

Fundamentos básicos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade

(Fundamentals on emissivity and its correlation with the refractory materials, energy saving and the environment)

M. M. M. Novo, C. S. Bitencourt, P. R. T. Tiba, D. G. M. Silva, V. C. Pandolfelli

*Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905
mamunhoz.monteiro@gmail.com, vicpando@power.ufscar.br*

Resumo

Nas indústrias de base ou de transformação tais como, siderúrgicas, metalúrgicas, petroquímicas, entre outras, a energia consumida para o aquecimento da carga sofre perdas tanto pela exaustão dos gases quanto pelos refratários que revestem internamente esses equipamentos industriais que trabalham em altas temperaturas. De acordo a literatura, a tinta de alta emissividade, quando aplicada sobre a superfície interna do revestimento refratário desses equipamentos, contribui para o retorno do calor ao sistema, reduzindo perdas energéticas e minimizando custos no processo produtivo. Neste artigo são discutidos os fundamentos básicos da teoria de emissividade, como a radiação térmica e a teoria de bandas de energia, e a sua correlação com a composição química e aplicação de tintas refratárias visando minimizar custos decorrentes do consumo energético e tornando a unidade produtiva mais sustentável.

Palavras-chave: emissividade, tintas de alta emissividade, conservação de energia

Abstract

For processing industries such as steelmaking, metallurgical, petrochemicals and others, the consumed energy for heating undergoes losses both by the exhaustion gases and the refractory lining of these industrial equipments which work at high temperatures. According to the literature, a high-emissivity paint applied to the inner surface of the refractory lining helps to reclaim the heat in the system, reducing energy losses and costs. This paper presents the fundamentals of the emissivity theory, such as thermal radiation and energy bands, and their correlation with the chemical composition and application of refractory paints in order to minimize the energy consumption costs and result a more sustainable production.

Keywords: emissivity, high emissivity coatings, energy conservation

INTRODUÇÃO

Apesar dos crescentes índices de produção na indústria brasileira e da aparente superação da crise econômica mundial ocorrida em 2008 [1-4], o setor industrial tem sido afetado tanto pelo aumento das taxas por consumo de energia [2, 5], quanto com o aumento da sua demanda que deve acompanhar a recuperação e o crescimento da produção industrial pós-crise [2].

O setor industrial consome um terço de toda energia produzida globalmente [6]. 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 em desenvolvimento envolvem a substituição de equipamentos por outros de tecnologias mais eficientes e/ou práticas operacionais que apresentem menores consumos específicos de energia. Geralmente, em processos industriais (por exemplo, metalúrgico, siderúrgico, dentre outros) o maior consumo de energia ocorre em equipamentos que operam

à alta temperatura. Esses são basicamente constituídos por uma carcaça externa metálica revestida internamente por cerâmicas refratárias isolantes, que atuam na conservação de energia e proteção térmica da estrutura metálica. Adicionalmente, refratários densos são colocados em contato com a atmosfera interna, protegendo os isolantes do ambiente corrosivo e/ou agressivo que se estabelece no interior do equipamento. 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 aos operadores. Uma alternativa para minimizar tais perdas 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 de trabalho [7, 8]. A literatura mostra que tal 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 [7-15].

O princípio de atuação da tinta de alta emissividade está em propiciar que parte da fração da energia que seria dissipada pelo revestimento refratário, retorne ao ambiente interno na forma de radiação térmica. Esta radiação é uma energia adicional que poderá ser absorvida pela carga, auxiliando no aquecimento da mesma.

Heynderix e Nozawwa [16] 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 desta tecnologia reduziu a temperatura ao longo da parede refratária, conforme mostra a Fig. 1 [16].

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 revestido com a tinta estará sujeito a menores efeitos de tensões termomecânicas, como choque térmico [16, 17]. 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 ao substrato (refratário); suficiente resistência mecânica; alta resistência ao choque térmico; adesão ao substrato (refratário); estabilidade química e física; facilidade de aplicação (spray ou pincel como uma tinta comum); custo competitivo.

Desta forma, o presente trabalho visa o entendimento fundamental da propriedade denominada emissividade e como esta se relaciona com energia, materiais, refratários e principalmente, sustentabilidade de processos produtivos.

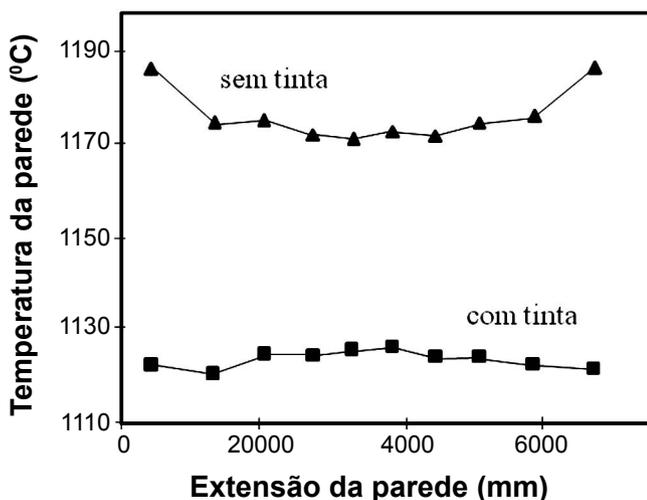


Figura 1: Perfis de temperatura por toda a extensão longitudinal da parede do forno sem tinta ou revestidas com tinta refratária [16].
[Figure 1: Furnace wall temperature profile for unpainted wall and a painted one [16].]

