

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALURGIA E MATERIAIS – PPGE3M

EMPREGO DE FOSFATO ÁCIDO DE ALUMÍNIO COMO INIBIDOR DA
OXIDAÇÃO DE GRAFITES NATURAIS EM REFRAATÓRIOS MgO-C

por

Antonio Shigueaki Takimi

Tese para obtenção do título de doutor em engenharia

Porto Alegre, 14 de março de 2013.

EMPREGO DE FOSFATO ÁCIDO DE ALUMÍNIO COMO INIBIDOR DA OXIDAÇÃO DE GRAFITES NATURAIS EM REFROTÁRIOS MgO-C

Antonio Shigueaki Takimi

Mestre em Engenharia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wilson Acchar - UFRN

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti – PV-ANP

Dra. Jeaneth Teresa Corredor González – PNPD-CAPES

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*“A vida me ensinou...
A dizer adeus às pessoas que amo,
Sem tirá-las do meu coração;
Sorrir às pessoas que não gostam de mim,
Para mostrá-las que sou diferente do que elas pensam;
Fazer de conta que tudo está bem quando isso não é verdade,
Para que eu possa acreditar que tudo vai mudar;
Calar-me para ouvir;
Aprender com meus erros.
Afinal eu posso ser sempre melhor.
A lutar contra as injustiças;
Sorrir quando o que mais desejo é gritar todas as minhas dores para o mundo,
A ser forte quando os que amo estão com problemas;
Ser carinhoso com todos que precisam do meu carinho;
Ouvir a todos que só precisam desabafar;
Amar aos que me machucam ou querem fazer de mim depósito de suas frustrações e desafetos;
Perdoar incondicionalmente,
Pois já precisei desse perdão;
Amar incondicionalmente,
Pois também preciso desse amor;
A alegrar a quem precisa;
A pedir perdão;
A sonhar acordado;
A acordar para a realidade (sempre que fosse necessário);
A aproveitar cada instante de felicidade;
A chorar de saudade sem vergonha de demonstrar;
Me ensinou a ter olhos para “ver e ouvir estrelas”,
embora nem sempre consiga entendê-las;
A ver o encanto do pôr-do-sol;
A sentir a dor do adeus e do que se acaba, sempre lutando para preservar tudo o que é importante
para a felicidade do meu ser;
A abrir minhas janelas para o amor;
A não temer o futuro;
Me ensinou e esta me ensinando a aproveitar o presente, como um presente que da vida recebi, e
usá-lo como um diamante que eu mesmo tenha que lapidar, lhe dando forma da maneira que eu
escolher.”*

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas que estiveram envolvidas com o desenvolvimento deste trabalho, e que me proporcionaram um crescimento pessoal e profissional, em especial:

- ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, grande mestre e um exemplo de profissional, por todo o conhecimento, confiança, dedicação e amizade que desenvolvemos desde o início da minha graduação como engenheiro;
- para aquelas pessoas, os verdadeiros amigos, que estenderam suas mãos no momento mais difícil, meu muito obrigado e meu sentimento de gratidão eterna. Lauren Carús, Arianne Araujo, Ramaugusto Vieira, Raquel Reolon, Alice Osório e Silvana Da Dalt, meu muito obrigado.
- aos amigos do LACER, em especial a Andrea Pokorny Chiappin, Felipe Sánchez, Andrei Locatelli, Bruna Gruber e Rafael Trommer.
- ao supercompetente time de bolsistas com quem tive o privilégio de trabalhar durante o doutorado: Rafaela Gonçalves, Guilherme Adams, Luana Oliveira, Bruno Bezerra, Fernanda Azevedo e Matheus Sumny.
- aos grandes amigos que estavam na torcida incentivando o tempo todo: Enga. Gabriela Soter Teckemeier, Profa. Dra. Célia Malfatti, Profa. Dra. Margarete Gonçalves, Enga. Leciane Marcuzzo, Enga. Luciana Stein, Profa. Paula Bezerra e ao futuro Eng. Mecânico Giordano Demoliner.
- ao pessoal do Laboratório de Materiais Dentários da UFRGS, Prof. Dr. Vicente Leitune Castelo Branco, Prof. Dr. Fabrício Mezzomo Collares e Profa. Dra. Susana Werner Samuel.
- a minha família, por todo amor e carinho, e pelo apoio recebido para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. OBJETIVOS.....	8
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	9
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1. CARBONO.....	10
4.1.1. ALÓTROPOS DE CARBONO.....	12
4.1.1.1. Diamante.....	12
4.1.1.2. Grafeno.....	13
4.1.1.3. Fullerenos.....	14
4.1.1.4. Nanotubos.....	14
4.1.1.5. Grafite.....	14
4.2. REATIVIDADE QUÍMICA DO GRAFITE.....	16
4.2.1. Reação com oxigênio.....	18
4.2.2. Mecanismos de oxidação.....	20
4.2.3. Fatores controladores.....	20
4.2.4. Regimes de oxidação.....	21
4.2.5. Sítios ativos e área superficial ativa.....	22
4.2.6. Formação de pites.....	23
4.2.7. Catalisadores de oxidação.....	24
4.3. INIBIDORES DE OXIDAÇÃO.....	26
4.3.1. Compostos de boro como inibidores de oxidação.....	27
4.3.2. Compostos de fósforo como inibidores de oxidação.....	30
4.3.3. Filmes protetores contra oxidação.....	35
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	38
4.4.1. Análise termogravimétrica.....	38
4.4.1.1. Fatores que afetam a ATG.....	39
4.4.1.2. Determinação da cinética de reações através da ATG.....	40
4.4.2. Espectroscopia Raman.....	42
4.4.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	43
4.4.4. Difração de Raios X.....	44

4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	45
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
5.1. Materiais.....	46
5.2.1. Grafites.....	45
5.2.2. Hidróxido de Alumínio.....	50
5.2.3. Ácido Fosfórico.....	51
5.2. Métodos.....	52
5.2.1. Síntese do Inibidor.....	52
5.2.2. Incorporação do Inibidor.....	53
5.2.3. Ensaio dinâmico de oxidação.....	54
5.2.4. Ensaio isotérmico de oxidação.....	54
5.2.5. Caracterização das Amostras.....	56
5.2.5.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	56
5.2.5.2. Difração de raios X	56
5.2.5.3. Espectroscopia Raman	56
5.2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
6. RESULTADOS.....	58
6.1. Testes Preliminares.....	58
6.1.1. Influência da Razão P:Al.....	58
6.1.2. Influência do Fluxo e do Tipo de Gás Oxidante.....	59
6.1.3. Influência do Tamanho de Partículas.....	60
6.2. Caracterização do Inibidor Selecionado.....	66
6.3. Influência do Teor de Inibidor na Oxidação do Grafite.....	75
6.4. Morfologia dos Flocos de Grafite.....	83
7. DISCUSSÕES.....	92
8. CONCLUSÕES.....	107
8.1. Quanto a Obtenção e Caracterização do Inibidor de Oxidação.....	107
8.2. Quanto ao Comportamento à Oxidação do Grafite Contendo Inibidor Incorporado	107
8.3. Quanto aos mecanismos de Inibição da Oxidação por Compostos de Fósforo	108
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 – Estrutura cristalina do diamante.....	10
Figura 4.2 - Hibridização sp^3 do átomo de C.....	11
Figura 4.3 – hibridização sp^2 do átomo de C.....	12
Figura 4.4 – Figura 4.4 – Estrutura do grafeno e os alótropos de carbono formado a partir deste. (Fonte: http://graphene.nus.edu.sg/content/graphene).....	13
Figura 4.5 – Estrutura de camadas do grafite.....	15
Figura 4.6 – Sequência de empilhamento ABABAB das folhas de grafeno no grafite hexagonal.....	16
Figura 4.7 – Tipos de bordas presentes no grafite.....	17
Figura 4.8 – Mecanismo de oxidação do grafite	19
Figura 4.9 – Regimes de oxidação do grafite.....	21
Figura 4.10 – Formação de pits de corrosão através da oxidação de folhas de grafeno contendo vacâncias criadas por bombardeio de íons Ar^+ . Os pontos claros em (a) são vacâncias de C; em (b) podem ser vistos os pits formados e a topografia da superfície ao longo da linha A.....	24
Figura 4.11– Mecanismo spill-over.....	26
Figura 4.12 – Mecanismo de catálise por dissolução de C.....	26
Figura 4.13 – Mecanismo de inibição da oxidação por B_2O_3 proposto por SAVCHENKO et al., 2012.....	29
Figura 4.14 – Mecanismo de inibição por compostos de fósforo proposto por Oh e Rodriguez (1993), com a formação de ligações C-P-O.....	32
Figura 4.15 – Requisitos termoquímicos e termomecânicos de filmes para proteção de materiais carbonosos.....	37
Figura 4.16 – Curva de perda de massa para a determinação do grau de conversão.....	41
Figura 4.17 – Princípios de funcionamento da RTA.....	44
Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho.....	46
Figura 5.2 - Análise termogravimétrica do Graflake 99550 e Graflake 9980. Teor de cinzas das amostras de 0,46% (Graflake 99550) e 2,48% (Graflake 9980).....	47
Figura 5.3 - Curva de distribuição granulométrica do Graflake 99550	47
Figura 5.4 - Curva de distribuição granulométrica do Graflake 9980.....	48
Figura 5.5 - Difractogramas do Graflake 99550 e Graflake 9980 utilizados neste trabalho.....	48
Figura 5.6 – Espectro Raman dos Graflake 99550 e Graflake 9980 utilizados neste trabalho.....	49
Figura 5.7 – Curva de distribuição granulométrica do $Al(OH)_3$ utilizado na produção	

do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio.....	50
Figura 5.8 – Difratoograma do $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizado na produção do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio, apresentando apenas a fase bayerita (PDF 15-0136).....	50
Figura 5.9 – Curva da ATG do $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizado na produção do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio.....	51
Figura 5.10 – Aspecto visual do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio como sintetizado.....	53
Figura 6.1 – Testes preliminares em ensaios de oxidação dinâmica para a determinação da relação P:Al mais efetiva na composição do fosfato ácido de alumínio em sua ação inibitória da oxidação do grafite (Graflake 9980 e 10% de inibidor à base de fosfato de ácido de alumínio).....	58
Figura 6.2 – Influência do fluxo e do tipo de gás oxidante utilizado na oxidação de amostras de grafite Graflake 99550 sem adição de inibidores de oxidação.....	59
Figura 6.3 – Comparação entre temperaturas <i>onset</i> obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, sem inibidor de oxidação.	61
Figura 6.4 – Comparação entre temperaturas <i>onset</i> obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 1% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	61
Figura 6.5 – Comparação entre temperaturas <i>onset</i> obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 2,5% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	62
Figura 6.6 – Comparação entre temperaturas <i>onset</i> obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 5% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	62
Figura 6.7 – Comparação entre temperaturas <i>onset</i> obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 10% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	63
Figura 6.8 – Comparação entre temperaturas <i>onset</i> obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 20% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	63
Figura 6.9 – Variação das temperaturas <i>onset</i> em função do teor de inibidor de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1, obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação, para os grafites Graflake 99550 e Graflake 9980.....	64
Figura 6.10 – Relação entre fração de sítios ativos e o tamanho dos flocos de grafite (\square) (adaptado de Zhang, 2011).....	66
Figura 6.11 – Curvas ATG e ATD do fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	67
Figura 6.12 – Eventos térmicos durante o aquecimento, e suas respectivas variações de massa associadas ao fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.....	67
Figura 6.13 – Evolução térmica para compostos com razão P:Al de 3 e 3,5 (adaptado de Tricot <i>et al.</i> , 2008).....	69

