basicamente, esta técnica permite a determinação da condutividade térmica pela estimativa do tempo em que o calor gerado pelo fio quente (FQ) é sentido no termopar da amostra (T_a), após o equilíbrio térmico do termopar de referência (T_r) com a temperatura do forno. Portanto, a medida é feita em duas etapas: a primeira, quando todo o sistema (forno + tijolos ou concreto moldado) encontra-se em uma mesma temperatura, seguida do cálculo de condutividade térmica do material utilizando o programa TCT426 TASC 414/4.

Adicionalmente, este ensaio permite o cálculo experimental da difusividade térmica [m^2/s] do material.

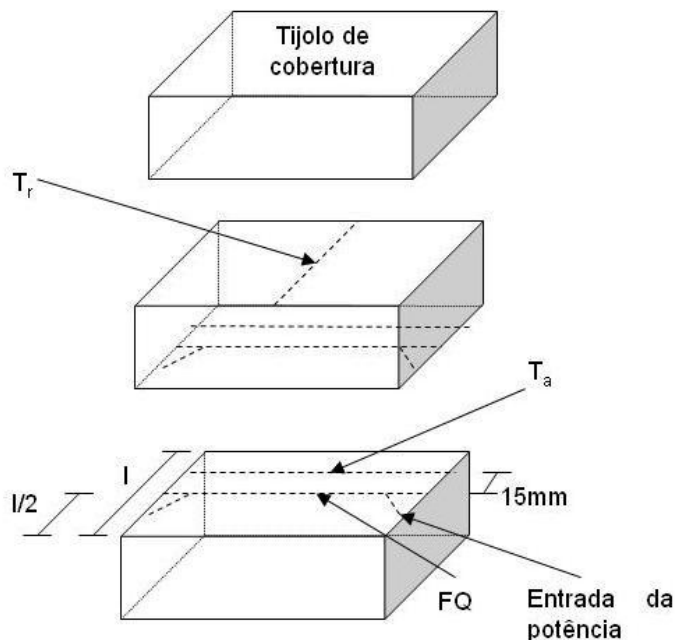


Figura 4. 5. Entalhes e montagem dos tijolos para a medida de condutividade térmica.

15. Difração de raios X

O ensaio é realizado com o objetivo de identificar as fases cristalográficas presentes na microestrutura das composições. Para isto, 200 gramas de pó de cada composição foram cominuidas em um moinho da AMEF modelo AMP1-M e peneiradas em malha U.S. Tyler # 325 mesh sendo, a seguir, levemente compactadas na forma de pastilhas. Os difratogramas foram avaliados para a faixa de 2θ variando de 5 a 80°, utilizando-se o equipamento modelo DO Focus, da marca Bruker, com radiação de Cu ($K\alpha = 1,540598\text{\AA}$) e filtro $K\beta Ni$. As fases foram identificadas pelo software EVA da Bruker.

16. Ensaio estático de ataque por alumínio (Cup-test)

O ensaio é baseado no experimento realizado por Miyaji [17], onde um tijolo com orifício de 50mm de diâmetro por 50mm de profundidade (Figura 4.6) é preenchido com uma liga de alumínio e é tratado termicamente a 815°C por

12 horas. Após esta etapa, os tijolos foram cortados transversalmente e a área atacada analisada visualmente.

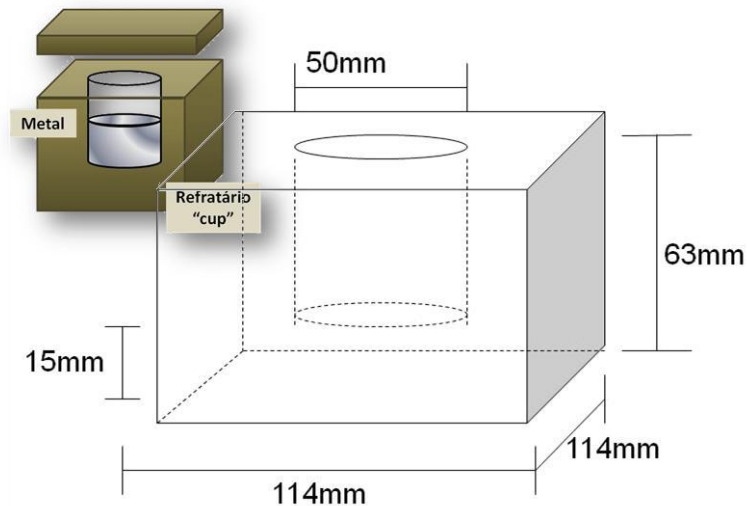


Figura 4. 6. Esquema do corpo de prova para cup-test.

4.2 Tintas de alta emissividade

4.2.1 Descrição dos Materiais

As tintas de alta emissividade comerciais foram fornecidas por uma única empresa, parceira do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM/UFSCar). Foram analisados três materiais distintos (EM01, EM02 e EM03) escolhidos por serem classificados quanto ao substrato que devem ser aplicados, neste caso, o revestimento cerâmico.

As tintas foram entregues na forma líquida e em suas embalagens originais, exceto a tinta EM02, da qual apenas uma amostra foi doada. Porém, nenhum dos produtos estava identificado com o nome original e tão pouco estavam acompanhados por suas FDTs. Os dados foram obtidos de forma geral pelas fichas de segurança das tintas, que poderiam ser aplicadas sobre substrato cerâmico.

Para todas as tintas, foi necessária uma homogeneização prévia com um misturador de hélice, conforme instruções do fabricante (1080 rpm durante

30 minutos), pois as mesmas chegaram ao laboratório visivelmente sedimentadas.

Adicionalmente, foi caracterizada uma tinta de alta emissividade desenvolvida por outros membros do grupo em conjunto com a Alcoa. A formulação se baseou na patente US 6,921,431 B2 [36]. O programa PSDesigner, um software desenvolvido em conjunto entre a Alcoa e o GEMM, foi utilizado para calcular o empacotamento usando a distribuição granulométrica das matérias-primas. A tinta desenvolvida é a base de água, com alto teor de alumina e porcentagens minoritárias em peso de agentes de alta emissividade. Para este trabalho, esta tinta será denominada TTS.

Uma quarta tinta comercial foi usada para testes industriais, a qual foi denominada EM04. Nenhum dado técnico foi fornecido pela empresa devido aos acordos de sigilo, entretanto a tinta é classificada como sendo aplicável em substratos cerâmicos.

4.2.2 Caracterização das tintas de alta emissividade

Metodologia para Caracterização

A tinta de alta emissividade foi caracterizada na forma de suspensão (como fornecida) ou em pó, dependendo do teste.

Quando em suspensão, a tinta foi homogeneizada em um agitador, utilizando-se o tempo e a velocidade de rotação indicadas pelo fabricante. Para a obtenção do pó, após a homogeneização, a tinta foi colocada em um recipiente apropriado e levada para a estufa a 110°C por 24 horas, ou mais, caso fosse necessário. O material seco e sólido foi cominuído e o passante na peneira 200# (44µm) foi utilizado para os testes.

1. Densidade volumétrica (g/cm³)

Em uma balança tarou-se uma proveta e verteu-se a tinta em suspensão até o volume desejado. O valor da densidade é calculado pela massa (g) dividido pelo volume (cm³).

2. Picnometria de He - Densidade Real (g/cm^3)

A técnica foi utilizada para a determinação da densidade real da tinta utilizando o princípio de Arquimedes, onde o deslocamento do gás hélio pelo objeto sólido é utilizado para calcular o seu volume.

3. Medidas de pH

O pH é medido por meio da imersão de um eletrodo de vidro na suspensão homogeneizada da tinta. O equipamento é calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 10,0.

4. Propriedades reológicas

A viscosidade e a tensão de cisalhamento da tinta para uma taxa de cisalhamento de 0 a 100 s^{-1} foram avaliadas utilizando-se o equipamento Rheostress 300 da marca ThermoHaake, o sensor Rotor Z41 DIN 53018 e o porta-amostra Messbecher Z43. O procedimento desde a homogeneização até o término do teste está ilustrado na Figura 4.7.

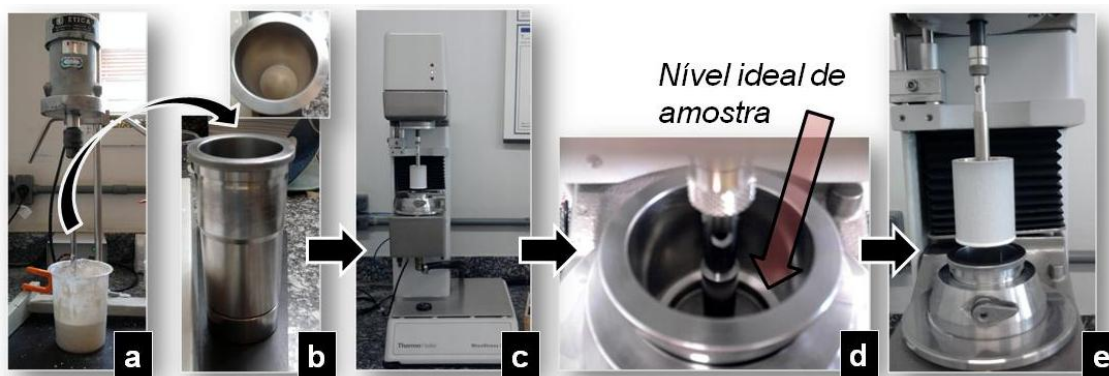


Figura 4. 7. a) Homogeneização dos componentes no Misturador, b) Porta-amostra (vista externa) e detalhe para a vista interna, c) Porta-amostra e sensor encaixados no reômetro, d) Porta-amostra e sensor posicionados para o início do teste. Detalhe para o nível de material dentro do porta amostra, e) Teste terminado, sensor fora do porta amostra coberto de tinta.

5. Difração de raios X

Os parâmetros usados foram os mesmos descritos para os refratários.

6. Distribuição de tamanho de partícula

A curva de distribuição granulométrica visa caracterizar a tinta quanto ao tamanho médio de partícula (equivalente a partículas esféricas) bem como sua distribuição. Para isso foi utilizada a técnica de sedimentação gravitacional segundo a Lei de Stokes (sedigrafia), como apresentado na Equação 4.11:

$$D^2 = \frac{18\eta v}{(\rho - \rho_0)g} \quad (4.11)$$

onde, D é o diâmetro (μm) esférico das partículas e ρ é a densidade da tinta (g/cm^3), ρ_0 e η são a densidade (g/cm^3) e a viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) do fluido na temperatura de ensaio, v (cm/s) é a velocidade de equilíbrio da partícula no fluido e, g (cm/s^2) é a aceleração da gravidade.

A tinta foi previamente homogeneizada em um misturador e dispersada por 3 minutos no ultrassom, para garantir a desaglomeração das partículas. O equipamento para obtenção da curva foi o Micromeritics modelo 5000 ET.

7. Dilatometria

A dilatometria é uma ferramenta importante para avaliar o comportamento do material durante a sinterização. A avaliação é o resultado da retração ou expansão linear em função da temperatura de aquecimento.

A tinta em pó foi compactada uniaxialmente a 80 MPa em matriz de aço, obtendo-se corpos-de-prova medindo, aproximadamente, 9 mm de comprimento, 6,5 mm de largura e 3mm de espessura. No equipamento da Orton modelo TXD78135, o corpo-de-prova foi aquecido a 5°C/min em atmosfera oxidante até 800°C. Em seguida a amostra foi resfriada a 5°C/min até temperatura ambiente.

8. Resistência a choque térmico

A norma usada para avaliar os danos por choque térmico causados na tinta foi a ASTM D6944 – 09: Standard Practice for Resistance of Cured

Coatings to Thermal Cycling. A tinta foi aplicada em corpos-de-prova refratários e este conjunto foi submetido a ciclos térmicos de 15 minutos na temperatura escolhida (815°C) e 15 minutos a temperatura ambiente (25°C). Os defeitos superficiais foram verificados por meio da análise visual e a adesão por meio da análise do descolamento.

Além disso, para efeito comparativo entre os materiais refratários densos com e sem tinta, também foi avaliado o módulo elástico do conjunto refratário/tinta de alta emissividade após vários ciclos de choque térmico (0, 3, 6 e 10).

4.2.3 Caracterização da emissividade das tintas (medidas indiretas)

Materiais usados como substrato para as tintas

Para os ensaios de medidas indiretas de emissividade com pirômetro, utilizaram-se corpos-de-prova do tijolo B e concreto C em forma de barras (25x25x40 mm³), recobertos ou não com as tintas de alta emissividade. Após serem pintados, os corpos foram secos em estufa a 110 °C durante 24 horas.

Já para os ensaios simulando um forno revestido internamente de placas refratárias pintadas ou não, corpos-de-prova cilíndricos (50x50mm) metálicos e refratários foram utilizados como cargas, sendo o refratário um concreto de alta alumina (92%p).

Durante a moldagem das cargas refratárias foi introduzido termopares tipo K na base superior do corpo-de-prova, como mostra a Figura 4.8. Os corpos-de-prova foram curados a 50°C/24h em uma estufa com umidade controlada, a seguir desmoldados e secos a 110°C/24h e, queimados a 900°C/5h. A carga metálica possui um furo na base com 25mm de profundidade onde se pode encaixar um termopar rígido tipo K.

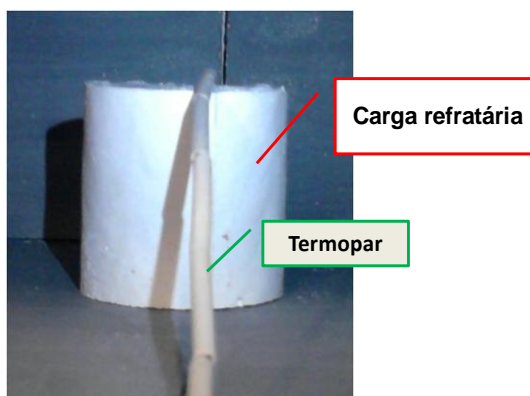


Figura 4. 8. Carga refratária (50x50mm) de alta alumina com termopar tipo K fixado na base superior.

A emissividade foi avaliada de maneira indireta por meio de medidas de temperatura, usando os seguintes tipos de metodologia:

A) Teste com o pirômetro

A metodologia se baseia nas medidas de temperatura tomadas pelo pirômetro em diferentes valores de emissividades (reguladas no mesmo). O pirômetro usado é um termômetro infravermelho com mira laser digital portátil, da marca Instrutherm e com emissividade ajustável de 0,10 a 1,0. Corpos-de-prova sem tinta ou pintados com uma tinta de alta emissividade foram colocados em um forno já aquecido em alta temperatura, de 700 a 1000°C, com análises a cada 100°C e uma análise extra a 815°C. As emissividades escolhidas para a realização das medidas foram 0,75; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95 e 0,99.

O pirômetro foi posicionado à frente do forno com auxílio de um cavalete (Figura 4.9). Com a amostra dentro do forno quente (temperatura previamente programada), abriu-se a tampa do mesmo e ativou-se o pirômetro para detecção da temperatura da amostra. Esta temperatura foi medida em triplicatas para as diferentes emissividades reguladas, com um intervalo de tempo de 2 minutos, necessário para a estabilização da temperatura do forno.

Para a caracterização da tinta em relação à propriedade de emissividade foram traçados gráficos de temperatura em função da emissividade regulada

no pirômetro. O perfil da curva pode indicar se houve redução ou aumento de temperatura nas amostras com e sem tinta, para as diferentes condições do forno.

Espera-se encontrar qual é o valor de emissividade pela temperatura indicada no pirômetro, que deve ser igual à temperatura do forno. Por exemplo, no forno a 800°C , a emissividade de 0,75 (regulada no pirômetro) corresponde à temperatura de 800°C no pirômetro. Com isso, pode-se considerar que, nesta temperatura de forno, a emissividade da amostra corresponde a 0,75.

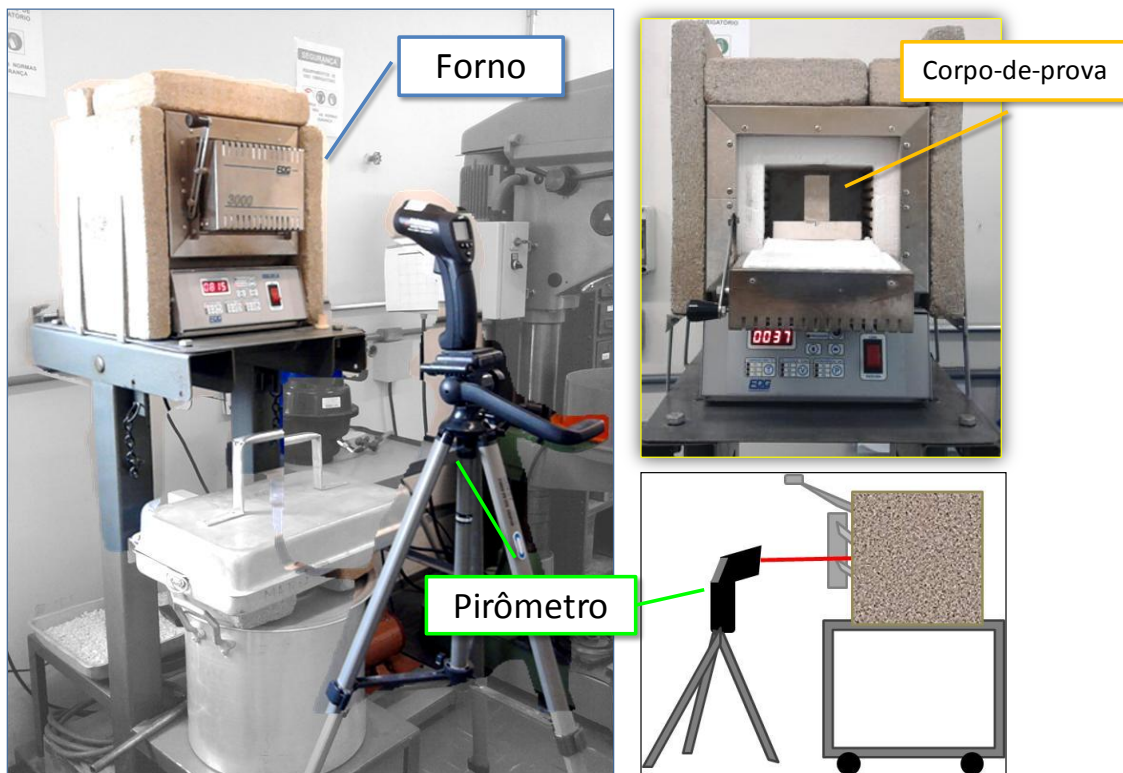


Figura 4. 9. Esquema para medir a temperatura utilizando um pirômetro.

B) Avaliação do aquecimento de carga

Este método empírico tem como objetivo comparar o aquecimento de uma carga dentro de um forno com o revestimento recoberto ou não com tinta de alta emissividade. Dessa maneira, se o aquecimento da carga for mais rápido com o revestimento pintado, é possível comprovar a eficiência da tinta.

A tinta foi aplicada em placas de tijolo A (4 placas de 20 x 30 cm e 4 placas de 10x10 cm) e montadas em uma estrutura de caixa no forno modelo EDGCOM 3P da marca EDG (Figura 4.10), exceto nas paredes laterais onde estão localizadas as resistências. Termopares do tipo K foram acoplados a uma carga (refratária ou metálica) e posicionados no centro do forno, para captar dados de temperatura da atmosfera do mesmo. Os valores de temperatura medidos pelos termopares foram registrados em um computador utilizando-se o programa Termobal.

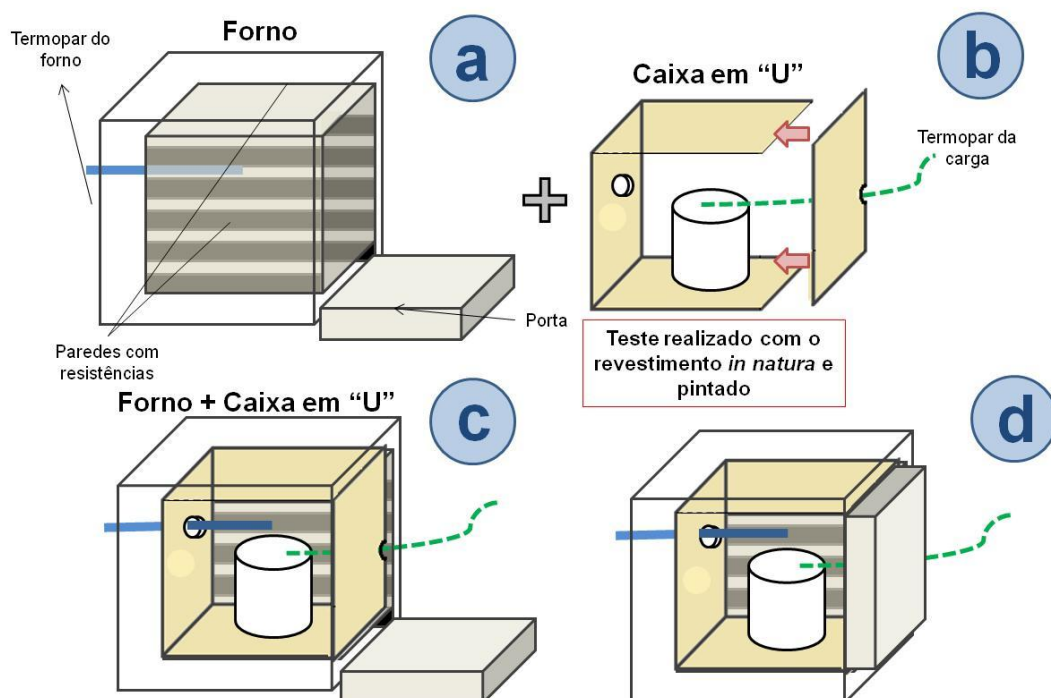


Figura 4. 10. Esquema para montagem do teste de aquecimento de uma carga. a) Forno com termopar central, b) Placas refratárias montadas fora do forno e carga com termopar, c) Conjunto forno/placas e d) Forno com porta fechada e pronto para o ensaio.

A Figura 4.11 apresenta algumas das possíveis variações do ensaio. A foto da esquerda é o forno revestido com as placas refratárias não pintadas e a carga metálica. Já na foto da direita, placas recobertas com a tinta de alta emissividade foram montadas e a carga usada foi a refratária.

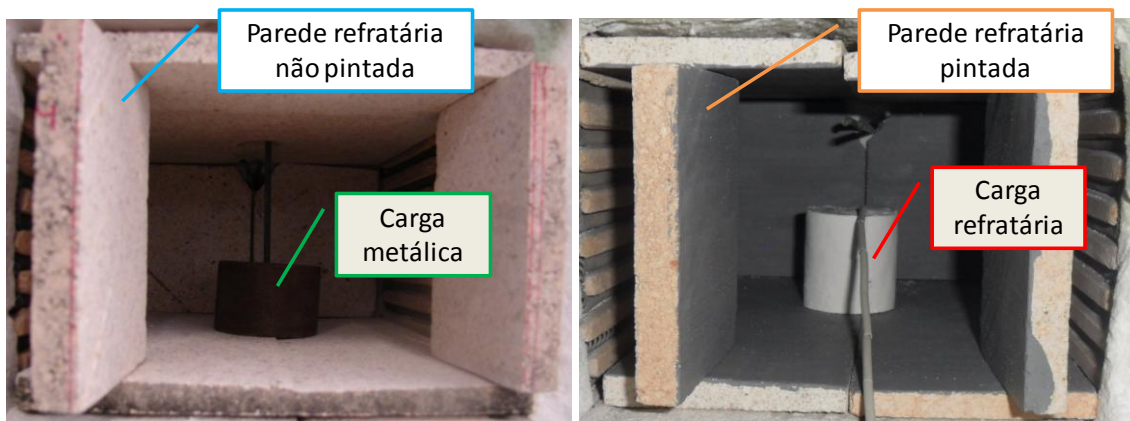


Figura 4. 11. Fotografias do ensaio esquematizado na Figura 4.10. À esquerda as placas não estão pintadas e a carga é metálica. A foto da direita a carga é refratária e as placas estão pintadas. Para cada teste são 4 placas de 20x30 cm (partes superior e inferior do forno) e 4 placas de 10x10 cm (ao fundo e na frente).

Para a realização desses experimentos utilizou-se o mesmo tratamento térmico na presença ou ausência das tintas: taxa de aquecimento de 5 °C/min até o patamar de 850 °C por 5 horas, como indicado na Figura 4.12.

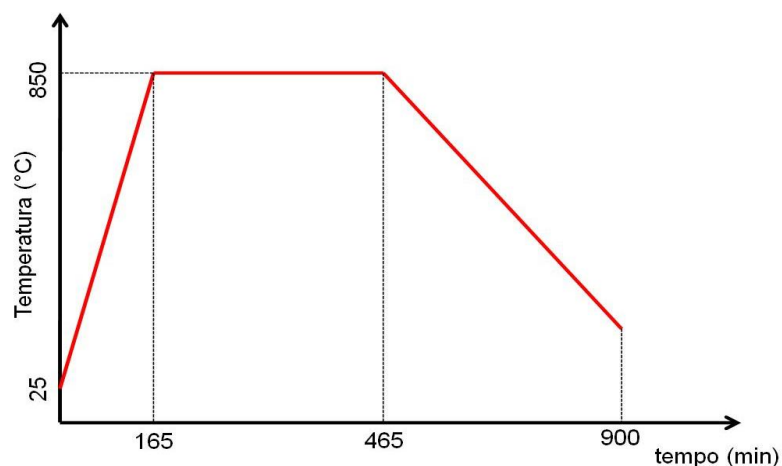


Figura 4. 12. Tratamento térmico escolhido para a realização dos ensaios.

C) Avaliação *in-situ* em tampa de cadinho de transporte de alumínio líquido.

Para avaliar a eficiência da tinta em escala industrial a empresa parceira deste trabalho disponibilizou cadinhos de transporte de alumínio líquido para terem suas tampas revestidas pelas tintas de alta emissividade. Além disso,

este equipamento é menor que o forno de fusão e espera, o que resultaria em um custo menor para a empresa.

O cadinho de transporte de alumínio é uma inovação tecnológica que possibilita a entrega do metal líquido (aproximadamente 8 toneladas) para os clientes da indústria de alumínio, localizados até 200 km de distância. Desta forma há uma redução no custo de estoque, um ganho em tempo de refusão uma vez que não há necessidade de fundir o metal, e principalmente, resulta em economia de energia. Por isso, é desejável que os cadinhos mantenham o metal líquido ou conservem o calor interno ao longo do transporte [17].

Os cadinhos para a indústria do alumínio possuem geralmente 2,5m de altura por 2,0m de diâmetro e são revestidos internamente por concretos refratários de alta alumina, de ultra baixo teor de cimento e com agentes anti-molhantes [11]. Este equipamento é aquecido até aproximadamente 900°C, sendo a seguir o metal fundido conduzido por meio de uma calha localizada acima do cadinho. Para fechamento utiliza-se uma tampa feita de material refratário (similar ao do cadinho) que é selada, ou com argamassa de vedação ou com fibra cerâmica.

Após o carregamento do metal uma das principais preocupações é a perda de calor para o ambiente e a solidificação do metal antes de chegar ao seu destino. A aplicação da tinta de alta emissividade na parte interna da tampa pode contribuir de forma significativa na emissão de radiação térmica de volta ao interior do equipamento, reduzindo a perda de calor pelas paredes do cadinho durante o transporte.

A tinta EM04 foi aplicada na parte interna das tampas dos cadinhos, como indicado na Figura 4.13

O procedimento da pintura foi realizado pelos funcionários da Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas/MG acompanhados pelos fornecedores da tinta e envolveu 2 etapas: a limpeza da face interna da tampa do cadinho e aplicação da tinta, que estão descritas logo abaixo.

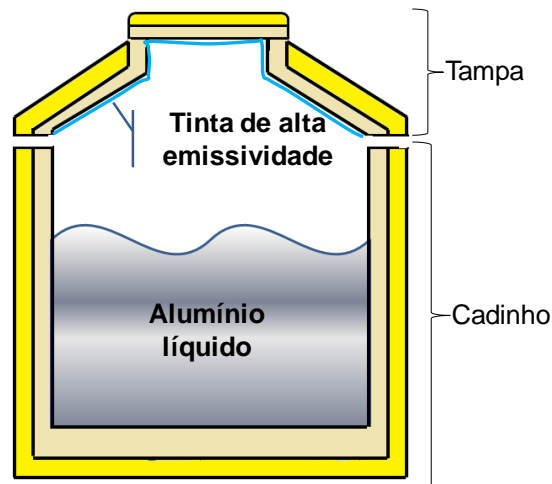


Figura 4. 13. Esquema de um cadinho para transporte de alumínio líquido (dimensão aproximada: 2,5m de altura x 2,0m de diâmetro) com tinta de alta emissividade sobre a face quente da tampa.

- Preparação da superfície da tampa do cadinho:

A tampa do cadinho foi previamente preparada, primeiro com a retirada da alumina formada e o alumínio metálico aderido durante o transporte (Figura 4.14). A seguir o pó residual foi aspirado, como pode ser observado na Figura 4.15a. Posteriormente, a superfície foi limpa com uma escova de cerdas de aço e novamente aspirada (Figura 4.15b). Finalmente, fitas crepe foram grudadas por toda a volta da tampa do cadinho para separar a parte metálica e refratária e delimitar a pintura só na área de interesse (Figura 4.16).



Figura 4. 14. Fotografias da tampa (2,0m de diâmetro) do cadinho com alumina e alumínio grudados após os transportes de alumínio líquido.



Figura 4. 15. (a) Tampa do cadinho sendo aspirada com um aspirador de pó, (b) sendo limpa com uma escova de cerdas de aço e logo em seguida sendo novamente aspirada.



Figura 4. 16. Tampa do cadinho com fita crepe para separar a parte refratária da metálica e delimitar a região a ser pintada.

- Pintura da tampa do cadinho:

Para a pintura da face interna da tampa, a tinta que estava sedimentada, foi primeiramente homogeneizada em um misturador móvel da marca Techology Máquinas e Equipamentos LTDA, durante 30 minutos, em alta rotação. Após esta etapa, essa foi aplicada em duas camadas perpendiculares entre si com spray, a uma pressão de 2000 psi e por meio de uma bomba modelo TS 3000, código 2800 da marca Techology Máquinas e Equipamentos

LTDA, como demonstrado nas Figuras 4.17 e 4.18. A análise da qualidade do recobrimento da tampa após a secagem da tinta indicou que não havia a necessidade de outra demão.



Figura 4. 17. Aplicação da tinta EM04 na tampa do cadinho. No detalhe 1 observa-se a bomba utilizada para aplicar a tinta e no detalhe 2, o misturador utilizado.



Figura 4. 18. Tampa do cadinho (2,0m de diâmetro) após a aplicação da tinta EM04.

Medidas de temperatura do alumínio líquido transportado dentro do cadinho com a tampa pintada foram realizadas após sua chegada no cliente da Alcoa, para verificar se a presença da tinta de alta emissividade resultou algum aumento da temperatura final do alumínio líquido. Tomou-se como referência a situação sem aplicação da tinta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

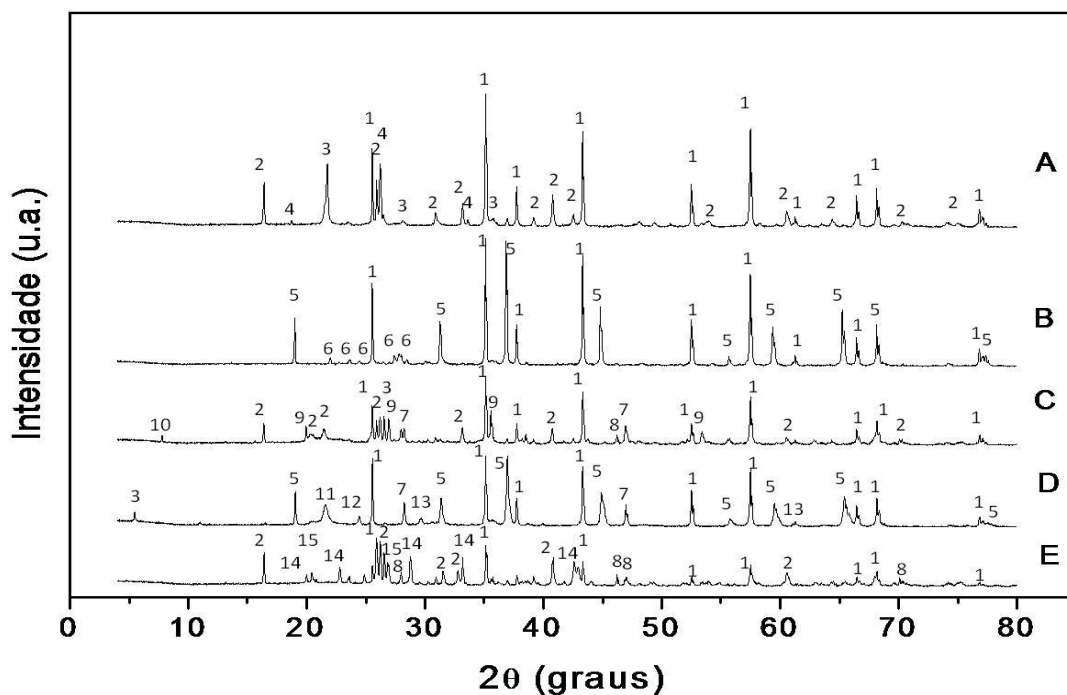
5.1 Refratários densos

5.1.1 Aspectos químicos

De acordo com os resultados de difração de raios X (Figura 5.1) todas as composições possuem coríndon (Al_2O_3), mulita (amostras A, C e E) ou espinélio (B e D) como fases mais relevantes. A Tabela 5.1 apresenta a porcentagem das fases encontradas nesses materiais.