CONCEITOS TEÓRICOS

Mecanismos de transferência de calor em sistemas contendo revestimentos refratários

Como mencionado anteriormente, nos processos industriais envolvendo temperaturas elevadas (onde a energia pode ser gerada por combustão, arco elétrico, resistências elétricas, entre outras), os equipamentos precisam ser revestidos internamente com cerâmicas refratárias que apresentem suficiente estabilidade física e química nas condições de uso. Compreender os mecanismos de transferência de calor e a relação entre estes materiais 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 pode ocorrer por meio de três mecanismos: condução, convecção e radiação [18, 19]. A Fig. 2 apresenta um desenho esquemático ilustrando onde cada um desses mecanismos atua em um equipamento metalúrgico. Verifica-se que a energia da queima do combustível aquece o ar presente na atmosfera do equipamento, as paredes refratárias internas (sem contato com o metal líquido) e a carga, principalmente, por meio da radiação de calor [16, 20]. 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 aquecido. Em seguida, observa-se 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.

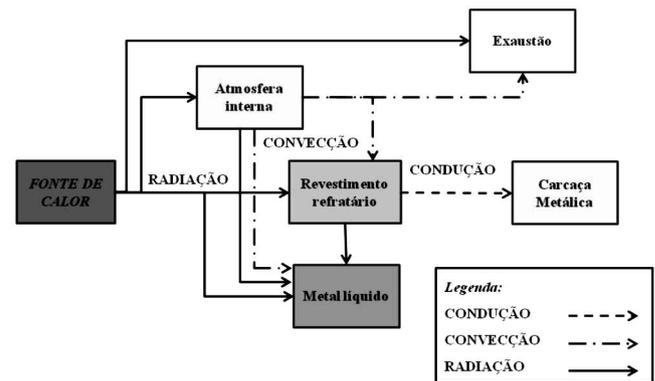


Figura 2: Desenho esquemático dos mecanismos de fluxo de transferência de calor de um sistema a altas temperaturas onde a carga é o metal líquido.

[Figure 2: Schematic drawing of the heat transfer mechanisms for a system at high temperature where the load is the liquid metal.]

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

Para o processo de condução, Q é a transferência

Tabela I - Resumo dos processos de transferência de calor [18, 19].

[Table I - Summary of heat transfer processes [18, 19].]

Mecanismo	Equação geral	Unidade do Fluxo de calor (Q)	Propriedade do material
Condução	$Q = -kA \frac{dT}{dx}$	(W)	k (W/m·K)
Convecção	$Q = hA (T_s - T_\infty)$	(W)	h (W/m²·K)
Radiação	$Q = \epsilon \sigma A (T_1^4 - T_2^4)$	(W)	ϵ (adimensional)

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_∞ , a temperatura (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, σ ($5,669 \times 10^{-8}$ W/m²K⁴) é a constante de Stefan-Boltzman [18, 19].

Assim, considerando a Tabela I, a taxa de transferência de calor por condução e por convecção é proporcional à diferença de temperaturas elevadas à primeira potência, entre os meios, enquanto que a transferência de energia por meio da radiação térmica entre dois corpos depende da diferença das temperaturas absolutas individuais dos corpos, mas neste caso cada uma elevada à quarta potência. Portanto, para o mesmo gradiente de temperatura o fluxo de energia envolvido é significativamente superior para a radiação quando comparada aos demais mecanismos [16, 20], o que faz deste o 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 [7, 8], bem como na reentrada de naves espaciais na atmosfera [9, 10, 21], na qual a superfície externa é superaquecida devido ao atrito de reentrada, 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 [19], ao contrário da condução e da convecção. Tal aspecto torna a radiação favorável no aquecimento da superfície exposta pela fonte de calor sob variadas condições de processo, como por exemplo, altas temperaturas, alterações da pressão de oxigênio, vácuo, etc.. 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 são classificadas segundo o comprimento de onda (λ) em

unidade métrica, conforme ilustrado na Fig. 3 [18]. Por exemplo, radiação de raios X (na faixa de 10^{-10} a 10^{-8} m), 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 comumente utilizada compreende os valores entre 0,1 e 100 μ m do espectro eletromagnético [18, 19], enquanto outras fontes afirmam que esse intervalo se estende até 1000 μ m [22, 23]. Para efeito de ilustração observa-se na Fig. 3, que a faixa de luz visível do espectro, ou seja, a faixa de comprimentos que o ser humano pode detectar (0,35 a 0,75 μ m) é consideravelmente mais estreita quando comparada à faixa de radiação térmica [18].

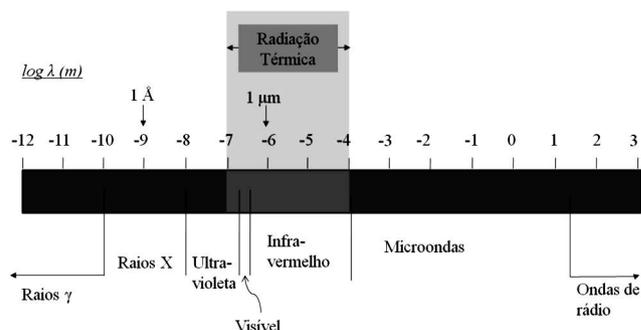


Figura 3: Espectro eletromagnético [18].
[Figure 3: Electromagnetic spectrum [18].]

Os comprimentos de onda (λ) estão relacionados com a frequência da radiação (ν), equação A [18, 19, 24]

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{A}$$

na qual c é a velocidade da luz no meio (m/s). Este valor 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 Fig. 4. Quando a radiação atinge este corpo, uma parte desta energia será refletida, outra parte

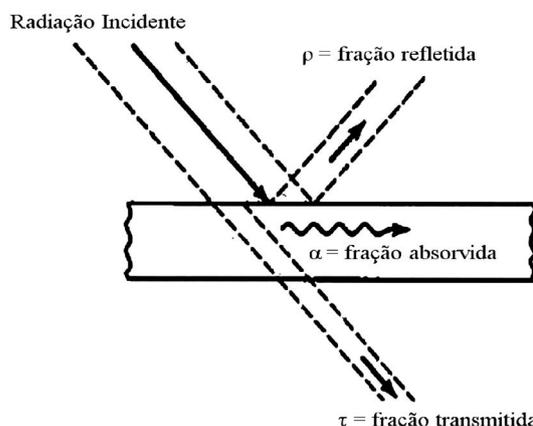


Figura 4: Interação entre a energia radiante e o material alvo [18, 19].