Figura 6.14 – Difratoograma do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 800°C....	70
Figura 6.15 – Difratoograma do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1000°C..	70
Figura 6.16 – Difratoograma do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1100°C..	71
Figura 6.17 – Difratoograma da amostra de fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1200°C.....	71
Figura 6.18 – Difratoograma da amostra de fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1400°C.....	72
Figura 6.19 – Espectro FTIR do fosfato ácido de alumínio 12:1 como sintetizado....	73
Figura 6.20 – FTIR do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 800°C.....	74
Figura 6.21 – FTIR dos fosfatos ácidos de alumínio calcinados a 1000°C e 1100°C.....	74
Figura 6.22 – FTIR do fosfato ácido de alumínio calcinado a 1200°C e 1400°C.....	75
Figura 6.23 – Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio dinâmico de oxidação.....	76
Figura 6.24 - – Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio isotérmico de oxidação, a 900°C.....	77
Figura 6.25 - – Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio isotérmico de oxidação, a 1000°C.....	78
Figura 6.26 - Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio isotérmico de oxidação, a 1100°C.....	79
Figura 6.27 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 sem inibidor na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	80
Figura 6.28 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 1% de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	80
Figura 6.29 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 2,5 % de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	81
Figura 6.30 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 5 % de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	81
Figura 6.31 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 10% de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	82
Figura 6.32 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 20% de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	82
Figura 6.33 – Morfologia dos flocos de Graflake 99550, onde pode ser observar flocos de formato regular e alguns contornos arredondados.....	83
Figura 6.34 – Micrografia mostrando detalhe da borda de um floco de Graflake 99550.....	84
Figura 6.35 – Morfologia da superfície dos flocos de Graflake 99550 após tratamento	

a 900°C durante 2 minutos em uma atmosfera de O ₂ 99,9%.....	85
Figura 6.36 – Aspecto morfológico das bordas dos flocos de Graflake após tratamento a 900°C durante 2 minutos em uma atmosfera de O ₂ 99,9%.....	86
Figura 6.37 – Morfologia e espectro EDS das partículas encontradas na superfície dos flocos de Graflake 99550 após oxidação a 900°C durante 2 minutos.....	86
Figura 6.38 – Morfologia dos flocos de Graflake 99550 após oxidação a 900°C durante 2 minutos em O ₂ 99,9%.....	87
Figura 6.39 – Morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 após oxidação a 900°C durante 2 minutos, mostrando a presença de partículas arredondadas oriundas do inibidor de oxidação 12:1 incorporado.....	88
Figura 6.40 – Espectros de EDS das partículas de formato arredondado presentes nas bordas dos flocos de Graflake 99550 contendo 5% após oxidação a 900°C durante 2 minutos em O ₂	88
Figura 6.41 – Morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 após oxidação a 1000°C durante 2 minutos, mostrando a presença de partículas arredondadas oriundas do inibidor de oxidação 12:1 incorporado.....	89
Figura 6.42 – Morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 após oxidação a 1100°C durante 2 minutos, mostrando a presença de partículas irregulares depositadas sobre a superfície.....	89
Figura 6.43 – Morfologia das partículas irregulares presentes na superfície do grafite, e os respectivos pontos onde foi realizada a análise química qualitativa por EDS...	90
Figura 6.44 – Espectros de EDS das partículas marcadas na Figura 6.43.....	90
Figura 6.45 – Formação de pites de oxidação nos flocos de Graflake 99550 oxidados a 1100°C durante 2 minutos em O ₂ . a) sem inibidor, b) 5% de inibidor.....	91
Figura 6.46 – Análise química da região próxima à borda em um floco de Graflake 99550 submetida a 1100°C.....	91
Figura 7.1 - Curvas ATG e DTG do fosfato ácido de alumínio pré-calcinado a 800°C.....	94
Figura 7.2 – Aspecto do inibidor fosfato ácido de alumínio após tratamento a 1200°C durante 15min.....	95
Figura 7.3 - Perda de massa do inibidor fosfato ácido de alumínio durante tratamento isotérmico em diferentes temperaturas.....	96
Figura 7.4 – Energias de ativação para reações na presença de catalisadores.....	99
Figura 7.5 – Espectro Raman obtido na região das bordas de um floco de grafite contendo 10% de inibidor. A banda presente na região 1150-1250 cm ⁻¹ corresponde ao estiramento do grupo PO ₃ ⁻	100
Figura 7.6 – Região do floco de grafite onde foi realizada a análise Raman. A varredura foi realizada nos 10 pontos indicados pelos sinais (+) coloridos na imagem.....	101
Figura 7.7 – Estrutura do P ₂ O ₅	102
Figura 7.8 – a) Modelo do mecanismo de inibição por compostos de fósforo sugerido por McKeeet al. (1984). B) Modelo do mecanismo de inibição por H ₃ PO ₄ sugerido por Labruquère et al., 1998.....	103

Figura 7.9 – Espectro Raman mostrando o deslocamento da banda G na amostra contendo 5% de inibidor de oxidação em comparação com a amostra de Graflake 99550 pura.....104

Figura 7.10 - Espectro Raman mostrando o aumento da intensidade da banda D na amostra contendo 5% de inibidor de oxidação em comparação com a amostra de Graflake 99550 pura.....105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Entalpias de formação dos produtos de oxidação do carbono (DOE, 1998).....	18
Tabela 4.2 – Alguns filmes protetores utilizados para a proteção de materiais carbonosos contra oxidação.....	37
Tabela 4.3 – Principais fatores de influência em análises ATG.....	39
Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica obtida por difração de laser do grafite Graflake 99550 e Graflake 9980.	48
Tabela 5.2 – Especificações ACS para ácidos fosfórico grau analítico.....	51
Tabela 5.3 – Formulações (e sua identificação por letras), com base nas proporções entre grafite e inibidor, utilizadas neste trabalho (% em massa).....	54
Tabela 5.4 – Condições experimentais utilizadas nos testes de oxidação isotérmicos.....	55
Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados nas análises de difração de raios X.....	55
Tabela 6.1 – Valores de energia de ativação E_a obtidos para o processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com teores variados de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.....	83
Tabela 7.1 – Teores iniciais e remanescentes de inibidor de fosfato ácido de alumínio a 800°C.....	93
Tabela 7.2 – Valores de temperatura <i>onset</i> das referências utilizadas.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS

ATG – Análise termogravimétrica

FTIR – *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

DRX – Difração de raios X

RAMAN – Espectroscopia Raman

nm – nanômetro ($1 \times 10^{-9} \text{m}$)

J – Joule

m – metro

μm - micrometros (10^{-6}m)

ΔH – variação de entalpia

Torr – unidade de pressão Torricelli

mol – unidade no SI para quantidade de uma substância

α – grau de conversão

RTA – Refletância total atenuada

EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

RESUMO

Neste trabalho, a influência da incorporação de inibidores de oxidação a base de fosfatos ácidos de alumínio na resistência a oxidação de grafites naturais foi avaliada em função do seu teor e da sua razão molar P:Al, através de análise termogravimétrica dinâmica e isotérmica, em uma atmosfera de O₂ 99,9%.

Inibidores de oxidação a base de fosfatos ácidos de alumínio com razões molares P:Al de 1:1, 3:1, 9:1, 12:1 e 23:1 foram produzidos através da reação entre ácido fosfórico e hidróxido de alumínio, e incorporadas em dois tipos diferentes de grafites naturais em flocos. O comportamento térmico e estrutural do inibidor puro e das amostras de grafite contendo o inibidor incorporado foi avaliado através de ensaios termogravimétricos, e por técnicas analíticas como espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura. A energia de ativação aparente foi determinada através de ensaios termogravimétricos isotérmicos para a avaliação do mecanismo de inibição da oxidação.

Os resultados mostraram uma relação entre o teor de inibidor incorporado e o aumento da temperatura para início do processo de oxidação (temperatura *onset*) das amostras avaliadas. Este comportamento é atribuído ao bloqueio físico dos sítios ativos para quimisorção de oxigênio por uma camada de fosfato de alumínio, e ao envenenamento de sítios ativos por compostos de fósforo presentes no inibidor. A ação de um mecanismo de bloqueio dos sítios ativos pode ser visto também através do aumento da energia de ativação aparente para o início do processo de oxidação. A taxa de oxidação é significativamente reduzida em temperaturas de até 1000°C, porém o efeito inibitório cessa em temperaturas superiores a esta. A análise do comportamento térmico do inibidor mostra uma mudança química e estrutural que ocorre nesta faixa de temperaturas, que pode ser responsável pela cessão do efeito inibitório. É atribuída à transformação do metafosfato Al(PO₃)₃ para o ortofosfato AlPO₄, com consequente liberação de P₂O₅, o mecanismo responsável pelo término do efeito inibitório de oxidação.

ABSTRACT

In this thesis, the influence of oxidation inhibitors based on acid aluminum phosphate in oxidation resistance of natural graphites was evaluated in terms of its content and P: Al molar ratio through dynamic and isothermal thermogravimetric analysis in an O₂ 99.9%.atmosphere test.

Oxidation inhibitors based in acid aluminum phosphates with P:Al molar ratio of 1:1, 3:1, 9:1, 12:1 and 23:1 were synthesized by reacting phosphoric acid and aluminum hydroxide, and mixing the inhibitor with two different grades of natural graphite flakes. The thermal and structural behavior of pure inhibitor, and the graphite mixed with inhibitor, were evaluated by thermal analysis and other analytical techniques like Raman Spectroscopy, Fourier-transformed Infrared Spectroscopy, X-ray Diffraction e Scanning Electron Microscopy. The apparent activation energy was measured by isothermal thermogravimetric analysis for oxidation inhibition mechanism evaluation.

The results show a relationship between the inhibitor content and the increase of oxidation start temperature (onset temperature) in the evaluated samples. That behavior are attributed to blocking the active sites for O₂ chemisorption by a aluminum phosphate layer, and the poisoning of active sites by phosphorus compounds coming from the inhibitor. The active site blocking mechanism can be seen through an increase of apparent activation energy for oxidation. The oxidation rate is significantly reduced up to 1000°C, but the inhibition effect stops at higher temperatures. The thermal and spectroscopic analysis of oxidation inhibitor show a chemical and structural change that can be related to the end of inhibitory effect in temperatures higher than 1000°C. The transformation of metaphosphate Al(PO₃)₃ to a orthophosphate AlPO₄, with gaseous P₂O₅ emission, is attributed to the end of oxidation inhibition effect.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui a maior reserva de grafite natural no mundo ($58,336 \times 10^3$ toneladas), é o 3º maior produtor mundial deste mineral e apresentou um consumo interno de 82.396 toneladas, sendo que a maior parte é utilizada na indústria de refratários e cadinhos utilizados na indústria metalúrgica (SUMÁRIO MINERAL DNPM, 2012), que em 2008 apresentou um consumo de aproximadamente 500 mil toneladas, com uma projeção de crescimento do consumo de 3,3% ao ano até 2028 (Ministério de Minas e Energia, Relatório Técnico 71 – Refratários, 2009).

O emprego de refratários a base de carbono, especialmente os refratários MgO-C, em operações siderúrgicas tem crescido muito nas últimas décadas devido ao bom desempenho destes refratários. A adição de carbono aos refratários é conhecida por contribuir para o aumento da condutividade térmica, da energia de fratura, da resistência ao dano por choque térmico e aumento da resistência ao ataque por escória em função de sua baixa molhabilidade por óxidos fundidos (LUZ e PANDOLFELLI, 2007; BRAGANÇA, 2012a; GHOSH *et al.*, 2000).

Além disso, os refratários de MgO-C possuem algumas outras características importantes para a aplicação (LUZ, 2010):

- i. Baixa porosidade;
- ii. Elevada refratariedade;
- iii. Elevada resistência mecânica a quente;
- iv. Adequada resistência à oxidação.

A perda do carbono em refratários MgO-C é o principal mecanismo que leva ao desgaste acelerado e corrosão destes materiais. A corrosão do material em contato com a escória é um mecanismo de desgaste que ocorre em três estágios (BRAGANÇA, 2012b):

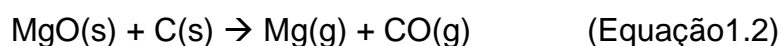
- i) a perda do carbono através da oxidação pelo oxigênio do ar (descarbonetação), permitindo desta forma que a escória tenha uma maior molhabilidade sobre o refratário, favorecendo a penetração ou infiltração através dos poros;
- li) A segunda etapa é a dissolução do óxido refratário pela escória líquida,

aumentando ainda mais a porosidade do tijolo refratário e agravando os dois mecanismos anteriores.

iii) A terceira etapa é a erosão do material refratário, onde há remoção dos agregados e expondo uma nova superfície do refratário ao ataque da escória e dos gases da atmosfera.

O principal mecanismo de desgaste dos tijolos refratários à base de carbono, especialmente na região da linha de escória, é a descarbonetação (perda do carbono por oxidação) que ocorre durante a fase de pré-aquecimento e reaquecimento das panelas (LIMA *et al.*, 2008).

A descarbonetação dos refratários à base de carbono é causada principalmente pela oxidação direta através do oxigênio presente na atmosfera (Reação 1), e pela redução do MgO por carbono pela chamada oxidação intrínseca do carbono (Reação 2), que possui uma influência significativa em temperaturas superiores a 1400°C (VAN ENDE *et al.*, 2009; FAGHIHI-SANI e YAMAGUCHI, 2002).



