

COMPÓSITOS REFRAATÓRIOS DE ALUMINA E MATRIZ POLIMÉRICA CONTENDO ADIÇÕES DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO E ELEMENTOS ANTIOXIDANTES¹

Refratário Contendo Carbono Nanoestruturado e Antioxidantes

Leonardo Mitre²
Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva³
Adelina Pinheiro Santos⁴

Resumo

Nas mais diversas aplicações no meio industrial é ampla a utilização de refratários contendo carbono. Buscando atender a demanda por materiais que suportem condições operacionais mais rigorosas, torna-se necessário o desenvolvimento de refratários com alta tecnologia agregada e desempenho superior. Já foi comprovado que a utilização de formas nanoestruturadas de carbono permite reduzir substancialmente o teor de carbono no refratário, o que resulta em produção de materiais metálicos mais limpos (notadamente o aço), maior vida útil da carcaça metálica do equipamento, menor condutividade térmica (com menor perda térmica no tijolo refratário) com consequente produção de materiais ambientalmente mais adequados. No entanto, estas fontes carbonosas em escala nano trazem a desvantagem de apresentarem áreas superficiais muito elevadas estando portanto, muito mais suscetíveis à oxidação em altas temperaturas. Buscando reduzir esse efeito foram adicionadas às formulações, separadamente, elementos (B, Ti, Si) com elevada afinidade termodinâmica pelo oxigênio. Através do planejamento fatorial de experimentos do tipo $2^2 \times 2^3$, onde foram aplicadas 3 fontes de carbono (Nanotubos *multiwall*, nanofibras e negro de fumo), duas temperaturas e dois tempos de queima, demonstramos através de dados obtidos de análises termogravimétricas, o efeito sinérgico entre os antioxidantes e os carbonos nas formulações de refratários.

Palavras-chave: Refratários; Nanocarbonos; Antioxidantes; Planejamento de experimentos.

ALUMINA AND POLIMERIC MATRIX REFRACTORY COMPOSITES CONTAINING ADDITIONS OF CARBON NANOSTRUCTURES AND ANTIOXIDANT ELEMENTS

Abstract

In the most diverse applications in industrial environment is extensive use of carbon-containing refractories. Seeking to meet the demand for materials that support more stringent operating conditions, it becomes necessary to the development of refractories with high technology and superior performance. In recent year, refractory nanocomposites have been developed by incorporating a second carbon phase of nanometric dimensions into the ceramic matrix. Has already been proven that the use of carbon nanostructured allows to substantially reduce carbon in refractory, which results in cleaner production of metallic materials (notably the steel), longer service life of metal casting equipment, less thermal conductivity (with less thermal loss in firebrick) with consequent production of environmentally more suitable materials. Nevertheless, two technological barriers must be overcome for the effective use of carbon nanocomposites in refractory materials: i) the efficient control of dispersion in the ceramic matrix and the polymer resin, ii) improvement of the resistance to oxidation at high temperatures. Seeking to reduce this effect were added to the formulations, separately, elements (Si, B and Ti) that exhibit high affinity for the oxygen. Using a type $2^2 \times 2^3$ factorial design of experiments (DOE), where were applied 3 carbons sources (carbon black CB, multiwall nanocarbons MWNC and carbon nanofibers NF), two temperatures (700 and 1,000 °C) and two times for firing, were demonstrated that the data obtained by thermogravimetric analysis the synergistic effect between antioxidants and nanocarbons in refractory formulations.

Key words: Refractories; Nanocarbons; Antioxidants; Design of experiments

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Depto. de Enge. de Energia, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-Minas), MG, Brasil.

³ Depto Engenharia Metalúrgica e de Material, Escola Politécnica (Poli), USP, SP, Brasil.