A literatura mostra que as fases mulita e espinélio são de alta refratariedade [65] e favorecem as propriedades termomecânicas, como resistência mecânica à alta temperatura e resistência ao choque térmico. Contudo, a presença de espinélio nos materiais B e D é mais favorável em refratários para contato direto com alumínio líquido, pois, termodinamicamente, há pouca afinidade química entre essas duas substâncias, o que indica uma baixa probabilidade de reação. Os difratogramas também revelaram a presença de agentes anti-molhantes nos concretos tais como CaF_2 (em C e D) e BaSO_4 (em E) e, de compostos fosfatados no tijolo A e no concreto C. Este último aditivo está relacionado ao agente ligante e auxilia na redução do tamanho de poros e densificação do refratário, garantindo maior resistência à erosão [66].

Outro composto interessante para análise é o teor de cianita encontrado em C e E. Segundo a literatura, foi possível observar monocristais de cianita em refratários após serem submetidos à ensaios de corrosão com alumínio líquido [67], indicando a inércia dessa fase frente ao ataque químico por este metal. Essa discussão sugere que a adição de compostos de cianita às formulações de refratários para a indústria de alumínio colabore para que o material não seja tão suscetível a reações com o metal líquido.



1	Córdon	Al_2O_3	9	Zirconita	ZrSiO_4
2	Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	10	Diaoyudoaite	$\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$
3	Fosfato de alumínio	AlPO_4	11	Cristobalita	SiO_2
4	Óxido de titânio-alumínio	Al_2TiO_5	12	Fosfato de boro	$\text{B}(\text{PO}_4)$
5	Espinélio	MgAl_2O_4	13	Calcita	CaCO_3
6	Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	14	Barita	BaSO_4
7	Fluorita	CaF_2	15	Quartzo	SiO_2
8	Cianita	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$			

Figura 5. 1. Difratogramas e índice de fases.

A fase anortita encontrada no tijolo B é provavelmente originada da reação entre os compostos ricos em alumina e sílica durante a queima com compostos contendo cálcio [67]. Esta fase é termodinamicamente estável em contato com o alumínio líquido (ΔG da reação com o metal é de $-132,2$ kJ [68]) e sua presença pode melhorar a resistência à corrosão do refratário.

Os teores de sílica encontrados nos concretos C e E, representados pela fase quartzo, trazem algumas desvantagens no ponto de vista termodinâmico, pois reduzem a resistência à corrosão e ao choque térmico [68]. Entretanto, a literatura aponta a sílica coloidal como um ligante formador de porosidade nanométrica [69,70]. Isso proporcionaria ao refratário um tamanho médio de poro na escala abaixo de $1 \mu\text{m}$, até mesmo em materiais com porosidade relativamente mais alta. Na resistência mecânica essa nanoporosidade reduz o

tamanho médio crítico do defeito (caso este seja o poro) e, por isso, reduz a concentração de tensões aplicadas no material. A microssílica também melhora significativamente as propriedades físicas e mecânicas do concreto refratário devido ao melhor empacotamento [68].

Para complementar a análise em termos do aspecto químico do material, testes de contato entre esses e ligas de alumínio foram realizados e os resultados são apresentados a seguir.

Tabela 5. 1. Análise quantitativa por DRX baseando-se nos difratogramas obtidos na Figura 5.1.

Fase	Fórmula	A	B	C	D	E
		%				
Córrindon	Al_2O_3	45,4	52,3	36,2	39,7	19,1
Mulita	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	41,3		26,9		44,3
Espinélio	$MgAl_2O_4$		37,2		41,8	
Fosfato de alumínio	$Al(PO_4)$	9,9		5,8	1,9	
Anortita	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$		10,6			
Cianita	$Al_2(SiO_4)O$			13,0		16,8
Fluorita	CaF_2			3,9	3,6	
Barita	$BaSO_4$					11,4
Quartzo	SiO_2			8,9		8,4
Cristobalita	SiO_2				2,2	
Titanato de alumínio	Al_2TiO_5	3,3				
Zirconita	$ZrSiO_4$			4,1		
Calcita	$CaCO_3$				2,2	

Cup Test

Inicialmente foram realizados testes preliminares com o concreto C, de maior disponibilidade, para se avaliar as condições preferenciais para os ensaios de cup tests. A Tabela 5.2 apresenta esses parâmetros, onde 356 é uma liga Al-Si (6%p de Si) e a 7075 é uma liga Al-Zn (5,6%p de Zn).

Tabela 5. 2. Parâmetros preliminares avaliados para os ensaios de cup test.

Cup Test	Tempo (h)	Atmosfera	Liga	Temperatura (°C)	Refratário
1	12	Aberta	356	815	Concreto C
2	98	Aberta	356	815	Concreto C
3	98	Selada	356	815	Concreto C
4	98	Aberta	7075	815	Concreto C
5	98	Aberta	356	1000	Concreto C

Observou-se que os ensaios à temperatura de 815°C não foram suficientes para promover a penetração ou corrosão do alumínio nos refratários. Portanto, para a continuação do ensaio com os demais materiais foram usados os parâmetros do teste 5 (tempo de contato de 98h, corpo-de-prova aberto, uso da liga 356 e a temperatura de ensaio de 1000°C), uma vez que o aumento da temperatura é a melhor forma de acelerar o processo de corrosão.

Nestas condições verificou-se que o contato com alumínio líquido a 1000°C durante 98h, promoveu discreta penetração nos refratários A, B, C e D, como mostrado na Figura 5.2. Entretanto, o concreto E foi mais suscetível ao metal. Neste caso, pode-se entender que esse fenômeno ocorreu por ser um material com maiores teores de compostos de sílica, como a mulita e o quartzo, os quais têm afinidade química com o alumínio.

Para os concretos, outro aspecto importante correlacionado à análise química é a presença dos agentes anti-molhantes. Os concretos C e E possuem teores de SiO₂ muito próximos, porém diferem no agente, CaF₂ para C e BaSO₄ para E. A resistência de E quanto a corrosão foi inferior comparada aos outros dois concretos. Já os materiais C e D possuem os mesmos agentes e tiveram a resistência à corrosão similar. Neste caso, pode-se dizer que houve uma maior influência do tipo de agente anti-molhante que do teor de sílica. Resultados encontrados na literatura [68] mostram que a resistência à corrosão de concretos BTC e UBTC decai devido a formação de fase vítrea decorrente da reação da microssílica presente nesses concretos e com compostos de bário, como o BaSO₄.

Vale ressaltar que a temperatura de ensaio é mais agressiva comparada à média da temperatura de trabalho do forno de fusão e espera, portanto o concreto E poderia ser mais resistente em condições normais de teste.

Outras características como a porosidade, permeabilidade e tamanho médio de poro serão relacionadas posteriormente com o resultado de cup test, e podem complementar a explicação para a boa resistência de A, B, C e D com o metal líquido.

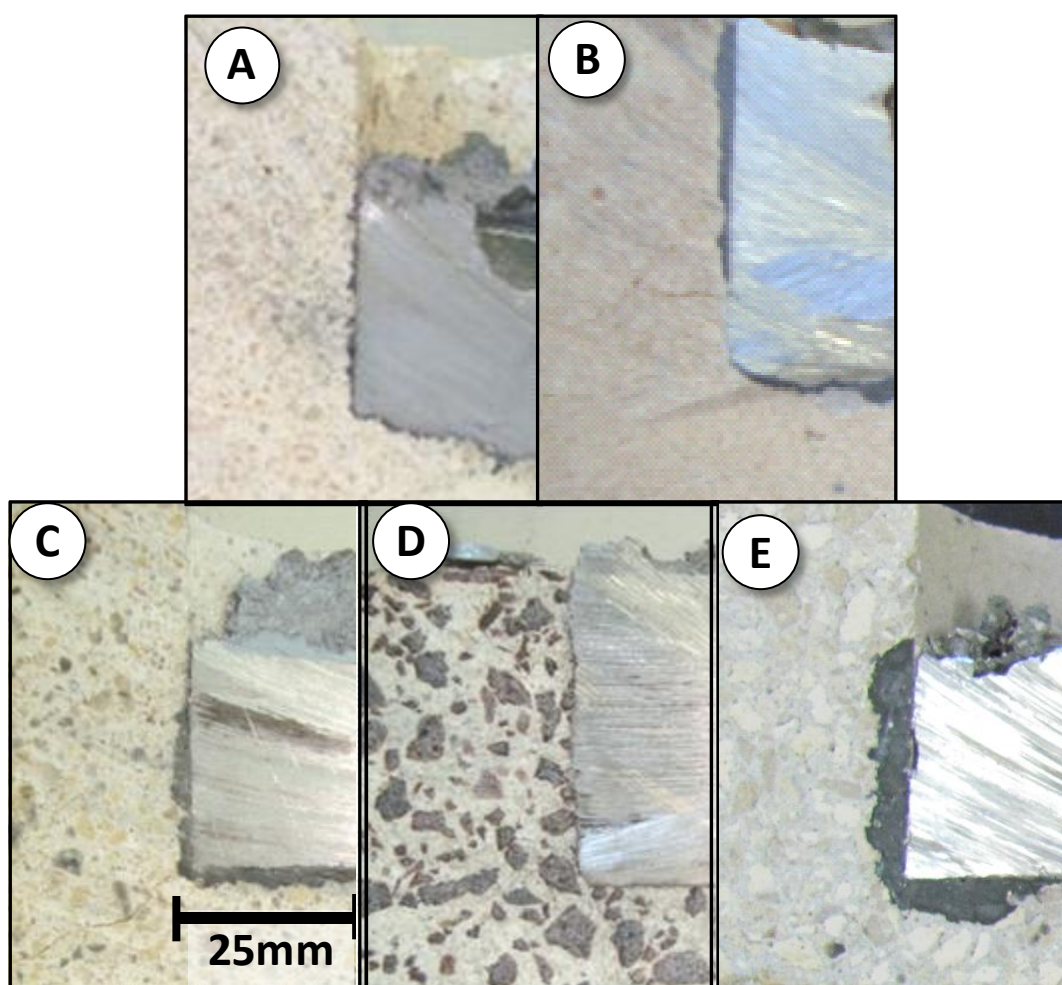


Figura 5. 2. Fotografias dos corpos-de-prova para cup test. Cortes para visualização do resultado do ensaio.

5.1.2. Aspectos microestruturais

A avaliação das propriedades físicas dos materiais como a porosidade

aparente, a densidade aparente e a densidade volumétrica são fundamentais na avaliação dos refratários uma vez que fornecem indicativos dos aspectos físicos destes e influenciam o comportamento de outras propriedades como a condutividade térmica, resistência mecânica, entre outros.

Observa-se na Figura 5.3 que tijolos (A e B) e concretos (C, D e E) diferenciam-se principalmente na porosidade aparente, onde nos primeiros este valor é menor. A densidade é inversamente proporcional a esta propriedade, ou seja, para maiores densidade, menor é a porosidade.

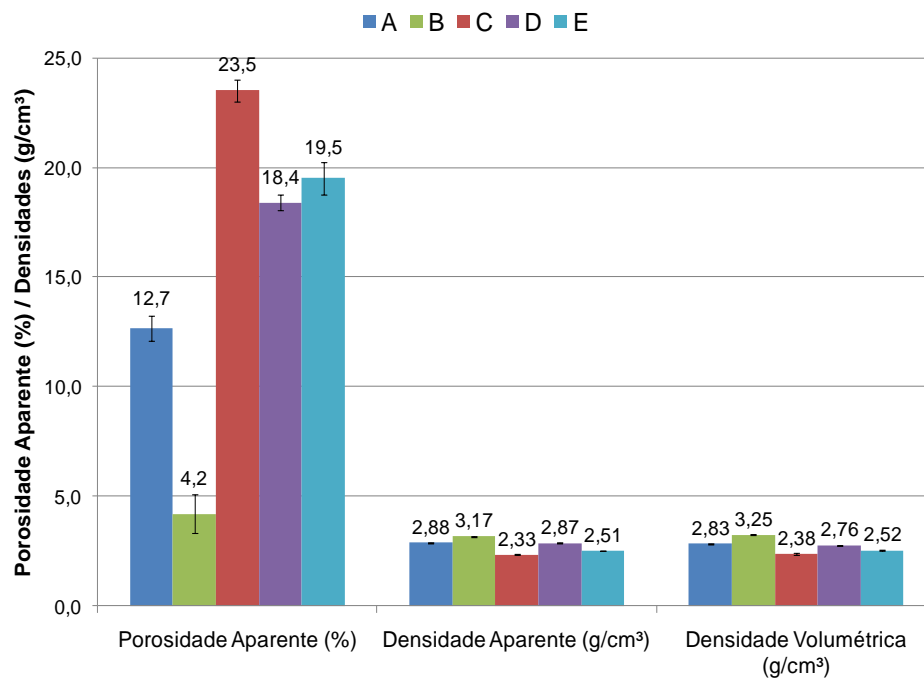


Figura 5. 3. Porosidade aparente, densidade aparente e densidade volumétrica.

Junto com a porosidade aparente, o tamanho médio de poro e a permeabilidade podem influenciar no contato entre a superfície refratária e o metal líquido, afetando a resistência à corrosão do revestimento.

O tamanho de poros dos materiais pode ser avaliado com o ensaio de porosimetria de Hg (Figura 5.4). O “d50” equivale ao tamanho médio de poros na amostra, no qual 50% dos poros estão abaixo deste tamanho. Esse valor é usado para a comparação dos materiais.

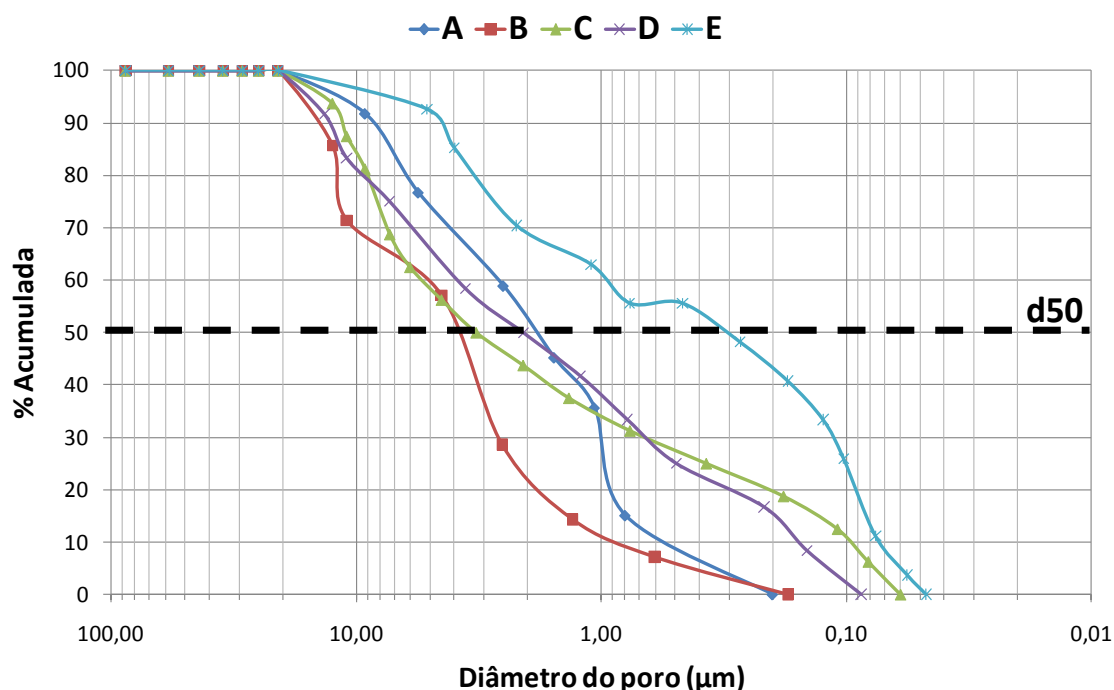


Figura 5. 4. Distribuição acumulada do tamanho médio de poros. Destaque para a porcentagem acumulada de 50% (d50).

O concreto E destaca-se neste quesito com o d50 de 0,44 μm comparados ao de 3,89 μm do tijolo B, 3,12 μm do concreto C, ou ainda ao de 2,07 μm do tijolo A. O concreto D com d50 igual a 1,99 μm também seria uma alternativa interessante se sua permeabilidade não fosse tão alta, como apresentado na Figura 5.5.

A análise de permeabilidade mostra que o tijolo B e o concreto E seriam os menos suscetíveis ao contato com alumínio líquido (apresentam mesma ordem de grandeza da constante k_1), resultado oposto ao concreto D, que apresentou permeabilidade cerca de duas ordens de grandeza superior que estes materiais, quando as constantes k_1 são comparadas. O concreto C possui permeabilidade semelhante ao tijolo A, o que confirma que seu uso pode ser tão eficiente quanto aos tijolos em relação ao contato com o alumínio líquido. Os resultados mostram também que não existe uma correlação direta entre porosidade e permeabilidade, já que o concreto E apresentou uma porosidade superior que o tijolo B.

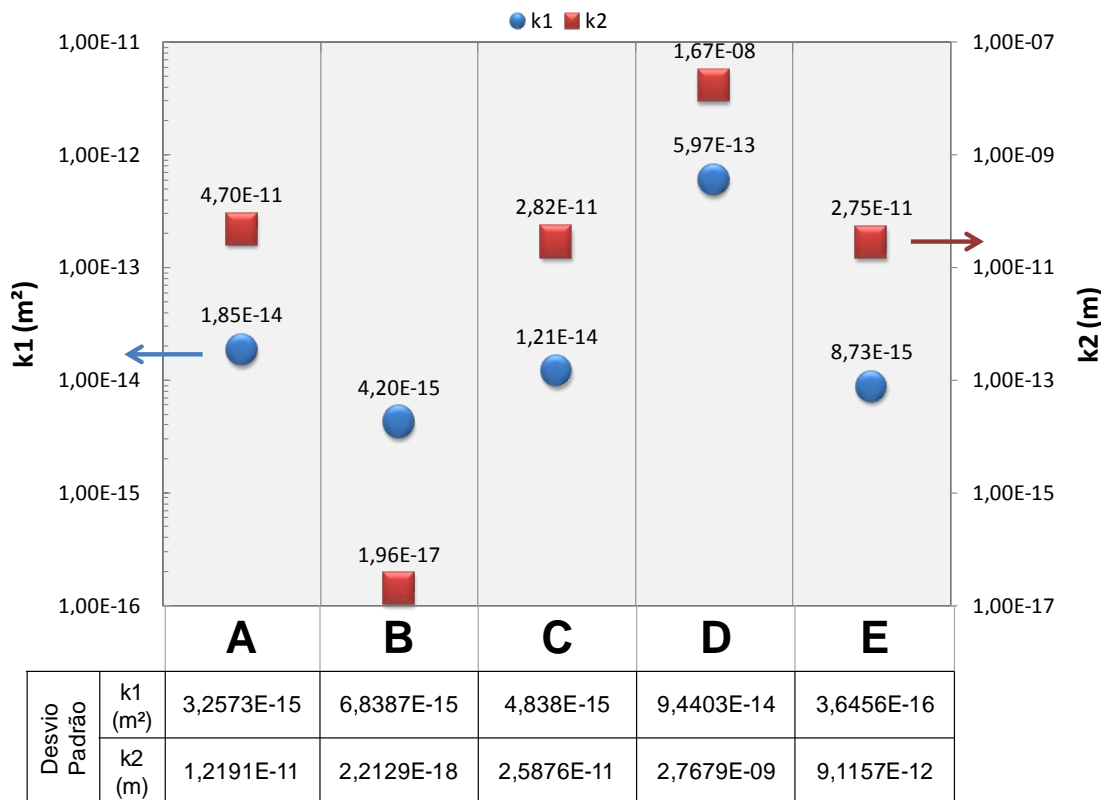


Figura 5. 5. Constantes k_1 e k_2 da permeabilidade ao ar à temperatura ambiente e tabela indicando os respectivos valores de desvio.

Os níveis de k_2 indicam o quão tortuosos são as interconexões entre os poros abertos. Quanto menores os níveis, mais tortuosos os caminhos para a penetração de alumínio líquido e, conseqüentemente, menor a facilidade do contato entre o refratário e o metal, sendo o tijolo B aquele que melhor apresenta esta característica.

O melhor material em potencial é aquele com menor d_{50} , menor permeabilidade e menor porosidade aparente. Nesse sentido o concreto E exibe os dois primeiros quesitos. Entretanto, os resultados dos ensaios de cup test (Figura 5.2) mostraram que o efeito do agente anti-molhante nos concretos parece ser mais pronunciado que as características físicas como a baixa porosidade e o menor tamanho médio de poro.

5.1.3. Aspectos mecânicos

Os materiais espinelizados (B e D) e os multizados (A, C e E) diferem quanto ao módulo elástico devido, além de outros fatores como morfologia, tamanho de grãos e de agregados, às fases que os compõe, pois o córindon possui módulo elástico de 393GPa, enquanto o espinélio e a mulita, 260 GPa e 145GPa, respectivamente [49]. A Tabela 5.3 apresenta o módulo elástico dos refratários (ME).

Embora esses fatores microestruturais influenciem no valor do módulo elástico, a porosidade também se apresenta como um indicativo relevante da resistência mecânica, como pode ser mostrado segundo o modelo de Mackenzie [49], onde a dependência do módulo elástico ME com a porosidade P pode ser descrita pela Equação 5.1:

$$ME = ME_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (5.1)$$

onde, ME_0 representa o módulo elástico do material sem porosidade. A influência da porosidade sobre a queda do módulo elástico é apresentada na Tabela 5.3, onde foi calculado o ME_0 a partir do ME e da a fração de porosidade aparente do material (P) (Equação 5.1) para cada material estudado.

Tabela 5. 3. Módulo elástico (ME) dos materiais com e sem porosidade (ME_0) segundo a Equação 5.1.

Material	A	B	C	D	E
ME (GPa)	65	190	17	25	23
ME_0 (GPa)	84	206	28	37	35

A Figura 5.6 apresenta os valores de módulo elástico em função da porosidade aberta. O coeficiente de correlação r^2 próximo de 1 para um ajuste de segunda ordem, indica a concordância com a Equação 5.1, e consequentemente, com essa característica microestrutural do material.

Os valores de módulo elástico são importantes para compreender o comportamento mecânico. Nota-se que os materiais prensados apresentam maior rigidez, ou seja, valores mais altos de módulo elástico que os concretos. Isto se deve ao fato de que no processo de prensagem de materiais cerâmicos obtém-se uma maior densificação do refratário a verde, resultando em menor porosidade após tratamento térmico. Observa-se na Tabela 5.3, por exemplo, que se não fosse pelo efeito da porosidade o módulo elástico dos concretos seria aproximadamente 50% superior.

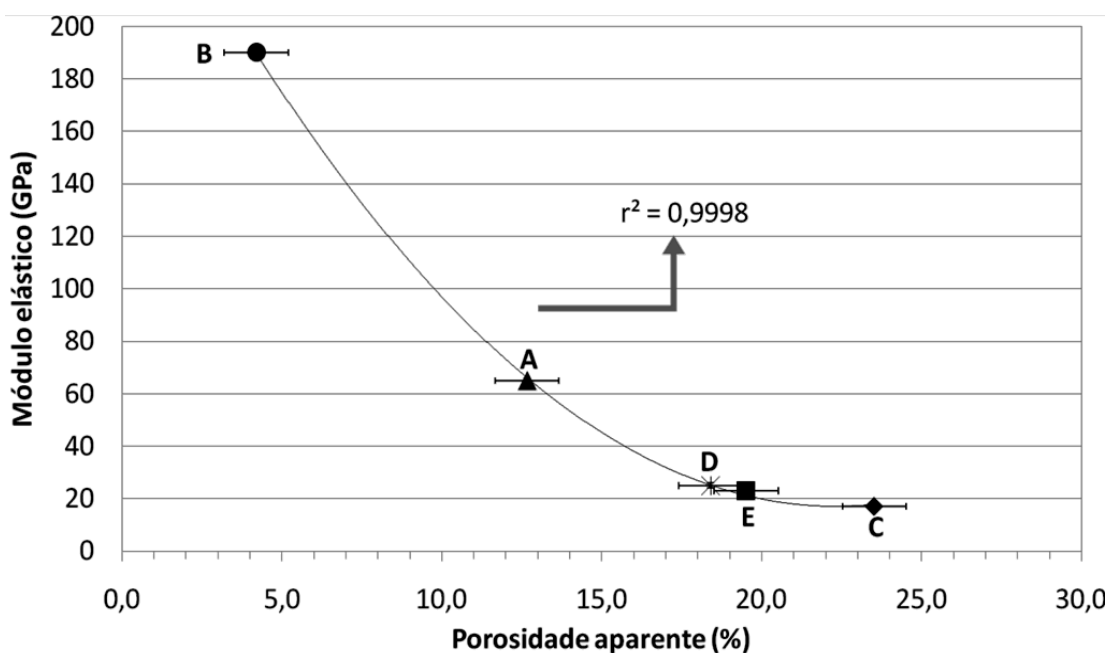


Figura 5. 6. Módulo elástico experimental dos refratários densos (GPa) em função da porosidade aparente (%). A linha representa a regressão polinomial e respectivo coeficiente de correlação r^2 .

Os tijolos também se destacaram nos testes de resistência à flexão a quente (MRQ), resistência à compressão em temperatura ambiente (RCTA) e resistência à erosão (Figura 5.7). Entretanto, é importante observar que o material E obteve um ótimo desempenho quando comparado aos demais concretos.

Materiais menos porosos, em geral, são mais resistentes, por isso os tijolos apresentaram melhores desempenho que os concretos. Contudo, a

causa provável do menor desgaste do material E, já que esse apresentou uma porosidade aparente semelhante ao C e maior que de D, deve estar associada ao uso de um ligante mais eficiente que proporciona maior resistência ao material, como a sílica coloidal. Os materiais quimicamente ligados, C e D, tiveram resultados inferiores.

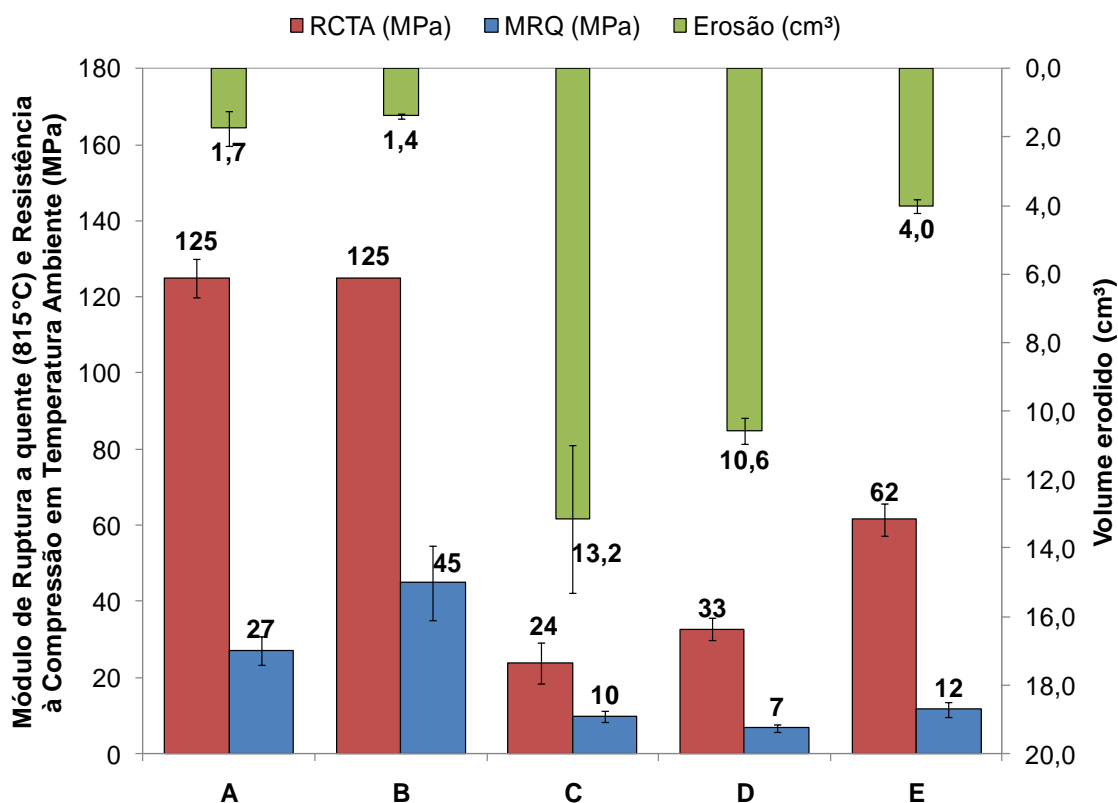


Figura 5. 7. Módulo de ruptura a 815°C, resistência à compressão em temperatura ambiente e volume erodido.

A Figura 5.8 ilustra o resultado do teste de resistência à erosão. Nos materiais A e B o desgaste é quase imperceptível.

Adicionalmente, os materiais utilizados nos fornos de fusão e espera devem apresentar boa resistência ao choque térmico, já que este equipamento sofre ciclagem térmica. A Tabela 5.4 apresenta os valores de módulo elástico antes e após 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 815^{\circ}\text{C}$).

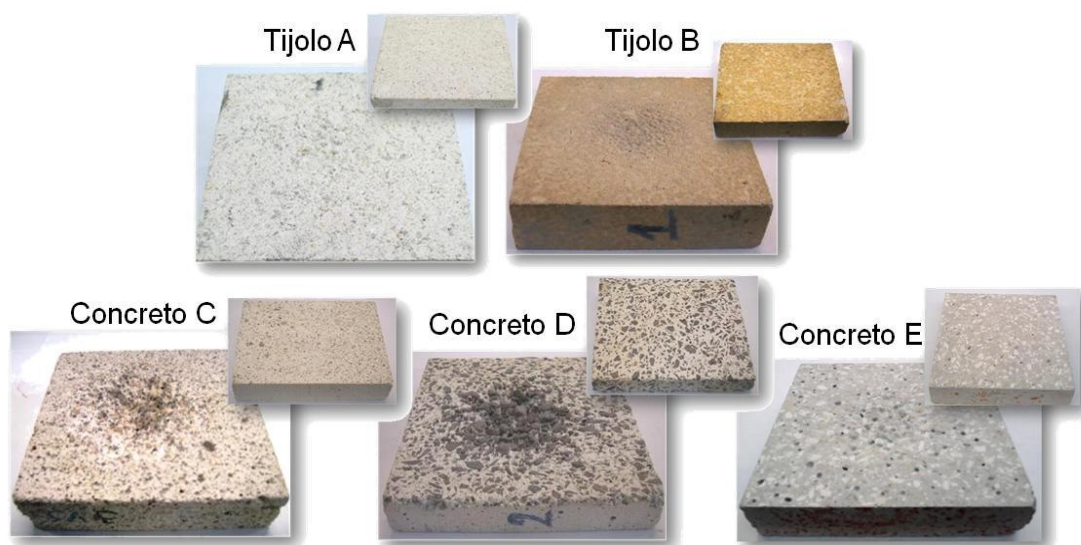


Figura 5. 8. Aspecto visual dos corpos-de-prova após ensaio de erosimetria a frio.

Tabela 5. 4. Módulo elástico antes e após 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 815^{\circ}\text{C}$).

Material	A	B	C	D	E
Módulo Elástico inicial (GPa)	65	190	17	25	23
Módulo Elástico após 10 ciclos(GPa)	51	116	13	19	20

Maiores valores iniciais de módulo elástico indicam maior resistência ao dano por choque térmico e, portanto, menor queda percentual do módulo elástico [71]. A princípio, poderia se pensar que o tijolo B seria o mais indicado com relação a esta propriedade, pois ao final da ciclagem térmica ainda possui o maior módulo elástico entre todos os materiais (116 GPa). Contudo, a queda percentual de módulo elástico do tijolo B foi significativamente maior quando comparado com seus concorrentes (Figura 5.9), o que significa que este comportamento pode estar sendo regido por outro parâmetro como, as fases constituintes, e conseqüentemente, o coeficiente de expansão térmica.