A consequência imediata da oxidação em refratários contendo carbono é a perda de resistência mecânica decorrente do aumento da porosidade, que gera uma redução da resistência à penetração do ar e escória, o que intensifica o processo de deterioração do material refratário (BRAGANÇA, 2012a; LUZ e PANDOLFELLI, 2007).

MARQUES (2012) *apud* CASSÉTE (2000) menciona que para o desempenho adequado de um revestimento refratário dolomítico de trabalho, um cuidadoso ciclo de pré-aquecimento deve ser realizado antes da entrada do refratário em operação.

O aquecimento do revestimento deve ser realizado por um período mínimo de 12h, sendo que se devem respeitar os patamares de encharque dos tijolos, ou seja, o aumento da temperatura de aquecimento deve ter taxa de aumento da temperatura constante de 100°C/h durante as 10 primeiras horas e na sequência

manter os 1000°C durante as próximas 2h;

Esta etapa de pré-aquecimento é necessário para receber o aço em temperaturas elevadas, evitando, assim, um possível choque térmico dos tijolos refratários, bem como o resfriamento do aço. Durante o pré-aquecimento, a atmosfera no interior da panela causa a descarbonetação do tijolo refratário. Isto ocorre porque a relação ar/gás combustível, utilizado para aquecer a panela, torna a atmosfera possivelmente oxidante, causando a oxidação (descarbonetação) dos tijolos refratários (LIMA *et al.*, 2008).

Uma forma efetiva de prevenir a oxidação do carbono em materiais refratários consiste no uso de substâncias conhecidas como antioxidantes, os quais reagem preferencialmente com o oxigênio ou com o carbono, diminuindo sua velocidade de consumo ou taxa de oxidação deste componente. Alguns dos produtos gerados pelas reações com os antioxidantes também apresentam expansão volumétrica, o que reduz a porosidade do sistema e, assim, a permeabilidade e difusão do oxigênio no refratário.

Os antioxidantes mais utilizados em refratários são pós metálicos (Al, Mg, Si, ou ligas metálicas), carbetos (SiC, B₄C), boretos (ZrB₂, CaB₂) ou uma combinação destes. A seleção do antioxidante varia de acordo com o material da matriz do refratário. Por exemplo, pós metálicos de Mg e Al são frequentemente adicionados a refratários de MgO-C, enquanto SiC e B₄C são usados em refratários de Al₂O₃-C. Vários estudos foram desenvolvidos, visando o entendimento do comportamento da atuação destes aditivos, sendo a maioria destes estudos realizados para o sistema MgO-C (LUZ e PANDOLFELLI, 2007).

Cada antioxidante atua em diferentes faixas de temperatura, portanto, o uso de mais de um tipo de antioxidante pode complementar a ação destes materiais na prevenção da oxidação do carbono.

Os inibidores de oxidação atuam de uma maneira distinta no aumento da resistência à oxidação dos materiais à base de carbono. Estas substâncias são incorporadas ao grafite (na forma de pó ou flocos), e durante o aquecimento reagem quimicamente com o carbono, envenenando os sítios ativos que catalisam a reação de oxidação, promovendo um aumento significativo na chamada temperatura *onset*, que é a temperatura de início do processo de oxidação. Junto a isto, podem formar um filme contínuo e impermeável sobre a superfície do grafite, impedindo o acesso

do oxigênio ao carbono, e a desorção dos produtos da oxidação. Estes dois fatores em conjunto promovem um aumento da resistência à oxidação de materiais à base de carbono em altas temperaturas.

Entretanto, raros são os trabalhos publicados na literatura especializada que apresentam resultados de resistência à oxidação de grafites em temperaturas compatíveis com a aplicação em materiais refratários. Grande parte dos estudos mostram combinações de material/inibidor que apresentam temperaturas *onset* na faixa de 600-900°C.

A análise da literatura especializada revela que os estudos realizados com inibidores de oxidação à base de boro e fósforo ocorrem em uma faixa de temperaturas entre 600 e 900°C (RODRIGUEZ *et al.*, 1993; SAVCHENKO *et al.*, 2012, MCKEE *et al.*, 1984; WU e RADOVIC, 2006). Esta faixa de temperatura é inadequada para a proteção de grafites utilizados em refratários MgO-C, cuja temperatura crítica de trabalho (onde ocorre a oxidação crítica do grafite) é em torno de 1000 a 1100°C durante a fase de pré-aquecimento (MARQUES, 2012 *apud* CASSÉTE, 2000). As mais altas temperaturas reportadas, às quais o sistema grafite + inibidor foi submetido, são 1000°C (OH e RODRIGUEZ, 1993; MAIER e JONES, 2005) e 1500°C (LU e CHUNG, 2002). MAIER e JONES, 2005 e LU e CHUNG, 2002 utilizaram em seus trabalhos os fosfatos ácidos de alumínio como inibidores de oxidação para grafites.

Uma classe de inibidores à base de fósforo, os fosfatos ácidos de alumínio, apresentam um potencial para inibir a oxidação do carbono em temperaturas superiores, porém os resultados disponíveis na literatura especializada são esparsos e, muitas vezes, contraditórios.

Os fosfatos ácidos de alumínio apresentam uma série de características técnicas vantajosas com relação aos outros compostos utilizados como inibidores de oxidação, além de sua maior estabilidade térmica e capacidade de inibição da oxidação em temperaturas mais elevadas, tais como:

- Matérias-primas simples e de baixo custo;
- Não há geração de efluentes tóxicos ou perigosos à saúde e ao meio-ambiente durante sua fabricação;
- Método de incorporação simples;
- Baixo custo de fabricação;

- O produto formado é um líquido de alta viscosidade, solúvel em água ou solventes polares;
- Boa estabilidade química (não precipita facilmente);
- Capacidade de inibir a oxidação de materiais carbonosos em temperaturas elevadas;
-

A família dos fosfatos ácidos de alumínio é composta por fosfatos que possuem uma razão molar P:Al maior do que 3. Estes fosfatos ácidos possuem a vantagem de se manterem no estado líquido, sem a precipitação de fosfatos insolúveis, durante um longo período de tempo. Fosfato com razão molar igual ou menor do que 3 são sólidos após a secagem, o que requer uma solubilização posterior, ou serem utilizados na forma de pó. A aplicação de inibidores na forma de pó, ou mesmo de suspensões, não é atrativa para a aplicação pretendida neste trabalho, pois a sua habilidade de recobrir pequenos flocos de grafite é reduzida, diminuindo a sua eficácia contra a oxidação.

É fundamental para o entendimento da ação antioxidante de um composto, em contato com o grafite, o entendimento de mecanismos e fenômenos que atuam para o efeito inibitório da reação de oxidação. É neste contexto que se insere este trabalho, aplicado este estudo para fosfatos ácidos de alumínio como antioxidante do carbono similar ao encontrado em matérias refratárias MgO-C.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a influência da incorporação de um inibidor de oxidação baseado em um fosfato ácido de alumínio, sobre grafites naturais na forma de flocos, e analisar os mecanismos e fenômenos que levam ao efeito inibitório.

Para atingir o objetivo proposto, foram necessários atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Sintetizar e avaliar diversos fosfatos ácidos de alumínio, com diferentes razões P:Al;
- ii) Avaliar a relação entre o tamanho dos flocos de grafite e a concentração de inibidor utilizado;
- iii) Avaliar o comportamento térmico das formulações selecionadas;
- iv) Caracterizar a estrutura cristalina e molecular dos diferentes fosfatos formados em diferentes temperaturas;
- v) Avaliar o comportamento térmico das amostras de grafite em função do teor de inibidor adicionado
- vi) Relacionar o comportamento térmico dos grafites na presença do agente inibidor e as mudanças químicas e estruturais ocorridas com os fosfatos.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica apresentada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua abrangência e interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) A utilização de grafite natural em flocos de grandes dimensões e pequena área superficial (ou área de bordas), que possuem maior resistência a oxidação e reduzido número de defeitos cristalinos do que outros tipos de grafite, como os sintéticos;
- ii) A utilização de uma família específica de compostos a base de fósforo (fosfatos ácidos de alumínio), tendo em vista que outros fosfatos inorgânicos possuem potencial efeito inibitório à oxidação do grafite;
- iii) A determinação clara e inequívoca da estrutura química das espécies que provocam o efeito de inibição da oxidação;

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. CARBONO

O carbono é o elemento básico constituinte de toda a matéria orgânica e o elemento chave para a formação de um imenso número de compostos químicos que formam a química orgânica.

O elemento carbono possui número atômico 6, com uma configuração eletrônica em seu estado elementar descrita como $1s^2 2s^2 2p^2$, isto é, 2 elétrons na camada *K* e 4 elétrons na camada *L*.

Esta configuração eletrônica não descreve a simetria tetraédrica encontrada em estruturas como o diamante ou metano, onde o átomo de carbono está ligado a outros 4 átomos de carbono (no caso do diamante) ou a outros 4 átomos de hidrogênio (como no caso do metano). De modo a explicar a configuração eletrônica que descreve a simetria tetraédrica encontrada nestes compostos (Figura 4.1), a estrutura do átomo de carbono deve ser alterada para um estado com 4 elétrons de valência ao invés de 2, cada um destes em orbitais separados e cada um com seus *spins* desacoplados dos outros elétrons.

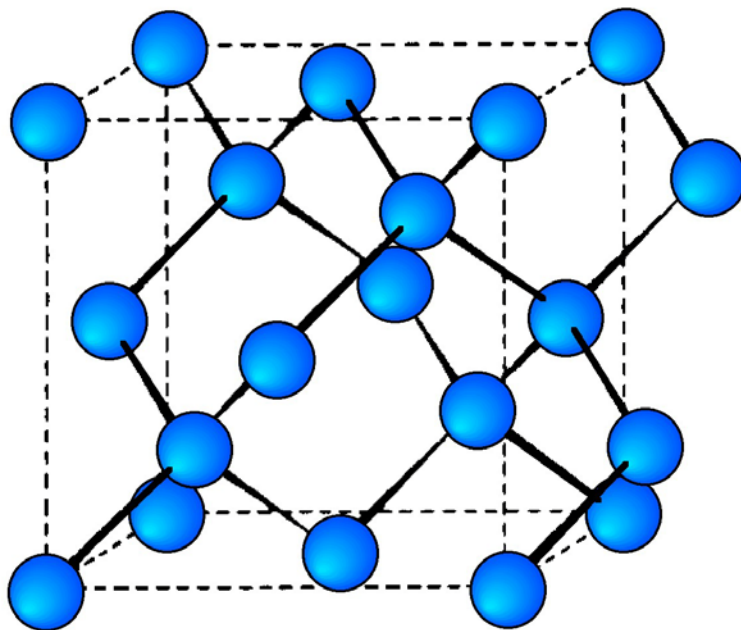


Figura 4.1 – Simetria tetraédrica presente na estrutura cristalina do diamante (<http://cnx.org/content/m33647/latest/Fig29.jpg>).

Esta alteração ocorre como resultado da formação de orbitais eletrônicos híbridos, nas quais a distribuição dos elétrons na camada L do átomo no estado fundamental é alterada de modo a que um dos elétrons $2s$ seja promovido para um orbital $2p$ mais elevado (Figura 4.2). Estes novos orbitais são chamados de orbitais híbridos já que eles combinam os orbitais $2s$ e $2p$, e recebem a designação sp^3 , pois são formados a partir de 1 elétron do orbital s e 3 elétrons do orbital p .

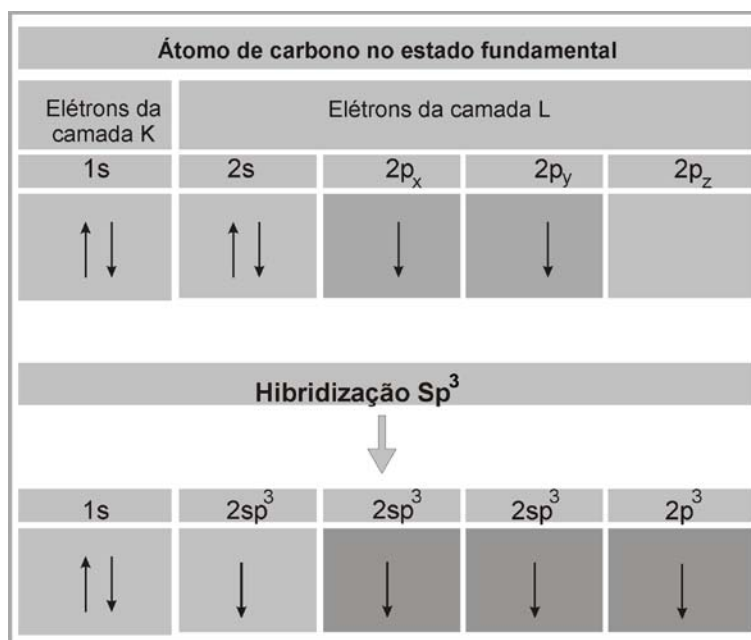


Figura 4.2 - Hibridização sp^3 do átomo de C.