[Figure 4: Interaction between the radiation and the target material [18, 19].]

será absorvida e outra será transmitida, sendo a somatória dessas frações igual a uma unidade [18]. Conceitualmente, tais frações definem as propriedades radiativas de refletividade (ρ), absorvidade (α) e transmissividade (τ), respectivamente.

As propriedades radiativas são dependentes do comprimento de onda da radiação incidente e apresentam comportamento distinto para materiais (sólidos e líquidos) e para gases [23, 25]. 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 com superfície, como os refratários, a dependência de variáveis tais como, rugosidade superficial, temperatura, comprimento de onda e o ângulo que a radiação incide na superfície influenciam nas frações refletidas, absorvidas e transmitidas [23]. 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 [26] 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 poderá ser reirradiada para o ambiente de origem, porém em um comprimento de onda diferente daquele que incidiu inicialmente no corpo [19].

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

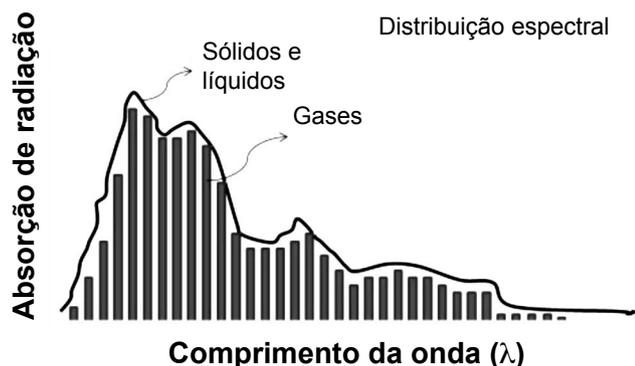


Figura 5: Representação esquemática da distribuição espectral de radiação de uma superfície de sólidos e/ou líquidos como uma distribuição contínua e de gases como um grupo de comprimentos de ondas distintos [19].

[Figure 5: Schematic representation of continuous spectral distribution of radiation from solid and / or liquid surface and distinct spectral distribution of gas as a group of wavelengths [19].]

sólida na Fig. 5. Já os gases absorvem em frequências discretas de radiação [16, 19, 27], como exemplificado na Fig. 5 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 [19].

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 re-irradiariam 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 [16]. Por outro lado, se a tinta for de alta emissividade, a fração da radiação absorvida e posteriormente re-irradiada 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 re-irradiada 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 [16, 20]. A eficácia da tinta poderá ser verificada pela conservação de calor no sistema e sua aplicação pode favorecer a redução do tempo de aquecimento da carga, aumentando a produtividade do processo industrial [28, 29]. A esta propriedade de re-irradiação da energia absorvida por um material, dá-se o nome de emissividade, a qual será discutida na próxima seção.

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 [26]. 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 [26].

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 B), a emissividade (ϵ) de uma superfície à temperatura T é igual à absortividade (α) para uma radiação incidente originada de um corpo à mesma temperatura [18, 24, 30, 31], ou seja, toda a energia que o material absorveu será emitida para o ambiente.

$$\epsilon = \alpha \quad (\text{B})$$

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 [23]. 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 [26]. A variação de energia em uma transição eletrônica pela absorção de radiação (Fig. 7a), ΔE , depende da frequência de radiação (ν), expressa em 1/s, de acordo a equação C:

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

na qual h é a constante de Planck ($6,625 \times 10^{-34}$ J.s). Substituindo a frequência pela equação A, 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 Fig. 6, 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 o espaçamento entre as mesmas [26]. A transição eletrônica apenas se realiza quando o elétron consegue saltar da banda de valência para a de condução, atravessando o espaçamento entre elas. Isso significa que, de acordo com a equação C, nem toda a radiação levará a transições eletrônicas, pois a energia absorvida (representada por ΔE , na Fig. 6a) deve ser maior que o valor de energia correspondente ao “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 Fig. 6b. A consequência dessas transições é a energia eletromagnética quantizada emitida pelo átomo (ΔE_2), denominada fóton [26].

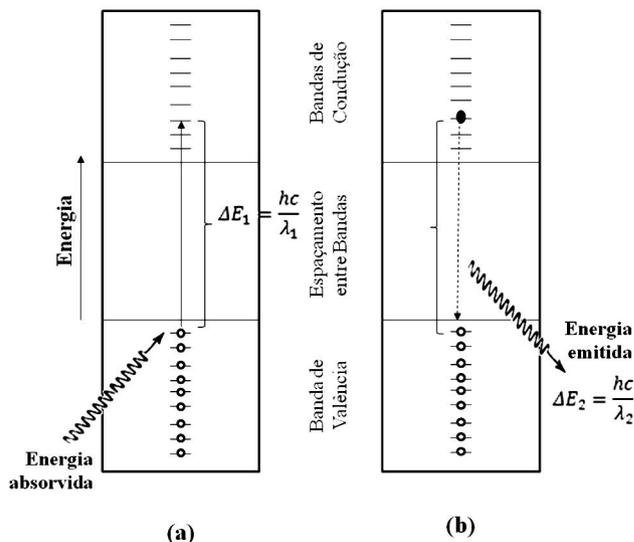


Figura 6: Bandas de energia. (a) elétron absorve energia (ΔE_1) e é excitado para uma banda de maior energia, (b) retorno do elétron para o estado fundamental e, como resultado, tem-se a energia emitida ΔE_2 [adaptado 26].