Nesse sentido, verifica-se a relação da resistência ao choque térmico com a composição e com a microestrutura dos materiais. Os refratários que possuem fases com menor coeficiente de expansão térmica como a mulita

(comparada com o coríndon e com o espinélio) encontrada nos produtos A, C e E, tem características mais apropriadas para barrar a propagação da trinca, assim como os poros que aprisionam as trincas oriundas do choque térmico. A combinação positiva desses dois fatores pode ser vista no concreto E, o qual teve a menor queda percentual de módulo elástico. Porém, o melhor desempenho foi do tijolo A que apresentou o maior módulo elástico residual (51GPa) e queda percentual satisfatória, menor que 25%.

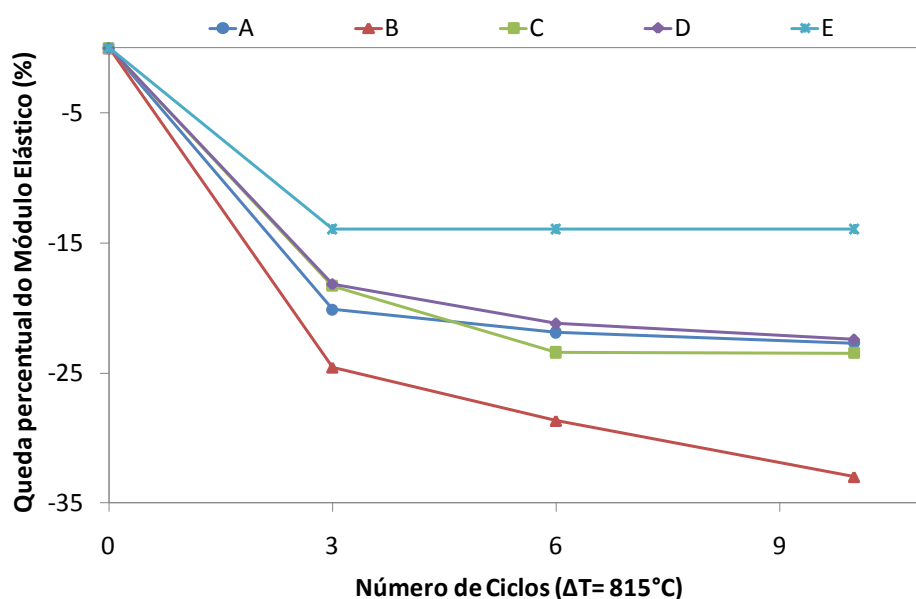


Figura 5. 9. Queda percentual do Módulo Elástico após 3,6 e 10 ciclos de choque térmico para uma variação de 815°C .

Como esses materiais são submetidos a constantes variações de temperatura nos fornos de fusão e espera, espera-se que seus coeficientes de expansão térmica (α) sejam relativamente baixos [49]. Na Tabela 5.5, são apresentados estes valores e verifica-se que o refratário E apresenta essa característica. Os materiais B e D apresentaram os maiores valores de α , como resultado observa-se a queda acentuada da resistência ao choque térmico do material B após a ciclagem térmica (Figura 5.9). Entretanto o concreto D apresentou características de resistência ao choque térmico semelhantes a A e C. Pode-se atribuir esta diferença entre os materiais espinelizados aos aspectos de microestrutura como, granulometria dos grãos, porosidade, e da

composição química.

Tabela 5. 5. Coeficiente de expansão térmica (de 190 a 815°C).

Material	A	B	C	D	E
$\alpha * 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	6,83	7,64	5,73	8,43	5,19

5.1.4 Aspectos termo-mecânicos

A refratariedade sob carga do refratário foi avaliada pela deformação com o aumento da temperatura sob uma carga constante. Todos os materiais apresentaram um bom desempenho para as condições estabelecidas, pois a temperatura de amolecimento não ocorreu até 815°C. Entretanto, como mostra a Figura 5.10, o concreto D tem um início de deformação a uma temperatura próxima de 860°C. Portanto o uso desse material não seria aconselhável, já que algumas regiões do forno, como próximo aos queimadores, podem atingir temperaturas mais elevadas que 815°C.

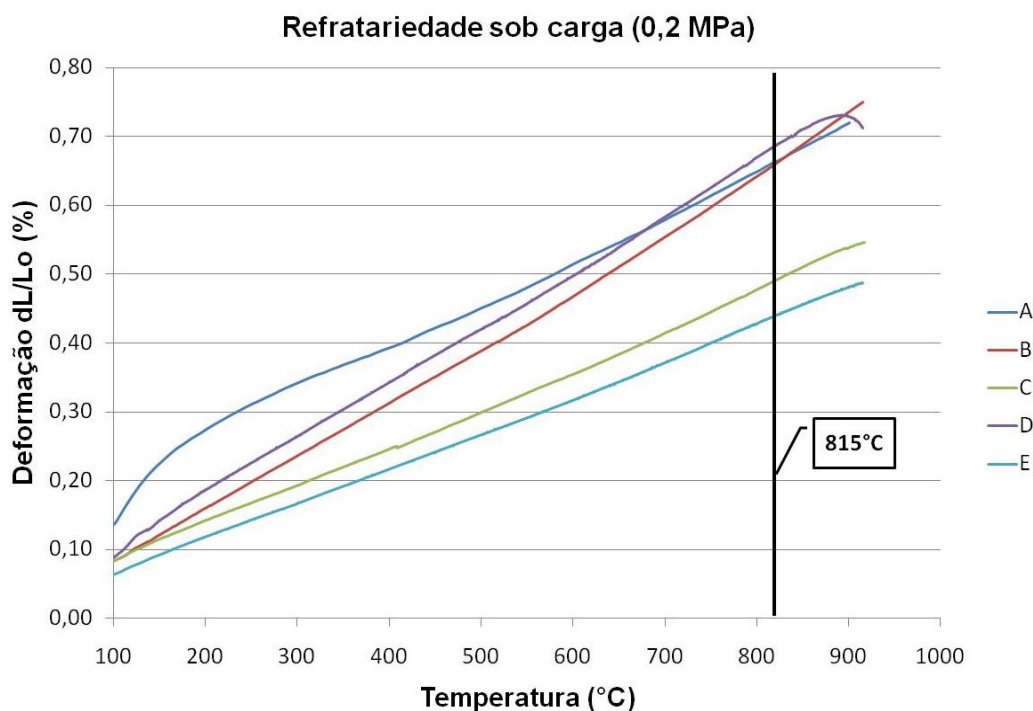


Figura 5. 10. Refratariedade sob carga.

As paredes do forno de fusão e espera sofrem tensões de compressão a alta temperatura, tornando a propriedade de fluência um parâmetro importante para a caracterização e projeto do equipamento. Todos os materiais tiveram deformação abaixo de 0,1%, como mostra a Figura 5.11, e, portanto, apresentaram um ótimo desempenho em relação à resistência à fluência a 815°C/ 24h.

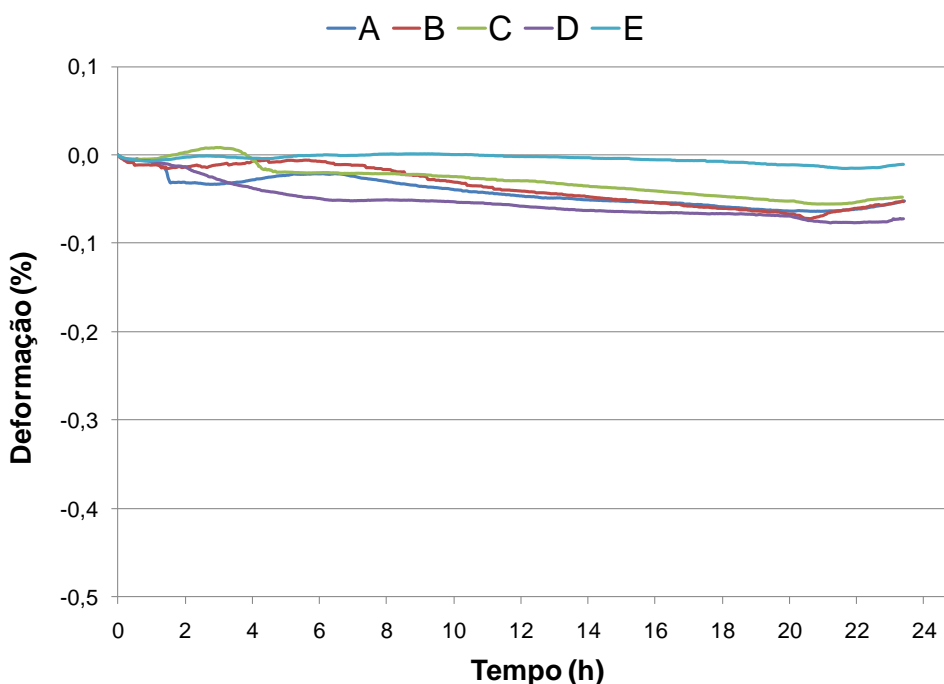


Figura 5. 11. Resistência à fluência a 815°C por 24 horas.

A variação linear permanente (Figura 5.12) foi menor que 0,07% para todos os materiais, conseqüência de mínimas retrações (para os materiais espinalizados) ou expansões (para os materiais multitizados) irreversíveis provocadas pelo aquecimento até 815°C por 5 horas. O ensaio indicou que a queima foi feita em uma temperatura adequada resultando em um comportamento estável do material durante a vida em serviço.

A condutividade térmica é uma propriedade importante nas considerações do projeto do forno e para os procedimentos de aquecimento e resfriamento do mesmo [54].

No forno de fusão e espera, os tijolos e concretos além da função estrutural do sistema, mantém o calor no ambiente. Portanto, a análise de

condutividade térmica nos materiais é importante para compreender o equilíbrio entre as perdas energéticas do refratário denso para o isolante e carcaça metálica, e a questão de condução de calor para o alumínio líquido.

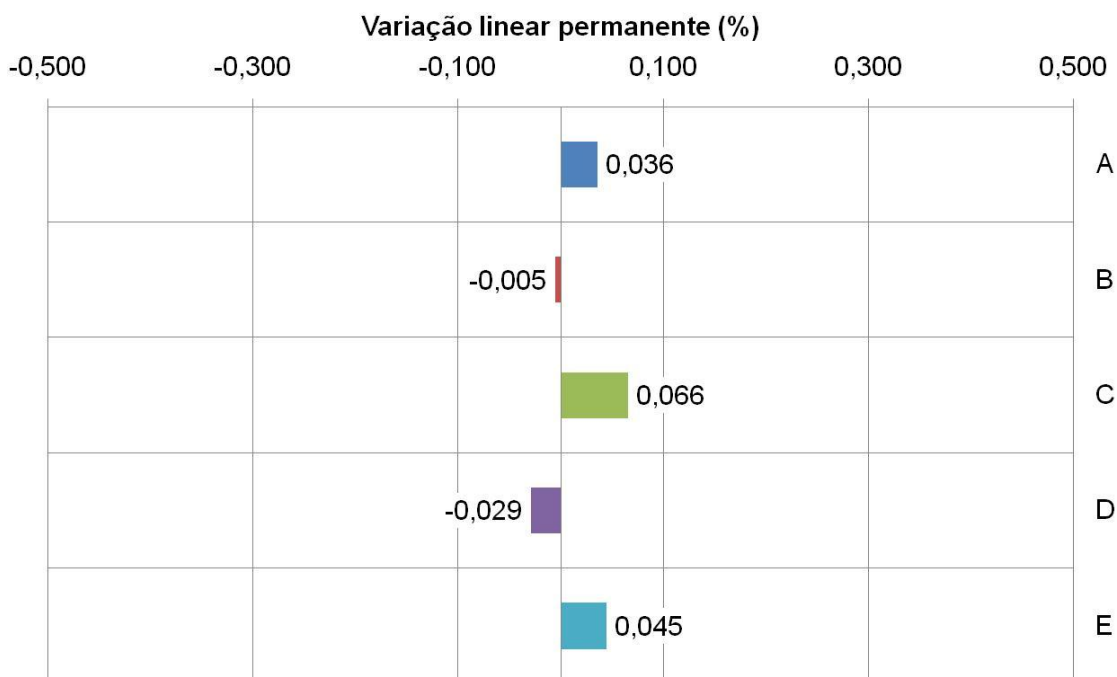


Figura 5. 12. Variação linear permanente.

Verifica-se que há uma dependência da porosidade do material e a condutividade térmica. O tijolo B que apresentou a menor porosidade (Figura 5.3) obteve comportamento mais elevado na condutividade térmica. De um modo geral esta sequência é obedecida, como mostra a Figura 5.13. Entretanto, neste ensaio onde a temperatura mais alta foi de 800°C, observa-se que a condutividade térmica foi proporcional teor de Al_2O_3 (Tabela 5.1), ou seja, o tijolo A tem a maior condutividade térmica enquanto o concreto E tem a menor mesmo com uma porosidade próxima ao concreto C.

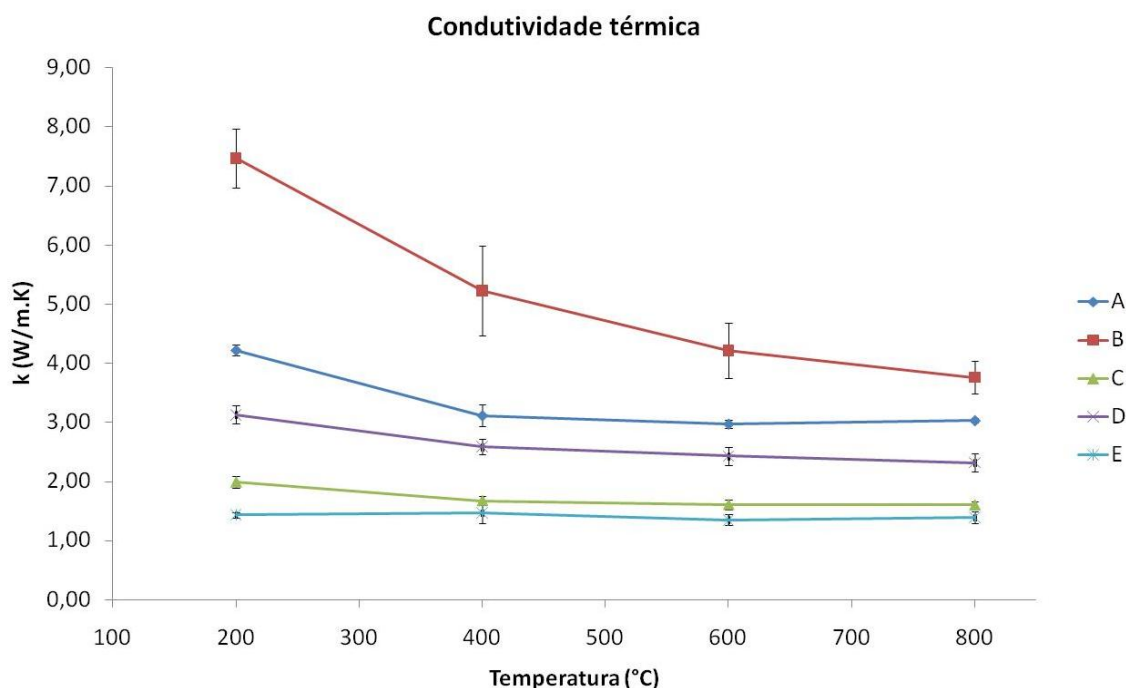


Figura 5. 13. Condutividade térmica.

5.1.5 Análise Sistêmica

Não há uma especificação clara para a escolha de materiais refratários para os fornos de fusão e espera. A seleção do revestimento é baseada para que os materiais cumpram os principais requisitos citados abaixo:

- Resistência à infiltração e à corrosão por alumínio líquido
- Resistência mecânica
- Resistência ao choque térmico

A análise apresentada no presente trabalho mostrou que os seguintes testes são imprescindíveis para a seleção de materiais de alto desempenho para revestir fornos de fusão e espera: resistência ao ataque químico, difração de raios X, porosidade aparente, porosimetria de mercúrio, permeabilidade, resistência ao choque térmico, resistência mecânica a alta temperatura e resistência à erosão.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que a otimização do desempenho do forno depende de uma análise sistêmica dos refratários densos utilizados nos mesmos. Portanto, torna-se fundamental selecionar a

composição comercial que apresentou o melhor desempenho técnico de forma a garantir que o forno seja construído com o melhor material encontrado no mercado.

Considerando o contato com o alumínio líquido nos fornos de fusão e espera, verificou-se que os tijolos A e B são os materiais mais apropriados, uma vez que apresentam menores valores de porosidade aparente. O agente anti-molhante CaF_2 encontrado nos concretos C e D permitiu que estes materiais suportassem melhor a reação com alumínio líquido, opostamente ao ocorrido com o concreto E que, apesar de apresentar uma microestrutura interessante (com d_{50} menor que $1\mu\text{m}$), possui características químicas insatisfatórias. Atualmente, os tijolos são materiais que revestem a parte em contato com o alumínio líquido, portanto o material B, que apresenta espinélio em sua formulação e, portanto, menor incompatibilidade química com o banho metálico, pode se tornar uma opção para os fabricantes do metal. Além disso, o tijolo B teve os melhores resultados de resistência mecânica.

Acima da linha do banho, ou seja, acima do limite de contato com o alumínio líquido, situam-se os materiais que mais sofrem com a ciclagem térmica. De acordo com os dados, as composições A e E apresentaram comportamento termo-mecânico superior aos concorrentes, tornando o concreto E uma alternativa para o material já usado na Alcoa.

Do ponto de vista produtivo, se for considerado o mesmo volume de revestimento no interior do forno pode haver uma pequena vantagem logística na compra de materiais mais leves. Neste sentido, os concretos são mais vantajosos que os tijolos, ou seja, o concreto E levaria vantagem sobre o tijolo A. Além disso, concretos são de mais fácil instalação e o projeto de revestimento do forno teria menos juntas.

Desta forma, por meio dos procedimentos acima, espera-se melhorar a campanha do forno de fusão e espera aumentando-se a vida útil dos tijolos de revestimento permitindo assim que os custos com manutenção de refratários sejam efetivamente reduzidos.

5.2 Tintas de alta emissividade

5.2.1 Caracterização das tintas

As tintas comerciais de alta emissividade (EM01, EM02 e EM03) foram caracterizadas em relação a densidade e o pH. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5. 6. Densidade volumétrica, pH e densidade real.

Tinta	EM01	EM02	EM03
Densidade volumétrica (g/cm³)	1,56	1,54	1,45
pH da suspensão	9,12	8,72	4,31
Densidade real* (g/cm³)	2,65	2,67	2,77

* Tinta em pó.

A densidade e o pH são propriedades que podem influenciar o comportamento reológico [63]. Além disso, tais aspectos são importantes na classificação e no controle de qualidade das tintas, por exemplo, na análise de rendimento da aplicação, principalmente para os fabricantes. Neste estudo, observa-se que as tintas possuem densidades muito próximas e, que existe dois tipos de tintas para refratários, tomando-se como base o pH. Segundo o fornecedor a escolha da tinta depende do tipo de substrato: cerâmico ou metálico.

Em relação a sua composição mineralógica as tintas comerciais apresentaram o quartzo (SiO₂) como fase majoritária, tanto na condição seca a 110°C, quanto queimada a 815°C. Os difratogramas de raios X correspondentes a essas análises estão no Apêndice A.

Expansão térmica

Acima de 620°C, os corpos-de-prova produzidos a partir das tintas refratárias comerciais sofreram uma retração (Figura 5.14). Este comportamento pode estar associado à formação de líquido. Apesar das dificuldades em se detectar boro por meio da técnica de difração de raio X as tintas tratadas termicamente podem ter fases com este elemento. O boro pode estar presente na forma de carbetto (B_4C), normalmente usado como agente de alta emissividade. Segundo a Equação 5.2, B_4C pode reagir com o oxigênio da atmosfera em temperaturas inferiores a 600 °C [72].

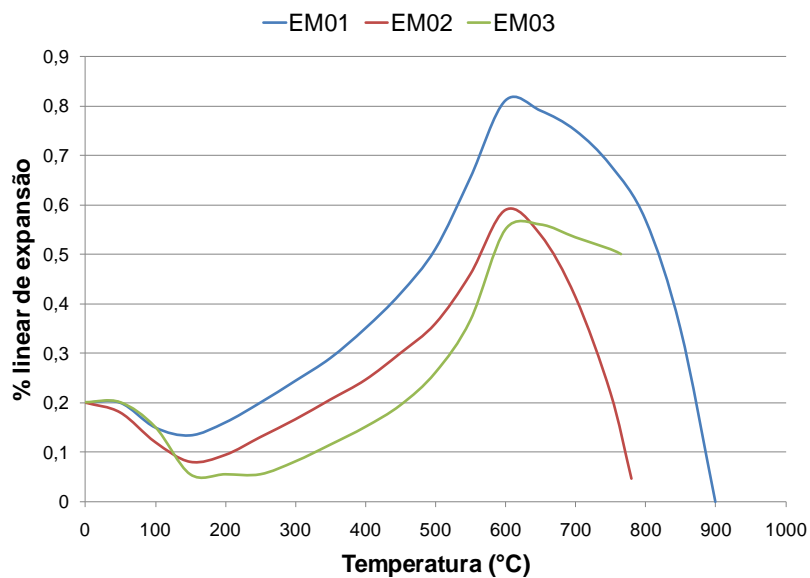
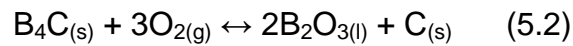


Figura 5. 14. Expansão térmica para as tintas comerciais de alta emissividade.

Distribuição do tamanho de partícula

Analisando-se os gráficos da Figura 5.15 observa-se que 90% dos sólidos das tintas avaliadas estão abaixo de 4,2µm. O d50 é de 1,4; 2,1 e 0,74µm para EM01, EM02 e EM03, respectivamente. Assim, as tintas

apresentam partículas pequenas que garantem uma melhor adesão ao substrato e reatividade com o aumento da temperatura.

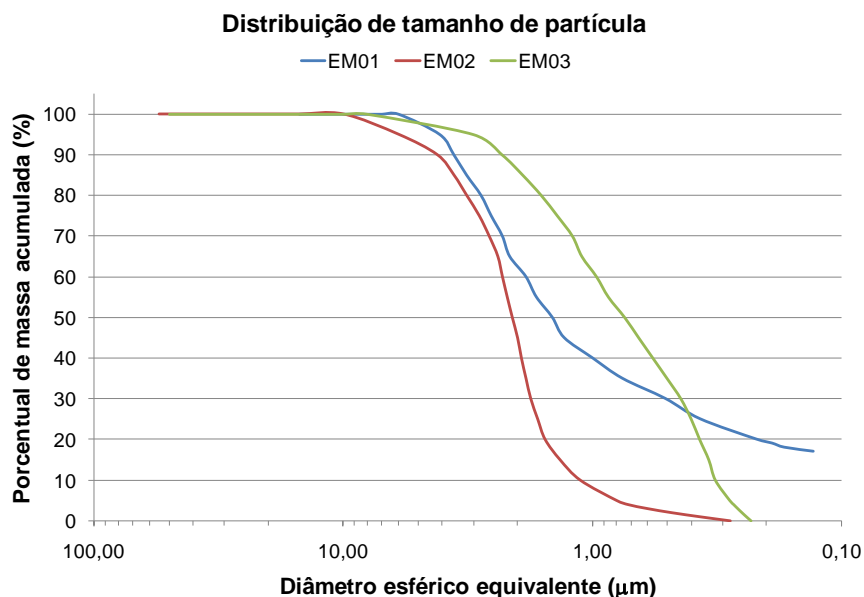


Figura 5. 15. Distribuição acumulada de tamanho de partícula.

Reologia

As tintas comerciais EM apresentam um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui em função da taxa de cisalhamento, como mostrado na Figura 5.16. Além disso, possuem característica de fluidos tixotrópicos, como indicado pela histerese da curva.

Na Figura 5.15, observa-se que este material possui uma porcentagem maior de partículas inferiores a $0,25\mu\text{m}$. A viscosidade superior apresentada pela tinta EM02 está relacionada diretamente com a distribuição granulométrica. Quanto menor as partículas mais elevada a área superficial, e, portanto maior a atração entre as mesmas, resultando na formação de aglomerados. Esses, por sua vez, apresentam uma velocidade de movimentação menor que as partículas dispersas, que pode ser verificado com o aumento da viscosidade [73].

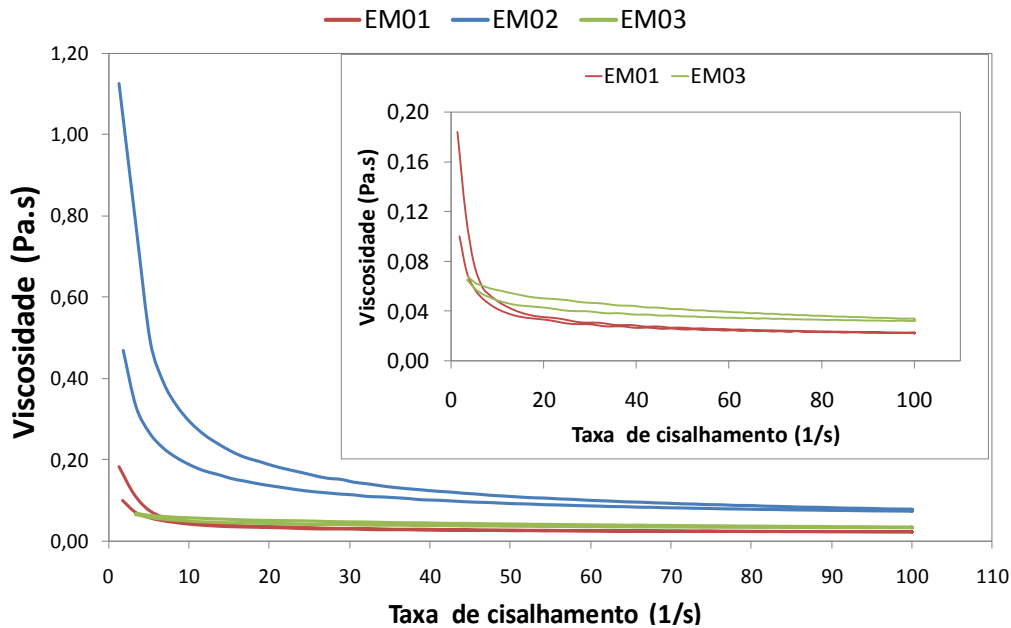


Figura 5. 16. Viscosidade das tintas de alta emissividade em função da taxa de cisalhamento. Destaque das curvas de EM01 e EM03 para melhor visualização.

O comportamento pseudoplástico é ideal para tintas, pois para superiores taxas de cisalhamento, o que ocorre durante a aplicação do material seja por meio de pincel ou por spray, a viscosidade é baixa permitindo uma boa cobertura do substrato devido à facilidade de escoamento. Após o término da pintura, que corresponde ao fim do esforço mecânico e conseqüentemente redução da taxa de cisalhamento, um aumento da viscosidade é desejado para evitar o escorrimento da tinta.

Como as tintas de alta emissividade estão sendo estudadas para aplicações industriais, também foi realizado um estudo complementar da influência da temperatura no seu comportamento reológico. Dessa forma a tinta EM03 foi submetida ao mesmo ensaio reológico em duas temperaturas distintas: 25 e 50°C. A temperatura de 50°C refere-se a temperatura máxima que uma pessoa pode trabalhar e corresponde a uma situação hipotética de parada de forno de fusão e espera para aplicação da tinta.

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam o caráter pseudoplástico e tixotrópico nas duas temperaturas, onde a tensão de cisalhamento aumenta em função do aumento da taxa de cisalhamento e a viscosidade decai. Como esperado, o

aumento da temperatura reduz a viscosidade do material, desde que não haja evaporação do líquido.

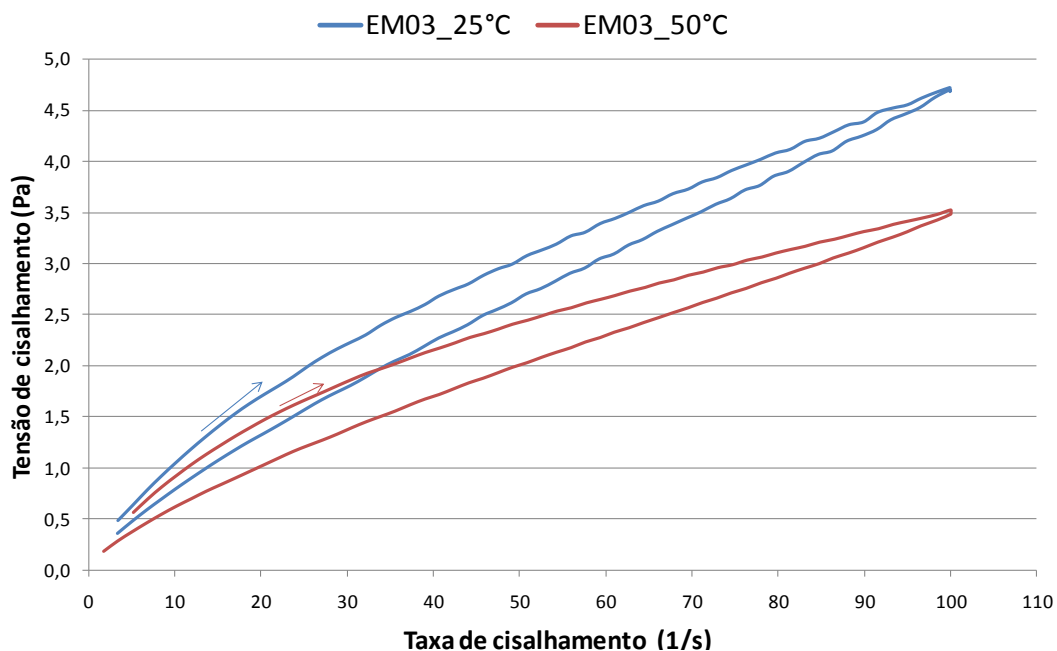


Figura 5. 17. Tensão de escoamento da tinta EM03 em função da taxa de cisalhamento nas condições de 25 e 50°C.

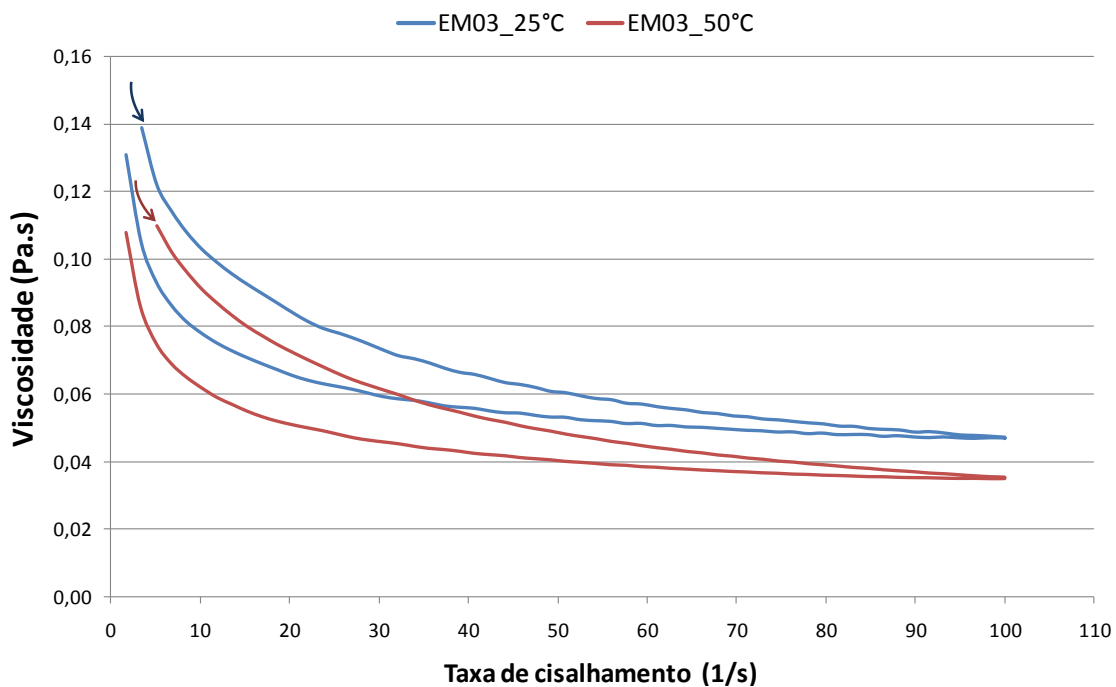


Figura 5. 18. Viscosidade da tinta EM03 em função da taxa de cisalhamento nas condições de 25 e 50°C.

A tixotropia também é comprovada na Figura 5.19, onde a viscosidade diminuiu em função do tempo (5 minutos) sob uma taxa de cisalhamento constante de 50 s^{-1} e 100 s^{-1} .