Neste estado hibridizado, o átomo de carbono possui 4 orbitais $2sp^3$ ao invés de 2 orbitais $2s$ e dois $2p$, e o número de elétrons de valência sobe de 2 para 4. Os quatro elétrons de valência sp^3 do átomo de carbono hibridizado, junto com o reduzido tamanho do átomo, resultam em uma ligação covalente bastante forte, já que 4 dos 6 elétrons do átomo de C formam ligações.

Além da hibridização sp^3 , o átomo de carbono pode realizar outro tipo de hibridização, chamado de hibridização sp^2 (ou trigonal) que é a base de todas as estruturas baseadas em grafeno (grafite, nanotubos de carbono e fulerenos) e compostos aromáticos.

O mecanismo de hibridização sp^2 é relativamente diferente da hibridização sp^3 . O arranjo dos elétrons da camada L é modificado de modo que um dos elétrons

2s seja promovido e combinado com dois dos orbitais 2p (por isso a designação sp^2) para formar 3 orbitais sp^2 e um orbital p deslocado, como mostrado na Figura 4.3. Desta forma, o número de valência é 4.

Cada átomo de carbono hibridizado sp^2 se combina com outros três átomos de carbono hibridizados sp^2 para formar uma série de estruturas hexagonais, todas localizadas em um plano paralelo, como mostrado na Figura 4.3.

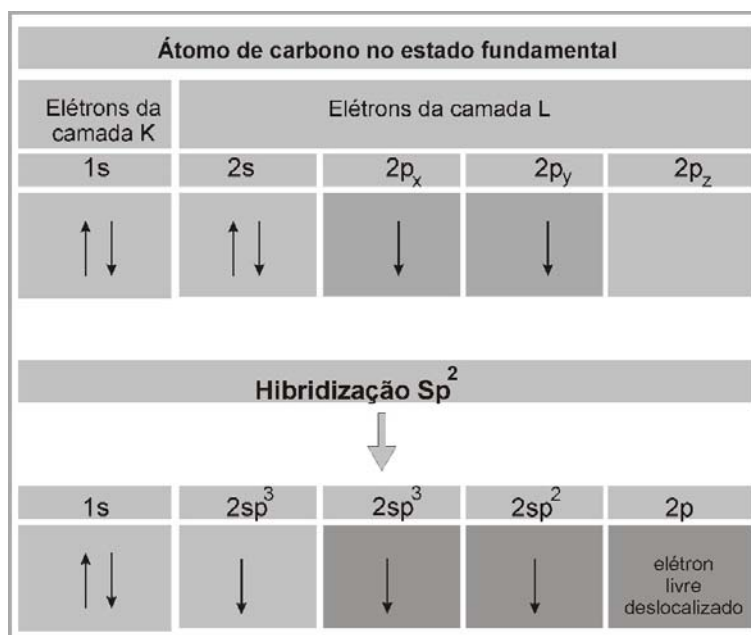


FIGURA 4.3 – Hibridização sp^2 do átomo de C.

O quarto elétron de valência é um elétron deslocado, orientado perpendicularmente ao plano. Em uma estrutura formada por ligações sp^2 como no grafite, os elétrons deslocados podem se mover facilmente de um lado para outro no plano, mas não podem se mover de uma camada para outra. Como resultado, as propriedades dependentes da mobilidade dos elétrons são anisotrópicas no grafite.

4.1.1. ALÓTROPOS DE CARBONO

4.1.1.1 Diamante

Fase metaestável do carbono, na temperatura ambiente e pressão atmosférica, o diamante apresenta menor energia de ligação (15 eV/mole) e

hibridização sp^3 . Sua estrutura cristalina cúbica, denominada de cúbica do diamante (Figura 4.1) ao qual cada átomo de carbono de carbono se liga a quatro outros átomos de carbono através de ligações covalentes confere a este material extrema dureza, baixa condutividade elétrica e alta condutividade térmica, para um material não-metálico (CALLISTER, 2008).

4.1.1.2 Grafeno

Grafeno é definido como uma folha formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 , arranjados em uma rede cristalina hexagonal, similar a estrutura de um favo de mel, como pode ser visto na Figura 4.4. Sua estrutura básica é utilizada como um bloco para a construção dos outros alótropos do carbono, com exceção do diamante (CHOI e LEE, 2012). A folha do grafeno pode ser dobrada em fulerenos, enrolada para formar nanotubos ou empilhadas para formar o grafite.

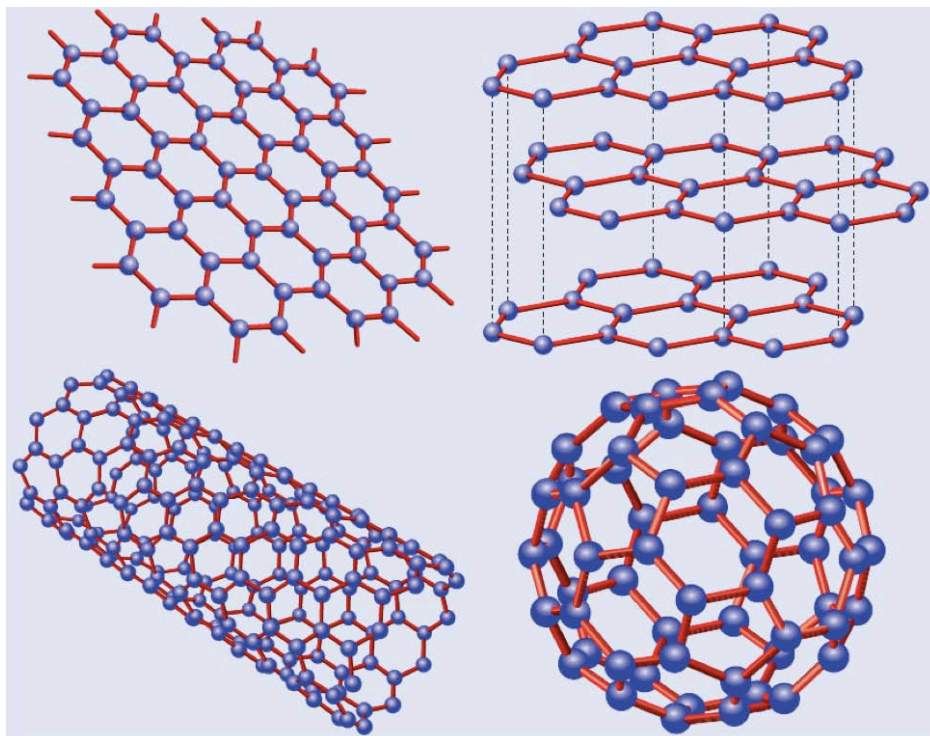


Figura 4.4 – Estrutura do grafeno e os alótropos de carbono formado a partir deste.(Fonte: <http://graphene.nus.edu.sg/content/graphene>)

4.1.1.3 Fulerenos

Descoberta em 1985, a forma polimórfica do carbono conhecida como fulereno consiste em um aglomerado esférico de 60 átomos de carbono arranjados geometricamente através de configurações hexagonais e pentagonais (CALLISTER, 2008). Essa estrutura apresenta forma esférica, hibridizada em sp^2 e consistem mais especificadamente em 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais, sendo este último o responsável pela forma tridimensional desta molécula (MACHADO, 2012).

4.1.1.4 Nanotubos de carbono

Denominado por nanotubos de carbono (NTC) devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas, essa alotropia de carbono foi descoberta pelo físico Sumio Iijima, em meados de 1991, quando este realizava experimentos de descarga por arco elétrico (MACHADO, 2012 *apud* IIJIMA, 1991).

Os nanotubos de carbonos podem ser definidos como uma folha de grafeno enrolada de modo a conectar com as suas extremidades (ACAUAN, 2010 e PIRES 2011 *apud* IIJIMA,1991). Os nanotubos são estruturas extremamente resistentes, rígidas e dúcteis. Outra particularidade a ser destacada são suas características eletrônicas, que dependendo da orientação no qual as folhas são “enroladas”, o material pode ter comportamento condutor ou semicondutor (CALLISTER, 2008 e ACAUAN, 2010).

Assim como os fulerenos, os NTCs são compostos por carbonos com ligações hibridizadas sp^2 , distorcidas devido à curvatura da estrutura. A razão física para a existência destas nanoestruturas curvadas de carbono sp^2 , é que uma única camada de grafite de tamanho finito possui muitos átomos nas bordas com ligações incompletas, e estas ligações correspondem a elevados estados de energia. Consequentemente, a energia total para um pequeno número de átomos (30-100) é reduzida eliminando tais ligações incompletas através da formação de estruturas fechadas como fulerenos e nanotubos de carbono (DRESSELHAUS *et al.*, 2001a).

4.1.1.5 Grafite

O grafite é composto por uma série de folhas de grafeno empilhadas umas sobre as outras, como mostrada esquematicamente na Figura 4.5, onde os átomos

de carbono estão unidos a três outros átomos de carbono por ligações sp^2 , formando uma série de hexágonos. O quarto elétron de valência hibridizado está emparelhado com um elétron deslocado de uma camada adjacente através de uma ligação do tipo van der Waals.

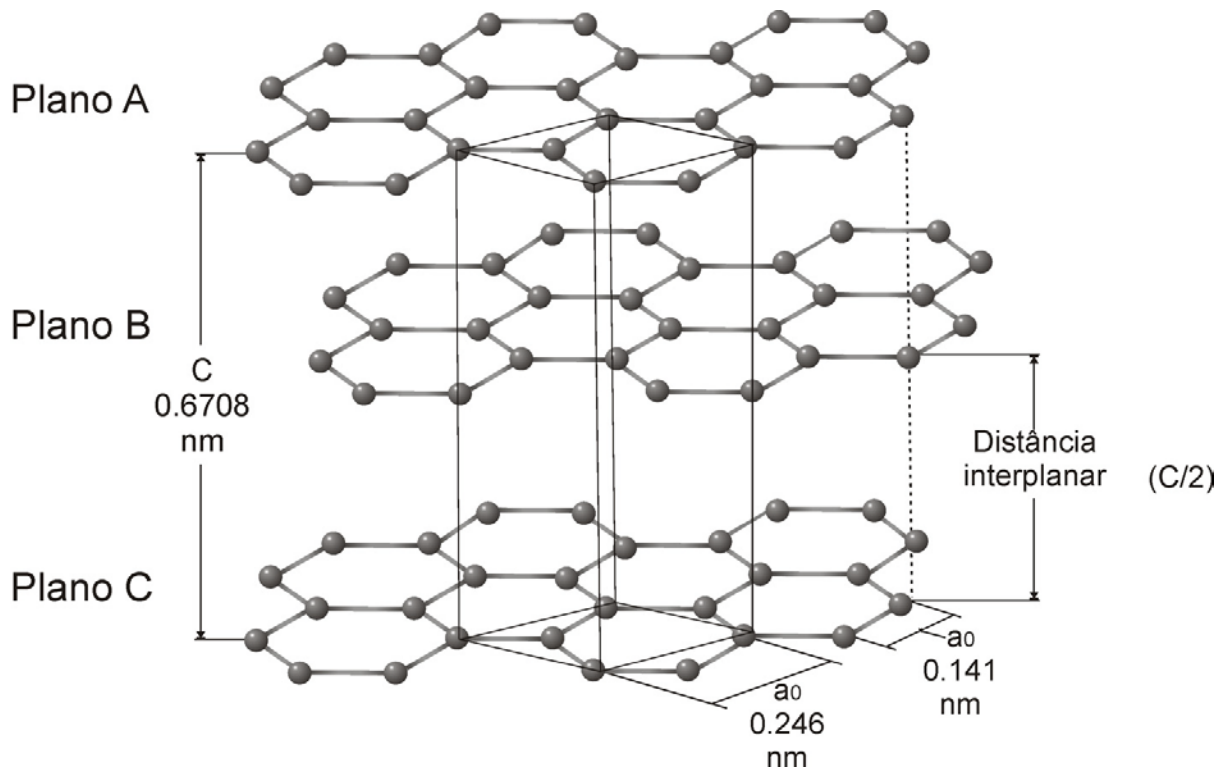


FIGURA 4.5 – Estrutura de camadas do grafite (adaptado de PIERSON, 1993).