⁴ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de refratários contendo em sua formulação o carbono é já bastante conhecida e de largo emprego industrial. Nas últimas décadas vem crescendo a busca por refratários de mais alta tecnologia, que contêm adições de grafita e materiais ligantes, juntamente com aditivos antioxidantes, visando suportar condições operacionais extremas⁽¹⁻³⁾. O desenvolvimento de compósitos refratários cerâmicos com adição de nanoestruturas de carbono, como nanotubos de carbono e nanofibras de carbono, possui grande apelo tecnológico com aplicação em diversos campos de utilização que compreendem desde a indústria nuclear, ou aeroespacial, como também na clássica indústria de materiais refratários⁽⁴⁾. A utilização de materiais nanométricos de carbono em compósitos refratários com ligantes poliméricos para aplicação em elevadas temperaturas é, no entanto, acompanhada de dois desafios básicos. O primeiro destes desafios é o controle eficiente da dispersão e estabilização do sistema ligante polimérico (muitas vezes são usadas resinas fenólicas) contendo nanoestruturas de carbono, tais como negro de fumo, nanotubos de carbono ou nanofibras de carbono. O segundo desafio tecnológico reside na otimização e melhoria da resistência à oxidação dos materiais compósitos contendo estes aditivos nanométricos (mais reativos) quando empregados em elevadas temperaturas em atmosfera oxidante⁽⁵⁾. Também o controle do processamento em larga escala de muitos destes nanomateriais ainda precisa ser alcançado de modo a tornar prático todo o esforço obtido nos laboratórios de pesquisa. A indústria de materiais refratários vem apresentando nos anos recentes inovações marcantes, que vão desde a otimização de microestruturas cerâmicas à utilização de novas matérias-primas sintéticas (polímeros/compósitos de alto desempenho e sistemas dispersantes especiais), de novos equipamentos automatizados, bem como de programas computacionais específicos que dão suporte em todas as etapas de projeto e produção destes materiais^(6,7). A oxidação de carbono eleva a molhabilidade e reduz a condutividade térmica da peça refratária. Portanto, embora o carbono confira excelentes propriedades aos materiais, sua oxidação continua sendo a principal desvantagem dos refratários contendo carbono quando usados em atmosferas oxidantes. Assim sendo, a resistência à oxidação dos refratários que contêm carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$; MgO-C ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$; etc.) se constitui numa das variáveis mais importantes no que se refere à minimização e controle dos processos de corrosão química⁽⁸⁻¹¹⁾. O processo de oxidação é um fenômeno complexo devido ao grande número de fatores envolvidos, entre eles: composição química do refratário e dos meios líquido e gasoso, atividade dos óxidos e potenciais químicos (PO_2 ; PCO ; PCO_2), temperatura e gradientes térmicos presentes no corpo do material, porosidade e permeabilidade dos refratários, condições de equilíbrio e reações de oxi-redução, viscosidade, além da reatividade ligada à área superficial e cristalinidade das fontes de carbono^(8,9). Os tijolos ou corpos refratários convencionais geralmente contêm carbono em altos níveis de concentração (5-20% m/m), o que lhes confere excelente resistência aos choques térmicos e resistência à corrosão, formação de trincas e lascamento. Entretanto, o uso destes níveis de carbono/grafita pode causar problemas severos, incluindo perda de temperatura por parte do material em produção (aço, vidro, etc.), perdas de calor e captura de carbono pelo aço líquido/escória. Para superar esta dificuldade, é necessário reduzir a quantidade de carbono/grafita a níveis mais baixos (<5% m/m). Para evitar a perda das características termomecânicas desejadas para o refratário, segundo este

procedimento técnico, tem-se buscado o uso de materiais carbonosos mais finos e controle rigoroso da microestrutura do material. Neste sentido, tem sido introduzido nos anos recentes o emprego de carbonos nanoestruturados e nanofibras tratadas. Embora apenas 1-2% desses carbonos sejam usados, os tijolos mostram resistência à corrosão e resistência ao choque térmico similares ou mesmo superiores em comparação aos materiais refratários convencionais⁽¹¹⁾. Este trabalho tem como objetivo investigar a formação e estabilização de uma classe específica de materiais que possuem como matriz um composto de caráter refratário já bastante utilizado no setor industrial e de cujas características o conhecimento é bem fundamentado, aliado ao emprego de fontes de carbono nanoestruturado cuja utilização é ainda objeto de investigação mais aprofundada. Assim, foi selecionada como matriz inerte nas condições propostas, uma alumina calcinada de largo uso industrial e como fontes de carbono, nanotubos de carbono *multiwall* e nanofibras de carbono *stacked cup*, além de um tipo já largamente utilizado (negro de fumo) cujo comportamento em operação é bem mais conhecido. Buscando alcançar uma boa dispersão desses produtos carbonosos na matriz de alumina, empregou-se uma resina fenólica (cerca de 50% de carbono fixo) tradicionalmente usada neste ramo industrial em proporção tal que permitisse homogeneizar e estabilizar as formas de carbono nanoestruturado presentes, além de fornecer uma fonte de carbono amorfo também útil ao processo de formação estrutural do refratário. Como estas nanoestruturas de carbono possuem áreas superficiais bastante elevadas e, portanto, muito expostas à atmosfera oxidante nas aplicações práticas, procurou-se investigar também a atuação de aditivos com atuação antioxidante sobre o sistema. Foram selecionados três antioxidantes elementares na forma de pós finos, sendo eles, o boro, o titânio e o silício. Como estes materiais possuem uma afinidade termodinâmica elevada pelo oxigênio presente nas condições usuais de operação dos refratários, observou-se sua atuação na proteção das formas de carbono presentes nas formulações. Buscando conhecer determinadas condições de atuação destes materiais, foram selecionadas duas temperaturas de operação (700 e 1.000°C), bem como dois tempos de queima (1 hora e 3 horas), em equipamentos de uso corrente no meio industrial. Foram determinadas as execuções de ensaios das formulações em termogravimetria em condições isotérmicas, bem como em equipamento onde a atmosfera era mais rigorosamente controlada, em ensaios chamados semi-isotérmicos. Após os processos de queima, alíquotas das amostras resultantes foram submetidas a ensaios de carbono total, microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva (EDS), e também à ceramografia seguida de microscopia óptica. Para o desenvolvimento dos trabalhos que envolveram todos estes parâmetros descritos, foi empregado o método de planejamento fatorial de experimentos, onde as influências de cada fator envolvido e suas interações foram analisadas buscando compreender a melhor situação de atuação do sistema carbono-antioxidante-temperatura-tempo. O planejamento fatorial em vários níveis é utilizado em estudos onde se tem diversos fatores de influência e deseja-se determinar o efeito correspondente a cada fator ou a interação entre eles. Como dito anteriormente, neste estudo, a perda de massa dos materiais nas várias formulações em função do tratamento térmico realizado foi selecionada como variável de resposta. A abordagem experimental empregou o método do planejamento fatorial de experimentos do tipo $2^2 \times 2^3$, onde as variáveis e níveis estudados são apresentados na Tabela 1. A determinação da ordem aleatória da execução dos testes bem como o lançamento de dados e seu tratamento

subsequente foram executados utilizando o programa Minitab[®], especificamente com as opções DOE e Anova.