[Figure 6: Energy bands. (a) The electron is excited to a higher energy band with the energy absorption (ΔE_1), (b) emitted energy (ΔE_2) as a result of the electron decay to its fundamental state [adapted 26].]

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

Um material que absorve toda radiação incidente independente do comprimento de onda é denominado “corpo negro” [18]. Para uma dada temperatura e comprimento de onda, nenhuma superfície pode emitir mais energia do que um corpo negro. Esta expressão se deve à aproximação desse comportamento a uma cavidade negra, onde uma luz incidente penetra por um orifício e é refletida inúmeras vezes até ser totalmente absorvida [18, 30]. A Fig. 7 ilustra como ocorre esse mecanismo.

A intensidade total da radiação térmica emitida por um corpo, denominada poder emissivo I (em W/m^2), é a energia emitida (Q) por unidade de área superficial (A) desse corpo, como apresentado na equação D [19].

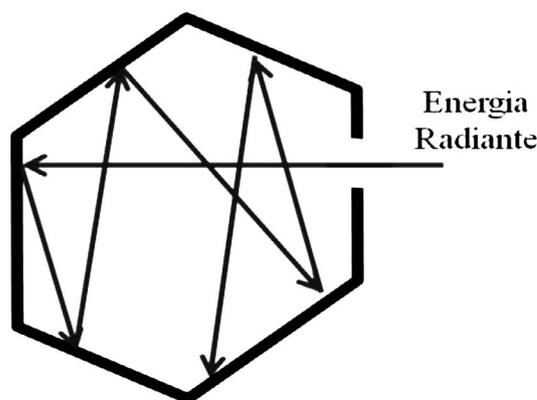


Figura 7: Cavidade negra. [Figure 7: Black cavity.]

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

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

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

Essa equação representa a lei de Stefan-Boltzmann, na qual I é o potencial emissivo de um corpo negro para todos os comprimentos de onda, e σ é novamente a constante de Stefan-Boltzmann [18, 24, 30]. Para um corpo negro a emissividade ε é igual a 1; então se pode reescrever a equação E da seguinte forma:

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

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 [18, 19]. 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 Fig. 8, 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 [17].

Por sua vez, o aumento da temperatura implica em uma radiação de menores comprimentos de onda, como mostra a lei do deslocamento de Wien, na qual o comprimento de onda máximo de emissão de um corpo ($\lambda_{\text{máx}}$) é inversamente proporcional à sua temperatura:

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

na qual N é uma constante determinada experimentalmente, sendo igual a $2880 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ [18, 24, 30].

Considerando as equações C, F e G, 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 Fig. 9 exemplifica a equação G, 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 [20, 30].

Quanto maior a temperatura do corpo, maior a agitação de seus constituintes (elétrons e/ou átomos e/ou moléculas) e, conseqüentemente, maiores são as frequências e as amplitudes de suas oscilações, o que resultará em menores comprimentos de onda, como foi demonstrado na equação A. Para temperaturas menores, o efeito é oposto [18, 26, 30]. O deslocamento do pico de emissão, derivado do

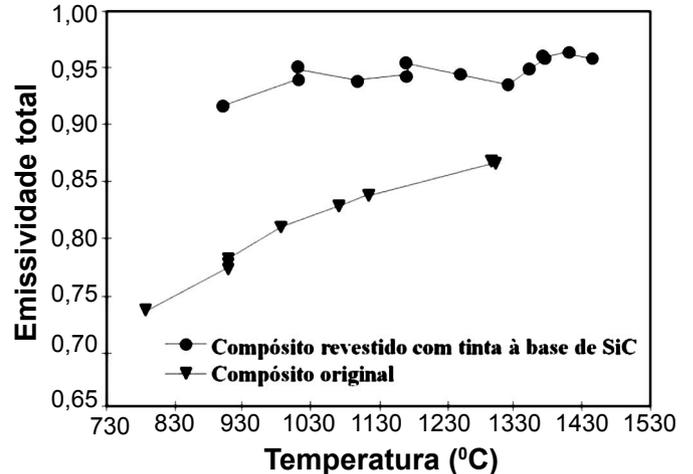


Figura 8: Gráfico de emissividade total em função da temperatura para um composto refratário usado em naves espaciais de reentrada com e sem revestimento de alta emissividade [17].

[Figure 8: Total emissivity as a function of the temperature for a refractory composite used in space shuttle with and without a high emissivity coating [17].]

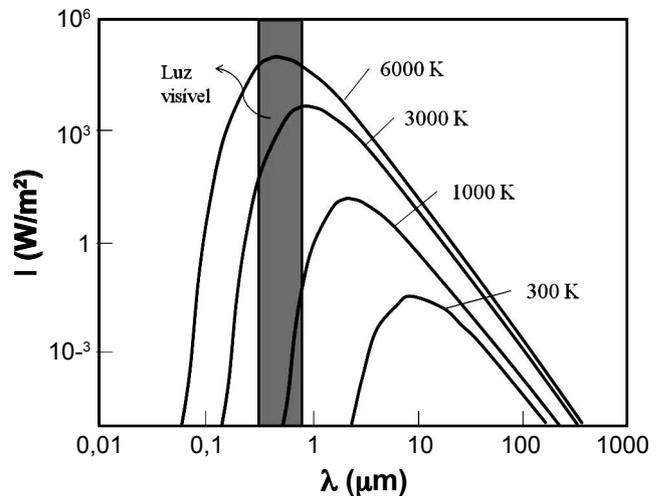


Figura 9: Lei de Wien [adaptado 19].

[Figure 9: Wien's Law [adaptado 19].]

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 intensas de azul, 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 [21] quando em seu projeto de aplicação de tintas de alta emissividade em

fornos de arco elétrico, a tampa do forno recoberta com tinta 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, os resultados de emissividade encontrados na literatura referem-se a uma média de todos os comprimentos de onda avaliados em uma determinada temperatura, denominando 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 [17-19].