A distância entre as camadas adjacentes é relativamente grande (0,335 nm), e o empilhamento das camadas pode ocorrer segundo duas formas diferentes: hexagonal ou romboédrico.

O grafite hexagonal representa a sequência mais comum de empilhamento das camadas mais comum, com uma ordem de empilhamento –ABABAB–, como pode ser visto na Figura 4.6.

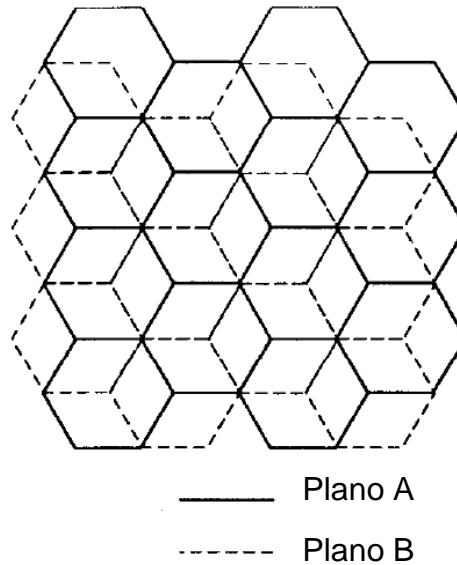


FIGURA 4.6 – Sequência de empilhamento ABABAB das folhas de grafeno no grafite hexagonal (adaptado de PIERSON, 1993).

A estrutura ideal do grafite, como descrita acima, é composta por infinitos planos com um empilhamento -ABABAB- perfeito, sem defeitos. Este tipo de estrutura não é encontrado tanto em grafite sintéticos como em grafites naturais.

Materiais gráfiticos, como grafite pirolítico, compósitos carbono-carbono (matriz de carbono reforçado por fibras de carbono), carbono vítreo, negro de fumo e muitos outros, são formados por agregados de cristalitos de grafite, formando o chamado grafite policristalino.

4.2. REATIVIDADE QUÍMICA DO GRAFITE

O grafite puro é um dos materiais mais inertes. Ele é resistente à maioria dos ácidos, álcalis e gases corrosivos. Entretanto, impurezas estão sempre presentes em grafites naturais e até mesmo em sintéticos, e estes podem ter efeitos catalíticos que podem resultar em um aumento de reatividade química.

A anisotropia das propriedades do grafite se reflete também em seu comportamento químico. A reação do grafite com gases ou vapores ocorre preferencialmente nos chamados sítios ativos como, por exemplo, as bordas das lamelas que possuem faces com estrutura tipo *zigzag* (101) ou tipo *armchair* (112),

como mostrado na Figura 4.7, e também em defeitos como discordâncias, vacâncias e degraus que podem estar presentes nos planos basais.

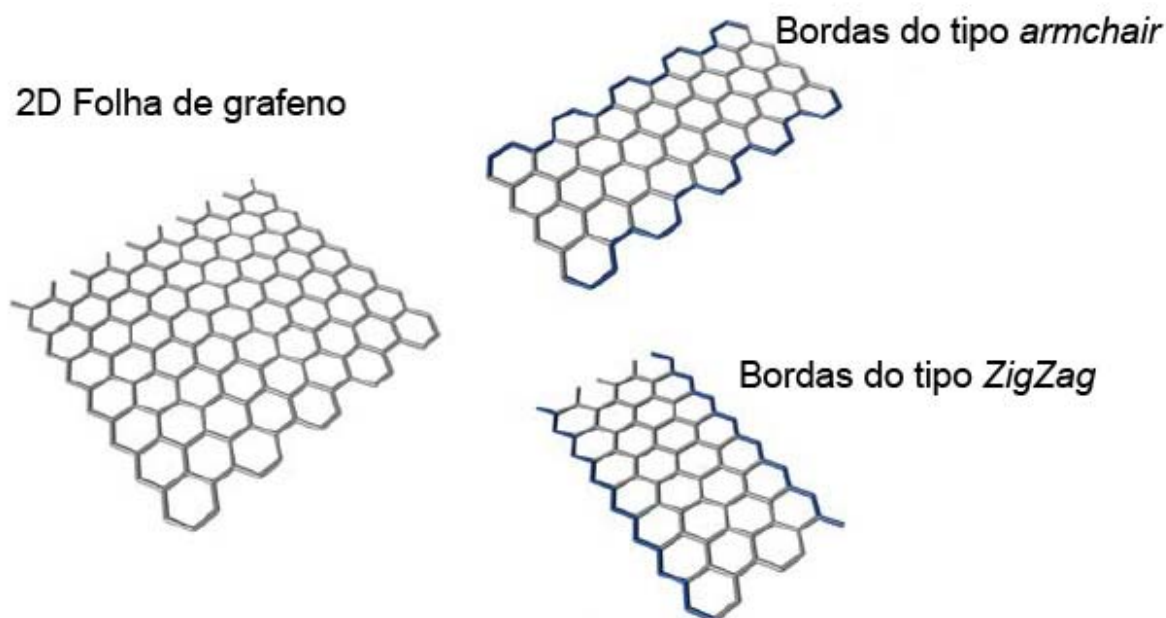


FIGURA 4.7 – Tipos de bordas presentes no grafite (adaptado de JIA et al., 2011).

A reatividade da superfície dos planos basais é menor do que em relação as suas bordas. A razão para isso é que o plano basal exibe uma grande diferença de energia de superfície em comparação com as suas bordas; os valores são da ordem de $4,8 \text{ J/m}^2$ nas bordas e somente $0,135 \text{ J/m}^2$ na superfície do plano basal (SHENDEROVA e GRUEN, 2012).

Esta diferença de energia de superfície está relacionada com a diferença de reatividade do grafite, e conseqüentemente, grafites com grandes cristais e poucos defeitos possuem maior resistência química. Associada a isto, a taxa da reação de oxidação em bordas do tipo *zig-zag* é em torno de 1,2 vezes mais rápida do que em bordas do tipo *armchair*, e a taxa de oxidação ao longo do eixo *a* (paralela à superfície do plano basal) é aproximadamente 26 vezes maior do que na direção perpendicular (JIANG et al., 2000).

A reatividade química também é afetada pela porosidade do grafite, já que uma maior porosidade significa uma maior área superficial, por isso há consideráveis diferenças de reatividade entre os diferentes tipos de grafites. Um exemplo é a

diferença de reatividade entre carbono ativado e carbono vítreo, devido à elevada área superficial do carbono ativado (PIERSON, 1993).

4.2.1. REAÇÃO COM OXIGÊNIO

Uma exceção à excelente resistência química do grafite é a tendência a formar compostos com elementos da coluna VI da tabela periódica (oxigênio, enxofre, selênio e telúrio), particularmente com oxigênio e compostos oxigenados.

A reação do oxigênio com a superfície do grafite é uma das reações mais simples envolvendo carbono elementar, mas é também uma das reações mais importantes e fundamentais em diversas aplicações tecnológicas.

Grafite é essencialmente formado por carbono. Durante o contato do oxigênio presente no ar atmosférico com a superfície do grafite em altas temperaturas, inicia-se a reação de oxidação do material. Na Tabela 4.1, estão listadas as principais reações envolvidas na oxidação do grafite (BADENHORST, 2011).

Tabela 4.1 – Entalpias de formação dos produtos de oxidação do carbono (DOE, 1998).

Reação	ΔH_{298} (KJ/mol)	Equação
$C(s) + O_2(g) \leftrightarrow CO_2(g)$	- 393,68	(Eq. 4.1)
$C(s) + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO(g)$	-110,57	(Eq. 4.2)
$C(s) + H_2O \leftrightarrow CO(g) + H_2(g)$	+131,36	(Eq. 4.3)
$CO(g) + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2(g)$	-257,2	(Eq. 4.4)
$CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$	-41,17	(Eq. 4.5)
$2CO(g) \leftrightarrow C(s) + CO_2(g)$	-172,53	(Eq. 4.6)
$C(s) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g)$	-17,88	(Eq. 4.7)
$H_2O(g) \leftrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	+241,93	(Eq. 4.8)
$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g)$	+120,0	(Eq. 4.9)

Para entender-se o processo de oxidação do grafite deve-se considerar os mecanismos envolvidos nesta reação química heterogênea. A Figura 4.8 representa uma superfície composta de grafite sujeita a um fluxo de gás oxidante. O fluxo de gás pode ser dividido em duas partes, uma sendo o fluxo *bulk* (1) e o fluxo na camada limite (2) que se forma entre o fluxo principal e a interface com a superfície devido ao atrito com esta última.

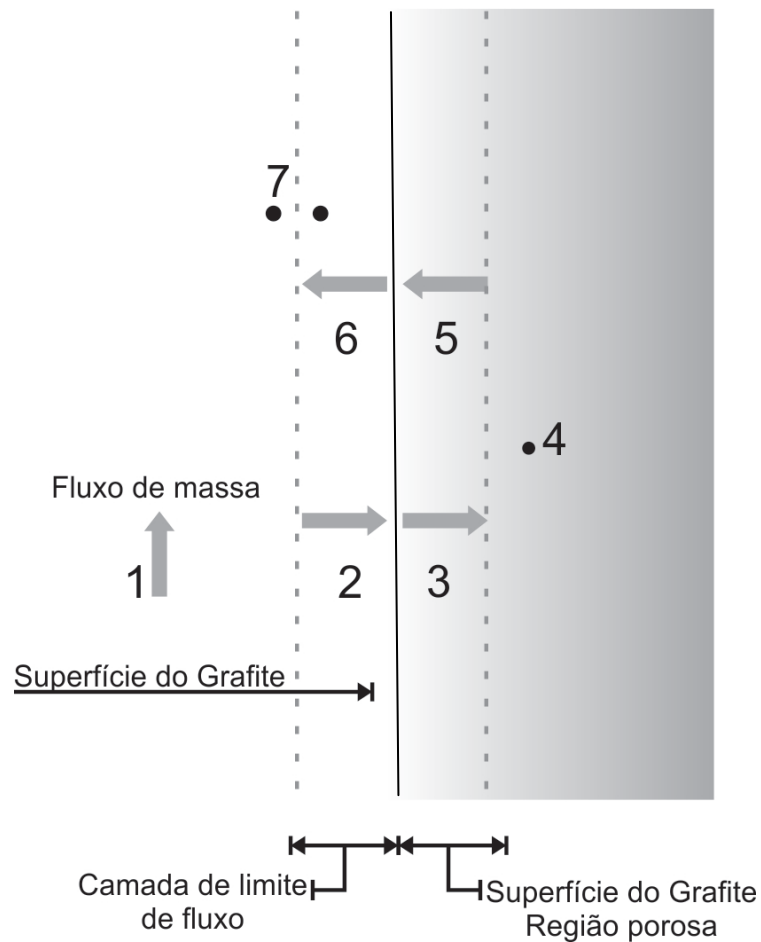


Figura 4.8 – Mecanismo de oxidação do grafite (adaptado de SUKDEO, 2010).

A região (3) é a região porosa da superfície do grafite. O fluxo *bulk* é composto pelos gases da atmosfera oxidante, e os agentes oxidantes difundem através da camada limite até encontrarem a superfície sólida do grafite. Uma vez que os agentes oxidantes chegam à superfície, os agentes oxidantes se difundem pelo interior dos poros desta região. A probabilidade de ocorrer a reação de

oxidação é maior no interior destes poros (4), provocando a quebra das ligações carbono-carbono e a formação de ligações carbono-oxigênio.

Os produtos gerados devem difundir até o exterior dos poros (5), passar através da camada limite (6) para então chegar até o fluxo *bulk* e ser liberado. Enquanto estão difundindo de volta ao fluxo *bulk*, as reações gás-gás devem ser consideradas juntamente com a geração e dissipação de calor.

Baseado no mecanismo descrito acima fica evidente que o processo de oxidação depende de diversos fatores, que podem ser descritos como nos itens que seguem.