Tabela 1: Variáveis (fatores) e níveis experimentais estudados no planejamento fatorial

Temperaturas (°C)		Nanoestruturas de carbono (NE)	
Níveis numéricos	700 (T1)	Níveis numéricos	Negro de Fumo (CB)
	1000 (T2)		Nanotubos (NF)
--			Nanofibras (NT)
Tempo de Queima (minutos)		Aditivos antioxidantes (Aox)	
Níveis numéricos	60 (t1)	Níveis numéricos	Boro (B)
	180 (t3)		Titânio (Ti)
--			Silício (Si)

Legenda: T1: temperatura inferior; T2: temperatura superior; t1: tempo inferior (1h); t3: tempo superior (3h)

Foram tomados como fatores (parâmetros) fixos no planejamento fatorial:

- Teor de nanoestruturas de carbono (NE): 1,0% m/m
- Teor de materiais antioxidantes adicionados (Aox): 0,25% m/m
- Alumina calcinada: quantidade suficiente para (qsp) completar 100%.
- Teor de resina: 10% m/m (adição ulterior, ou seja, após o ajuste da composição com o teor de alumina).

Os materiais estão detalhados na Tabela 2.

Tabela 2: Matérias-primas utilizadas na produção dos corpos de prova neste estudo

Matéria-prima	Teor	Modelo	Fornecedor
Alumina calcinada	> 98 %	A-2-G	Alcoa (Brasil)
Boro elementar em pó	> 95 %	15580	Fluka (Alemanha)
Silício elementar em pó	> 95 %	4375	Fragminas (Brasil)
Titânio elementar em pó	> 99,7 %	100 mesh	Aldrich (E.U.A.)
Resina fenólica de baixa viscosidade	~52 % de C fixo	885010R	Dynea (Brasil)
Negro de fumo	> 98 %	Statex 300	Columbian Chemicals (E.U.A.)
Nanotubos de carbono	> 90 %	MWNT-OH 90 % m/m	Cheap Tubes Inc. (RPC)
Nanofibras de carbono	> 99%	PR-24-XT-LHT LD	Pyrograph Products (E.U.A.)

Foram também ensaiadas formulações de referência denominadas de “padrões”, onde foram misturados os materiais sem emprego dos antioxidantes, além de uma formulação chamada “branco”, onde constava apenas a alumina calcinada (matriz inerte) e a resina usada em todas as formulações do sistema. Concluímos que os resultados obtidos após a análise de todos os dados brutos permitiram observar que há uma atuação positiva dos antioxidantes selecionados, principalmente prolongando a permanência dos carbonos nanoestruturados nas temperaturas mais elevadas, que foram objeto de investigação. Na tabela 3 são apresentadas em detalhe as formulações que foram empregadas no estudo.

Tabela 3: Descrição das formulações utilizadas neste estudo para o preparo dos compósitos de alumina e carbonos nanoestruturados

Denominação	Alumina calcinada	Resina Fenólica (10%)*	Carbono (1%)	Antioxidante (0,25%)
Br (branco)	Sim	Sim	----	----
PCB (padrão CB)	Sim	Sim	Negro Fumo	----
PNT (padrão NT)	Sim	Sim	Nanotubos	----
PNF (padrão NF)	Sim	Sim	Nanofibras	----
A	Sim	Sim	Negro Fumo	Boro
B	Sim	Sim	Negro Fumo	Titânio
C	Sim	Sim	Negro Fumo	Silício
D	Sim	Sim	Nanotubos	Boro
E	Sim	Sim	Nanotubos	Titânio
F	Sim	Sim	Nanotubos	Silício
G	Sim	Sim	Nanofibras	Boro
H	Sim	Sim	Nanofibras	Titânio
I	Sim	Sim	Nanofibras	Silício
CB (Negro Fumo)	----	----	Negro Fumo	----
NT (Nanotubos)	----	----	Nanotubos	----
NF (Nanofibras)	----	----	Nanofibras	----

Legenda para as formulações: **Br:** Branco; **PCB:** Padrão Negro Fumo (CB); **PNT:** Padrão Nanotubos (NT); **PCB:** Padrão Nanofibra (NF); **A, B, C:** Formulações com Negro Fumo (CB); *****: Adição posterior à mistura dos pós; **D, E, F:** Formulações com Nanotubos (NT); **G, H, I:** Formulações com Nanofibras (NF).