A variação do comportamento da tinta sob taxa constante, porém para temperaturas distintas, 25 e 50°C , também é observado. Neste caso nota-se que a tinta sob taxa de cisalhamento mais alta, 100 s^{-1} , e em temperatura ambiente, 25°C , comporta-se de forma muito semelhante ao ensaio sob taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} a 50°C .

Isso implica que quando a tinta for aplicada, por spray por exemplo, em locais de temperaturas mais elevadas não será necessário uma pressurização igual aquela à temperatura ambiente. Entretanto, deve-se atentar que em temperaturas mais altas a tinta apresentará uma maior facilidade de escoamento.

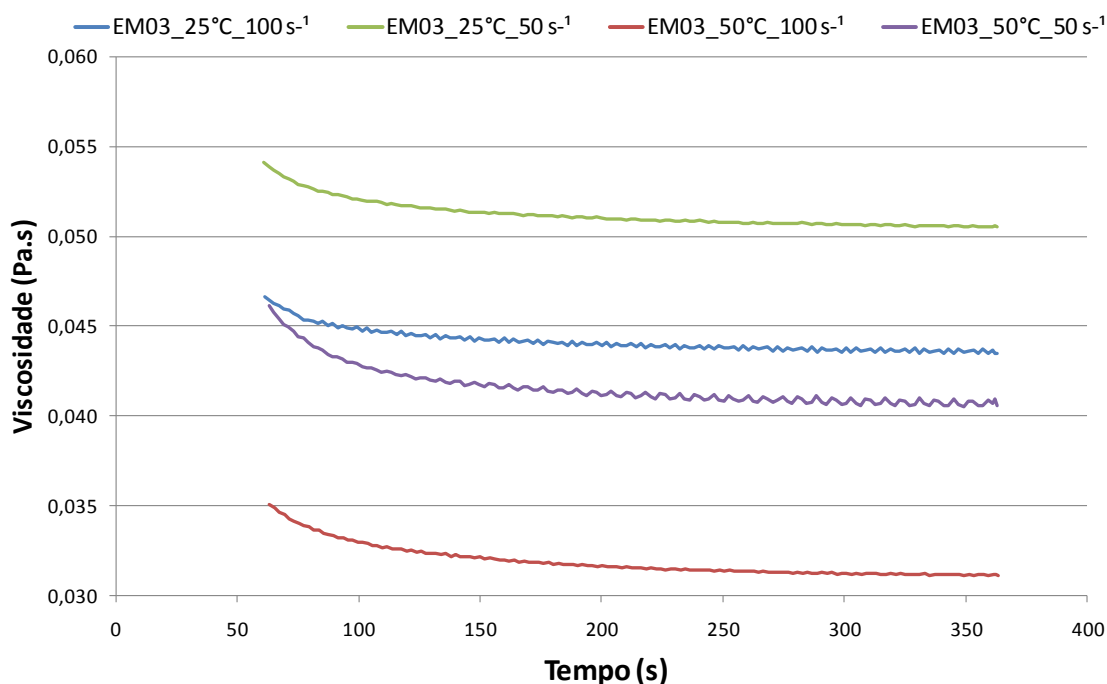


Figura 5. 19. Viscosidade da tinta EM03 em função da taxa de cisalhamento nas condições de 25 e 50°C .

As análises discutidas até este momento têm principalmente um caráter informativo para que sejam conhecidas as principais características de uma tinta de alta emissividade comercial e que servam de base para os futuros

desenvolvimentos deste tipo de material, como a tinta TTS desenvolvida pelo grupo em paralelo a este trabalho. A seguir serão discutidos os resultados obtidos nos testes de eficiência energética das tintas comerciais e da TTS.

5.2.2 Medidas de temperatura com pirômetro de emissividade regulável

A metodologia se baseia nas medidas de temperatura da superfície de um refratário tomadas por um pirômetro regulado nas emissividades 0,75; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95 e 0,99. O resultado para o ensaio realizado a 815°C nos substratos B e C são apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21. Os testes para as demais temperaturas apresentaram comportamento semelhante ao observado na Figura 5.20, por isto, foram adicionados aos Apêndice B (para o substrato B) e C (para o substrato C). Na legenda das figuras é indicado o tipo substrato (B ou C), o tipo de tinta (EM01, EM02, EM03 ou TTS) ou sem tinta (0) e a temperatura programada no forno (700, 800, 815, 900 ou 1000°C).

Nas Figuras 5.20 e 5.21 observa-se que as medidas de temperatura para os materiais não pintados são similares, e a para os materiais pintados com a mesma tinta os perfis de temperatura são próximos.

Para estimar as emissividades correspondentes em cada temperatura do refratário com ou sem tinta, selecionou-se o valor de emissividade correspondente à temperatura do forno, como indicado na Tabela 5.7. A temperatura de 815°C foi destacada para acompanhar o exemplo da Figura 5.20.

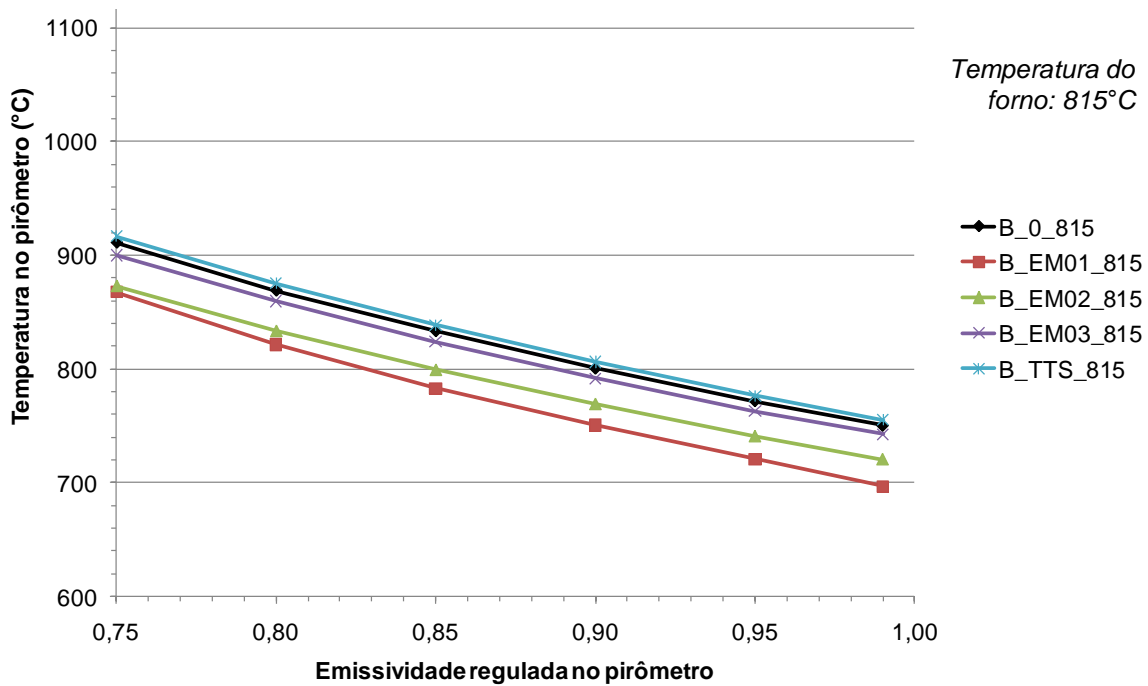


Figura 5. 20. Temperaturas do substrato B medidas com o pirômetro em cada emissividade fixada no mesmo. O corpo-de-prova foi submetido a 815°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.

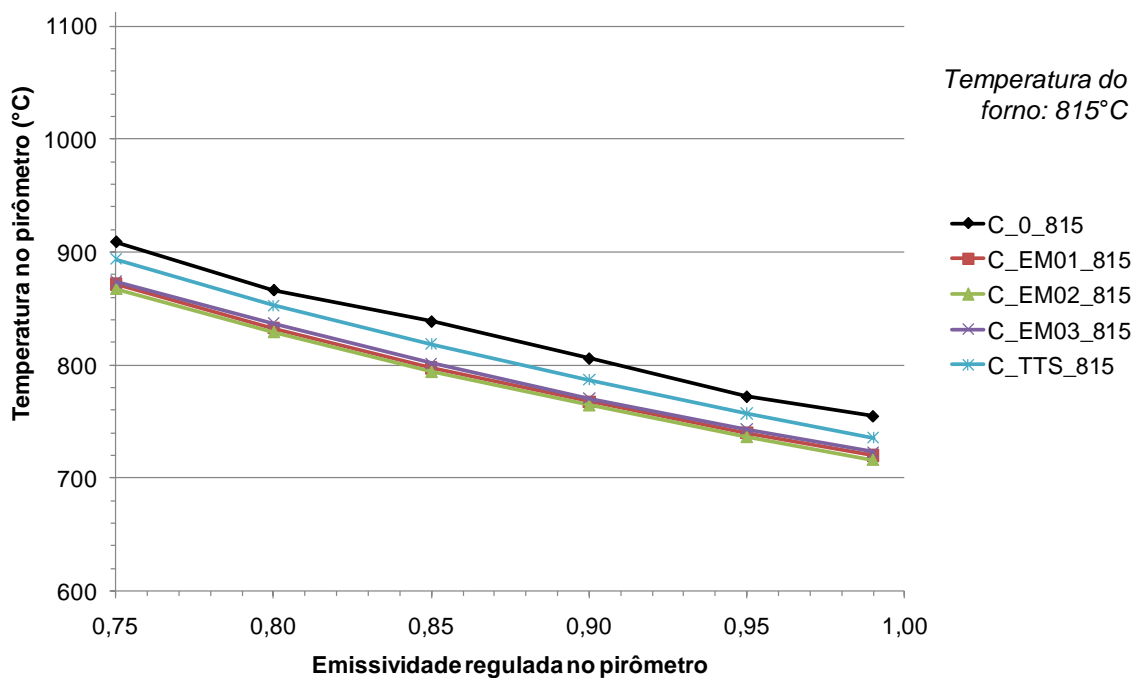


Figura 5. 21. Temperaturas do substrato C medidas com o pirômetro em cada emissividade fixada no mesmo. O corpo-de-prova foi submetido a 815°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.

Tabela 5. 7. Emissividades do refratário com e sem a tinta em diferentes temperaturas do forno.

Substrato: Tijolo B		Sem tinta	Tinta			
		B_0	B_EM01	B_EM02	B_EM03	B_TTS
Temperatura (°C)	700	0,87	0,82	0,82	0,84	0,88
	800	0,91	0,82	0,82	0,86	0,89
	815	0,88	0,80	0,83	0,87	0,89
	900	0,92	0,82	0,84	0,88	0,90
	1000	0,92	0,78	0,84	0,88	0,91

Analisando os valores de emissividade encontrados na Tabela 5.7, observa-se a eficiência da tinta, já que os corpos-de-prova recobertos apresentaram uma mesma temperatura (em comparação com uma condição que a tinta não é aplicada) para uma emissividade inferior. Como a proposta do uso da tinta é reemitir mais rapidamente o calor de volta ao sistema, dessa maneira o substrato se torna menos suscetível à absorção de calor, ou seja, os materiais pintados apresentam redução na temperatura para a mesma emissividade regulada no equipamento. Portanto, o comportamento verificado está correto.

Este método mostra que a tinta de alta emissividade interfere no sistema estudado, e neste caso, a tinta EM01 é a mais eficiente em reemitir o calor absorvido e a sequência de eficácia é seguida das tintas EM02, EM03 e TTS.

Do ponto de vista industrial, em um forno de fusão e espera, por exemplo, a tinta de alta emissividade poderia favorecer uma conservação de energia mais eficiente, pois haveria redução de perdas térmicas pelo refratário.

Adicionalmente, avaliou-se o comportamento de cada tinta, usando para comparação os corpos-de-prova não pintados e sob as distintas temperaturas pré-programadas do forno, como mostrado nas Figuras 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25, para o substrato de tijolo B. As medidas para o concreto C estão no Apêndice D.

Essa análise mostrou que a diferença de temperatura entre os materiais

recobertos e não recobertos é mais acentuada nas condições de temperatura mais altas do forno, como representado na Figura 5.22. A 700°C, por exemplo, os valores se diferenciam no máximo em 29°C com o uso de EM01, já a 1000°C essa diferença é de 105°C.

Esta diferença entre as medidas encontradas nas temperaturas mais baixa e mais alta ocorre uma vez que a intensidade da radiação emitida aumenta com o acréscimo da temperatura, pois é maior a quantidade de energia térmica disponível para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sendo assim, mais radiação térmica retornará ao sistema devido ao decaimento destes para o seu estado fundamental. Por isto, a 800°C, 900°C e 1000°C verifica-se uma variação maior das temperaturas medidas.

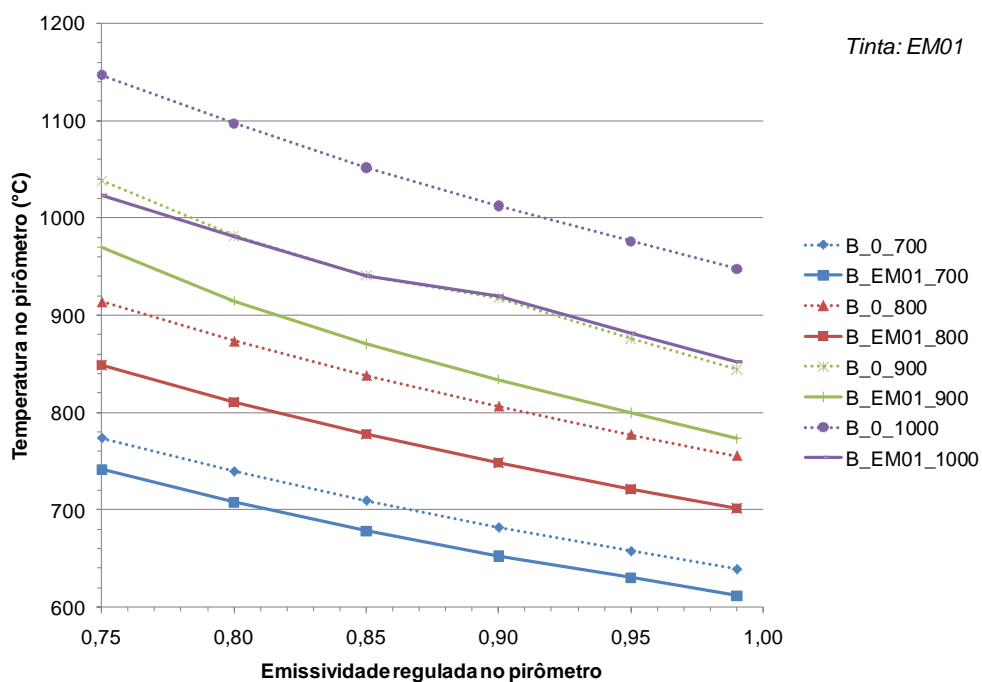


Figura 5. 22. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade EM01 em diferentes temperaturas do forno.

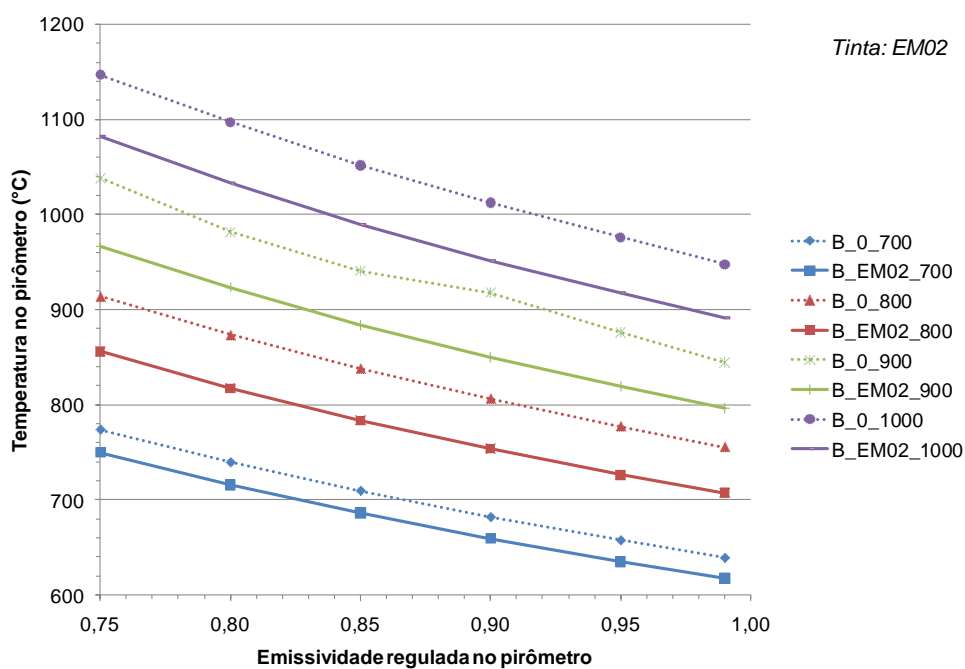


Figura 5. 23. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade EM02 em diferentes temperaturas do forno.

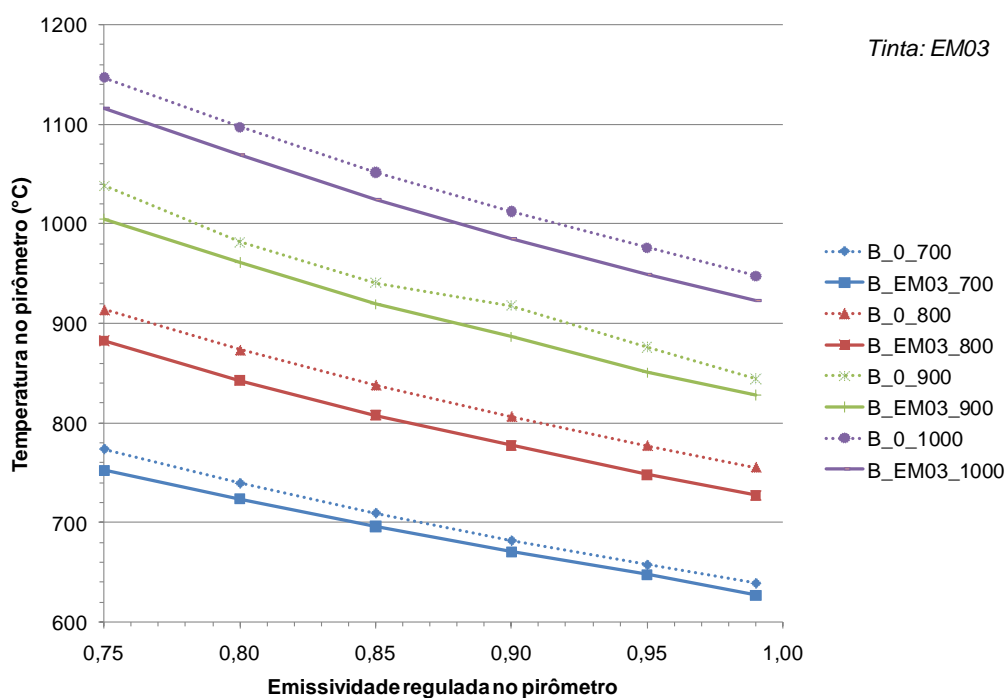


Figura 5. 24. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade EM03 em diferentes temperaturas do forno.

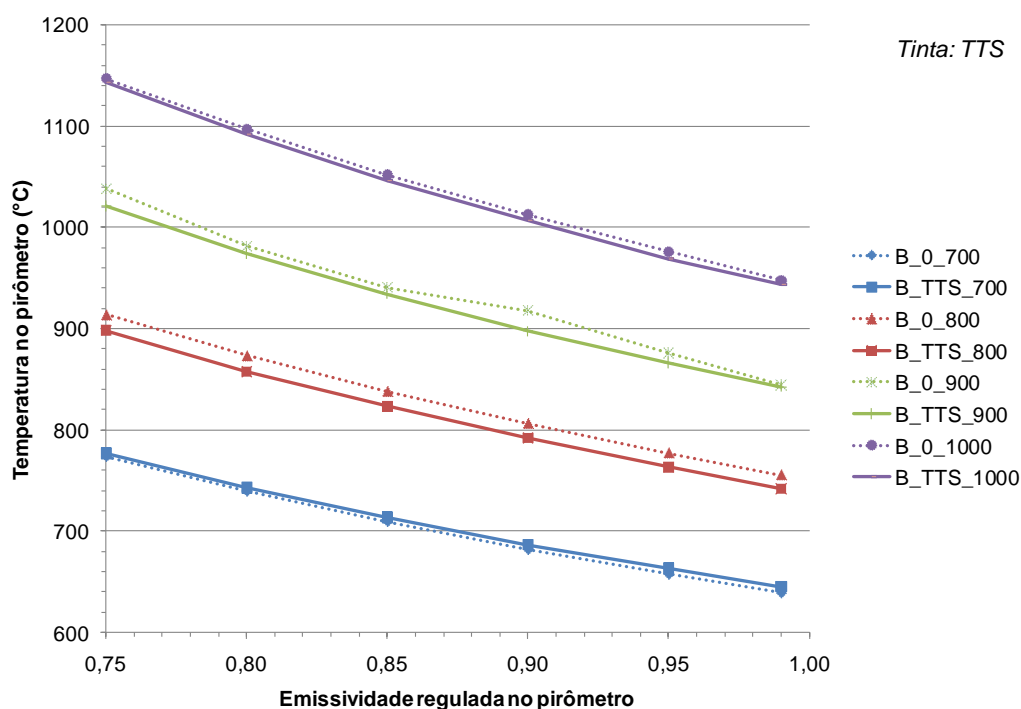


Figura 5. 25. Comparação entre corpos-de-prova B pintados com tinta de alta emissividade TTS em diferentes temperaturas do forno.

Testou-se também o comportamento da tinta quando submetida a três ciclos de ensaios de queima de 700 a 1000°C. Os resultados são apresentados na Figura 5.26, onde a legenda identifica o ciclo e a temperatura programada do forno. Após os ciclos adicionais a tinta descascou, processo que foi se intensificando a cada ciclo.

Também foi verificado um pequeno aumento das temperaturas medidas pelo pirômetro, principalmente após 800°C. Apesar da variação da temperatura estar dentro da imprecisão das medidas do forno e do pirômetro, este aumento se torna gradual com a repetição dos ensaios. Isso indica que a tinta EM03 perde gradativamente sua eficiência quando é aplicada em substratos submetidos a ciclos de aquecimento em altas temperaturas, o que pode gerar um maior custo na sua aplicação (gastos com paradas, equipe técnica e a própria tinta), uma vez que o substrato deverá ser pintado periodicamente.

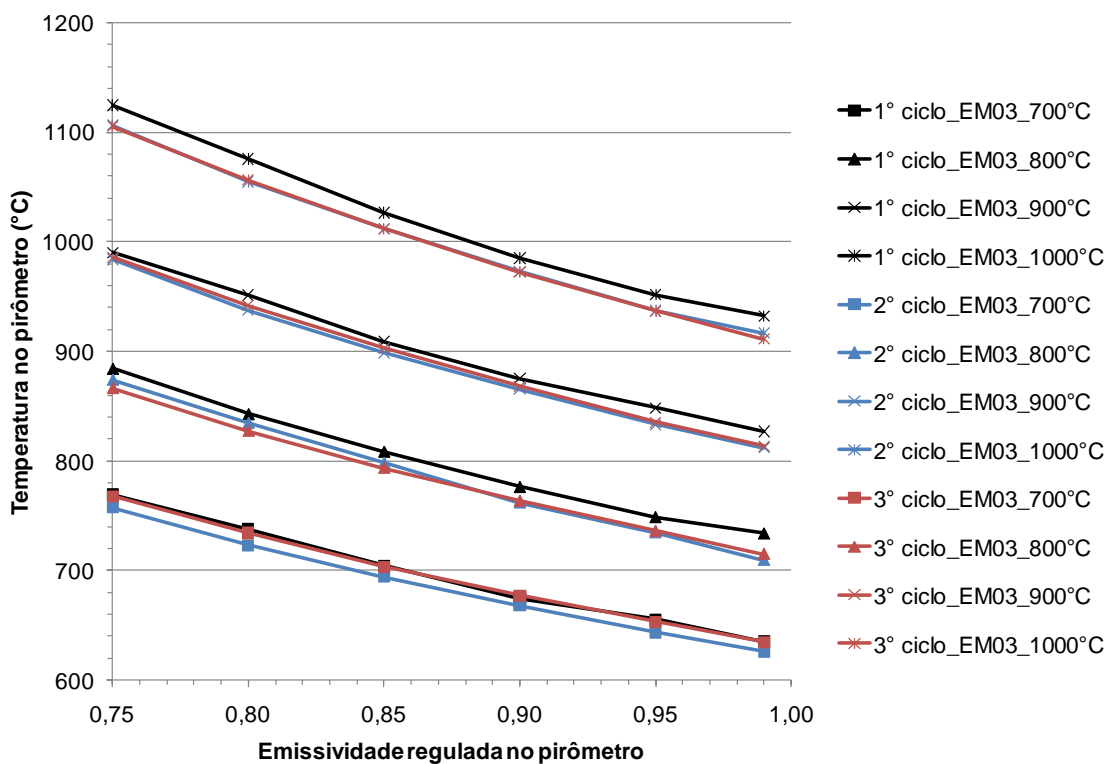


Figura 5. 26. Medidas de temperatura com pirômetro da tinta quando submetida a três ensaios de queima de 700 até 1000°C seqüenciais.

5.2.3. Resistência ao choque térmico

O tijolo B foi escolhido como substrato para os testes de resistência ao choque térmico por ser o material que teve a maior queda de módulo elástico entre os refratários estudados nesse projeto.

Os testes mostraram que o módulo elástico residual das amostras pintadas se encontra dentro do erro daqueles obtidos pelos não cobertos com a tinta. A diferença do valor de módulo elástico entre as curvas é devido à heterogeneidade das amostras (Figura 5.27).

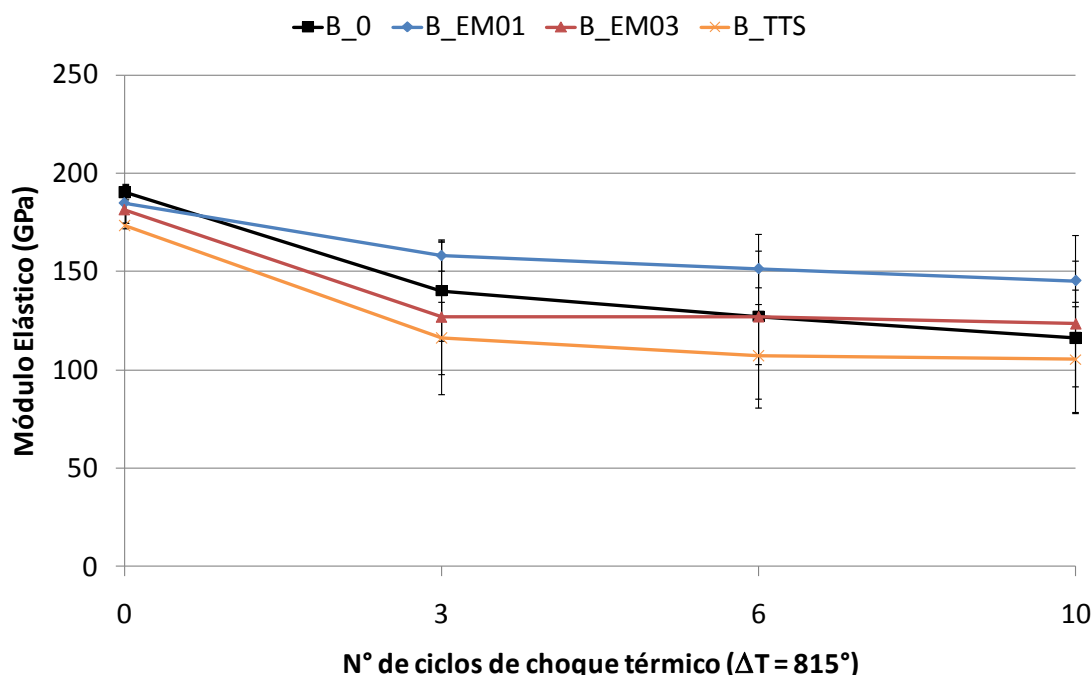


Figura 5. 27. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo B pintado com tintas de alta emissividade.

Entretanto, a queda percentual do módulo elástico foi menos acentuada nas amostras pintadas com EM01 e EM03 e para as recobertas com TTS foi semelhante aos corpos-de-prova onde não se aplicou tinta (Figura 5.28).

Os materiais pintados com EM01, os quais apresentaram menores temperaturas quando avaliadas com o pirômetro, foram os mais resistentes aos danos por choque térmico, com uma queda de 21% aproximadamente em relação aos 39% do tijolo não revestido. O material recoberto com EM03 teve uma queda do módulo elástico de 31,5% e o recoberto com TTS apresentou 39,1% de queda do módulo elástico, que é aproximadamente o mesmo valor do tijolo B sem tinta.

De acordo com a literatura [44], o substrato que recebe aplicação de tinta de alta emissividade deveria apresentar uma redução nos danos causados por ciclos térmicos. Observou-se no teste usando o pirômetro (Figura 5.20) que a tinta de alta emissividade colaborou para a redução da temperatura do corpo-de-prova, ou seja, sua propriedade de reemitir energia contribuiu para minimizar o calor absorvido pelo refratário. O desejado é que a diferença de temperatura provocada durante o choque térmico seja menor que o ΔT de

815°C, dessa maneira as tensões geradas pela ciclagem térmica são reduzidas. Demais testes com os substratos A, C e D recobertos ou não pelas tintas de alta emissividade foram realizados (Apêndice E), porém não foi observado nenhum efeito significativo.

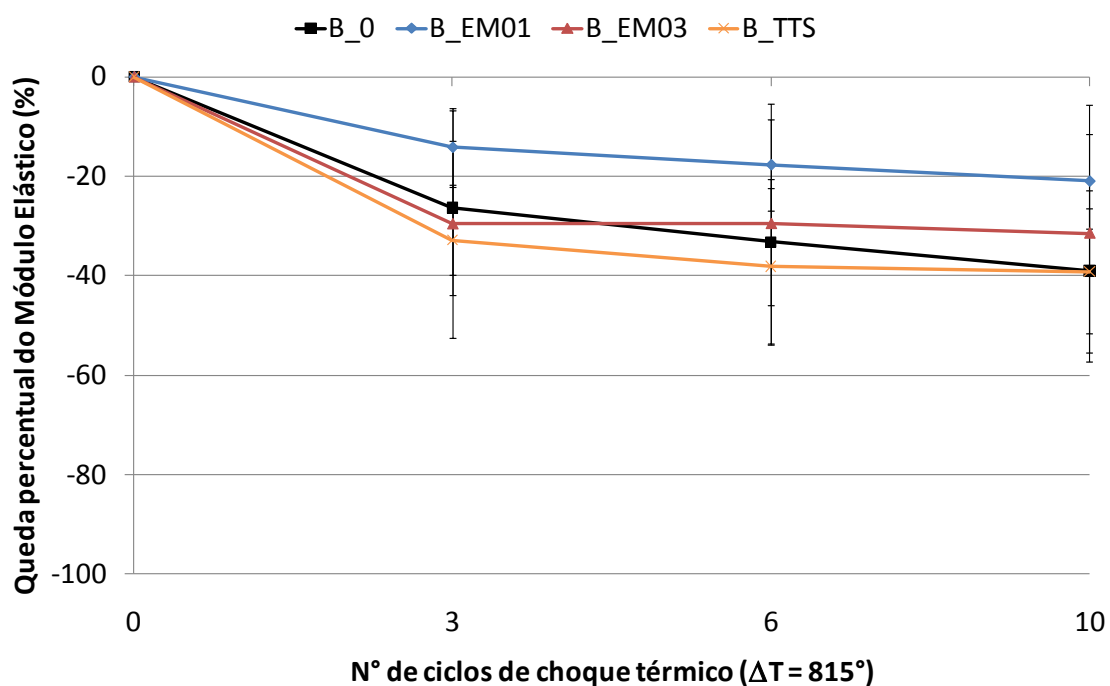


Figura 5. 28. Queda percentual do Módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo B pintado com tintas de alta emissividade.

5.2.4 Análise de eficiência da tinta de alta emissividade em função da temperatura de uma carga submetida à alta temperatura.

Para simular a eficiência das tintas de alta emissividade buscou-se observar a sua influência no aquecimento de uma carga metálica e cerâmica dentro do forno, cujo interior foi revestido com placas refratárias pintadas ou não com tintas de alta emissividade.

Inicialmente, realizou-se a etapa de calibração, onde verificou-se a influência da posição de uma carga no interior do forno e a reprodutibilidade do ensaio. Foram usadas placas refratárias sem o recobrimento de tintas,

termopar tipo K no interior do forno e uma carga com um termopar, também tipo K, acoplado a sua face superior. A coleta dos dados forneceu a temperatura de aquecimento, patamar e resfriamento do forno e da carga.