4.2.2. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO

A oxidação não-catalisada do carbono normalmente segue a seguinte rota (DOE, 1998):

- i) Transporte do oxidante até a superfície da partícula de grafite;
- ii) Adsorção do oxidante na superfície do grafite (fisisorção);
- iii) Formação da ligação química carbono-oxigênio (quimisorção);
- iv) Formação de ligação química carbono-hidrogênio na reação $C + H_2 \rightarrow CH_4$;
- v) Quebra da ligação carbono-carbono;
- vi) Desorção do monóxido de carbono ou dióxido de carbono;
- vii) Liberação do produto de reação da superfície do grafite.

Qualquer uma das etapas acima pode limitar a velocidade da reação de oxidação global.

4.2.3. FATORES CONTROLADORES

Os fatores que controlam a taxa de oxidação incluem (DOE, 1998):

- i) a taxa de fornecimento do agente oxidante;
- ii) pressão parcial do oxidante;
- iii) área superficial reativa disponível ao oxidante;
- iv) quantidade e distribuição de impurezas que atuam como catalisadores;
- v) temperatura;
- vi) a taxa de liberação dos produtos da reação;

- vii) nível de pré-oxidação;
- viii) coeficiente de difusão efetiva.

4.2.4. REGIMES DE OXIDAÇÃO

A oxidação do grafite é altamente dependente da temperatura. Esta dependência da temperatura é utilizada para classificar as reações em 3 regimes distintos, como mostrados na Figura 4.9 (SUKDEO, 2010).

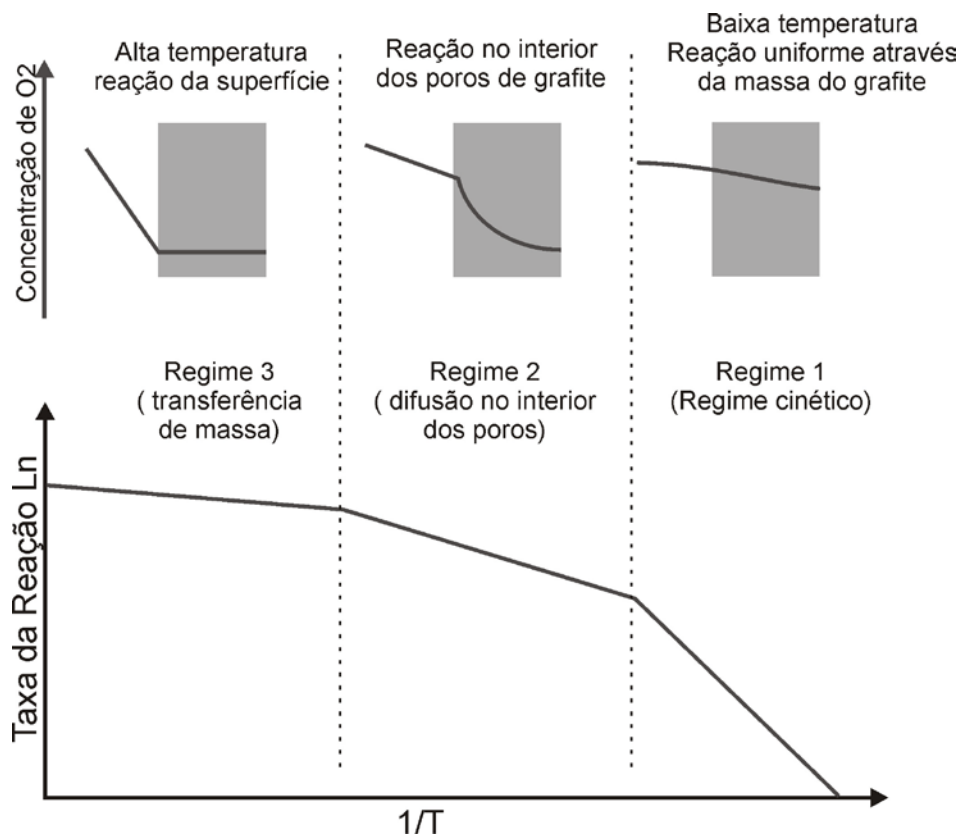


Figura 4.9 – Regimes de oxidação (adaptado de SUKDEO,2010).

Regime I: Regime cinético. O primeiro regime ocorre abaixo de 650°C e é chamado de regime de cinética química. A taxa da reação é baixa devido às baixas temperaturas e é limitada pela própria taxa das reações químicas. Oxigênio é disponível livremente na superfície do grafite, incluindo as superfícies internas criadas pelos poros. Conforme a oxidação prossegue, a porosidade do grafite aumenta e ocasiona uma redução na sua densidade. A distribuição de poros é

uniforme ao longo das partículas de grafite, mantendo a forma externa inalterada. Abaixo de 450°C, a taxa de oxidação é praticamente negligenciável.

Regime II: Regime de difusão no interior dos poros. O processo de difusão no interior dos poros do grafite e a taxa de reação química determinam a taxa de reação global neste regime. Isto ocorre em temperaturas na faixa de 650-1000°C. O aumento da temperatura provoca um aumento na taxa de reação. A região interna dos poros torna-se pobre em oxigênio, e o consumo das espécies oxidantes torna-se o fator limitante à taxa da reação. O grafite sofre uma mudança de porosidade e densidade que depende do tempo de exposição. O modo como os átomos de carbono são removidos não é uniforme. Isto resulta em uma mudança na energia de ativação da reação.

Regime III: Regime de transferência de massa. O regime de transferência de massa ocorre em temperaturas acima de 1000°C. Neste caso, a taxa da reação aumenta de tal forma que a superfície externa do grafite torna-se empobrecida com oxigênio, e a taxa da reação é controlada pelo transporte de gás através da camada limite que envolve o grafite, e a reação torna-se restrita somente a superfície geométrica das partículas. Como a taxa de reação torna-se limitada pelo transporte de massa, isto significa que a cinética das reações não é influenciada pelas propriedades do sólido.

4.2.5. SÍTIOS ATIVOS E ÁREA SUPERFICIAL ATIVA

Em geral, a reatividade química de um sólido é proporcional a sua área superficial. No caso de materiais carbonosos, isto é verdade para carbono amorfo e carvão ativado, mas para grafites com elevada ordem cristalina e reduzido número de defeitos (grafite natural em flocos, por exemplo), esta relação torna-se menos precisa.

O motivo para esta divergência está na estrutura da folha de grafe. A partir da representação esquemática vista na Figura 4.7, pode se observar que os átomos no interior das folhas de grafeno estão ligados a outros três átomos de carbono através de ligações covalentes σ , tornando-os muito difíceis de serem removidos. Desta forma, a superfície da folha do grafeno é extremamente resistente à ação de agentes químicos em baixas temperaturas. Além disso, a natureza lamelar do grafite

protege os átomos localizados nos planos abaixo das folhas de grafeno superficiais da ação direta de agentes corrosivos (BADENHORST, 2011).

Esta consideração leva em conta o fato de que a superfície da folha de grafeno não apresenta defeitos cristalinos. Defeitos cristalinos como vacâncias e discordâncias possuem um efeito muito significativo na reatividade dos átomos ao seu redor. Estas regiões que contêm imperfeições cristalográficas são chamadas de sítios ativos, e são os locais onde a quimisorção dos agentes reativos ocorre preferencialmente e onde ocorre a formação dos produtos da reação (RADOVIC, 2009).

O comportamento dos átomos que formam as bordas da folha de grafeno é significativamente diferente. Os átomos nestes locais estão expostos ao ataque direto dos agentes corrosivos, além do fato de que os átomos das bordas estão mais fracamente ligados à folha de grafeno, pois possuem um número de coordenação inferior ($NC = 2$). Por este motivo, a área superficial das partículas de grafite, medida através de adsorção de N_2 (método BET) não é uma indicação direta de sua reatividade (JIANG *et al.*, 2000).

A razão entre o número de átomos presentes nas bordas e na superfície das folhas de grafeno é dependente do seu tamanho. Como as folhas de grafeno crescem apenas em comprimento e largura, e estas dimensões podem atingir dezenas de micrômetros em grafites naturais, a razão entre átomos de carbono nas bordas e na superfície é bastante pequena neste tipo de grafite, de forma a que a área total disponível para reações químicas torna-se pequena e seja apenas uma pequena fração da área superficial total das partículas (BADENHORST, 2011).

4.2.6. FORMAÇÃO DE PITES

A oxidação térmica do grafite leva à formação de pites na superfície das folhas de grafeno (Figura 4.10). A formação destes pites ocorre a partir do ataque do agente reativo aos sítios ativos como vacâncias presentes na superfície, com uma profundidade equivalente à espessura da folha de grafeno. Dois mecanismos são utilizados para explicar a reação das moléculas de O_2 com este tipo de sítio ativo: i) reação iniciada pela interação direta das moléculas de O_2 com os sítios ativos (mecanismo Eley-Rideal); ii) reação envolvendo a migração superficial do oxigênio

(mecanismo Langmuir-Hinshelwood). Neste último, o oxigênio é fisisorvido no plano basal e então se difunde até encontrar os sítios ativos (HAHN *et al.*, 1999).

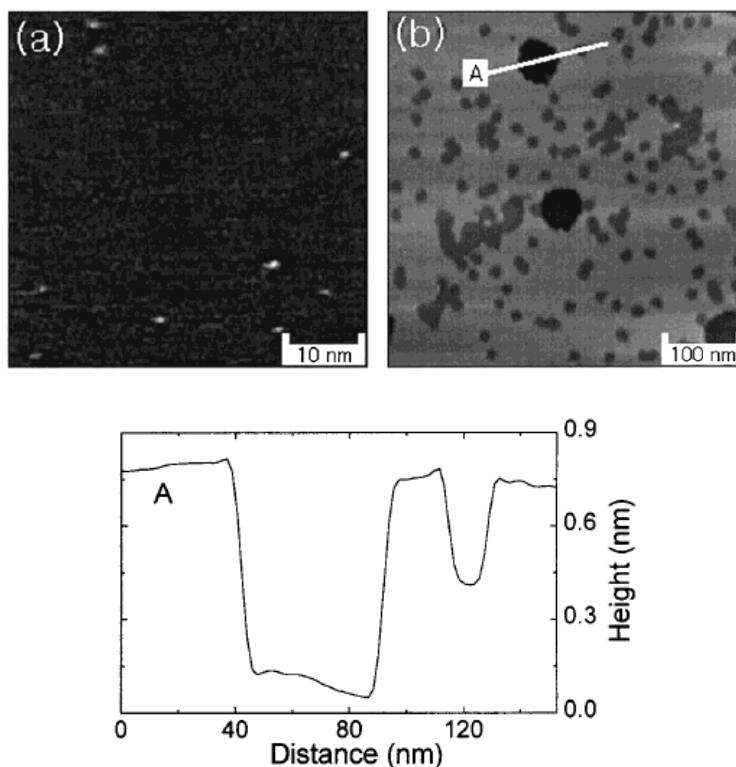


Figura 4.10 – Formação de pites de corrosão através da oxidação de folhas de grafeno contendo vacâncias criadas por bombardeio de íons Ar^+ . Os pontos claros em (a) são vacâncias de C; em (b) podem ser vistos os pites formados e a topografia da superfície ao longo da linha A (HAHN *et al.*, 1999).

4.2.7. CATALISADORES DE OXIDAÇÃO

A reatividade de materiais carbonosos com atmosferas contendo oxigênio ou dióxido de carbono são grandemente afetadas pela ação de agentes catalíticos. Estes catalisadores podem produzir pites na superfície do grafeno durante a reação com o oxigênio ou dióxido de carbono, ou canais por onde a nanopartícula do catalisador move-se sobre a superfície do grafite (BADENHORST, 2011).

Substâncias catalisadoras para oxidação de grafite como os sais e compostos de metais alcalinos e alcalinos terrosos podem ser originados durante a formação geológica dos depósitos de grafite, ficando aprisionadas junto ao material. Além disso, catalisadores podem ser intencionalmente adicionados, para favorecer a

oxidação e/ou a gaseificação do material em temperaturas mais baixas (KÜHN e PLOGMANN, 1983).