Cada mistura foi então submetida a uma etapa de moagem em moinho de alta energia, marca Fritsch, utilizando um programa com 2 ciclos de 5 min com intervalo de 5 min a 400 rpm em modo reverso, visando a homogeneizar os materiais já finamente pulverizados. Todas as moagens foram executadas em caçapa de aço temperado, com esferas também do mesmo material. Entre cada uma das moagens, as caçapas e esferas eram cuidadosamente lavadas e secas de modo a prevenir contaminações cruzadas. Às matérias-primas cominuídas, foi misturada a resina fenólica manualmente, utilizando-se um grau e um pistilo de ágata. Em seguida, a mistura foi colocada em uma forma de aço, em quantidades que variam entre 7 e 8 g (massa úmida) e prensada uniaxialmente⁽¹²⁾. Este processo forneceu corpos de prova em formato cilíndrico com dimensões aproximadas de 10 mm de espessura e 20 mm de diâmetro, com volume aproximado de 3,2 cm³. Foram também preparadas amostras menores, contendo cerca de 4,5 g, as quais foram submetidas a ensaios de “perda ao fogo” no aparelho de termogravimetria (TG) automatizado (marca Leco modelo 601), tanto sob fluxo normal de ar como sob fluxo de nitrogênio seguido de oxigênio gasoso. Após as etapas de TG (perda ao fogo), os corpos de prova foram encaminhados para análise de carbono total (CT). Além dos ensaios de termogravimetria, foram conduzidos: 1) Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) simultâneas (DTA/TG) até 1.300°C, em equipamento convencional, com atmosfera de argônio e ar sintético no porta-amostra, onde procuramos detectar a presença de picos que evidenciassem a formação de carbetos, originados pelas reações do carbono e os antioxidantes, quando adicionados. Estas análises foram feitas nos pós com resina, porém sem compactação; 2) Perda ao fogo (termogravimetria, TG) com atmosfera de nitrogênio, procedimento que permite discriminar a perda de massa da resina fenólica em separado da perda do carbono oriundo das formas nanoestruturadas; 3) Perda ao fogo (termogravimetria, TG) com ar atmosférico para monitorar a oxidação do carbono nanoestruturado acrescido; 4) Carbono total, 5) Ceramografia; 6)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS; 7) Difração de raios X; 8) Fluorescência de raios X.

2 RESULTADOS

Para a formação da matriz de experimentos e tratamento dos resultados foi empregado um programa computacional (Minitab[®], USA). Foram ensaiados também os testes chamados “branco”, ou seja, sem a utilização de carbono nanoestruturado e sem aditivos antioxidantes. Estes ensaios tiveram como objetivo investigar separadamente a oxidação do carbono proveniente da resina fenólica. Foram ainda executados testes em amostras contendo carbonos nanoestruturados, sem o emprego de antioxidantes, chamados neste trabalho de “padrões”, com o intuito de observar o comportamento destes carbonos juntamente com a resina em ambiente oxidante. Levando em conta todas estas considerações, foram preparadas 13 formulações, as quais foram ensaiadas em duas temperaturas e em dois tempos de queima distintos. Os ensaios foram executados em ordem aleatória, de acordo com sorteio gerado pelo programa referido. Após a realização dos testes, os resultados foram lançados no programa Minitab[®], utilizando as definições do programa conforme Tabela 4.

Tabela 4: Fatores e valores utilizados no programa Minitab[®]. Modelo linear geral: Perda de massa (%) versus carbono, antioxidante, temperatura, tempo

Fator	Tipo	Nível	Valores
Carbonos	Fixo	3	1; 2; 3
Antioxidantes	Fixo	3	1; 2; 3
Temperatura (°C)	Fixo	2	700; 1000
Tempo (h)	Fixo	2	1; 3

Destas informações foram obtidos os dados de análise de variância para perda da massa percentual, usando ajuste de soma quadrática para os testes.

2.1 Análise dos Efeitos Principais

Os diagramas gerados pelo programa Minitab[®] para a relação dos efeitos principais relacionados à perda de massa percentual são apresentados na Figura 1.

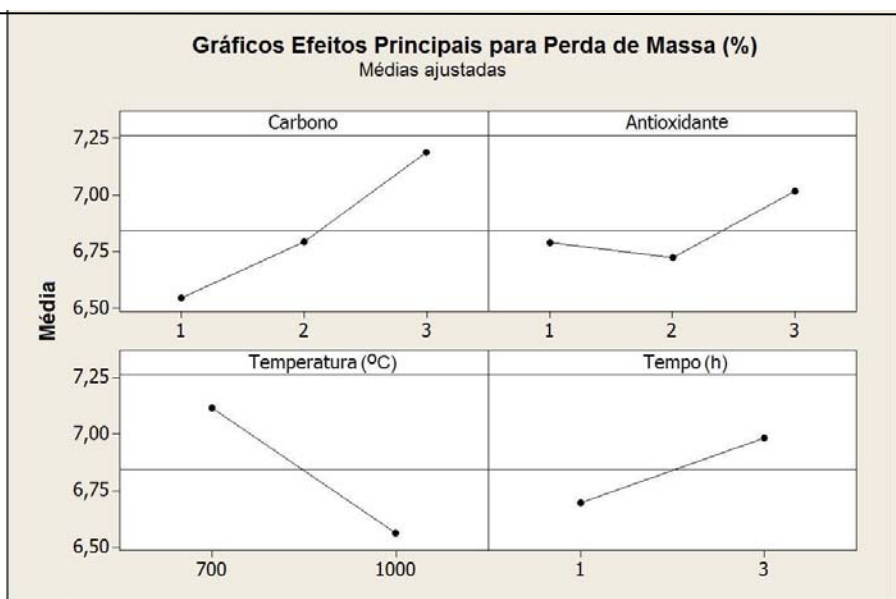


Figura 1. Gráficos para efeitos principais em relação à variável de resposta.