O teste de posicionamento da carga foi realizado para verificar se sua posição dentro do forno pode influenciar o seu aquecimento. Neste caso, a carga foi colocada em dois pontos distintos: no centro do forno e próximo à porta do forno. O teste foi repetido mais uma vez para as duas variações e o resultado final é apresentado na Figura 5.29.

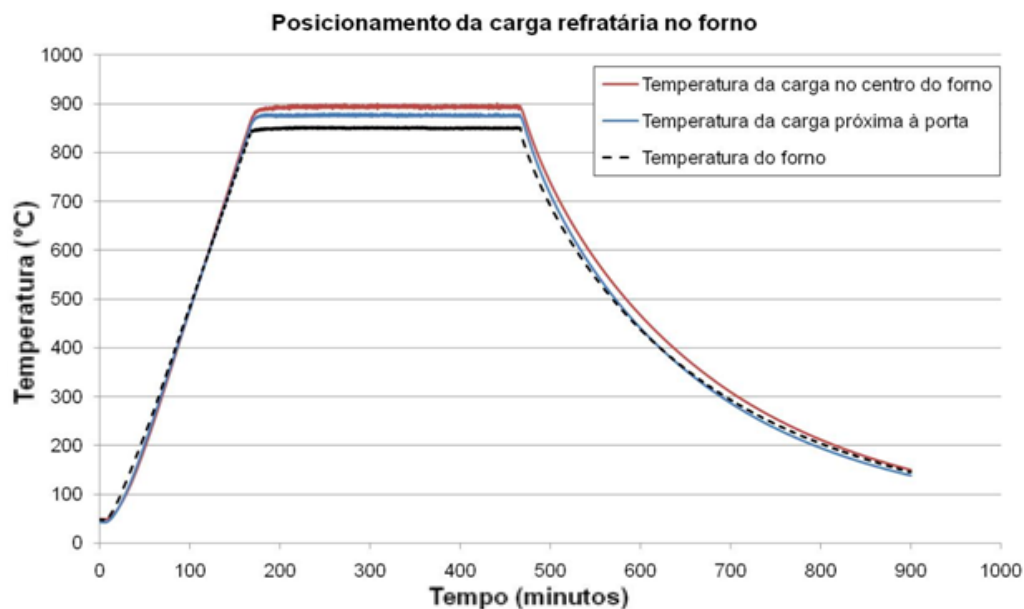


Figura 5. 29. Curva de tratamento térmico de uma carga refratária em duas posições distintas dentro do forno: central e próxima à porta.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.29, as amostras posicionadas no centro e junto à porta do forno apresentaram temperaturas muito próximas durante o aquecimento. Entretanto, durante o tempo de patamar, a carga posicionada no centro do forno atingiu uma temperatura aproximadamente 18°C superior. O resfriamento foi mais lento para esta mesma carga central porque o material estava mais quente. Além disso, o resfriamento deste forno não é programado pelo controlador de temperatura, sendo assim as medidas obtidas não seguem um padrão coerente, indicando

que não devem ser consideradas como um resultado decorrente da aplicação da tinta nos refratários que revestem o forno.

Assim, a posição central foi escolhida como base para todos os testes realizados deste estudo por apresentar temperatura média de patamar mais elevada e, portanto um aquecimento mais efetivo da carga.

A repetição do ensaio com a carga refratária no centro do forno revestido com as placas refratárias não pintadas é apresentada na Figura 5.30. Observe-se que as curvas do teste 1 e 2 se sobrepõem, além disso a temperatura do forno também é apresentada como referência. Esta calibração permitiu comprovar a reprodutibilidade e, portanto, confiabilidade do ensaio.

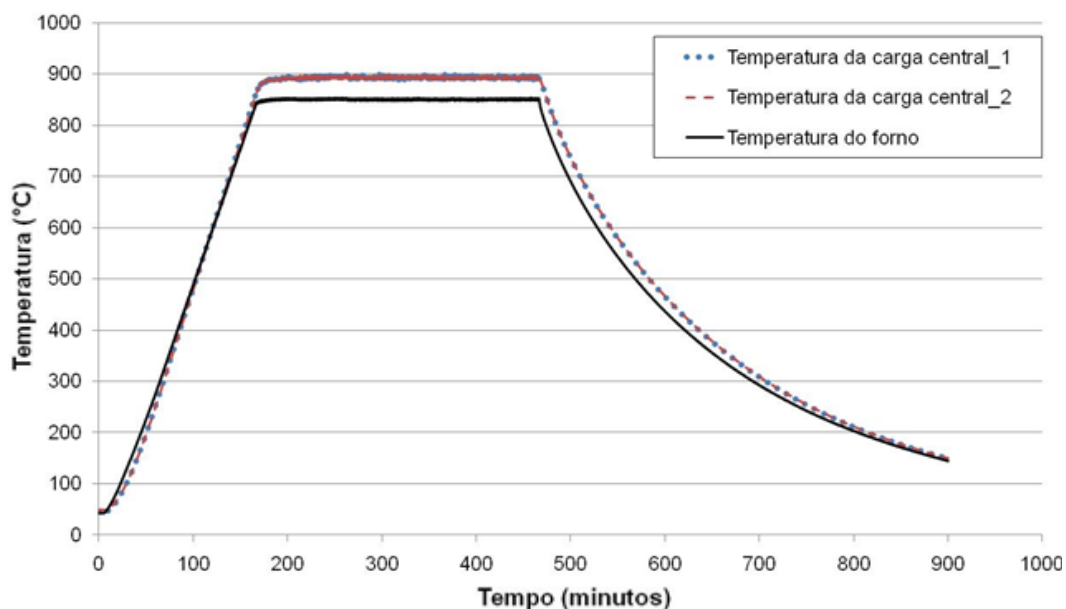


Figura 5. 30. Repetição do tratamento térmico de uma carga refratária central: testes 1 e 2.

Nos testes a seguir as placas refratárias que revestem o forno foram pintadas com a tinta de alta emissividade comercial EM03 e a TTS, desenvolvida em laboratório. Os ensaios são sempre comparados aos com placas não recobertas. As cargas usadas são: refratária (com termopar tipo K acoplado em sua face superior) e metálica (com um termopar tipo K encaixado num orifício central).

Testes com carga refratária

Nos gráficos das Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 são apresentados os resultados de aquecimento e resfriamento da carga cerâmica no forno com as placas não revestidas, e pintadas com EM03 (primeiro e quarto ciclo). Durante o aquecimento e o resfriamento, a presença da tinta EM03 fez com que a carga ficasse com uma temperatura 20°C e 10°C superior, respectivamente ao primeiro e quarto ciclo, comparado ao teste com as placas não recobertas.

Isto ocorreu porque, a radiação térmica que está sendo emitida pelo revestimento de alta emissividade aquece mais rapidamente a carga, que se encontra a uma temperatura inferior a dele. Além disso, o revestimento continua emitindo radiação mesmo após o forno ter sido desligado, como já foi descrito na literatura [51]. No entanto, ao longo dos ciclos de aquecimento/resfriamento observa-se uma redução da eficiência da tinta, pois a temperatura da carga aumentou apenas 10°C em relação às placas sem recobrimento de tinta.

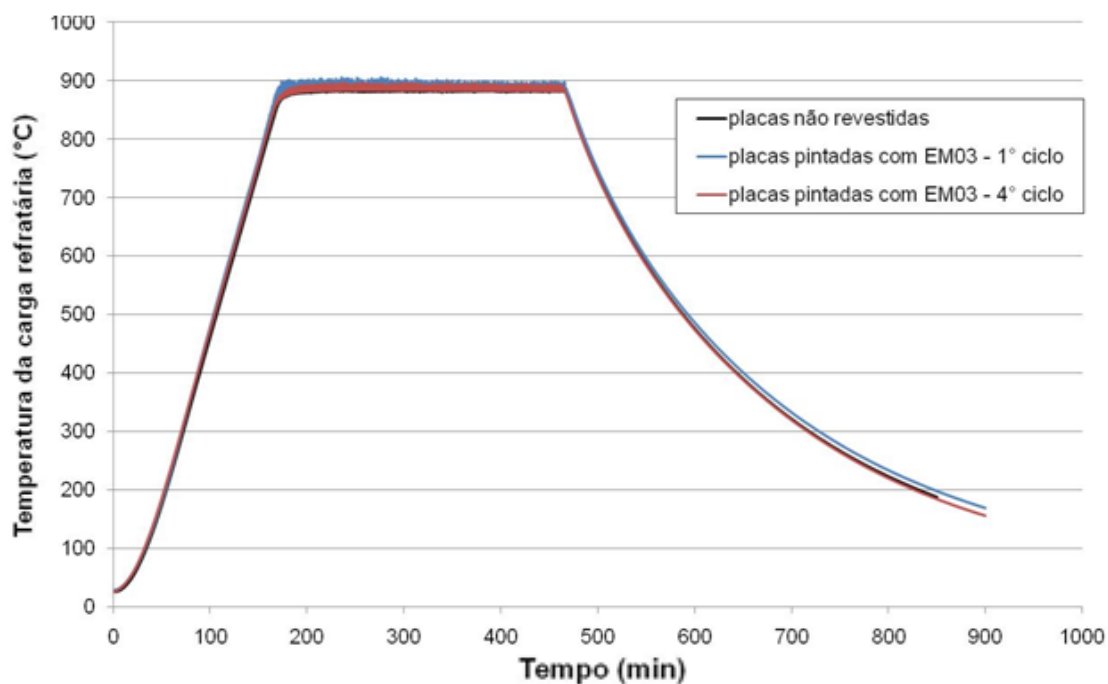


Figura 5. 31. Curva de tratamento térmico de uma carga, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com EM03.

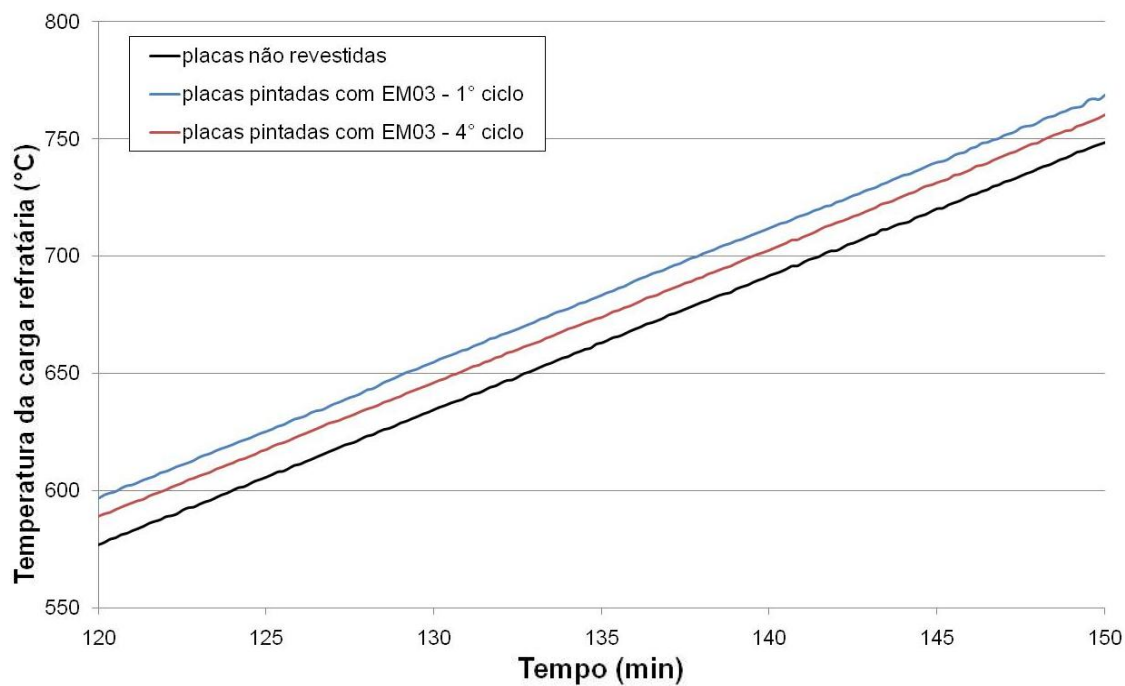


Figura 5. 32. Curva de aquecimento da carga cerâmica na presença e ausência da tinta de alta emissividade EM03.

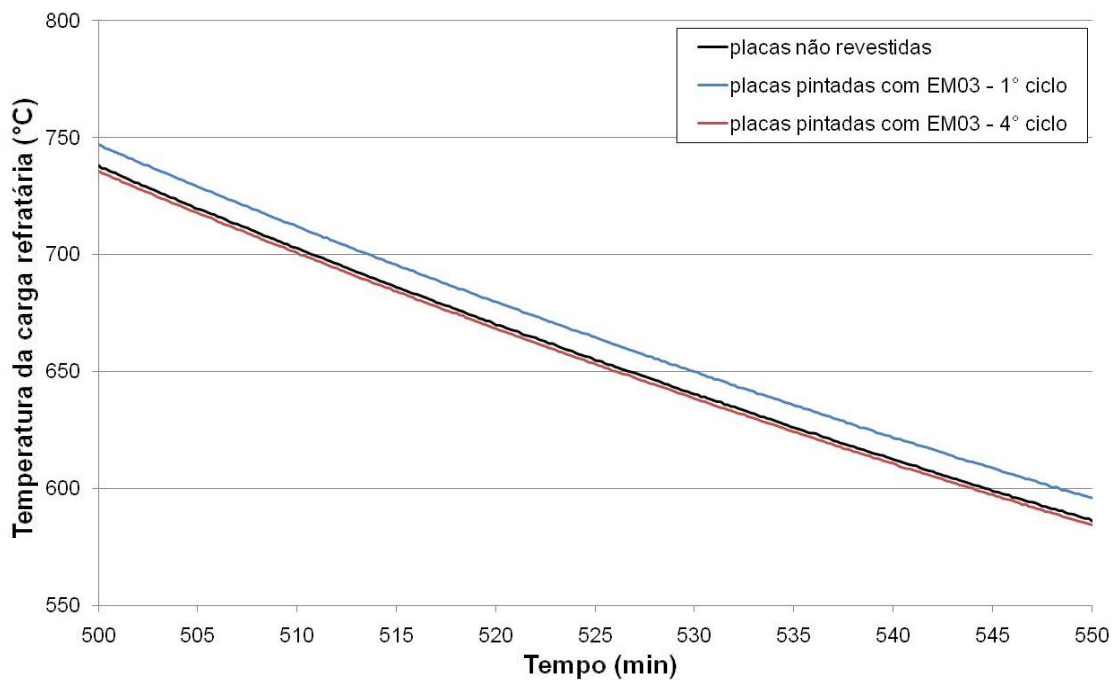


Figura 5. 33. Curva de resfriamento da carga cerâmica na presença e ausência da tinta de alta emissividade EM03.

Na Figura 5.34 observa-se no patamar de 850 °C um aumento de até 8 °C na temperatura da carga aquecida no forno com as placas revestidas de tinta EM03. Entretanto, este aumento de temperatura não se mantém ao longo dos ciclos, indicando mais uma vez a redução da eficiência da tinta. Para melhor visualização foram traçadas linhas médias nas curvas do patamar dos ensaios na Figura 5.34, e nas demais que destacam o mesmo aspecto.

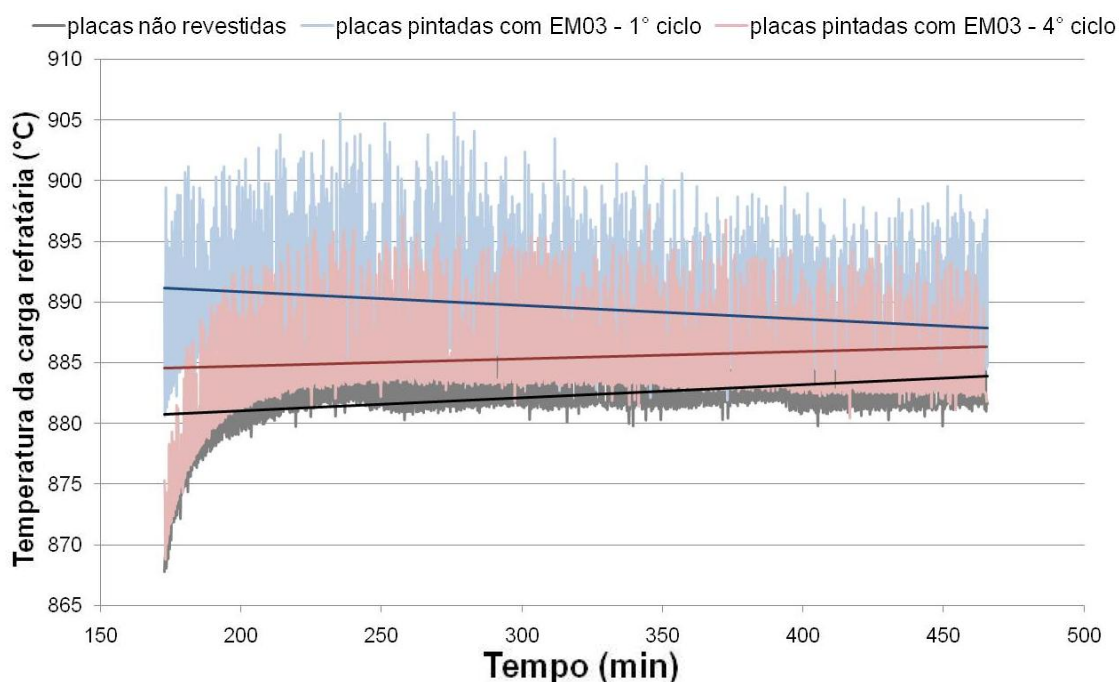


Figura 5. 34. Medidas de temperatura da carga cerâmica no patamar de 850 °C na presença e ausência da tinta de alta emissividade EM03.

Analisando as medidas de temperatura da atmosfera do forno registradas pelo termopar (Figura 5.35) observa-se um aumento pouco significativo na temperatura do forno, de aproximadamente 1°C, quando na presença de paredes revestidas com a tinta comercial. Esta pequena diferença é atribuída à imprecisão das medidas de temperatura do forno. Este resultado indica que os gases presentes na atmosfera deste não estão absorvendo a radiação que está sendo emitida pela tinta, ou seja, não estão dissipando o calor que deve ser absorvido pela carga de interesse.

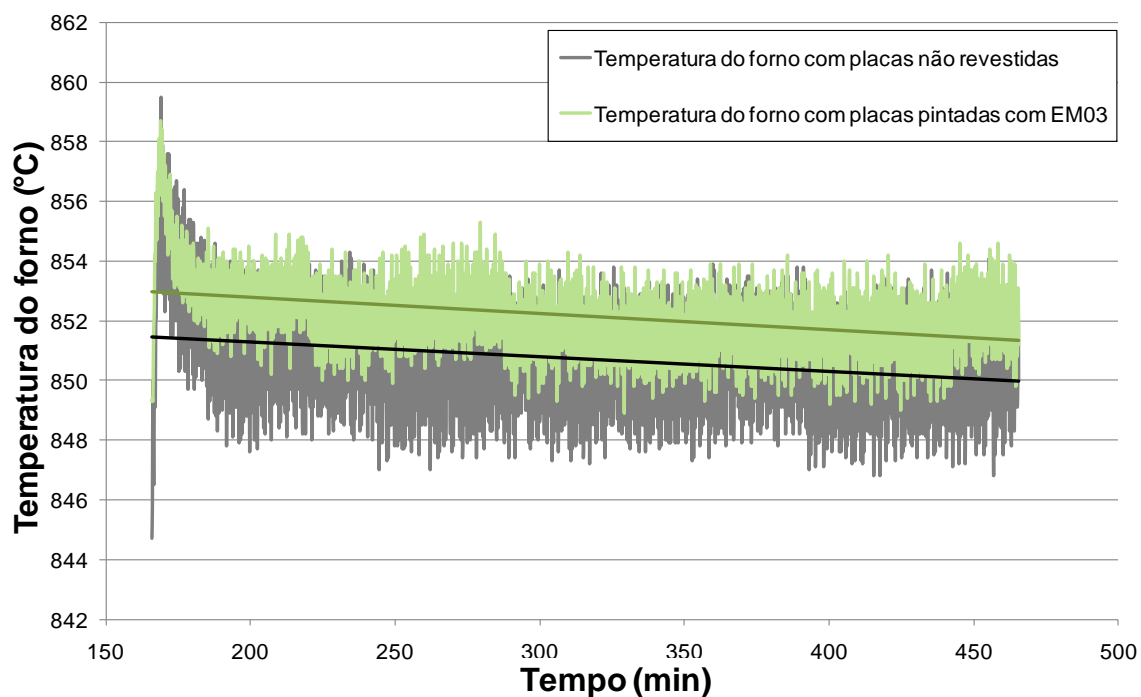


Figura 5. 35. Temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com EM03.

Quando cessa o aquecimento do forno, as principais fontes de calor passam a ser as placas e a carga aquecidas, embora ainda exista um fluxo de energia das resistências ainda quentes para a câmara do forno. A Figura 5.36 destaca a curva de resfriamento do forno após o desligamento, onde se observa um aumento de 10 °C na temperatura deste para o ensaio com as placas refratárias revestidas de tinta de alta emissividade EM03. Isto indica que a tinta continua emitindo radiação para o ambiente de maneira mais eficiente do que se na ausência da tinta.

Analisou-se também, o aquecimento, patamar e resfriamento de uma carga refratária dentro do forno com as placas refratárias revestidas com a tinta TTS. A Figura 5.37 apresenta as curvas de tratamento térmico da carga para três ciclos de ensaio.

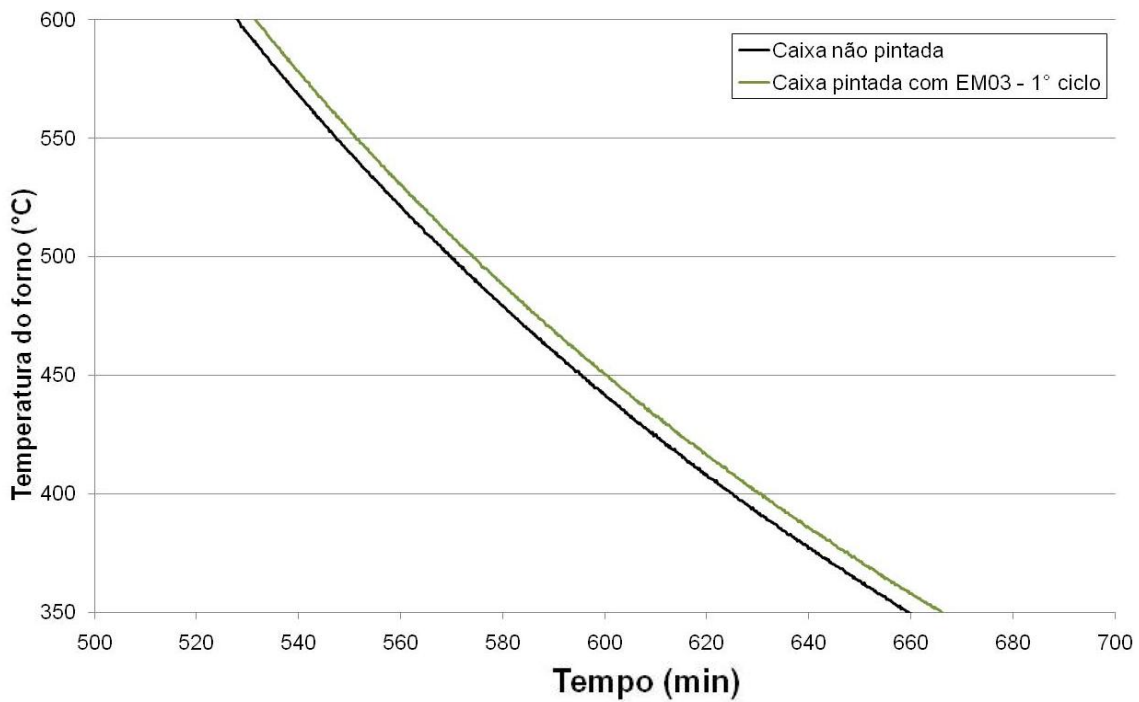


Figura 5. 36. Destaque do resfriamento da temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas.

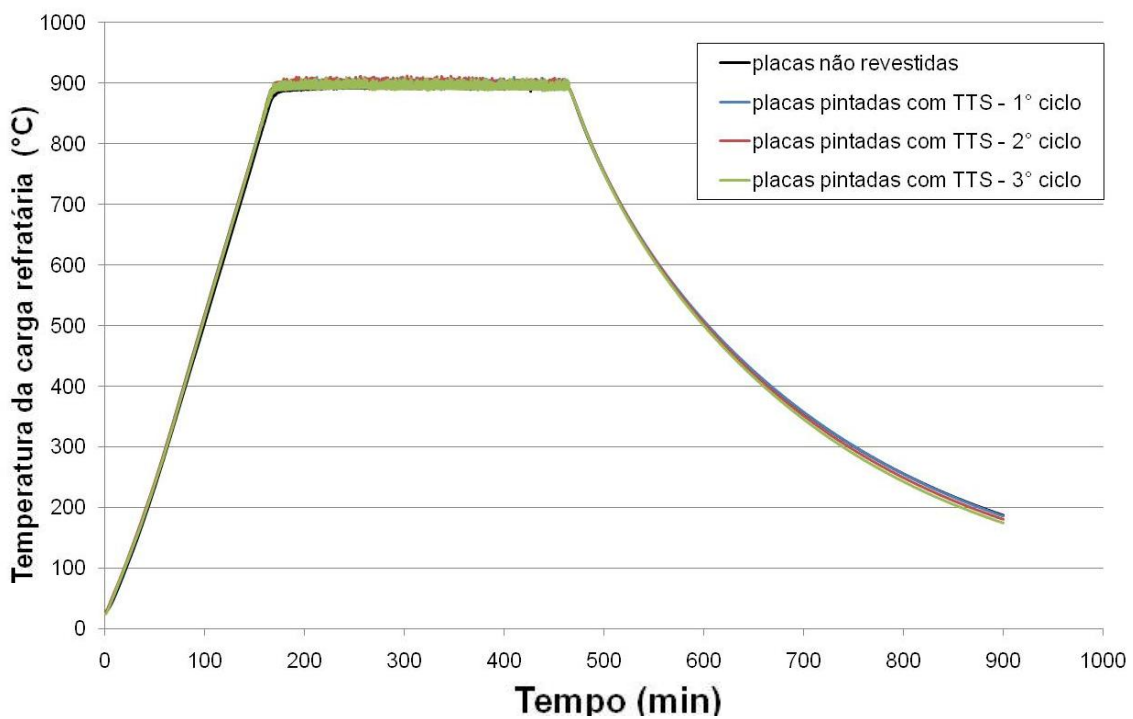


Figura 5. 37. Curva de tratamento térmico de uma carga, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com TTS.

Comparando-se com o ensaio com as placas não revestidas, durante o patamar a 850°C, observa-se um aumento de até 8°C da temperatura da carga no ensaio com as paredes pintadas com TTS (Figura 5.38), menor que o observado no ensaio com EM03. Contudo, o revestimento em TTS não reduz sua eficiência ao longo dos ciclos, já que todas as curvas se mantêm iguais e com uma variação máxima de 2°C, decorrente da imprecisão das medidas do forno. As linhas médias representam os patamares dos ensaios.

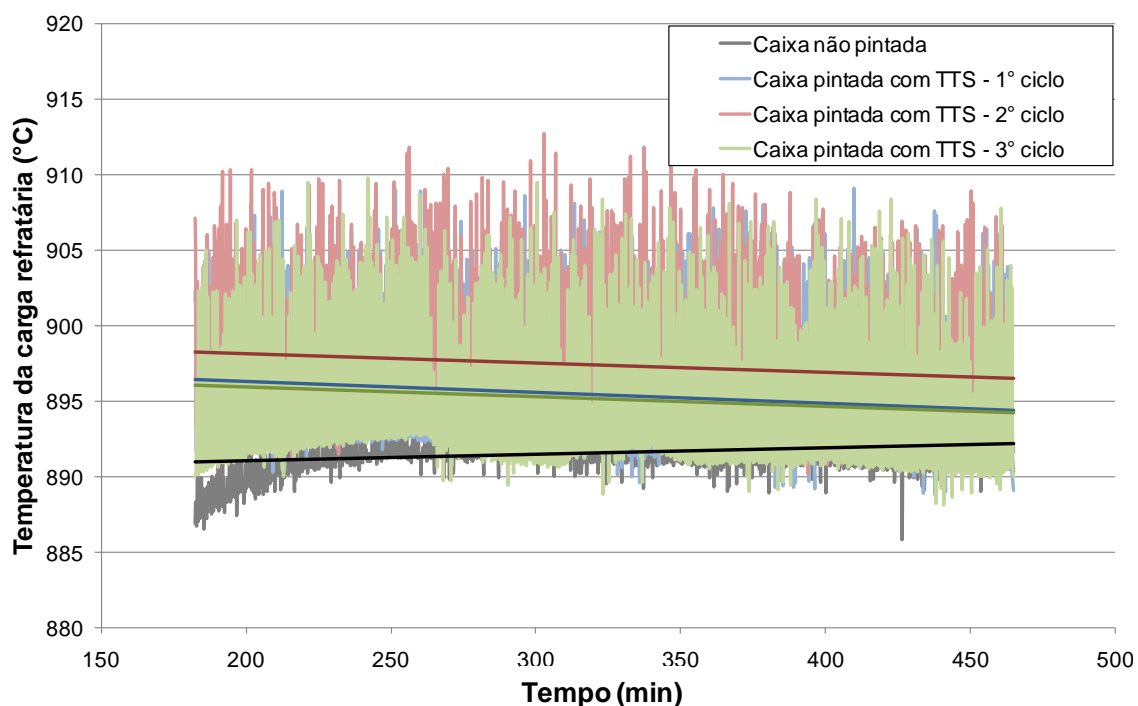


Figura 5. 38. Medidas de temperatura da carga cerâmica no patamar de 850 °C na presença e ausência da tinta de alta emissividade TTS.

Na análise da curva referente ao aquecimento, patamar e resfriamento do forno, Figuras 5.39 e 5.40, observa-se um comportamento semelhante ao teste com EM03, ou seja, nenhuma interferência significativa na temperatura do forno.

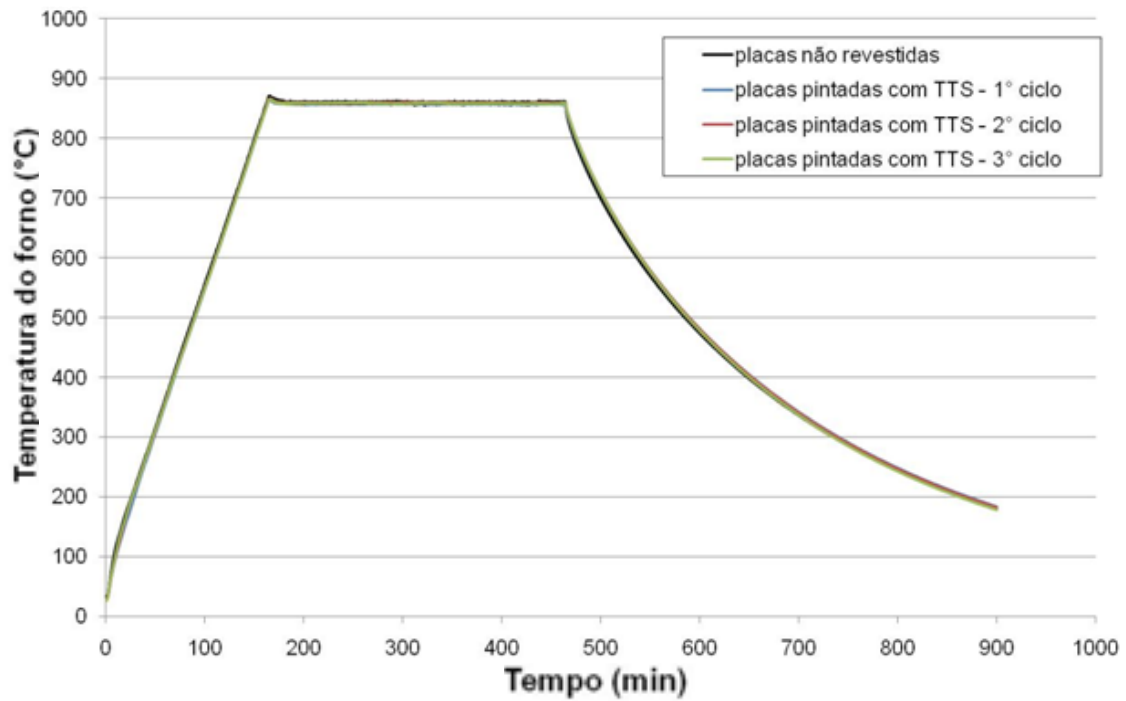


Figura 5. 39. Temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com TTS.