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. [7]. 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 espaçamento 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 [32, 33]. Neste sentido, os materiais cerâmicos semicondutores tornam-se interessantes componentes na produção de tintas de alta emissividade. A Fig. 10 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 variando entre 0,1 e 5% em peso. Pode-se observar um significativo aumento da emissividade para as composições com maiores teores de Cr_2O_3 [32].

Como explicado anteriormente, a emissividade dos materiais varia com o comprimento de onda e com a temperatura. A Fig. 11 [23] apresenta a emissividade espectral para alguns materiais não metálicos em temperaturas específicas. A análise dessa variação espectral

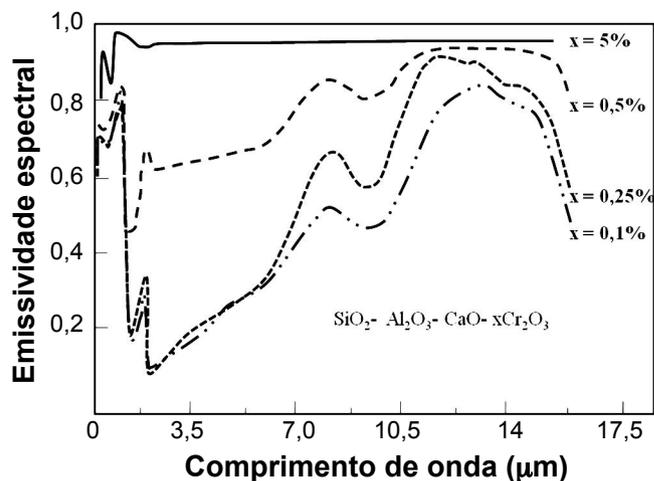


Figura 10: Emissividade em função do comprimento de onda absorvido pelos compostos dopados com impurezas de Cr_2O_3 . As curvas expressam os resultados para teores de 0,1 a 5% em peso de Cr_2O_3 [32].

[Figure 10: Emissivity as a function of the absorbed wavelength by Cr_2O_3 doped compounds. The profiles express the results of compounds in the range of 0.1 to 5%wt of Cr_2O_3 content [32].]

é importante, visto que cada material, em uma temperatura escolhida, possui intensidade de emissão mais significativa em determinados comprimentos de onda. Sendo assim, é esperado que na formulação de uma tinta de alta emissividade o uso de mais de um agente favoreça a emissão de radiação térmica em uma faixa maior de comprimentos de onda.

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 [7-9, 11-15]. Para efeito de comparação, a Tabela II apresenta alguns valores de emissividade total para diversos materiais em determinadas faixas de temperaturas, conforme a literatura [19, 20, 34].

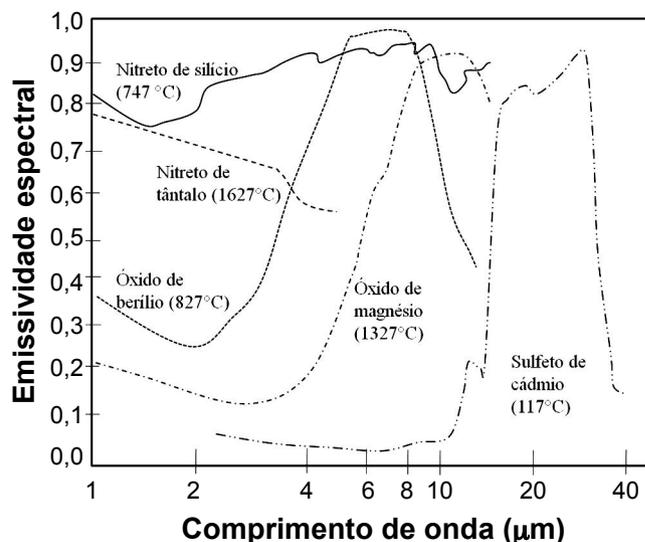


Figura 11: Emissividade espectral de alguns materiais não-metálicos nas respectivas temperaturas mostradas [23].

[Figure 11: Spectral emissivity of some non-metal shown at particular temperatures [23].]

Tabela II - Emissividades totais de vários materiais e respectivas temperaturas (°C) [18, 19, 23, 35].

[Table II - Total emissivity of some materials and their respective temperatures (°C) [18, 19, 23, 35].]

Material	Temperatura (°C)	Emissividade
Tijolo de construção	21	0,93
Tijolo refratário	1000	0,75
Bloco 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	147 – 647	0,83 – 0,96
Óxido de níquel	647 -1257	0,59 – 0,86
Óxido de magnésio	147 – 487	0,69 – 0,55
Tinta de alta emissividade A [7, 8]	1000 - 2000	0,9
Tinta de alta emissividade B [9]	1000	0,85
Tinta de alta emissividade C [10]	1500	0,8

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.

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 H).

$$\alpha + \sigma + T = 1 \quad (\text{H})$$

Segundo He [32] a profundidade (d) com que a radiação com certo comprimento de onda (λ) penetra é inversamente proporcional à absorção da mesma (equação I) e este efeito está associado ao coeficiente de extinção β (1/m), que é distinto para cada material [26, 32].

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

Adicionalmente, a lei de Beer-Lambert (equação J) descreve a transmissão da radiação (τ) como função do

coeficiente de extinção β e da espessura d do meio [26, 32].

$$T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\beta d} \quad (\text{J})$$

na qual I_T é o feixe de energia transmitido, I_0 é o feixe de energia incidente.