Podemos observar que o negro de fumo (CB) designado como (1) na Figura 1 apresentou o menor valor de perda de massa no plano de experimentos efetuado, seguido pelo nanotubo de carbono “multiwall”, com as nanofibras (3) apresentando maior taxa de oxidação nas condições estudadas. No que concerne ao efeito dos aditivos antioxidantes, tanto o boro como o titânio apresentaram comportamento próximo. Pode ser observado também que o silício (3), apresentou menor poder de prevenção da oxidação do carbono quando comparado com os antioxidantes titânio e boro. Deve-se ressaltar, no entanto, que apesar do menor poder antioxidante apresentado pelo silício, o mesmo foi capaz de prevenir o processo de oxidação, como pode ser visto comparando-se o comportamento das formulações com adição de antioxidantes em relação às formulações “padrões” (sem adição de pós antioxidantes). Com relação ao efeito da temperatura, uma informação relevante pode ser extraída dos gráficos da Figura 1, onde se observa que a temperatura mais alta leva a uma menor perda percentual de massa, confirmando que temperaturas mais altas favorecem a interação entre os antioxidantes (nas fases líquido/gás) com os carbonos, $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, conforme detalhado anteriormente. Ou seja, há um efeito da temperatura na ativação dos pós antioxidantes, efeito este que compete com a elevação da taxa da velocidade de oxidação das diferentes fontes de carbono. Finalmente, analisando o diagrama de efeito do tempo, percebe-se que o aumento do tempo de exposição do material refratário à atmosfera oxidante provoca um aumento da perda de massa do refratário, conforme previsto nos modelos citados na literatura. Na Figura 2 apresentamos graficamente as diversas interações em relação à variável de resposta perda percentual de massa.

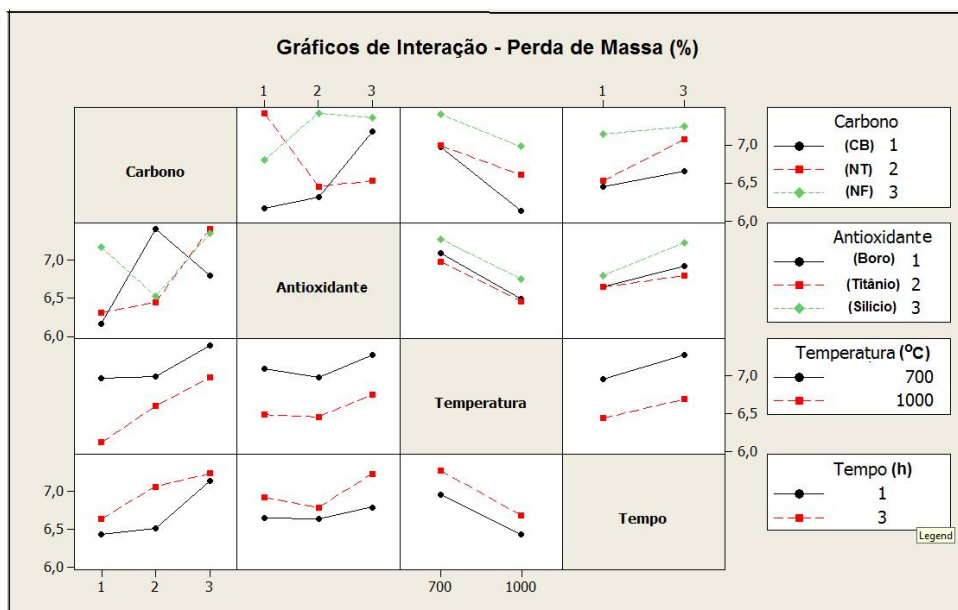


Figura 2: Gráficos das interações em relação à variável resposta.

2.2 Análise dos Efeitos Principais

Analisando-se os gráficos de interação para os diversos fatores apresentados na Figura 2 e sua influência sobre a variável de resposta, podem ser feitas as seguintes observações: Primeira linha: comportamento dos diferentes carbonos em relação à natureza do antioxidante, temperatura e tempo de queima: Na primeira linha, os carbonos ao interagirem com os antioxidantes estudados apresentaram os seguintes comportamentos: o negro de fumo CB (1) interagiu mais favoravelmente com o boro e de modo semelhante com o titânio, porém apresentou um percentual de perda de massa elevado na presença do silício. Por outro lado, o nanotubo (2), praticamente inverteu o comportamento do CB, interagindo melhor com o titânio e um pouco menos com o silício. Com relação às nanofibras (3), embora tenha sido observado um comportamento de perda de massa um pouco menor na presença do boro, praticamente nenhuma interação foi observado com os outros antioxidantes. Analisando o desempenho dos carbonos com respeito às temperaturas de queima, todos os carbonos mostraram uma redução na perda de massa na temperatura de 1.000°C. No que concerne ao tempo de queima, todos 3 tipos de carbonos evidenciaram um efeito desfavorável exercido pelo maior tempo de exposição à atmosfera oxidante. Segunda linha: interação entre antioxidantes e tipos de carbono Na segunda linha, cabe ressaltar (quadrante 1) que sobre o CB atuam melhor o B e Ti, quase que indistintamente. Sobre o NT o efeito favorável se dá melhor com o Ti e Si. O boro interage melhor com a NF. Terceira linha: interações entre temperaturas, tipos de carbono e natureza do antioxidante: Na terceira linha, cabe salientar que a temperatura maior reduz o percentual de perda de massa para os 3 tipos de carbono (no primeiro quadrante), tendo sido observado o mesmo comportamento para a interação com os antioxidantes (segundo quadrante). Quarta linha: efeito do tempo de queima: Na linha inferior, observamos a confirmação das conclusões anteriores com relação ao efeito do maior tempo (3 horas), uma vez que foi observado o aumento nos valores da variável de resposta em todas as interações. Foram mapeadas a região da superfície de resposta (Figura 3) e as curvas de contorno (Figura 4) para a resposta percentual de perda de massa em função a temperatura e fonte de carbono nanoestruturado. Cabe salientar que o carbono proveniente da