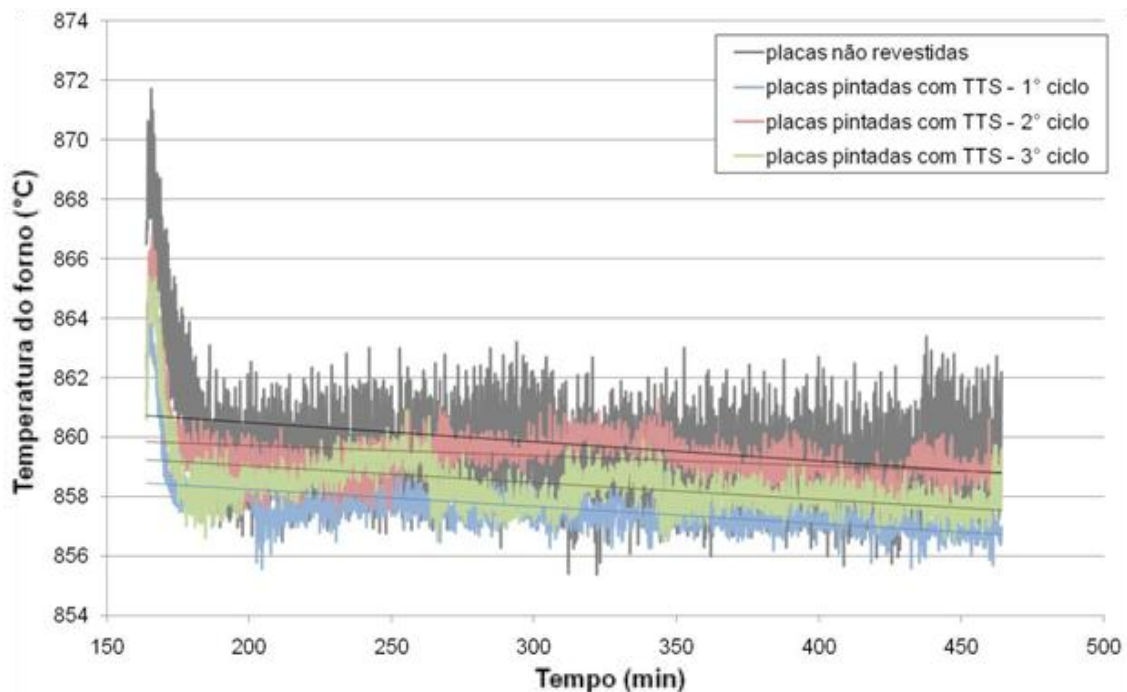


Figura 5. 40. Temperatura do forno, onde as placas refratárias foram ou não pintadas com TTS.

Testes com carga metálica

Os dados coletados são referentes às temperaturas da carga posicionada no centro do forno com um termopar tipo K encaixado no centro da carga. As Figuras 5.41, 5.42 e 5.43 apresentam o ensaio geral, as curvas de aquecimento e no patamar da carga metálica, respectivamente. Para cada ensaio foram feitos mais de um ciclo a fim de verificar se os efeitos da tinta são ou não detectados.

Analisando os resultados da Figura 5.42, nota-se que durante o aquecimento, a presença de paredes pintadas com EM03 contribuiu para um aumento de 20°C na temperatura da carga, mas ao longo dos ciclos observa-se uma perda de eficiência da tinta. Isto ocorre porque este acréscimo no aquecimento da carga se reduz ao longo dos ensaios até apresentar as mesmas temperaturas medidas com as paredes não pintadas. O resfriamento não foi considerado, pois o mesmo não é controlado pelo forno.

No patamar de 850°C (Figura 5.43) observa-se um aumento de até 9°C na temperatura da carga metálica na presença de paredes pintadas com EM03, entretanto este aumento torna-se 1°C menor ao longo dos ciclos, mostrando uma pequena perda da eficiência da tinta. Na Figura 5.43 nota-se o melhor efeito da tinta de alta emissividade no aquecimento de uma carga metálica do que de uma carga cerâmica (Figura 5.34), cujas medidas de temperatura variaram muito e apresentaram maior imprecisão.

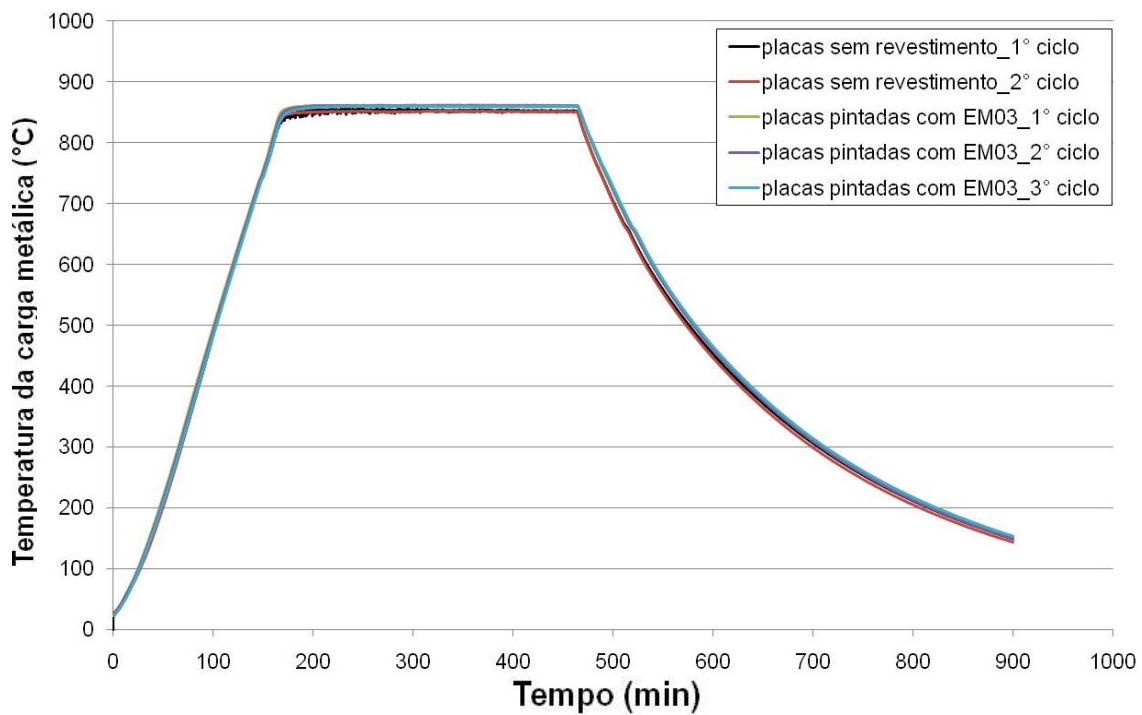


Figura 5. 41. Curva de tratamento térmico da carga metálica onde paredes foram ou não pintadas com EM03.

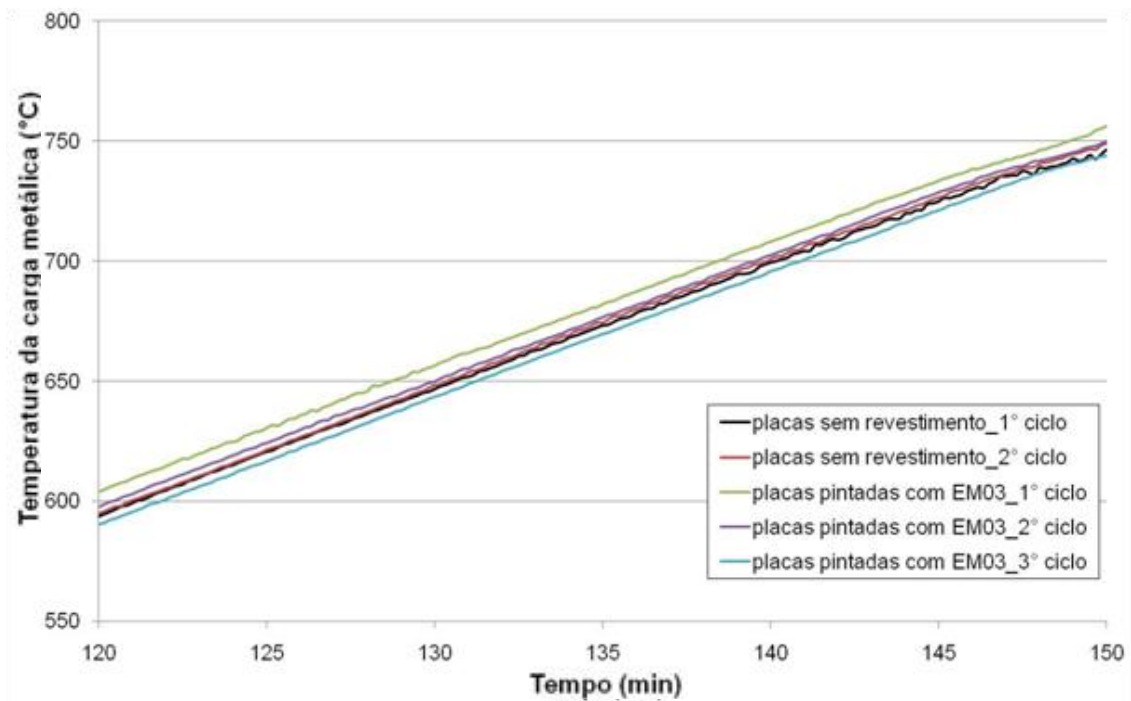


Figura 5. 42. Aquecimento da carga metálica com placas recobertas ou não com tinta EM03.

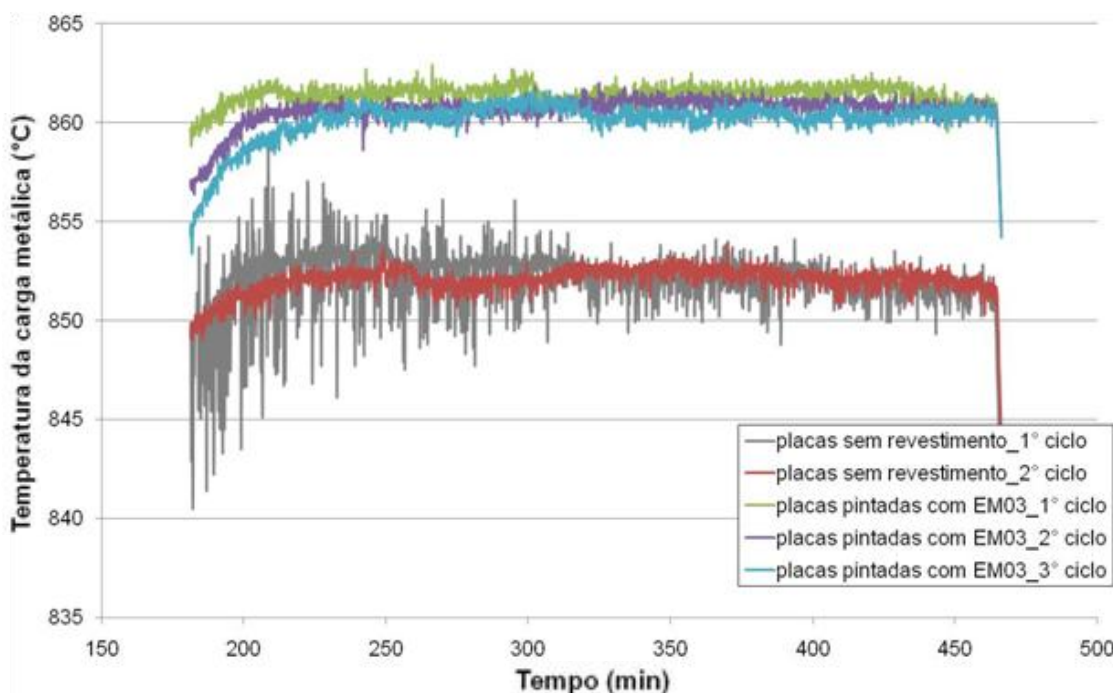


Figura 5. 43. Patamar de aquecimento da carga metálica com placas recobertas ou não com tinta EM03.

A tinta TTS desenvolvida no laboratório também foi testada da mesma forma que a tinta comercial EM03. Na Figura 5.44 são apresentadas as curvas de aquecimento/resfriamento de uma carga metálica em um forno com as paredes não pintadas e com as paredes recobertas após ser submetida a dois ciclos de ensaio. De acordo com os resultados, não ocorre mudanças significativas nas temperaturas de aquecimento e resfriamento. O patamar (Figura 5.45) mostra que o uso da tinta TTS apresentou um acréscimo de menos 5°C na temperatura da carga. Como não houve efeito não é possível dizer se houve ou não perda da eficiência ao longo dos ciclos.

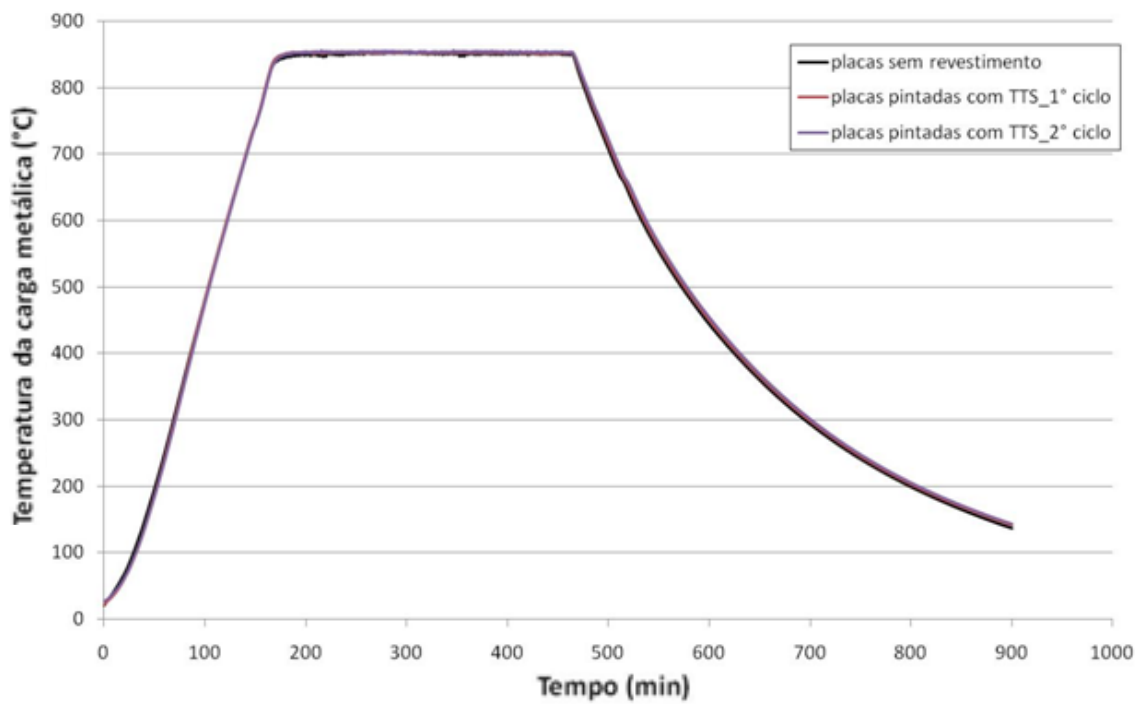


Figura 5. 44. Curva de tratamento térmico da carga metálica onde paredes foram ou não pintadas com TTS.

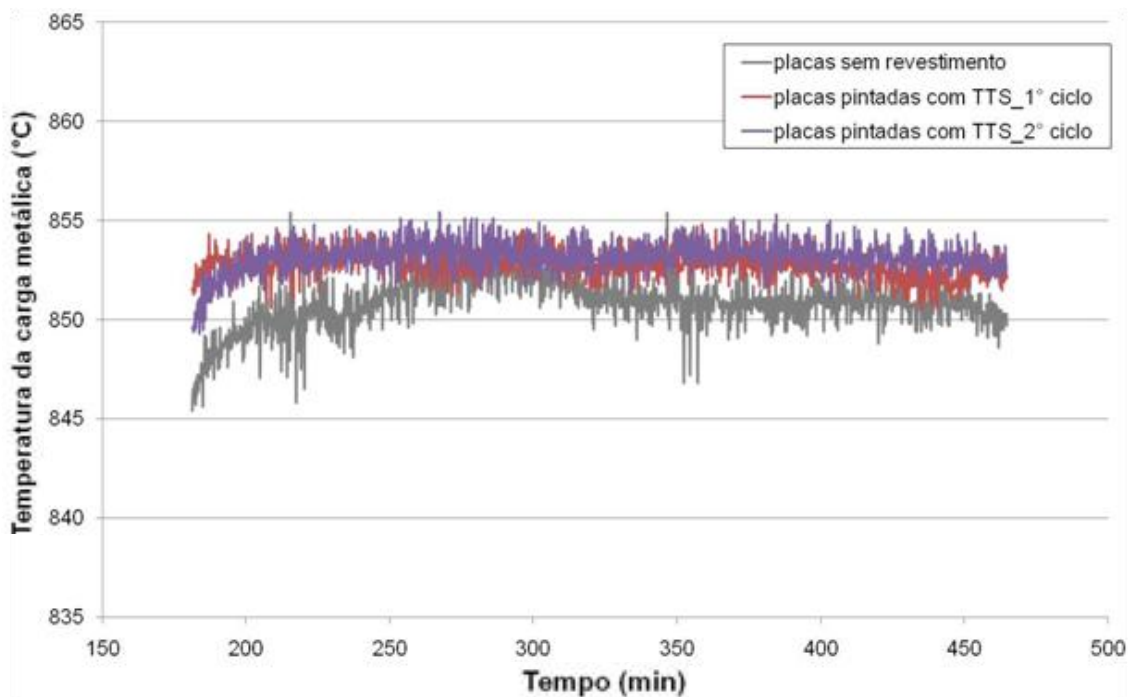


Figura 5. 45. Destaque do patamar da Figura 5.44.

5.2.5 Aplicação da tinta de alta emissividade no cadinho de transporte de alumínio líquido

Para verificar a redução da perda térmica durante o transporte e a manutenção da temperatura do alumínio líquido dentro do cadinho, realizaram-se acompanhamentos semanais das temperaturas do metal durante o seu vazamento na sua chegada à empresa cliente da Alcoa.

Foram aferidas várias medidas de temperatura em dois cadinhos: I e II. O cadinho I foi usado para o transporte do alumínio líquido antes e após ter sua tampa pintada internamente com a tinta comercial EM04 de alta emissividade, durante dias distintos. O cadinho II é semelhante ao I, porém, para efeito de comparação, não foi submetido à pintura. As medidas de temperatura coletadas foram realizadas nos mesmos dias e nas mesmas condições.

Na Tabela 5.8 observa-se as medidas de temperatura do alumínio líquido, durante seu vazamento, transportado pelo cadinho I, antes (dia 1) e após (dia 2) a tampa do cadinho ser pintada. Na Tabela 5.8 verifica-se as mesmas medidas realizadas com o cadinho II, porém este não foi pintado.

Tabela 5. 8. Medidas da temperatura do alumínio líquido vazado dos cadinhos (a) I, antes e após a pintura da face interna da sua tampa com a tinta de alta emissividade comercial e (b) II, que não foi pintado.

Cadinho	Dia 1		Dia 2	
	Condição	Temperatura (°C)	Condição	Temperatura (°C)
I	Não pintado	734	Pintado	730
II	Não pintado	736	Não pintado	729

Os resultados não indicaram aumento na temperatura média do alumínio

líquido após a aplicação da tinta no cadinho I e observa-se também uma diminuição na temperatura do vazamento. Um mesmo comportamento é verificado nas medidas realizadas com o cadinho II, enfatizando que a tinta não contribuiu para a redução da perda térmica durante o transporte do alumínio.

Um fator observado durante o transporte do cadinho é que uma quantidade de alumínio metálico líquido adere à face interna da tampa. Isso pode dificultar a atuação da tinta após a primeira viagem, pois a área pintada exposta é reduzida.

Outra razão para a ineficácia da tinta provavelmente se deve a sua aplicação não ter sido em um equipamento que possui fonte de calor. Inicialmente, a tampa revestida com a tinta é aquecida a uma temperatura superior a do alumínio líquido, o que permite emitir radiação térmica, para o interior do cadinho. Porém, a tampa não se mantém aquecida a altas temperaturas por todo o trajeto, uma vez que o calor flui do material mais quente para o mais frio, impossibilitando a emissão de radiação térmica para o alumínio líquido. Além do mais, o volume do alumínio líquido que é transportado é muito grande, requerendo muita energia térmica para mantê-lo aquecido.

Dessa forma, vemos que a aplicação da tinta de alta emissividade na tampa de cadinhos não é eficiente e nem viável. Entretanto, estas tintas podem trazer grandes benefícios em outros processos da indústria que envolvam fontes de calor e a necessidade de otimizar o aquecimento de cargas, como por exemplo, fornos de fusão e espera. No caso do cadinho, seria mais interessante um recobrimento de alta reflexão, dificultando a troca de calor entre interior e exterior. Um sistema semelhante ao de uma garrafa térmica.

6 CONCLUSÕES

A seleção de materiais refratários consistiu na análise das propriedades de tijolos e concretos candidatos ao revestimento de fornos de fusão e espera. O presente trabalho destacou os ensaios considerados fundamentais para a adequada seleção: resistência ao ataque químico, difração de raios X, análises físicas (porosidade aparente, porosimetria de mercúrio e permeabilidade), resistência ao choque térmico, resistência mecânica a alta temperatura e resistência a erosão.

Dessa forma foi possível definir quais tijolos e concretos tem melhores resistência à infiltração/corrosão do alumínio líquido e superior resistência ao choque térmico e de resistência mecânica. Conclui-se também que por meio do estudo de seleção de materiais permite-se o conhecimento de novos produtos e fornecedores alternativos para a indústria de alumínio.

Os resultados de caracterização também alertam a necessária atenção que se deve dar aos dados contidos nas folhas de dados técnicos. Primeiro, pelo limitado número de testes e resultados apresentados. Segundo, que a alteração dos dados apresentados nessas folhas, tende a ser muito menos constante que as reais alterações que se faz nos produtos.

Como uma alternativa viável para a diminuição do consumo de combustível e visando a redução de gasto com energia, o uso da tinta de alta emissividade foi considerado.

Existe uma falta de estudos específicos e aprofundados na área de medição da emissividade. As análises de eficiência energética das tintas de alta emissividade são alternativas indiretas para compreender a atuação desse material no refratário.

Conclui-se que o uso do pirômetro, o ensaio de aquecimento de uma carga dentro de um forno com paredes recobertas com tinta de alta emissividade e os ensaios de choque térmico em refratários pintados são análises capazes de caracterizar a influência desta nova tecnologia.

O uso do pirômetro de infravermelho permitiu observar que a tinta reduz a temperatura do substrato comparado aos mesmos sem tal cobertura. Na

caracterização por choque térmico foi constatado que os materiais recobertos com a tinta de alta emissividade apresentaram uma menor queda percentual do módulo elástico e tal característica comprova o resultado encontrado nas medidas com o pirômetro, ou seja, a tinta reduz a variação de temperatura na ciclagem térmica, conseqüentemente, o choque térmico é menos danoso.

Pelas medidas realizadas em um forno com paredes refratárias revestidas com a tinta de alta emissividade, concluiu-se que a carga aquecida alcança uma temperatura superior comparado ao mesmo teste realizado com o refratário não pintado. Entretanto, esse aquecimento superior da carga é reduzido ao longo dos ciclos de ensaios, mostrando uma perda da eficiência, o que acarretaria em uma nova aplicação da tinta no substrato e isto representa um custo excedente.

Os testes industriais usando cadinhos de transportes com o interior das tampas pintadas não apontaram uma melhora significativa, sendo a causa provável a falta da fonte de calor deste equipamento.

Dessa forma, os resultados obtidos apontaram que a análise conjunta envolvendo a correta seleção de refratários e a aplicação de tintas de alta emissividade se mostraram de extrema importância na redução de custos associados aos refratários para fornos de fusão e espera. Além da diminuição do desgaste químico e termo-mecânico e conseqüente aumento de vida útil, reduzindo o número de paradas para troca de refratários, também foi identificada uma potencial redução no consumo energético dos fornos graças à eficiência energética das tintas. O estudo demonstrou a relevância em se utilizar os conhecimentos teóricos de ciência e engenharia dos materiais para aumentar o nível de competitividade e sustentabilidade da indústria de alumínio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi analisado e concluído nesta dissertação, sugere-se para o futuro a realização dos seguintes estudos:

- Avaliar o contato do alumínio líquido com o refratário nos fornos de fusão e espera com testes dinâmicos, como por exemplo, o uso de um forno rotativo.
- Estudar a conservação de energia dos fornos de fusão e espera avaliando mais detalhadamente as características dos refratários como, condutividade térmica, composição, porosidade, etc. Buscar dados sobre o impacto da mudança de refratários nos fornos de fusão e espera e, assim, uma possibilidade de otimização do forno.
- Estudar a adesão e compatibilidade entre tijolos e concretos, caso definam-se novas combinações destes materiais no projeto do forno.
- Estudar em maiores detalhes e avaliar de forma prática e com aplicação industrial o uso de tintas de alta emissividade. Sugere-se um acompanhamento estruturado do desempenho do forno quando este estiver pintado internamente com a tinta e os resultados comparados com o desempenho do mesmo equipamento não revestido.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAS, S. K.; YIN, W. The worldwide aluminum economy: the current state of the industry. **Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society**, v.59, n. 11, 57-63, 2007.
2. Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural. Nº 164. **Ministério de Minas e Energia e, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral**, 2008. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/publicacoes/Informativos/InformalInfo_Estatxstico_do_Setor_Metalxrgico_-_agosto2008.pdf>. Acesso em: agosto 2010.
3. **Associação Brasileira de Alumínio**, Abril 2011. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/noticias/noticias.asp>>. Acesso em: outubro 2011.
4. SOBRE: emprego. **Associação Brasileira do Alumínio**. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/industria/perfil.asp>>. Acesso em: julho 2011.
5. SOBRE: consumo de alumínio. **London Metal Exchange**. Disponível em: <http://www.lme.com/aluminium_industryusage.asp>. Acesso em: 2011 junho.
6. SOBRE: uso do alumínio. **Associação Brasileira de Alumínio**. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/noticias/noticias.asp>>. Acesso em: Setembro 2010.
7. SOBRE: consumo de alumínio. **Associação Brasileira de Alumínio**. Disponível em: <http://www.abal.org.br/noticias/lista_noticia.asp?id=658>. Acesso em: 2011 Maio.
8. DAMÉ, L. Sobre: investimento na indústria de alumínio: "Indústria de alumínio vai manter R\$8 milhões." **O Globo**, 11 março 2009. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/economia/mat/2009/03/11/industria-de-aluminio-vai-manter-investimentos-de-8-bilhoes-754791127.asp>>. Acesso em: setembro 2010.
9. SOBRE: reserva de bauxita. **Instituto Brasileiro de Mineração**. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/>>. Acesso em: setembro 2010.

10. SOBRE: consumo de alumínio sustentável. **The Future Builds on Aluminium**. Disponível em: <<http://greenbuilding.world-aluminium.org>>. Acesso em: setembro 2010.
11. SOBRE: processo de obtenção de alumínio. **Associação Brasileira de Alumínio**. Disponível em: <http://www.abal.org.br/industria/estatisticas_totalalupri.asp>. Acesso em: agosto 2010.
12. Dados fornecidos pela Alcoa Alumínio S.A. Poços de Caldas/MG, 2010.
13. Elkem Silicon Materials, setembro 2010. Disponível em: <http://www.ceramite.elkem.com/eway/default.aspx?pid=247&trg=Main_7316&Main_7316=7318:0:4,4377:1:0:0:0:0>.
14. UTIGARD, T.A., FRIESEN, K., ROY, J. L., SILNY, A., DUPUIS C. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing. **Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society**, v. 50, n. 11, p. 38-43, 1998.
15. TASSOT, P. et al. Refractory concepts and solutions for the aluminum industry. In: **45° International Colloquium on Refractories**, Aachen, Alemanha, 2002, Anais, p.105-112.
16. TASSOT, P.; FLEßNER, G. Monolithics for the aluminium industry. **Plibrico Internacional**, Aachen, Alemanha, 2004, p. 110-115.
17. BITENCOURT, C. S. et al. Fundamentos em refratários para contato de alumínio líquido. In: **53° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2009, CD-ROM.
18. MIYAJI, D. Y. et al. Refratários para o transporte de alumínio líquido: fundamentos, simulação e prática industrial. **Cerâmica**, v.55, n.335, p.296-304, 2009.
19. SILJAN, O. J. et al. Refractories for molten aluminum contact, Part I: thermodynamics and kinetics. In: **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR-ALAFAR '01)**, Cancun, Mexico, 2001. Anais, p. 531–550.

20. OZTURK, K.; CHEN, L.; LIU, Z. Thermodynamic assessment of the Al-Ca binary system using random solution and associate models. **Journal of Alloys and Compounds**, 340, n.1-2 p. 199-206, 2002.
21. LECOINTE, S.; SCHNABEL, M.; MEUNIER, P. **New monolithic matrix for modern aluminium furnace linings and the new alloy generation.** Cancun, México: UNITECR, 2001, p.1621-1627.
22. RESENDE, W. S. et al. New refractories for aluminum melting furnaces. **Refractories Applications and News**, v.7, n.2, p.20-25, 2002.
23. YURKOV, A. L.; PIKHUTIN, I. A. Corrosion of Aluminosilicate Refractories by Molten Aluminum and melts based upon it in melting and casting units. **Refractories and Industrial Ceramics**, v.50, n.3, p.212-219, 2009.
24. SILJAN, O. J.; SCHØNING, C. **Refractories for molten aluminium contact, Part II: influence of pore size on aluminium penetration.** Cancun, México. Anais v.1, p. 551-571, 2001.
25. XU, J. et al. Wetting and reaction characteristics of Al₂O₃/SiC Composit Refractories by molten aluminum an aluminum alloy. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. V. 4, n. 6, p. 514–523, 2007.
26. LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C.. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v.54, n.330, p.174-183, 2008.
27. RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering.** 2ª edição. ed. New York: Editora Taylor & Francis, 1950. ISBN 2ª edição, 880p.
28. MIYAJI, D. Y. et al. Permeabilidade a quente de refratários para revestimento de cubas eletrolíticas.. **Cerâmica**, v.53, n.325 p.11-19, 2007.
29. INTERNATIONAL Energy Agency, agosto 2008. Disponível em: <<http://www.iea.org/>>.
30. HOLCOMBE JR, C. E.; CHAPMAN, L. R. **High emissivity coating.** US Patent 5668072, 1997.
31. HOLCOMBE JR, C. E.; CHAPMAN, L. R. **High emissivity coating composition and method of use.** US Patent 6007873, 1999.

32. CLAYTON, W. A.; GUNDERSON, J. M.; SARGENT, J. C. **Emissive coating**. US Patent 3404031, 1963.
33. KLEEB, T. R.; OLVER, J. High emissivity coatings for improved performance on refractory and metal substrates. **UNITECR**. Orlando, EUA, 2005, Anais, p. 858-862.
34. SHIOYA, K. **High emissivity refractory coating, process for manufacturing the same, and coating composition therefor**. US Patent 4469721, 1984.
35. SEMENOVA, E. V. et al. **High temperature coating on ceramic substrate and non-firing process for obtaining same**. US Patent 5569427, 1996.
36. EVANS, T. G. et al. **Thermal protective coating for ceramic surfaces**. United States Patent 6921431, 2005.
37. KOURTIDES, D. A.; CHURCHWARD, R. A.; LOWE, D. M. **Protective coating for ceramic materials**. US Patent 5296288, 1994.
38. BABEL, H. W.; LE, H. G. **High emittance low absorptance coatings**. US Patent 5296285, 1994.
39. HEYNDERICKX, G. J.; NOZAWA, M. High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces. **Chemical Engineering Science**, v.59, n.22-23, p.5657-5662, 2004.
40. NEUER, G.; JAROMA-WEILAND, G. Spectral and Total Emissivity of High-Temperature Materials. **International Journal of Thermophysics**. V.19, n.3, p.917-929, 1998.
41. HOLMAN, J. P. **Transferência de calor**. Editora McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, Brasil, 1983, 639p.
42. INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Transferência de Calor e de Massa. 5ª Edição**. Editora LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2002, 698 p.
43. ELICH, J. J. P.; WIERINGA, J. A. Temperature Effects Influencing the Spectral and Total Emissivity of Refractories. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.10, n.3, p.318-326, 1995.