Resumidamente, as equações I e J mostram que a transmissão é desfavorecida com o aumento da espessura da tinta aplicada, ou seja, retomando a equação I, 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

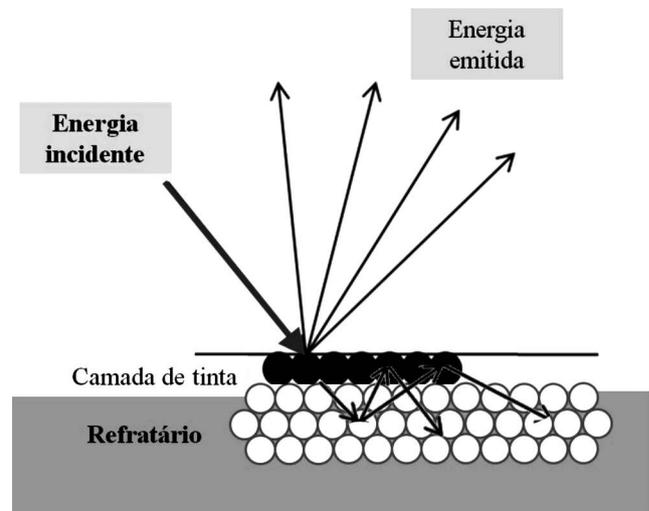


Figura 12: Interação da radiação incidente e o conjunto substrato/tinta.

[Figure 12: Interaction between the incident radiation and the substrate/ paint coupling.]

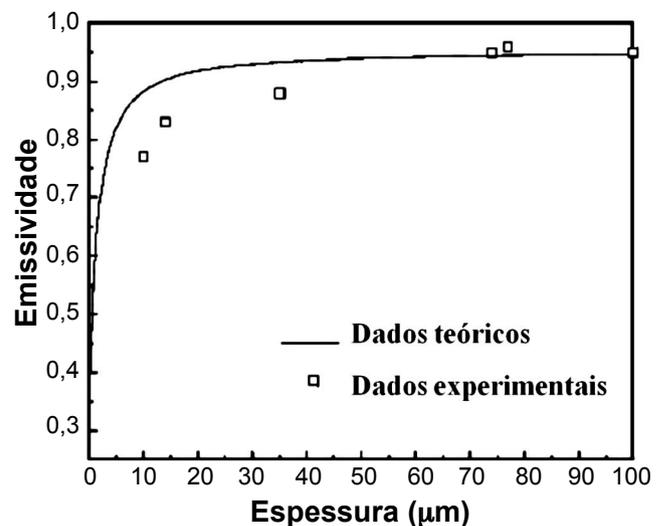


Figura 13: Comparação dos dados teóricos e experimentais de emissividade em função da espessura da camada da tinta à base de óxido de alumínio [32].

[Figure 13: Theoretical and experimental data of emissivity as function of aluminium oxide coating thickness [32].]

ser consideradas [23]. Neste caso, a radiação será refletida, absorvida e transmitida pela tinta, sendo que a fração de radiação transmitida será absorvida pelo refratário. Em seguida, as frações absorvidas pela tinta e pelo refratário serão reemitidas (Fig. 12). Logo, a leitura de emissividade será a somatória da emissão pelo substrato e pela tinta.

Como exemplo, a Fig. 13 apresenta o gráfico de emissividade de uma tinta à base de óxido de alumínio em função da espessura aplicada [32]. Verifica-se uma espessura crítica de 40 μm , a partir da qual a emissividade não se altera [17]. Este ponto indica a espessura ideal para que a tinta absorva toda radiação incidente. Porém, este valor encontrado pode sofrer alteração, caso ocorra a mudança dos seguintes fatores: composição da tinta, superfície e temperatura da fonte receptora, temperatura da fonte de radiação incidente, dentre outros aspectos.

Para evitar a influência da emissividade do substrato, a tinta deve ter uma espessura adequada para que seja considerada opaca a radiação térmica [23, 32], 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 K) [20, 36]. 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.

$$\alpha + \rho = 1 \quad (\text{K})$$

A espessura da tinta depende da técnica de aplicação e esta pintura pode ser efetuada por diversos meios, 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. Indiferente do método é necessário que a aplicação seja uniforme de tal modo que a espessura da tinta possa ser bem controlada e mais homogênea possível. 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, composta pelo 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 [19, 23, 32, 37]. 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 [32, 37]. 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 energia incidente, resultando em maior absorção e, conseqüentemente, um aumento da emissão de energia térmica ao ambiente [32, 37]. A rugosidade também favorece o aspecto de aplicação das tintas. Substratos compostos de partículas de tamanho médio maiores que as da tinta, podem favorecer a adesão/coesão da mesma [37]. A Fig. 14 apresenta valores de tensão (σ) relacionados à adesão/coesão de duas tintas, sendo uma com partículas de tamanho médio de 22 a 45 μm , e outra com partículas mais grosseiras (45 a 90 μm), em função 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 $^{\circ}\text{C}$ [37].

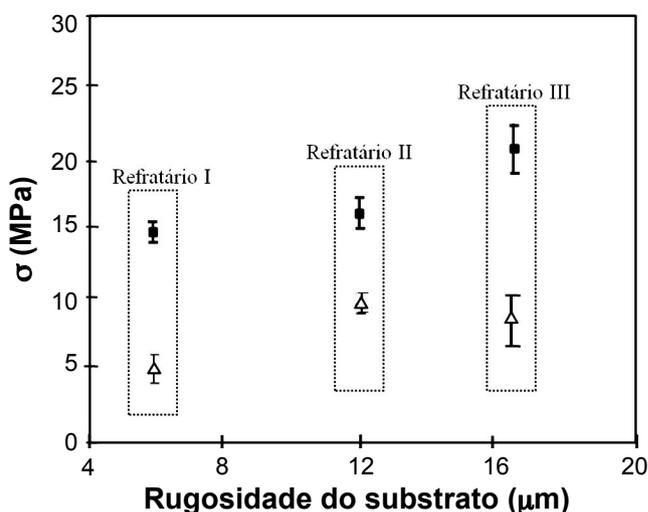


Figura 14: Evolução da adesão/coesão, dado pela tensão (σ) em relação à rugosidade de dois substratos de alumina distintos com diferentes faixas granulométricas de tamanho médio de partículas. ■: -45/+22 μm e, Δ: -90/+45 μm [37].