resina fenólica foi mantido constante em todas as formulações inclusive no branco, de forma a padronizar sua influência sobre as demais variáveis. As melhores condições foram obtidas para o negro de fumo (CB) em 1.000 °C e o pior desempenho para a nanofibra de carbono (NF) a 700 °C. Neste último caso, temos uma fonte de carbono de alta área superficial exposta a uma temperatura muito baixa para que a atuação dos antioxidantes pudesse ocorrer. Observa-se também uma clara inflexão na superfície quando se passa pelo nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NT), na faixa de temperatura de 700 °C, mas o mesmo não é notado na região de 1.000 °C.

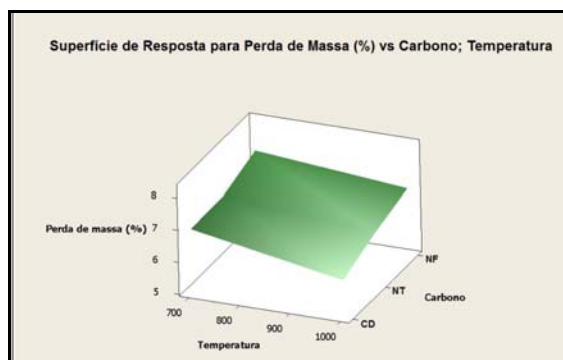


Figura 3: Superfície de resposta para perda de massa percentual em função da fonte de carbono e temperatura de queima.

Analisando a curva de contorno para perda de massa relacionada com o tempo de queima e a temperatura de exposição dos materiais (Figura 4), observa-se claramente o resultado já depreendido dos gráficos anteriores de que temperaturas acima de 970 °C e tempos de queima de até 1,5 h reduzem a perda de massa de forma mais acentuada.

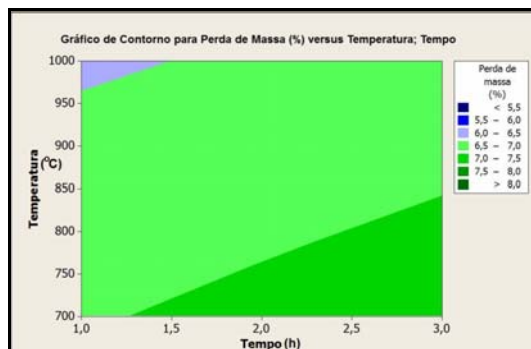


Figura 4: Gráfico de contorno para perda de massa percentual em função temperatura e tempo.

As análises por MEV são mostradas nas Figuras 5 a 7.

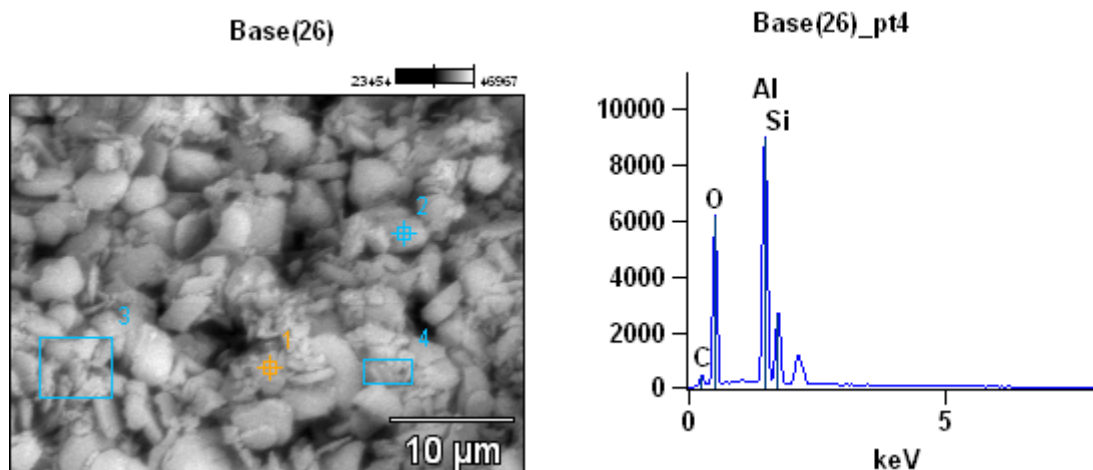


Figura 5: Fotomicrografias de formulação contendo negro de fumo (CB) + Si, após queima em atmosfera oxidante a 1.000 °C, acompanhada de análise por EDS, evidenciando a presença de carbono remanescente.