As teorias associadas aos mecanismos de catálise podem ser separadas em duas grandes categorias (BADENHORST, 2011):

i) Mecanismo de transferência de oxigênio: relaciona a presença do catalisador na superfície do grafite como um veículo para o ciclo de oxidação-redução. Neste caso, supõe-se que o catalisador realiza um ciclo contínuo entre dois estados de oxidação (metal para óxido, ou óxido de menor estado de oxidação para maior estado de oxidação). Este mecanismo assume que a etapa limitadora da velocidade para uma reação não-catalisada é a quimisorção de oxigênio. A partícula catalisadora serve como um sítio ativo para quimisorção, conseqüentemente acelerando a velocidade de reação;

ii) Mecanismo de transferência de elétrons: envolve principalmente a transferência de elétrons entre os átomos de carbono e o catalisador, implicando na formação de uma ligação física. Isto ocorre porque muitos dos catalisadores de oxidação conhecidos possuem bandas de energia não preenchidas que são capazes de aceitar elétrons do grafite. Provavelmente, ocorre uma redistribuição dos elétrons π no grafite, resultando em um enfraquecimento das ligações C-C, e aumentando a força da interação carbono-oxigênio.

Uma reformulação destes mecanismos foi proposta por Tomita, 2001 que a denominou de mecanismo *spill-over*, onde as espécies gasosas são adsorvidas e dissociadas na superfície das partículas metálicas. Estes átomos então migram através da partícula para a vizinhança dos átomos de carbono, provocando a oxidação do carbono. Uma representação esquemática do mecanismo proposto pode ser visto na Figura 4.11.

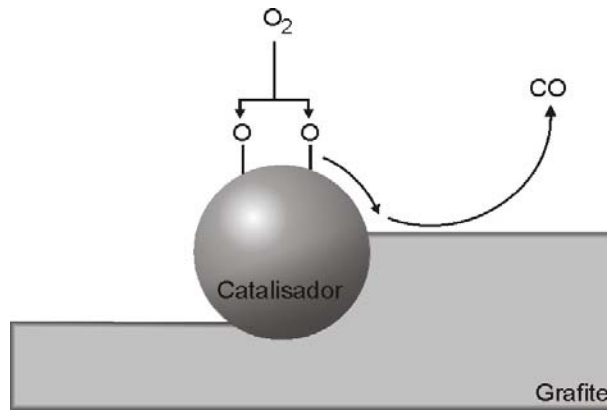


Figura 4.11– Representação esquemática do mecanismo *spill-over* proposto por Tomita (adaptado de BADENHORST, 2011).

O mecanismo de dissolução de carbono opera segundo a dissolução dos átomos de carbono, que migram através da partícula catalisadora até a sua superfície, onde a reação de oxidação ocorre. Uma representação esquemática desse mecanismo é apresentada na Figura 4.12.

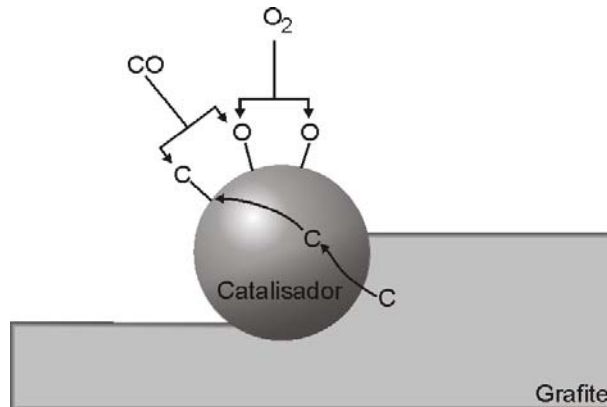


Figura 4.12 – Mecanismo de catálise por dissolução de C (adaptado de BADENHORST, 2011).

4.3. INIBIDORES DE OXIDAÇÃO

Algumas substâncias, quando incorporadas ao grafite através de uma simples mistura física ou através de sofisticadas técnicas de deposição em fase vapor, apresentam a capacidade de retardar o início do processo oxidativo e até mesmo reduzir a cinética das reações de oxidação. Uma revisão da literatura revela uma

série de hipóteses e mecanismos diversos para explicar os fenômenos que ocorrem e que levam o grafite a uma maior resistência à oxidação em altas temperaturas.

4.3.1. COMPOSTOS DE BORO COMO INIBIDORES DE OXIDAÇÃO

McKee *et al.* (1984) estudaram o efeito do B_2O_3 borato de amônio $(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$, $C_6H_5B(OH)_2$, $(CH_3)_3NBH_3$ e diversos outros compostos organoborados no comportamento do grafite frente à oxidação. Os autores observaram um efeito inibidor à oxidação em amostras de grafite e carbono monolítico na faixa de temperaturas de 600-1000°C. Acima do ponto de fusão do B_2O_3 , um resíduo vítreo do óxido polimérico é formado de maneira a bloquear os sítios ativos na superfície do carbono. A hipótese criada pelos autores é a de que o B_2O_3 atue como veneno aos sítios ativos situados nas bordas do grafeno.

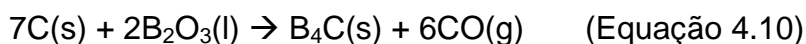
Rodriguez *et al.* (1993) mencionam uma série de requisitos para que uma substância química apresente ação inibitória à oxidação de grafites.

- i) O aditivo deve reagir com o oxigênio para formar um óxido estável termicamente, que não sofra redução através do carbono presente como substrato;
- ii) O aditivo deve possuir uma forte interação com o substrato e apresentar boa molhabilidade com a superfície do grafeno para formar um filme aderente junto aos carbonos presentes nas bordas;
- iii) O aditivo deve permanecer na forma de um filme contínuo durante os ciclos de aquecimento e resfriamento;
- iv) O aditivo deve ser estável e manter as características morfológicas em ambientes úmidos.

Todos os requisitos acima citados podem ser atendidos se a substância formar ligações químicas estáveis com as bordas do grafeno ou tornam-se incorporadas dentro da estrutura do mesmo.

Os autores estudaram a ação de compostos de boro através da mistura de grafite com uma solução aquosa de pentaborato de amônio $(NH_4)_5B_5O_{14} \cdot 4H_2O$, o qual se transforma em B_2O_3 durante o aquecimento. A ação inibitória é atribuída à presença de B_2O_3 , devido à sua molhabilidade sobre a superfície das partículas de grafite, estabelecendo uma forte ligação principalmente nas bordas das folhas de grafeno. É observado que a ação inibitória do B_2O_3 persiste até aproximadamente

815°C. Acima desta temperatura, o óxido de boro é reduzido a carbeto de boro segundo a reação Equação 4.10



levando à formação de pites na superfície das folhas de grafeno. A presença e formação do B₄C são confirmadas pelos autores através de difração de elétrons.

Wang *et al.*(1997) propõem um mecanismo de inibição baseada em uma mudança na reatividade dos sítios ativos presentes nas bordas das folhas de grafeno pelos átomos de boro. Analisando a reação de oxidação como uma reação eletrofílica, em que os átomos de oxigênio atraem os elétrons para si, a habilidade dos átomos em doar elétrons é considerada como um indicativo de sua reatividade à oxidação. Os autores sugerem que se os átomos de carbono dos sítios ativos ou de qualquer posição nas bordas podem ser substituídos por átomos de boro, a reatividade destes locais pode ser alterada. Desta forma, a inibição à oxidação do grafite através da dopagem com boro é atribuída à redução da reatividade dos átomos nos sítios onde ocorre a substituição de C por B. Além disso, os autores também atribuem a ação inibitória do boro através de um mecanismo de formação do B₂O₃ através da oxidação preferencial dos átomos de boro presentes nos sítios ativos, onde este B₂O₃ protege os átomos de C ao seu redor do acesso direto do oxigênio.

Sogabe *et al.* (1997) e Labruquère *et al.* (2002a) estudaram o efeito da impregnação de amostras de grafite e compósitos carbono-carbono com B₂O₃, e avaliaram o efeito deste tratamento na resistência à oxidação dos materiais. Os autores observaram um efeito inibitório em temperaturas inferiores a 800°C e atribuem isto à formação de uma camada protetora de B₂O₃, homoganeamente distribuída sobre a superfície das partículas, impedindo a difusão do oxigênio até os sítios ativos. Entretanto, em temperaturas superiores às mencionadas acima, a ação protetora do B₂O₃ é minimizada, levando à oxidação pronunciada nas amostras.

Sogabe *et al.* (1997) sugerem ainda que a baixa viscosidade do B₂O₃ nestas temperaturas impede que o mesmo permaneça sobre a superfície das partículas, reduzindo o seu efeito protetor. Cairo *et al.*(2003) utilizam argumentos similares aos

de Sogabe *et al.* (1997) e Labruquère *et al.* (2002a) para explicar o efeito inibitório do boro sobre a oxidação do grafite, porém utilizou como fonte de boro o carbeto B_4C .

Radovic *et al.* (1998), Lee e Radovic (2003) e Lee *et al.* (2003) atribuem o efeito inibidor dos compostos de boro a 3 diferentes mecanismos:

- i) átomos de boro substitucionais aumentam a grafitização do carbono;
- ii) quando os átomos de carbono são consumidos, a reação do boro substitucional forma B_2O_3 e este atua como barreira à difusão de oxigênio e como um bloqueador dos sítios ativos para oxidação;
- iii) átomos de boro substitucionais causam uma redistribuição dos elétrons π no grafeno, reduzindo o nível de Fermi do carbono, e isto inibe a desorção de CO e CO_2 .

Os autores avaliaram, através de simulação computacional, que a ação do boro substitucional ocorre a nível eletrônico na estrutura do grafite, e é um balanço entre 3 efeitos.

- i) redução da densidade eletrônica;
- ii) redução da contribuição dos elétrons π deslocados para a densidade eletrônica dos átomos de carbono remanescentes;
- iii) aumento da localização de elétrons σ nos átomos de carbono devido à sua maior eletronegatividade em relação ao átomo de boro.

Savchenko *et al.* (2012) mencionam que o B_2O_3 possui uma grande volatilidade e permeabilidade ao oxigênio em temperaturas superiores a $800^\circ C$ de modo que, mesmo no caso deste estar homogeneamente distribuído sobre superfície das partículas de grafite, seu efeito inibidor ocorre até esta temperatura.

A inibição à oxidação proporcionada pelo B_2O_3 ocorre quando este é adsorvido nos sítios ativos, onde então interage fortemente com os átomos de carbono. Desta forma, a inibição à oxidação resulta do bloqueio dos sítios ativos ao acesso do oxigênio. Quando a quantidade de B_2O_3 adicionada é maior, uma camada protetora se forma na superfície das partículas (barreira física ao oxigênio), tornando o efeito inibitório mais significativo. Os autores sugerem que a alteração da área superficial das amostras analisadas é um indicativo de que a quantidade de sítios

ativos diminuiu ou, em outras palavras, algumas foram bloqueadas devido à presença de B_2O_3 .

Os sítios ativos são protegidos do acesso do oxigênio e a oxidação não inicia até que ligações as C-O-B (formadas entre os átomos de C dos sítios ativos e o B_2O_3) sejam rompidas. Esta hipótese é baseada no fato de que a distância de ligação O-O (0,240 nm) no grupo BO_3 é muito próxima da distância de ligação entre átomos de C nas bordas tipo *zig-zag* do grafite (0,246 nm), e os autores observam também um aumento na resistência mecânica das folhas de grafite estudadas (Figura 4.13).

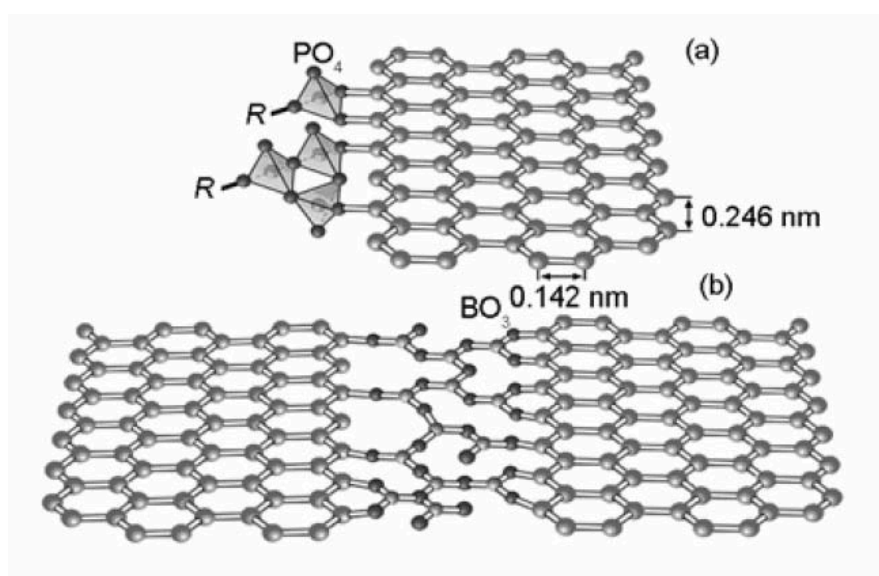


Figura 4.13 – Representação esquemática do mecanismo de inibição da oxidação por B_2O_3 proposto por Savchenko *et al.*, 2012).