44. SHEIL, P. C.; KLEEB, T. R. High Emissivity Coatings for Improved Performance of Electric Arc Furnaces. **Iron and Steel Technology**, v.3, n.2, p.49-53,. 2006.
45. SIEGEL, R.; HOWELL, J. R. **Thermal Radiation Heat Transfer**. 3ª Edição Editora Taylor & Francis , Washington, 1992, 1096p.
46. LIENHARD IV, J. H.; LIENHARD V, J. H. A. **Heat Transfer Textbook**. 3ª Edição. Cambridge, MA, 2008, p.523-592.
47. FOLMER-JOHNSON, T. N. O. F. **Elementos de termologia**. Editora Nobel, São Paulo, 1965, 297 p.
48. KREITH, F.; BOHN, M. S. **Princípios da transmissão de calor**. 6ª edição. Editora Thomson, São Paulo, 2003, 623p.
49. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2002, 589p.
50. HEYNDERICKX, G. J.; NOZAWA, M. Banded gas and nongray surface radiation models for high-emissivity coatings. **AIChE Journal**, v.51, n.10, p.2721-2736, 2005.
51. 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.
52. BRANDT, R.; BIRD, C.; NEUER, G. Emissivity reference paints for high temperature applications. **Journal of the International Measurement Confederation**, v.41, n.7, p. 731-736, 2008.
53. HECHT, E. **Óptica**. 2ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, Portugal , 2002, 790p.
54. ATKINSON, W. H., HAYES, R. J. Thermal emittance of materials for spacecraft radiator coatings. In: **Fall Meeting of the Ceramic-Metal Systems Division of The American Ceramic Society**, French Lick, 6p. 1963.
55. 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.

56. SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição. Estados Unidos, 2006, 1124p.
57. PERIN, A. R. Desenvolvimento de um equipamento para medição de emissividade. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2009. Dissertação de Mestrado, 115p.
58. FLORIAN, M. et al. Compósitos SiCf /SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. **Cerâmica**, v.51, n.319, p.280-284, 2005.
59. LIM, G.; KAR, A. Radiative properties of thermal barrier coatings at high temperatures. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.42, p. 155412, 2009.
60. MELLALI, M.; FAUCHAIS, P.; GRIMAUD, A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.81, n.2-3, p.275-286,1996.
61. IMPAC INFRARED GMBH. **Pyrometer-Handbook**. Frankfurt, Germany, 2004, 75p.
62. LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. **Paints and surface coatings: theory and practice**. 2ª edição. Editora Woodhead Publishing, Cambridge, 1999, 784p.
63. OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGILI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Editora Fazenda Arte Editorial, S. Paulo, 2000, Capítulo 2, 224p.
64. BARRA.G. Sobre: fundamentos de reologia. **Apostila de processos 4. EMC 5744. Parte 1: fundamentos de reologia de materiais poliméricos**. Disponível em: [http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia parte 1.pdf](http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia%20parte%201.pdf)>. Acesso em: agosto 2011.
65. BROSANAN, D. A. Alumina-Silica Brick. In: SCHACHT, C. A. **Refractories handbook**. 1º Edição. ed. Marcel Dekker: Nova York, 2004. Cap. 4, p. 79-107.

66. RIGBY, G. R., HUTTON, R. Action of alkali and alkali-vanadium oxide slags on alumina-silica refractories. **J. Am. Ceram. Soc.** V.45, n.2, p.68-73, 1962.
67. HEMRICK, J. G., HEADRICK, W. L., PETERS, K.M.. Development and Application of Refractory Materials for Molten Aluminum Applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. V. 5, n.3, p. 265–277, 2008.
68. FIROOZJAEI, E. A., SAIDI, A., MONSHI, A., KOSHY, P. The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement Castables used in aluminum casthouse. **Cerâmica**, v.56, n.340, p.411-421, 2010.
69. MAGLIANO, M. V. M, PANDOLFELLI, V. C. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. **Cerâmica**, v.56, n.338, p.141-147, 2010.
70. MAGLIANO, M. V. M, PANDOLFELLI, V. C. Sistemas ligantes para concretos refratários multitzáveis. **Cerâmica**. vol.56, n.338, p. 112-117, 2010.
71. QUINTELA, M. A. et al. Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 174-179, 2001.
72. LUZ, A. P., PANDOLFELLI, V. C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, n.328, p. 334-344, 2007.
73. GOMIDE, V. S. et al. Estudo da Utilização do Dispersante Darvan C no Processamento da α -Alumina e do Compósito Biocerâmico Hidroxiapatita-Zircônia. **Revista Matéria**, v. 10, n.1, p. 37-42, 2005.

APÊNDICE A –

Difratogramas de raios X das tintas de alta emissividade EM01, EM02 e EM03 antes e após queima a 815°C/5horas.

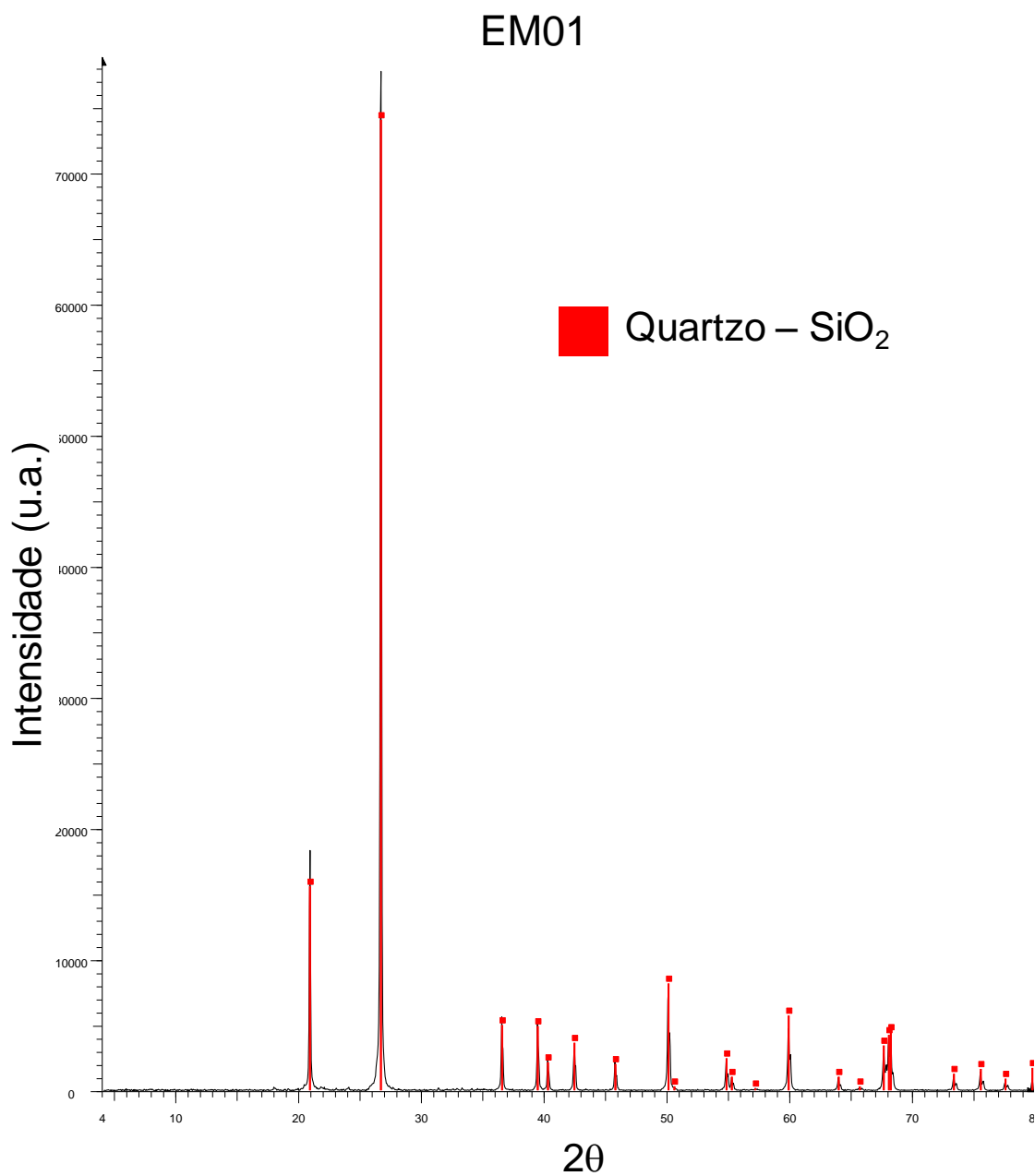


Figura A. 1. Difratograma da tinta comercial de alta emissividade EM01, em pó, seca à 110°C/24h e as fases identificadas.

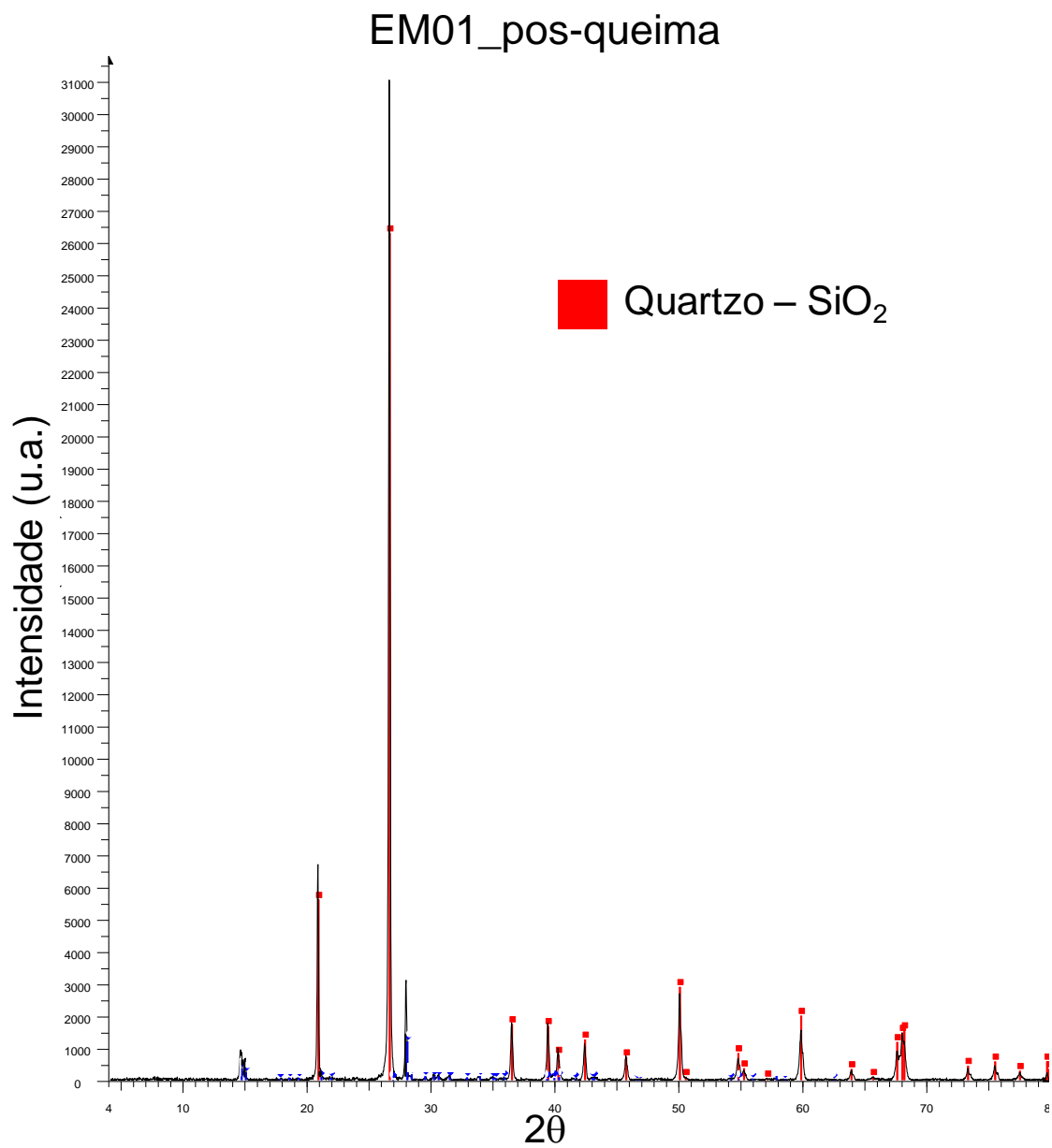


Figura A. 2. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM01, em pó, queimada à 815°C/5h e as fases identificadas.

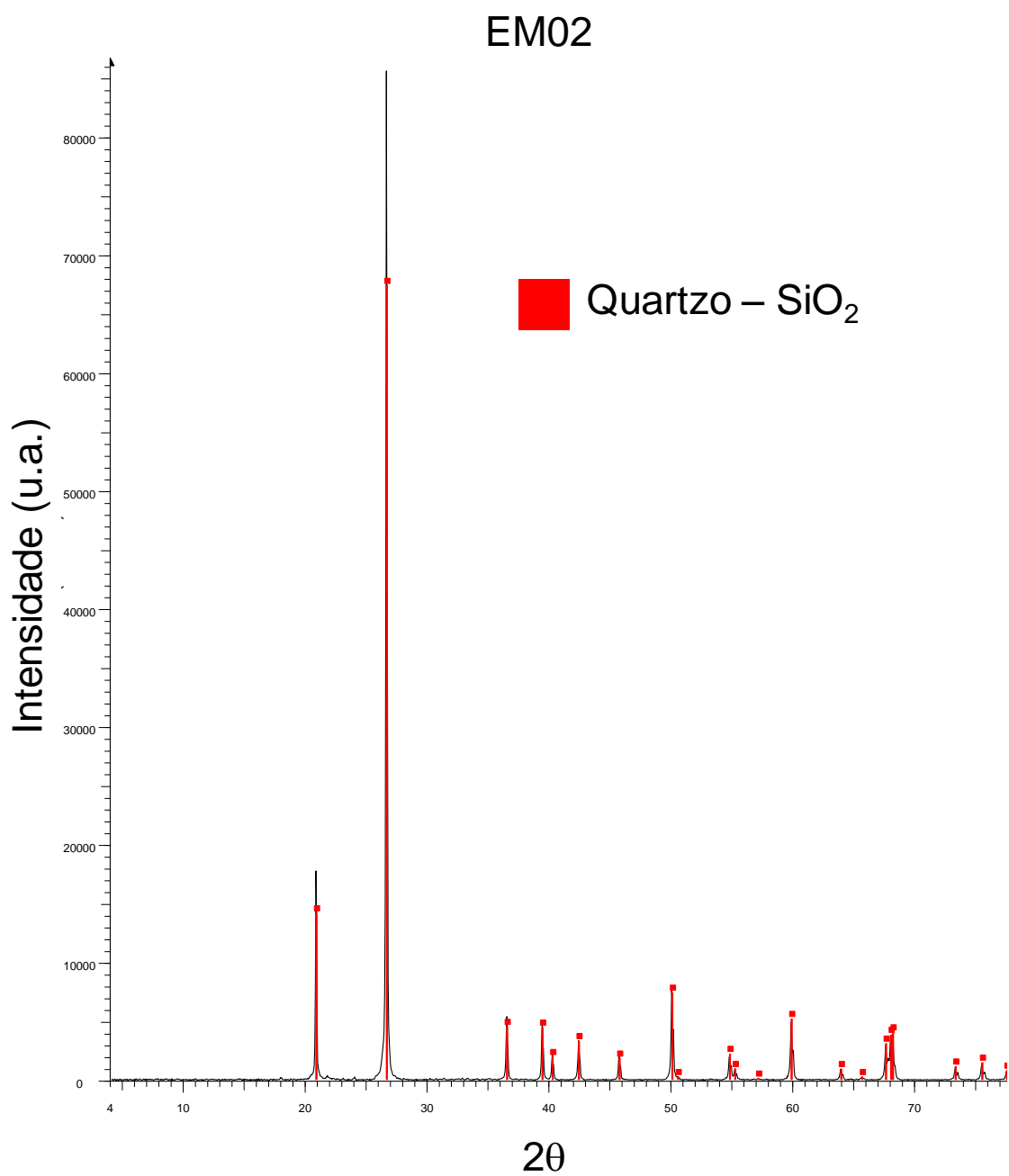


Figura A. 3. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM02, em pó, seca à 110°C/24h e as fases identificadas.

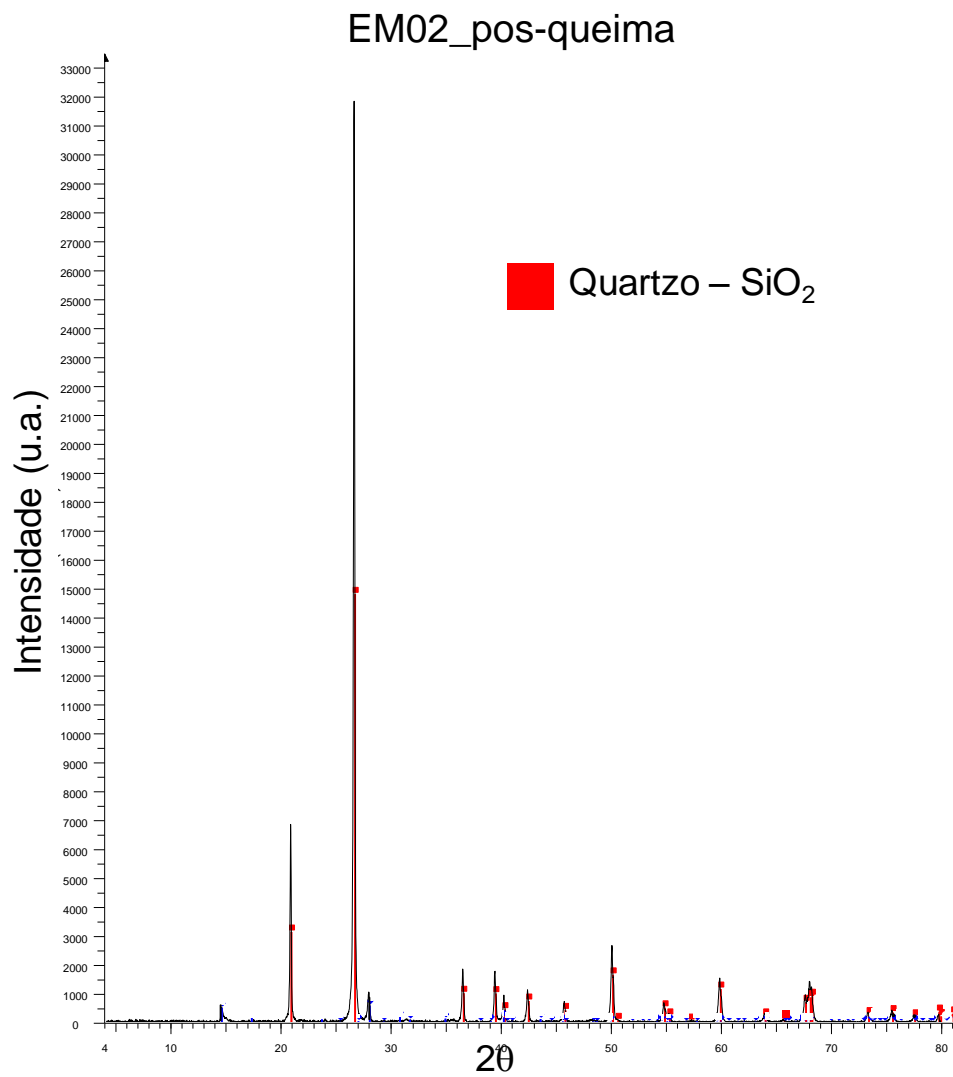


Figura A. 4. Difratograma da tinta comercial de alta emissividade EM02, em pó, queimada à 815°C/5h e as fases identificadas.

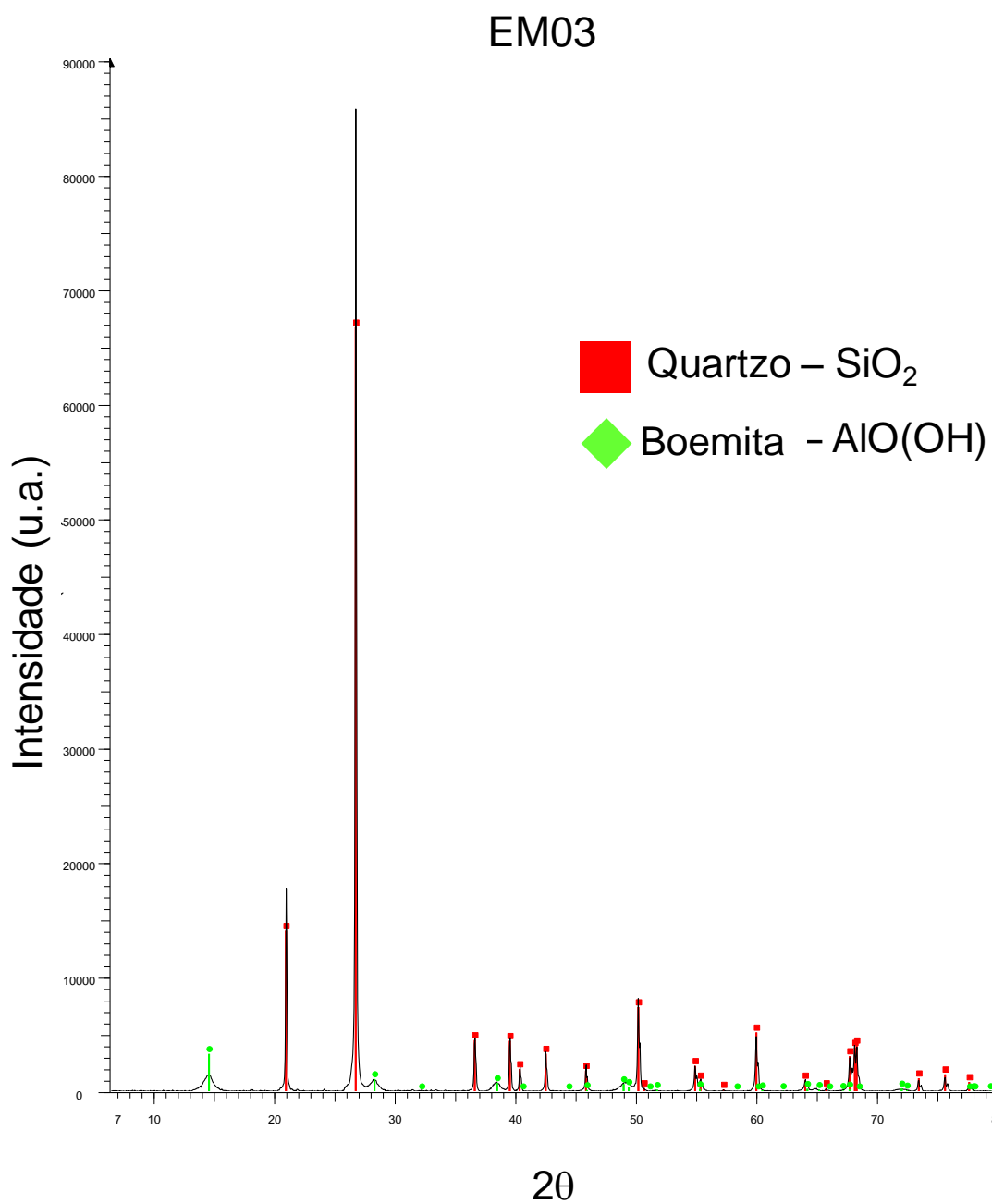


Figura A. 5. Difratoograma da tinta comercial de alta emissividade EM03, em pó, seca à 110°C/24h e as fases identificadas.

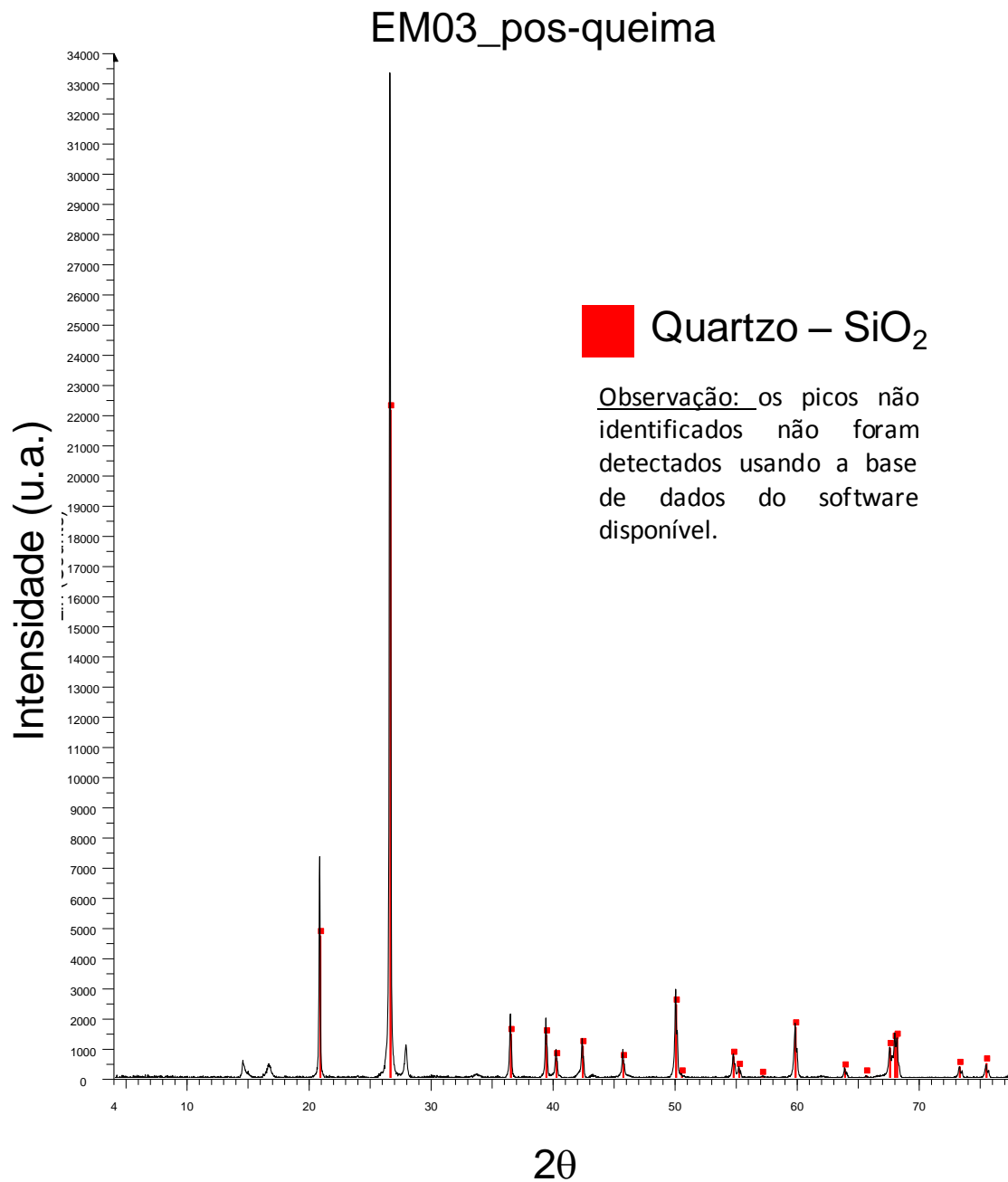


Figura A. 6. Difratograma da tinta comercial de alta emissividade EM03, em pó, queimada à 815°C/5h e as fases identificadas.

APÊNDICE B –

Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintos. O corpo-de-prova foi submetido a temperaturas de 700 a 1000°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.

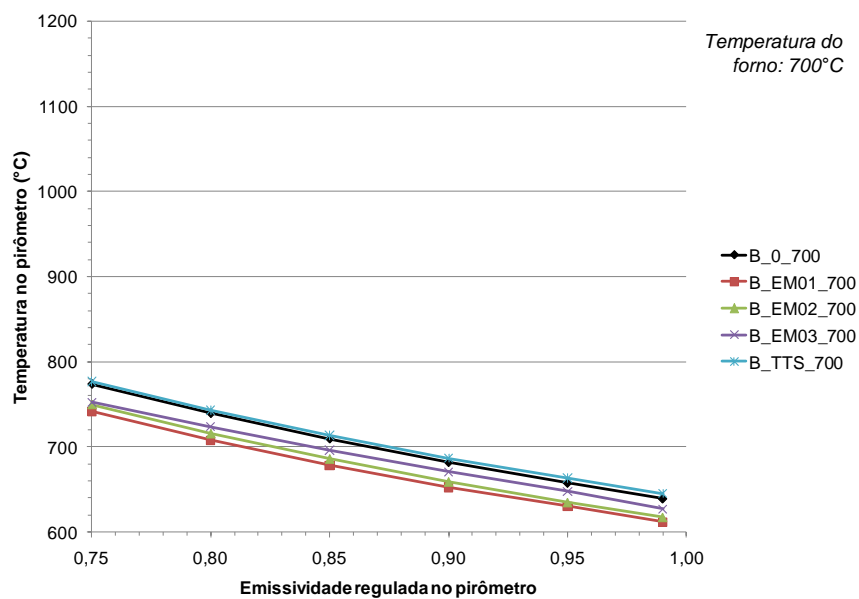


Figura B. 1. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 700°C.

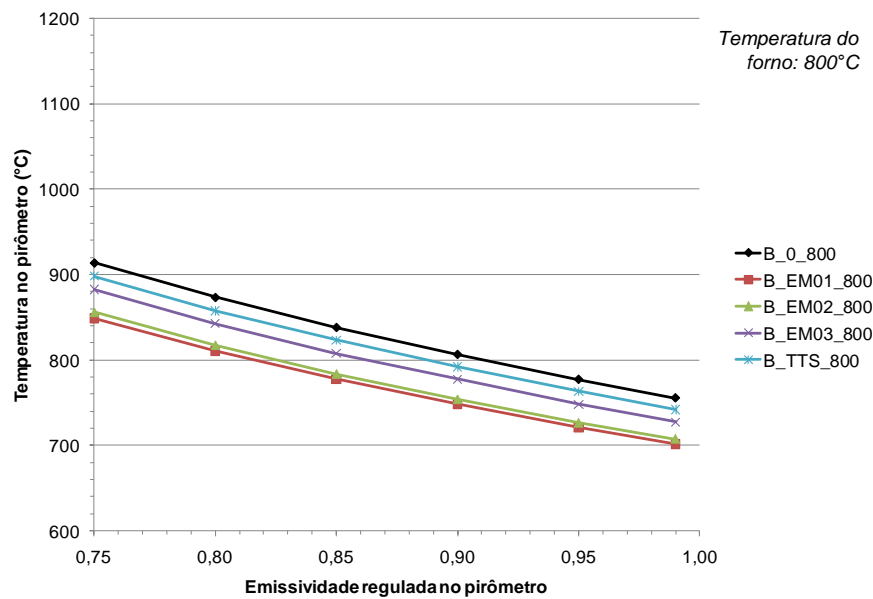


Figura B. 2. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 800°C.

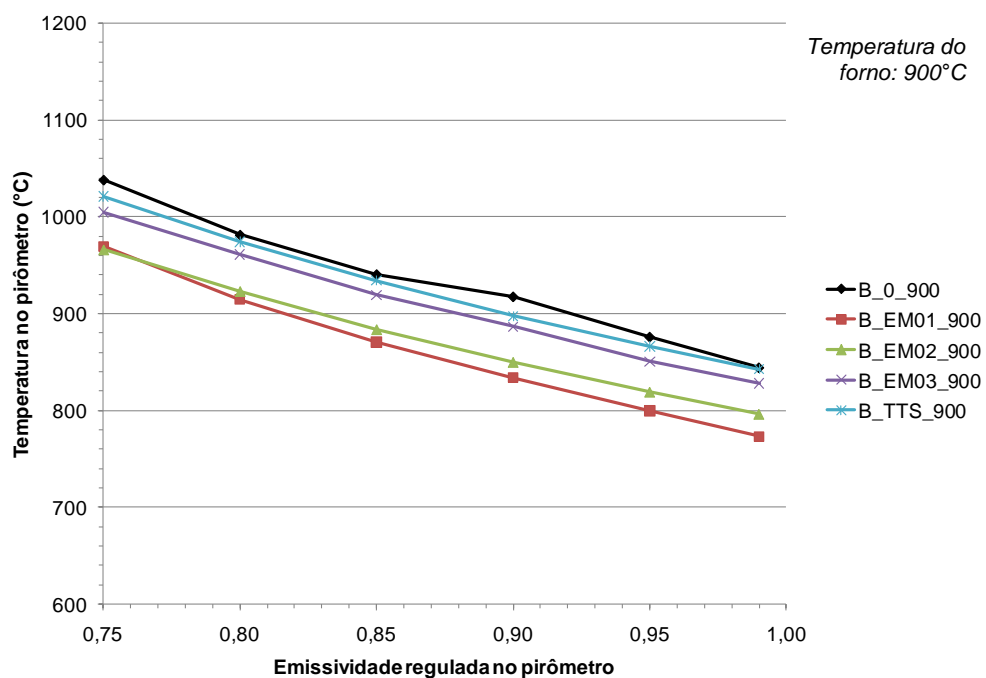


Figura B. 3. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 900°C.