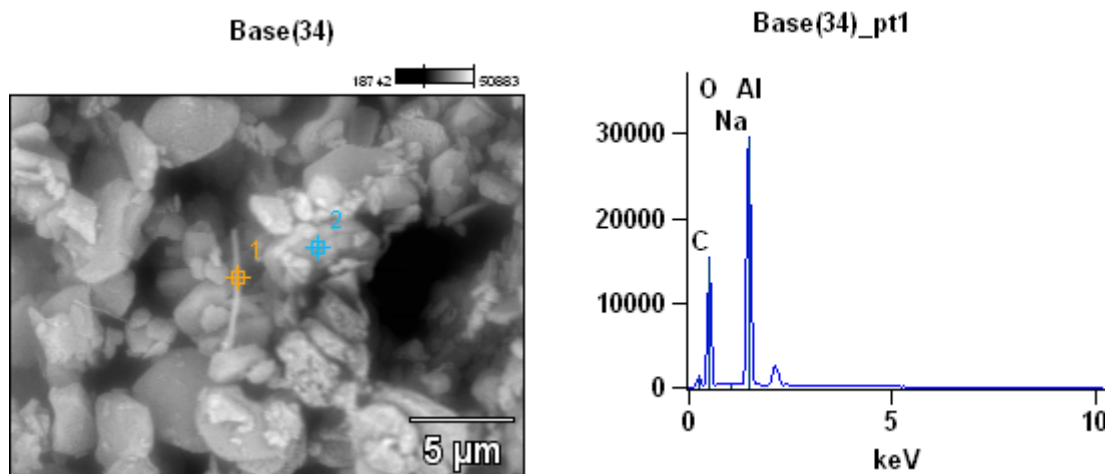


Figura 6: Fotomicrografias de formulação contendo nanofibras de carbono (NF) + Ti, após queima em atmosfera oxidante a 1.000 °C, acompanhada de análise por EDS, evidenciando a presença de carbono remanescente e unidade de fibra íntegra (pt1).

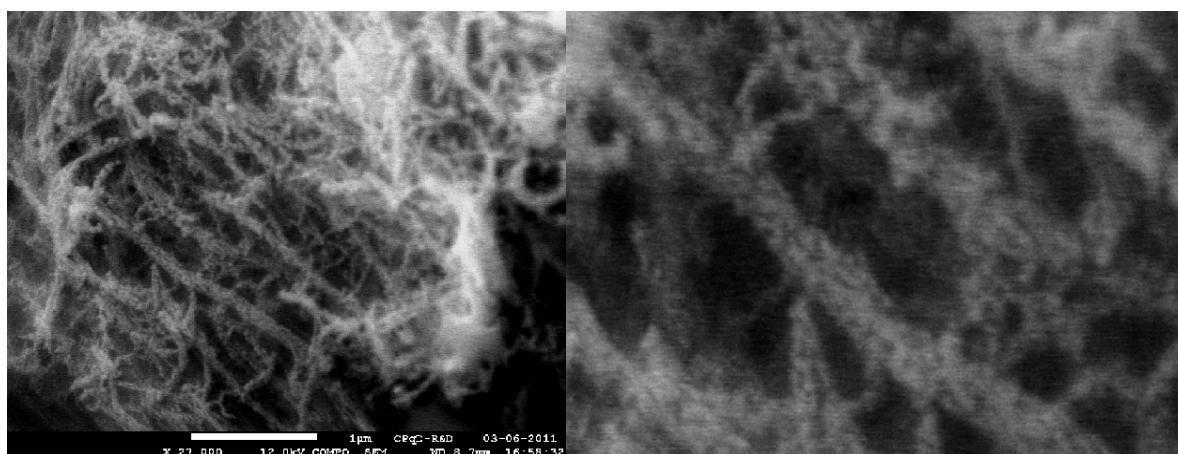


Figura 7: Fotomicrografias das nanotubos de carbono *multiwall* +Ti, após queima em atmosfera oxidante a 1.000 °C, e ampliação da imagem, sugerindo a presença de depósito de material (não determinado) sobre os tubos de carbono remanescentes.