[Figure 14: Evolution of the coating adhesion/cohesion represented by stress (σ) as function of the substrate roughness for two different alumina particle sizes. ■: -45/+22 μm and, Δ: -90/+45 μm [37].]

Nota-se por este 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 [7-9, 11-15] desempenham um papel significativo na obtenção de tintas com alta coesão e excelente aderência, pois esses podem penetrar nos poros do substrato e formar uma camada contínua sobre o mesmo, o que também atua como proteção contra possíveis infiltrações [28]. 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 Fig. 15 apresenta a micrografia de um tijolo à base sílica com tinta aplicada. Pela estrutura formada entre estes materiais, pode-se

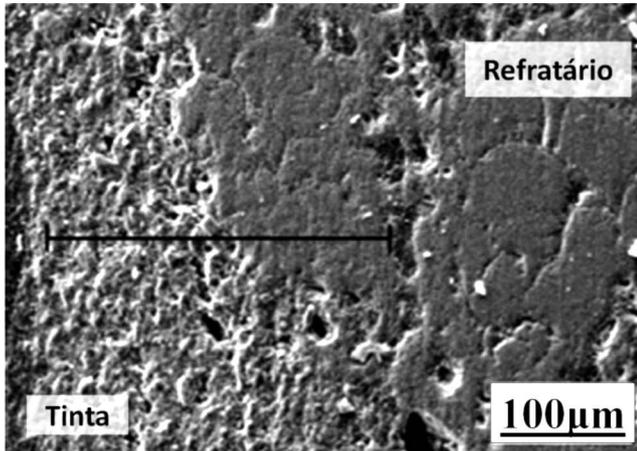


Figura 15: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura em uma estrutura formada entre tijolos de sílica com aplicação de tinta, sinterizados a 1300 °C por 1h. [28].

[Figure 15: Scanning electron microscopy micrograph of the coatings of silica brick sintered at 1300 °C for 1 h. [28].]

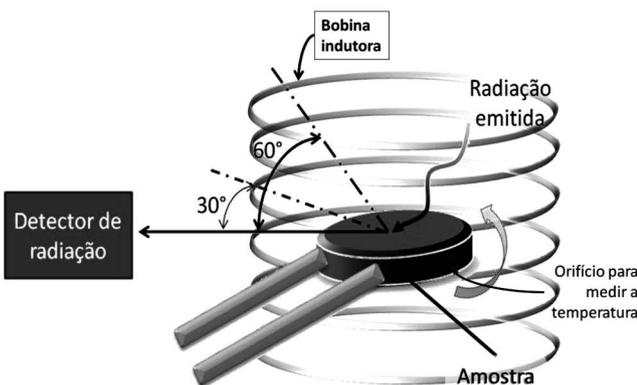


Figura 16: Esboço da técnica de medição de radiação térmica em uma amostra [17, 29, 37].

[Figure 16: Sketch of thermal radiation measurement technique [17, 29, 37].]

se observar a diferença entre o tamanho de partícula do refratário (lado direito da imagem) e a tinta (lado esquerdo da imagem). A camada contínua e uniforme confirma a adesão entre os materiais mencionados [28]

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 os coeficientes de expansão térmica do substrato e da tinta é baixa [37]. Por isso, apresentar um coeficiente de expansão térmica similar ao do refratário é um dos aspectos requeridos no desenvolvimento de tintas de alta emissividade.

CARACTERIZAÇÃO DE EMISSIVIDADE EM REFRATÁRIOS

Embora muitos métodos para medir a emissividade tenham sido propostos e desenvolvidos [34], ainda não

existe um procedimento padrão ou uma metodologia universalmente aceita [32]. Medições de emissividade são difíceis na prática, pois envolvem diversas variáveis como a refletividade do material, a calibração dos instrumentos e a homogeneidade da superfície que recebe a radiação incidente [29]. Adicionalmente, as radiações emitidas pela carga e pelas paredes do forno também causam interferência na caracterização da emissividade da tinta [29, 32]. No entanto, qualitativamente, a emissividade pode ser estimada por quatro métodos [32]: 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 detecta os comprimentos de onda da radiação refletida e a porcentagem referente à reflexão. Considerando a lei de Kirchoff e a transmissão nula encontra-se o valor de emissividade usando a equação K, onde o somatório das frações de reflexão e absorção é igual a uma unidade; 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 [17, 29, 37] 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 (bobina indutora) incide e é absorvida pela amostra, a qual passa então a emitir a radiação térmica, que 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 Fig. 16 ilustra o porta-amostra, que se movimenta por rotação para possibilitar medidas em diferentes ângulos.

Lim e Kar [36] mostram que as técnicas 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, no caso 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 [38]. 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 no 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 a altas temperaturas. As metodologias encontradas 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.