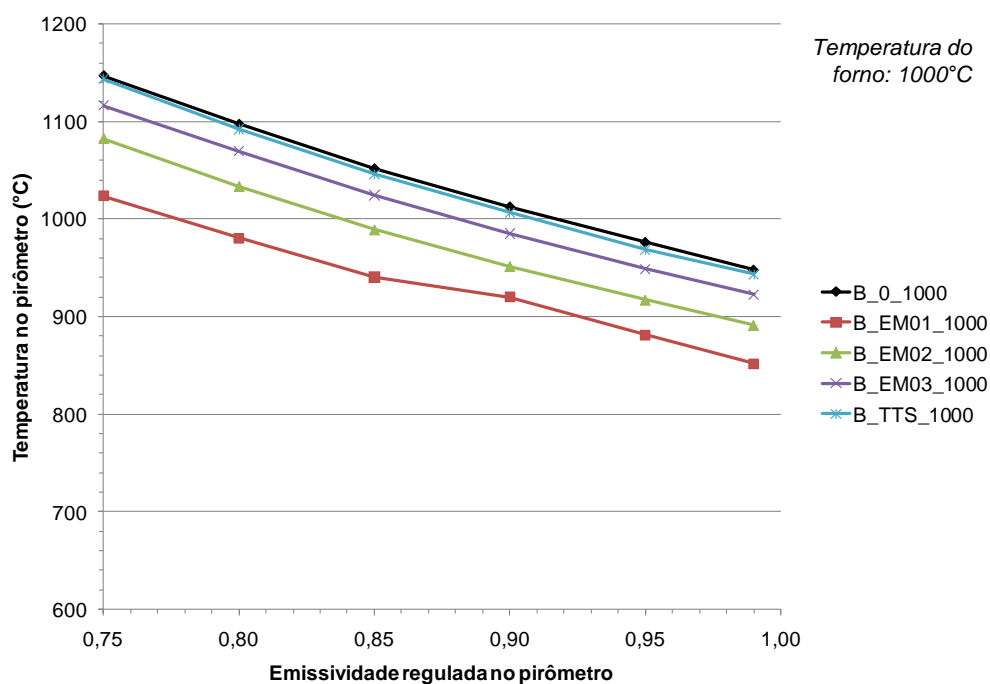


Figura B. 4. Medidas de temperaturas do substrato B, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 1000°C.

APÊNDICE C –

Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova foi submetido a temperaturas de 700 a 1000°C, recoberto ou não com as tintas de alta emissividade.

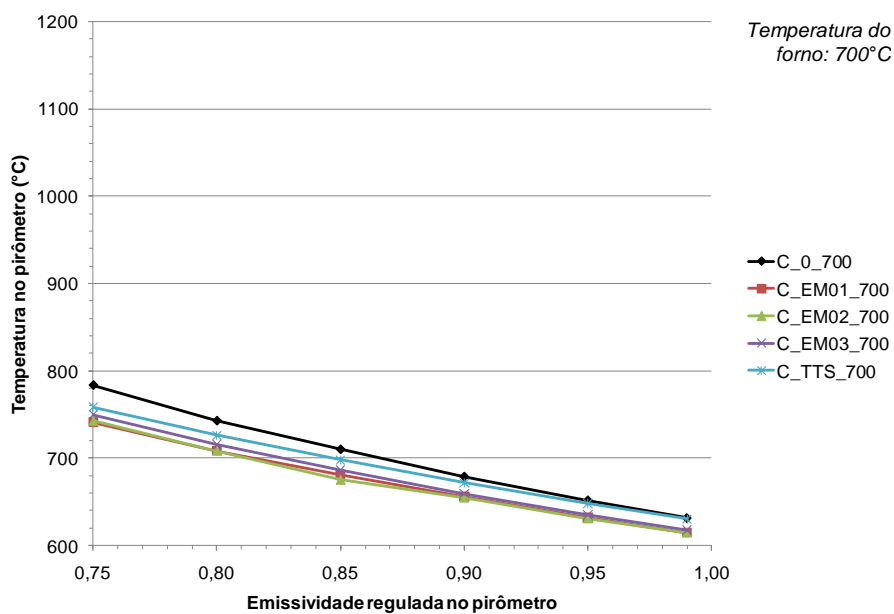


Figura C. 1. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 700°C.

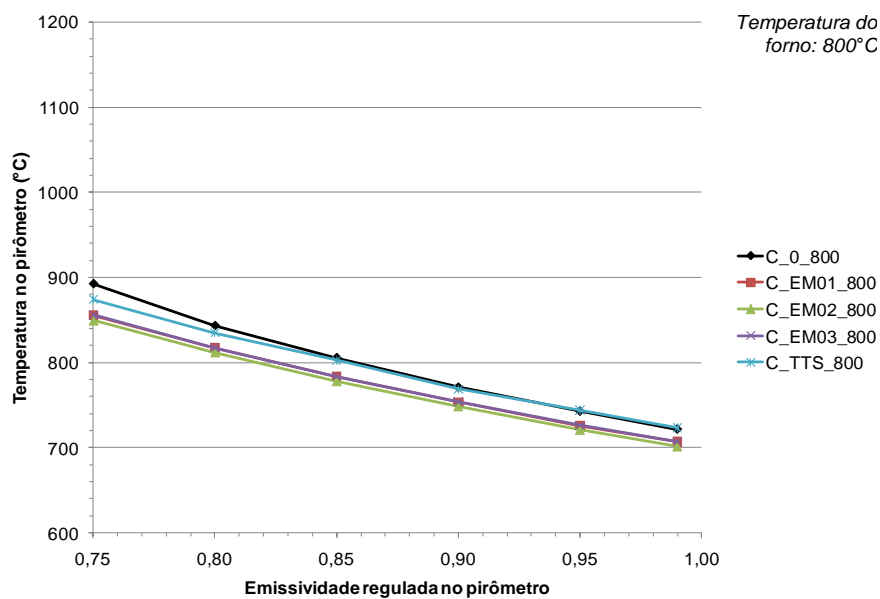


Figura C. 2. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 800°C.

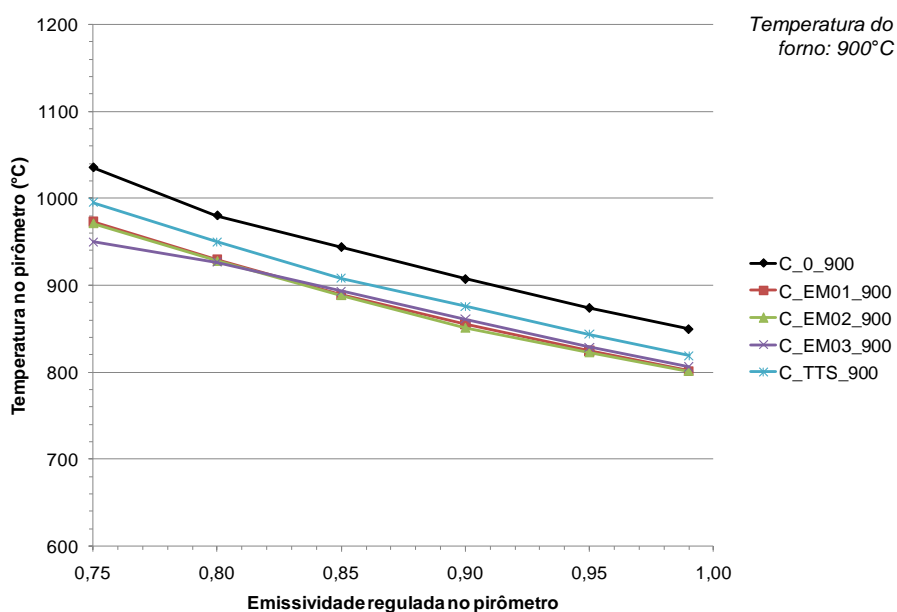


Figura C. 3. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 900°C.

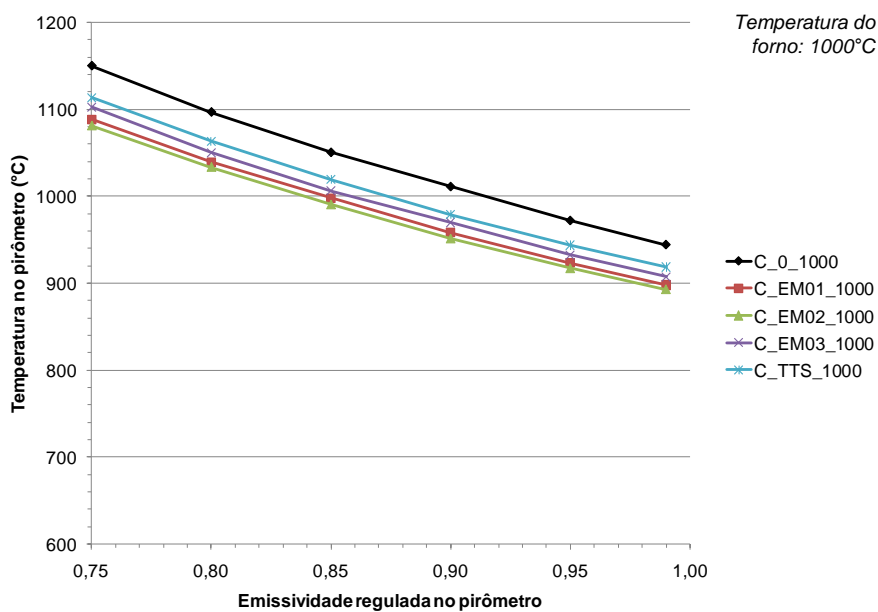


Figura C. 4. Medidas de temperaturas do substrato C, aferidas com o pirômetro regulado em valores de emissividade distintas. O corpo-de-prova recoberto ou não com as tintas de alta emissividade foi submetido à temperatura de 1000°C.

APÊNDICE D –

Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM01, EM02, EM03 e TTS em diferentes temperaturas do forno.

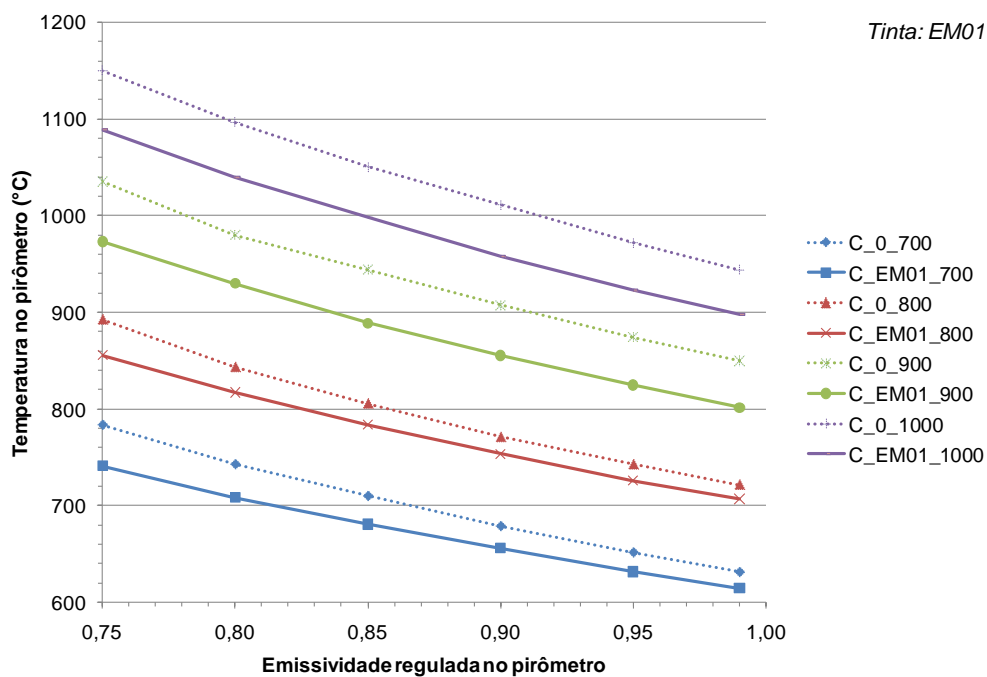


Figura D. 1. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM01 em diferentes temperaturas do forno.

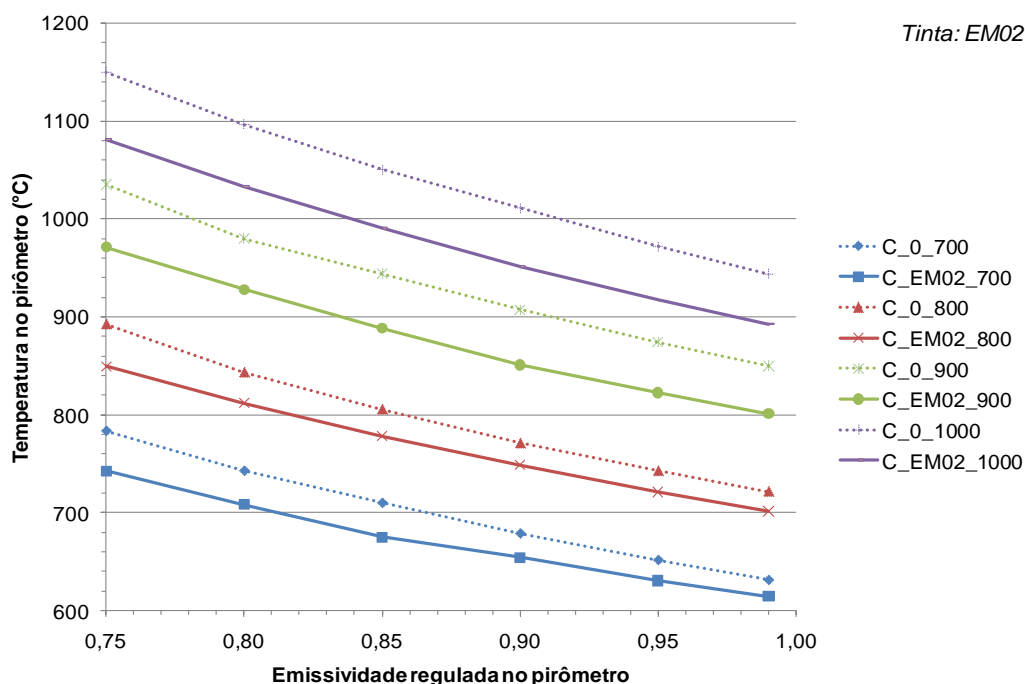


Figura D. 2. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM02 em diferentes temperaturas do forno.

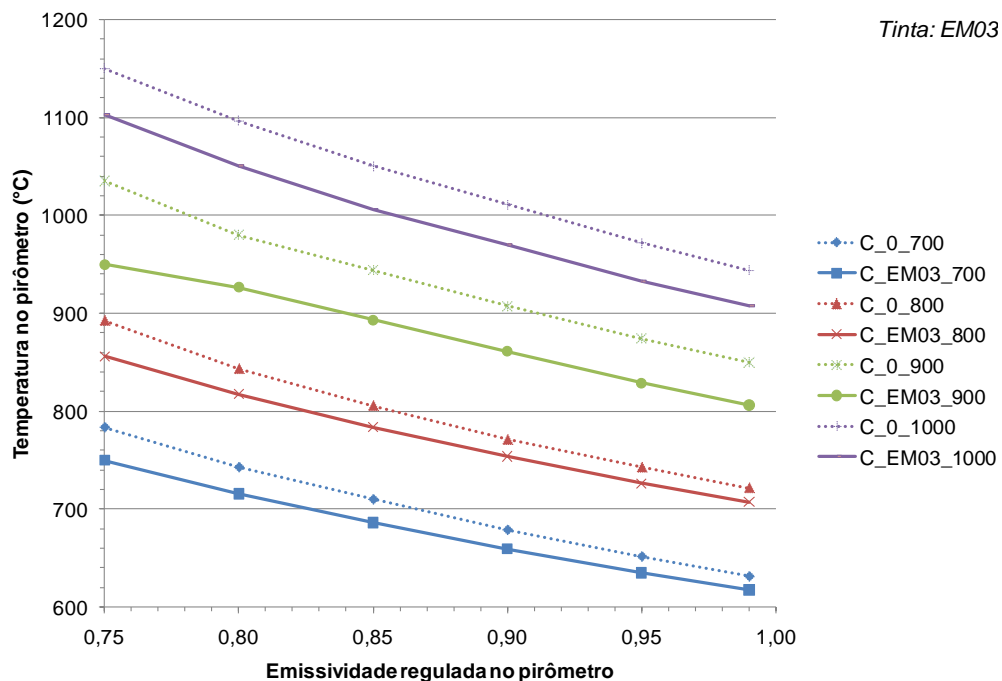


Figura D. 3. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade EM03 em diferentes temperaturas do forno.

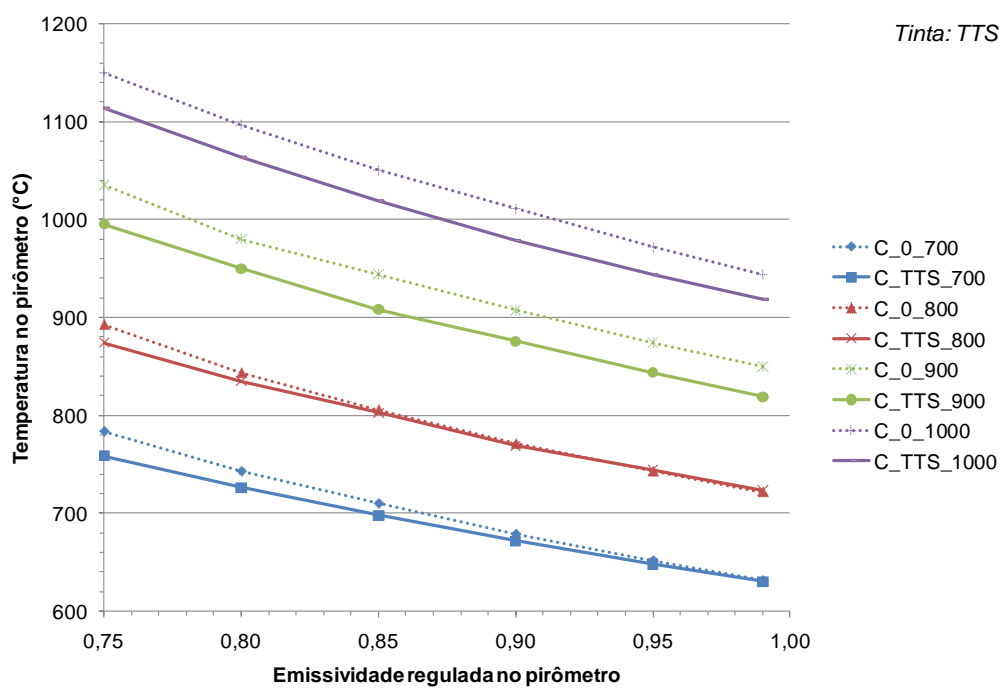


Figura D. 4. Comparação entre corpos-de-prova C pintados com tinta de alta emissividade TTS em diferentes temperaturas do forno.

APÊNDICE E –

Módulo elástico residual e queda percentual do módulo elástico após ciclagem térmica dos materiais A, C e D pintados com tintas de alta emissividade.

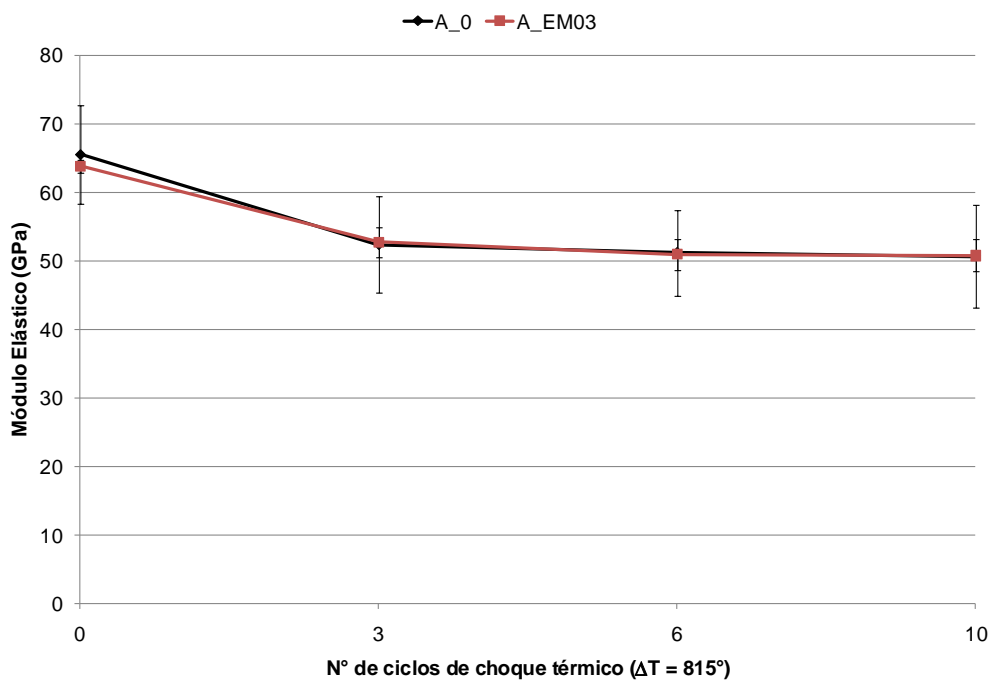


Figura E. 1. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo A pintado com tinta de alta emissividade EM03.

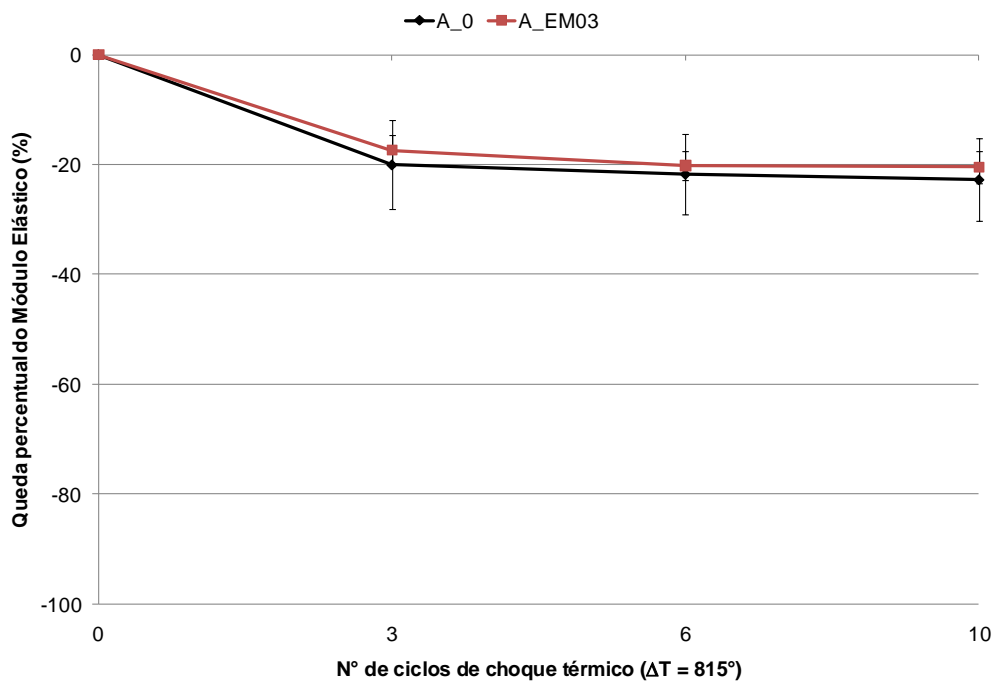


Figura E. 2. Queda percentual do módulo elástico residual após ciclagem térmica do tijolo A pintado com tinta de alta emissividade EM03.

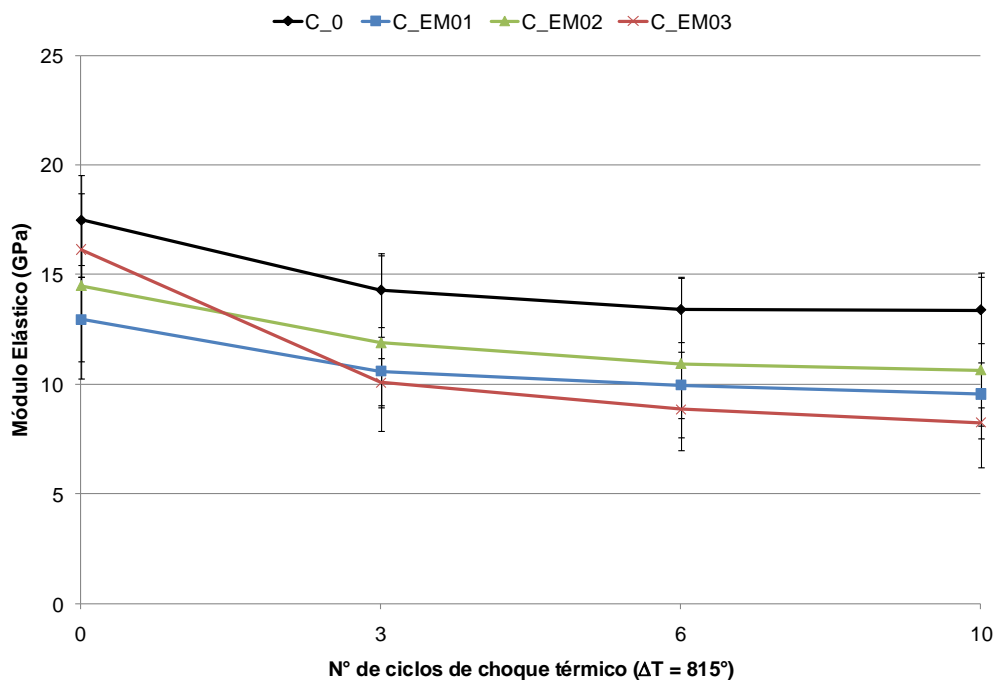


Figura E. 3. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto C pintado com tintas de alta emissividade EM01, EM02 e EM03.

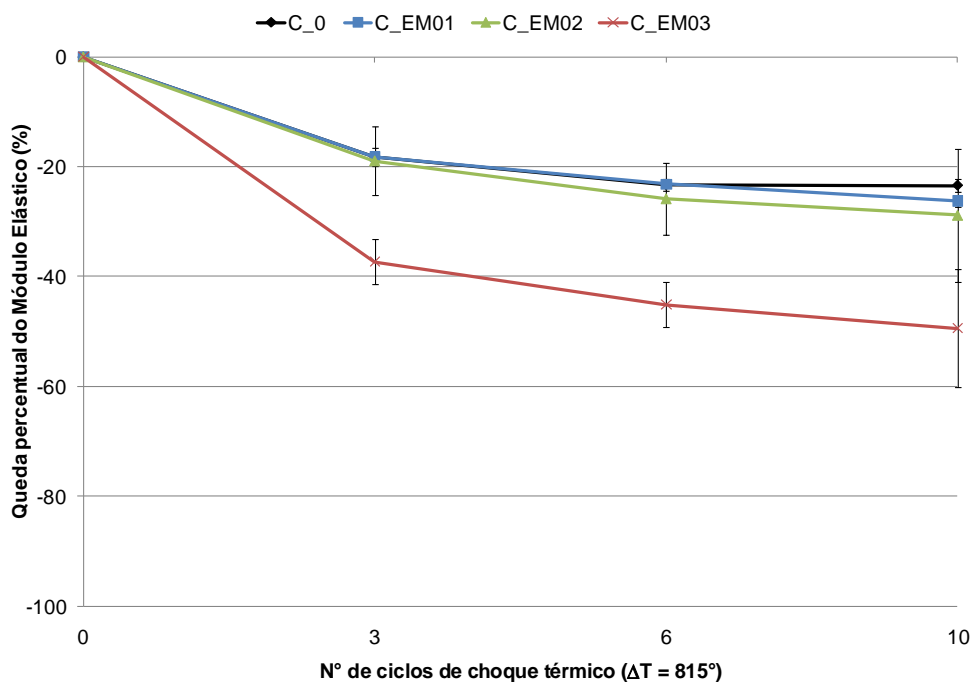


Figura E. 4. Queda percentual do módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto C pintado com tinta de alta emissividade EM01, EM02 e EM03.

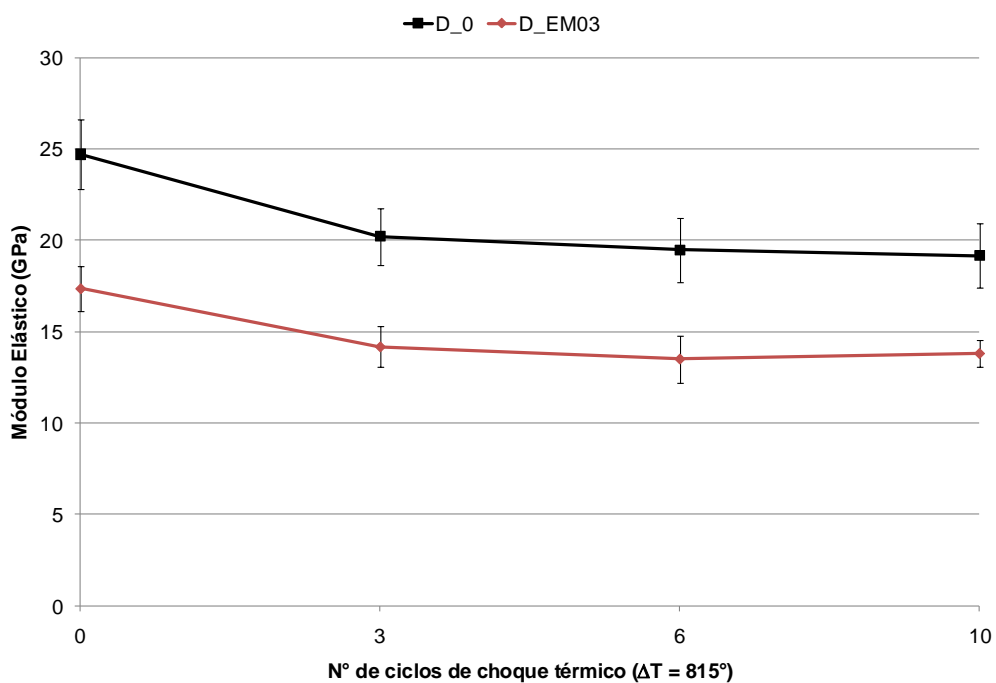


Figura E. 5. Módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto D pintado com tinta de alta emissividade EM03.

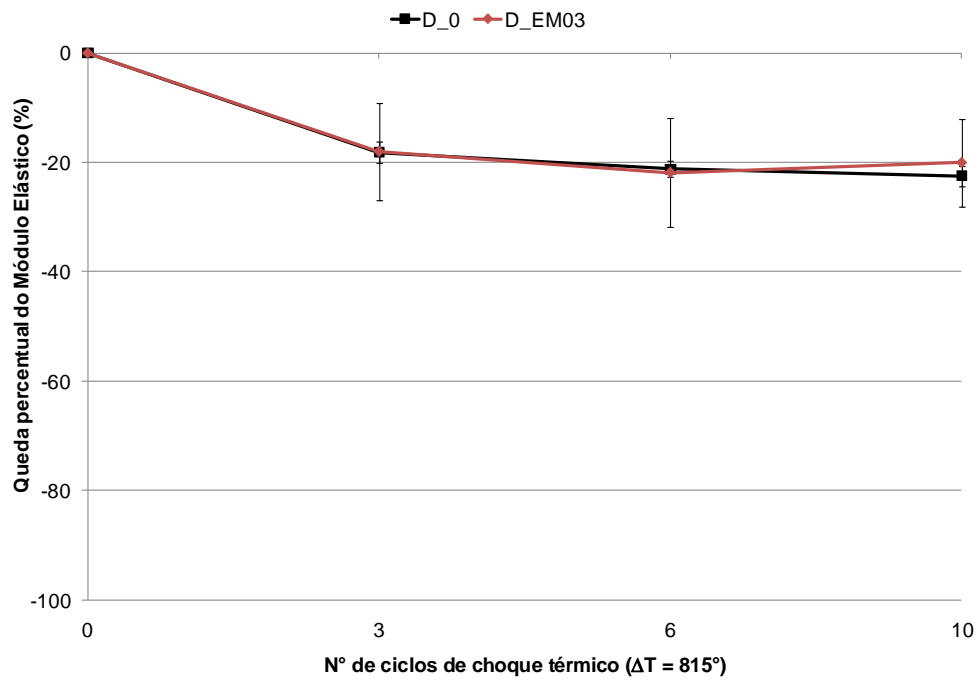


Figura E. 6. Queda percentual do módulo elástico residual após ciclagem térmica do concreto D pintado com tinta de alta emissividade EM03.