3 CONCLUSÕES

Com base nos ensaios do planejamento experimental, foi possível avaliar, acompanhar e modelar o comportamento da oxidação dos diferentes compósitos de alumina-resina-nanocarbono e o efeito dos antioxidantes metálicos introduzidos. Observa-se que foi possível verificar um efeito de proteção dos antioxidantes (Aox's) sobre os carbonos nanoestruturados (NE) presentes nas formulações, cuja perda percentual de massa foi significativamente inferior à formulação padrão sem antioxidante. Este comportamento ressalta que a adição de carbonos nanoestruturados (NE's), mesmo tendo sido estabelecida em apenas 1%, pode ser detectada pelos métodos utilizados, o que fica evidenciado na comparação dos resultados com o branco. Os ensaios termogravimétricos possibilitaram a observação e comparação do efeito protetor dos vários sistemas de antioxidantes para a diminuição da taxa de oxidação das NE's (negro de fumo, nanofibra de carbono e nanotubos de carbono). Foi observado que o efeito da atuação do boro e titânio metálico é preponderante sobre o efeito do silício nas temperaturas investigadas (700 e 1000 °C). Estas observações estão possivelmente, relacionadas com o fato das análises granulométricas terem demonstrado que o boro e o titânio apresentaram área superficial específica cerca de 10 vezes maior que o silício, apesar deste possuir temperatura de fusão mais baixa entre os três antioxidantes usados em nossas formulações. A maior área superficial parece favorecer o processo de formação de vapores destes Aox e consequentemente, aumenta a interação com os nanocarbonos. Trabalhos recentes têm indicado a relação favorável entre a redução das dimensões das partículas de antioxidante e o efeito protetor sobre o carbono ⁽¹⁰⁾. Cabe salientar ainda que das três formas de carbono nanoestruturado usadas, as nanofibras apresentaram, mediante análises realizadas, a menor área superficial disponível. Esta informação está de acordo com informações obtidas na ficha técnica do produto. Este tipo de nanofibra, segundo catálogo do fabricante, passa por um processo de tratamento térmico a 1,500°C durante o processo produtivo, o que alteraria suas características, no sentido de remover impurezas na superfície das fibras e torná-las materiais com alta condutividade elétrica. Estes fatos podem explicar a baixa molhabilidade constatada e a pouca atuação dos sistemas antioxidantes sobre esta forma de carbono. Outra conclusão relevante foi observada em relação ao tempo de exposição das formas de carbono nanoestruturado frente aos antioxidantes presentes. Observa-se claramente a melhor interação dos Aox num tempo intermediário, situado entre o mínimo de 1 hora e o máximo de 3 horas, segundo os ensaios executados. Este fato também corrobora a conclusão de que o efeito protetor dos Aox deve se pronunciar principalmente depois de decorrido tempo suficiente para formação de vapores dos antioxidantes e sua interação com os carbonos. Os testes apresentam o efeito da atuação dos antioxidantes sobre as nanoestruturas de carbono e do carbono amorfo proveniente da resina adicionados à matriz. Isto pode ser observado avaliando a taxa de oxidação das diversas formulações incluindo o branco, bem como aquelas contendo ou não antioxidantes na proteção dos carbonos nanoestruturados. Cabe ressaltar também a obtenção de boa dispersão e homogeneização das diversas formas de carbono na matriz de alumina através da mistura direta desses materiais com a resina fenólica, destacando-se a maior facilidade de homogeneização obtida para CB, seguida de NT e finalmente NF, fatos estes evidenciados pelas diferentes molhabilidades observadas. Foram obtidos dados experimentais básicos que foram utilizados para a construção de um modelo de cinética de oxidação de

nanoestruturas de carbono e do carbono proveniente da resina empregada na formulação de compósitos refratários. Ensaios de caracterização complementares, especialmente por microscopia eletrônica (MEV) e ótica de luz refletida (MO), aliados à análise termodiferencial e determinação de carbono total, foram utilizados para validar o modelo de oxidação desenvolvido. As análises obtidas por MEV e EDS demonstraram que, para várias formulações que continham formas nanoestruturadas de carbono acompanhadas de aditivos antioxidantes, houve efeito protetor do carbono, sendo o fato evidenciado pela análise de EDS, que em maior ou menor grau, mostrou a permanência do carbono. Em certas situações, foi possível detectar até mesmo formas aparentemente íntegras de carbono nanoestruturado ainda não afetadas pelo processo de oxidação pelo qual o material foi submetido. Como investigação posterior cabe ressaltar a possibilidade de investigar a aparente presença de depósito formado sobre os nanotubos de carbono, sugerindo a presença de pequenas quantidades de carvão o que teria efeito protetor diante do processo oxidativo. Esta formação de material apresenta relevância principalmente em função das temperaturas relativamente baixas utilizadas ao longo dos trabalhos.

Agradecimentos

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, CDTN, e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais pelo apoio ao longo do trabalho. À CAPES pela bolsa de estudos concedida para realização desta pesquisa. À FINEP pelo financiamento do projeto, viabilizando a aquisição de equipamentos e insumos.

REFERÊNCIAS

- 1 AJAYAN, P. M., SCHADLER, L. S., BRAUN, P., Nanocomposites Science and Technology, Wiley Vch, 2003.
- 2 BARSOUM, M., Fundamentals of ceramics, McGraw Hill International Editions, Material Science Series, 1997.
- 3 BURCHELL, T. D., Carbon Materials for advanced technologies, Pergamon Press, 1999.
- 4 HARRIS, P. J.F., Carbon nanotube composites, International Materials Reviews, 2004, vol 49, no1.
- 5 ADAMIAN, R. & ALMENDRA, E, Físico-química uma aplicação aos materiais, COPPE/UFRJ, 2002.
- 6 SILVA, G. F. B. L., Carbono Nanotecnologia, Revista Metalurgia, materiais e mineração, jul-ago/2011, volume 67, p. 308-315.
- 7 SILVA, G. F. B. L., Introdução à Siderurgia, Cap. IX Refratários para siderurgia, Associação Brasileira de Metalurgia e Metais, 428 páginas, 2007.
- 8 FILHO, G. C., QUINTELA, M.A., Refratários para carros torpedo, ALAFAR, 1994.
- 9 FILHO, G. C., LAGE, I.J., Refratários para convertedor, ALAFAR, 1994.
- 10 LUZ, A. P. & PANDOLFELLI, V. C., Artigo revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. Cerâmica, v. 53, p 334-344, 2007.
- 11 ZHANG, S., Next generation carbon-containing refractory composites, Advances in Science and Technology vol. 45, p 2246-2253, 2006.
- 12 JASTREZEBSKI, Z. D., The nature and properties of engineering materials, 2a ed, John Wiley and sons, 1977.