CONCLUSÕES

Visando a redução de gasto com energia, o uso da tinta de alta emissividade pode ser considerado como uma alternativa viável para a diminuição do consumo de combustível. Em termos básicos, para a formulação da tinta a combinação de dois ou mais materiais de alto poder emissivo, que absorvam diferentes comprimentos de onda, aumenta a probabilidade de se atingir uma alta emissão de calor. As características da camada aplicada, como espessura e rugosidade ideais também são aspectos importantes para aumentar a emissividade e otimizar o uso da tinta no papel de conservação da energia. Conclui-se que existe uma falta de estudos específicos e aprofundados na área de medição da emissividade. Atualmente são usados métodos indiretos que avaliam a temperatura e não a emissividade. No entanto, para efeito comparativo, esses equipamentos parecem os mais indicados em casos de medições a altas temperaturas e com baixo custo envolvido.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Dados obtidos no site da Associação Brasileira de Alumínio.
http://www.abal.org.br/industria/estatisticas_totalalupri.asp, acessado em Agosto de 2010.
- [2] Dados obtidos no site do Valor Econômico. Matéria: “Custo da energia é o fantasma do alumínio no Brasil”.
<http://www.valoronline.com.br/Default>, acessado em Agosto de 2010.
- [3] Dados obtidos no site Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Informes Estatísticos Mensais do Setor Industrial, acessado em Agosto 2010.
- [4] Dados obtidos no site Ministério de Minas e Energia. Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural. Edição 39 (Junho de 2010).
- [5] E. T. Kogachi, *Redução do consumo de combustíveis fósseis nas áreas da fundição e conversão de uma metalurgia de cobre*, Diss. Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA (2008) 146 p.
- [6] International Energy Agency (IEA), acessado em Agosto de 2008.
- [7] C. E. Holcombe Jr., L. R. Chapman, “High emissivity coating”, US Patent 5668072, EUA (16/09/1997).
- [8] C. E. Holcombe Jr., L. R. Chapman, “High emissivity coating composition and method of use”, US Patent 6007873, EUA (28/10/1999).
- [9] W. A. Clayton, J. M. Gunderson, J. C. Sargent, “Emissive coating”, US Patent 3404031, EUA (03/09/1963).
- [10] T. R. Kleeb, J. Olver, Proc. Unified Int. Techn. Conf. Refractories, “High emissivity coatings for improved performance on refractory and metal substrates”, UNITECR '05, Orlando, Florida, EUA (2006) 858-862.
- [11] K. Shioya, “High emissivity refractory coating, process for manufacturing the same”, US Patent 4469721, EUA (04/09/1984).
- [12] E. V. Semenova, V. M. Tjurin, S. S. Solntsev, A. Y. Bersenev, “High temperature coating on ceramic substrate and non-firing process for obtaining the same”, US Patent 5569427, EUA (10/29/1996).
- [13] T. G. Evans, J. W. Olver, J. G. Dillard, J. A. Simmons, R. A. Churchward, “Thermal protective coating for ceramic surfaces”, United States Patent 6921431, EUA (07/26/2005).
- [14] D. A. Kourtides, R. A. Churchward, D. M. Lowe, “Protective coating for ceramic materials”, US Patent 5296288, EUA (22/03/1994).
- [15] H. W. Babel, H. G. Le, “High emittance low absorptance coatings”, US Patent 5296285, EUA (03/22/1994).
- [16] G. J. Heynderickx, M. Nozawa, References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must this article. Chem. Eng. Sci. **59** (2004) 5657-5662.
- [17] G. Neuer, G. Jaroma-Weiland, Int. J. Thermophys. **19**, 3 (1998) 917-929.
- [18] J. P. Holman, “Transferência de calor”, McGraw-Hill do Brasil, S. Paulo, SP (1983) 639p.
- [19] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, “Transferência de Calor e de Massa”, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, RJ (2002) 698p.
- [20] J. J. P. Elich, J. A. Wieringa, Exp. Thermal Fluid Sci. **10**, 3 (1995) 318-326.
- [21] P. C. Sheil, T. R. Kleeb, Iron and Steel Technol. **3**, 2 (2006) 49-53.
- [22] J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, “A Heat Transfer Textbook”, 3ª Ed., Cambridge, MA, EUA (2008) 766p.
- [23] R. Siegel, J. R. Howell, “Thermal Radiation Heat Transfer”, 3ª Ed., Taylor & Francis, Washington, EUA (1992) 1072p.
- [24] T. N. O. F. Johnson, “Elementos de termologia”, Coleção de Física Elementar, S. Paulo, SP (1965) 297p.
- [25] F. Kreith, M. S. Bohn, “Princípios da transmissão de calor”, Ed. Thomson, S. Paulo, SP (2003) 700p.
- [26] W. D. Callister, “Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução”, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2002) 589p.
- [27] G. J. Heynderickx, M. Nozawa, AIChE J. **51**, 10 (2005) 2721-2736.
- [28] Zhigang Dan, Daqiang Cang, Huimin Zhou, Hao Bai, Yanbin Zong, J. Univ. Sci. Technol. Beijing **15**, 5 (2008) 627.
- [29] R. Brandt, C. Bird, G. Neuer, J. Int. Meas. Confed. **41**, 7 (2008) 731-736.
- [30] E. Hecht, “Óptica”, 2ª Ed., Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal (2002) 790p.
- [31] R. J. Hayes, W. H. Atkinson, Am. Ceram. Soc. Bull. **43**,

9 (1964) 614-616.

[32] X. He, Y. Li, L. Wang, Y. Sun, S. Zhang, *Thin Solid Films* **517**, 17 (2009) 5120-5129.

[33] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Fundamentos de Química Analítica", Trad. **8ª Ed.** (2006) 768-774.

[34] A. R. Perin, Diss. Mestrado, "Desenvolvimento de um equipamento para medição de emissividade", Univ. Fed. Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS (2009) 132p.

[35] M. Florian, L. E. Carvalho, K. Iha, M. L. A. Graça, C. A. A. Cairo, *Cerâmica* **51** (2005) 280-284.

[36] G. Lim, A. Kar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 15 (2009) 155412.

[37] M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, *Surface Coatings Technol.* **81**, 2 (1996) 275-286.

[38] "Pyrometer-Handbook", IMPAC Infrared GmbH, Frankfurt, Alemanha (2004) 78p.

(*Rec. 11/02/2011, Rev.04/04/2011, Ac.24/05/2011*)