4.3.2. COMPOSTOS DE FÓSFORO COMO INIBIDORES DE OXIDAÇÃO

McKee *et al.* (1984) investigaram o comportamento de amostras de grafite impregnado com vários ésteres de fosfato, seguido de tratamento térmico, quanto à resistência à oxidação utilizando ar como oxidante. A taxa de oxidação observada é de uma ordem de grandeza inferior ao do grafite sem tratamento de impregnação, na faixa de 600 a 850°C. Entretanto, a energia de ativação medida é a mesma para o grafite com e sem tratamento (~48k J/mol), sugerindo que o efeito dos aditivos é reduzir a disponibilidade dos sítios ativos, ao invés de alterar o mecanismo básico do processo. A taxa de oxidação observada a 700°C é 15 vezes menor do que o grafite puro nas mesmas condições.

Os autores observam ainda que mesmo quantidades tão pequenas quanto 0,1% de aditivo remanescente nas partículas levam a uma taxa de oxidação da ordem de 4 vezes menor. Novamente, a energia de ativação aparente não é alterada com a presença dos compostos de fósforo, apesar da redução de reatividade apreciável. Os autores salientam que 0,1% em peso de compostos contendo o grupo $-OPO_3$ podem ocupar uma área de aproximadamente $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ na superfície do grafite, assumindo que há formação de uma monocamada destes compostos. Entretanto, eles argumentam que o comportamento do inibidor pode ser mais bem descrito como a formação de uma barreira de difusão do oxigênio, pois não há mudança na energia de ativação para a oxidação, o que significa que os sítios ativos não foram envenenados, pois este mecanismo implicaria em uma alteração nos valores de E_a .

Oh e Rodriguez (1993) estudaram a oxidação do grafite contendo ácido metil fosfônico como inibidores de oxidação. Os autores observaram os mecanismos de oxidação do grafite através do emprego de um microscópio eletrônico de transmissão, contendo uma câmara com atmosfera controlada, capaz de aquecer as amostras até 1000°C na presença de gás a uma pressão máxima de 2 Torr.

A observação do processo de oxidação na ausência de catalisadores e inibidores de oxidação mostrou que a remoção dos átomos de carbono ocorre de maneira distinta, dependendo da direção cristalográfica do grafeno. Os resultados também mostraram que os inibidores à base de fósforo podem inibir a oxidação das bordas do tipo *arm-chair* de maneira mais eficiente do que em bordas tipo *zig-zag*, demonstrando que, além de ser possível detectar a presença de compostos de fósforo nestas temperaturas, estes compostos estão localizados preferencialmente em bordas do tipo *arm-chair*.

Acima de 1000°C , há um declínio no grau de efetividade do inibidor, efeito este atribuído pelos autores por um enfraquecimento da interação com as bordas tipo *zig-zag*, e como consequência estas bordas tornam-se suscetíveis ao ataque do oxigênio. Em contraste a isso, compostos de fósforo parecem permanecer ligados a bordas do tipo *arm-chair* até as temperaturas mais elevadas alcançadas nesse trabalho. Além de proteger as bordas, os autores observaram que os compostos de fósforo são móveis e podem alcançar outros sítios ativos localizados na superfície do grafeno, prevenindo o ataque do oxigênio.

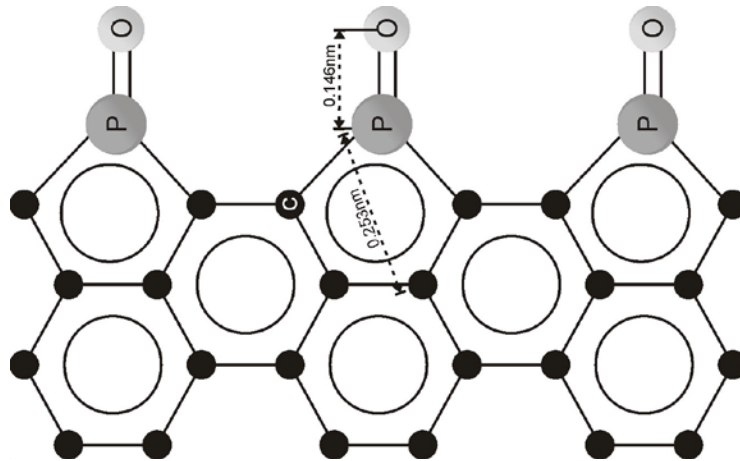


Figura 4.14 – Mecanismo de inibição por compostos de fósforo proposto por Oh e Rodriguez (1993), com a formação de ligações C-P-O.

Labruquère et al. (1998b) estudaram a proteção de pré-formas de fibra de carbono e compósitos C/C por incorporação de H_3PO_4 e tratamentos térmicos em argônio a 600, 800 e 1000°C durante 1 hora, antes dos testes de oxidação. A redução na cinética de oxidação observada pelos autores é atribuída a imobilização de impurezas catalisadoras da reação de oxidação e ao envenenamento dos sítios ativos por compostos de fósforo, através da formação de ligações C-O-P, de modo similar a McKee et al., (1984). As medidas de energia de ativação aparente reforçam esta hipótese, pois foram observados valores similares de E_a , o que sugere um mecanismo de envenenamento dos sítios ativos. Os autores observaram também que o efeito inibidor perdura até a temperatura de 950°C, onde eles sugerem que ocorre a quebra das ligações C-O-P e desprendimentos das espécies que contém fósforo.

Wu e Chung (2002) investigaram um tratamento baseado em fosfatos ácidos de alumínio, com diferentes razões molares P:Al, em amostras de grafite submetidas a um pré-tratamento de funcionalização com ozônio, comparando os resultados obtidos com as amostras de grafite originais. Após a impregnação do fosfato ácido de alumínio, as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos para promover a formação de fosfatos cristalinos. Amostras tratadas termicamente em atmosfera de N_2 a uma temperatura de 800°C por 20min formaram fosfato tipo-A $Al(PO_3)_3$.

Amostras tratadas a temperaturas mais baixas (500°C) levaram à formação de fosfato tipo-B, que é menos eficiente. Os autores observaram que os fosfatos ácidos promovem um efeito inibidor à oxidação, e o emprego de fosfatos ácidos de alumínio com razão molar P:Al superior a 12:1 não produzem efeitos benéficos observáveis. Porém, o tratamento de impregnação utilizando apenas H₃PO₄ apresenta uma degradação da resistência à oxidação. Os autores também verificaram que as amostras que não foram pré-tratadas com ozônio não apresentaram melhoras quanto a sua resistência à oxidação.

Os autores argumentam que a presença de compostos de fósforo nas bordas das partículas de grafite nestas temperaturas extremas levanta a possibilidade de que eles estejam quimicamente ligados ao grafite. Os autores atribuem a formação de ligações do tipo C-P-O para justificar a existência destes compostos ligados as bordas do grafeno em temperaturas tão altas quanto 1000°C, como mostrado na Figura 4.14.

Maier e Jones (2005) empregaram fosfatos de alumínio com razões molares P:Al de 1:1, 3:1, e 9:1. Os autores encontraram as seguintes evidências nos dados obtidos:

- i) o grau de inibição é similar para qualquer uma das razões Al:P utilizadas;
- ii) o formato das curvas de decomposição são praticamente idênticas, o que sugere que não há alteração nos mecanismos de oxidação.

O efeito inibitório observado pela utilização do fosfato de alumínio é notável quando comparado com a amostra que não recebeu tratamento, onde foram observadas reduções nas taxa de oxidação da ordem de 5 vezes. Com base nos valores de energia de ativação aparente da amostra não tratada (~56kJ/mol), os autores argumentam que as taxas de oxidação são completamente controladas quimicamente (Zona I). Eles também argumentam que, apesar da taxa de oxidação das amostras tratadas serem menores do que a amostra não tratada, a energia de ativação permanece constante, sugerindo que apesar da etapa controladora da reação (rearranjo térmico dos óxidos de carbono para produtos facilmente desorvíveis) permanecer inalterado, a redução da taxa de oxidação pode ser atribuída a uma alteração no termo pré-exponencial da reação.

Entretanto, o efeito inibitório dos fosfatos de alumínio avaliados é atribuído ao envenenamento dos sítios ativos do grafite por fósforo, um mecanismo consistente

com uma alteração do fator pré-exponencial, mantendo inalterada a energia de ativação. Apesar dos fosfatos de alumínio utilizados poder ou não ter a capacidade de formar um filme contínuo sobre a superfície do grafite, este processo não é suportado pelo fato de a energia de ativação se manter inalterada.

Os autores também argumentam que compostos de fósforo voláteis originados da decomposição dos fosfatos de alumínio estudados (faixa de temperatura em torno de 600°C) não são os responsáveis pela inibição, pois os diferentes fosfatos estudados possuem diferentes comportamentos térmicos, indo desde nenhuma perda de massa até perdas de massa da ordem de 67%.

Wu e Radovic (2006) observaram um forte efeito inibidor quando compostos de fósforo como H_3PO_4 , $POCl_3$, fosfatos ácidos e fosfatos metálicos (Al ou Zn) são impregnado nos compósitos carbono/carbono e tratados termicamente em temperaturas da ordem de 600°C. O efeito inibitório também é observado através da incorporação de P_2O_5 , ou através da lavagem do compósito carbono/carbono com H_3PO_4 até a sua temperatura de decomposição.

Os autores observaram também que o efeito inibitório torna-se muito pequeno quando a temperatura do tratamento térmico é da ordem de 1000°C, e que este comportamento não pode ser explicado pela perda de aditivo na amostra durante o teste ou pelo tipo de composto a base de fósforo. É observado que a adição dos compostos de fósforo aumenta a energia de ativação E_a , sugerindo um bloqueio dos sítios ativos. Os valores de E_a medidos são da ordem de 250-260kJ/mol. O efeito inibidor dos compostos de fósforo é atribuído ao $Al(PO_3)_3$, um material sem coloração característica e insolúvel em água e ácidos. Mecanismos e argumentos similares são utilizados por Lee e Radovic (2003) para explicar o efeito inibidor de compostos de fósforo sobre tecidos de carbono submetidos à temperatura de 900°C.

Puziy *et al.*(2008) argumentam que há controvérsia na literatura sobre o estado químico do fósforo em carbonos impregnados com compostos de fósforo. Alguns autores, baseados em dados experimentais e cálculos teóricos propõem que grupos C-O-P são mais estáveis, enquanto outros argumentam que este grupo não é forte o suficiente para sobreviver a altas temperaturas e propõem uma estrutura alternativa do tipo C-P-O. Os autores deste trabalho mostram através do uso de XPS e ^{31}P -NMR, que as espécies químicas mais abundantes na faixa de temperatura 400-1000°C nos carbonos ativados com ácido fosfórico são estruturas tipo fosfatos,

ou seja, fósforo pentavalente coordenado tetraedricamente e ligado a 4 átomos de oxigênio, sendo este resultado consistente com trabalhos anteriores do mesmo grupo, onde utilizaram espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de fotoelétron excitado por raios x para conseguirem as evidências. O fato de que estruturas tipo fosfato são as mais abundantes mostra a sua estabilidade térmica nas condições avaliadas.

Os resultados obtidos neste trabalho empregando ressonância magnética nuclear $^{31}\text{P-NMR}$ revelam uma pequena contribuição de grupos fosfonatos a 500-700°C, o que implica que estruturas tipo fosfato podem estar apenas parcialmente ligadas através de ligações C-P. A presença de grupos fosfonatos a temperaturas maiores não é observada, mostrando que a estabilidade das ligações C-O-P é maior do que C-P-O. Também é observado fósforo elementar na matriz do carbono produzido por pirólise de um polímero obtido em temperaturas da ordem de 1000°C. Considerando a volatilidade do fósforo elementar nesta temperatura, é provável a presença deste elemento em poros fechados, no espaço entre lamelas ou em poros extremamente finos que impedem a sua evaporação.

Tricot *et al.* (2012) estudaram fosfatos de alumínio com razão P:Al de 3:1, em temperaturas de até 650°C. Eles observaram a formação de vários polimorfos do metafosfato de alumínio $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ na composição de fases cristalinas na temperatura de teste. Os resultados mostraram que o compósito carbono/carbono estudado perde cerca de 60% de sua massa na temperatura de teste, e que após a incorporação do inibidor, este valor é reduzido para cerca de 0,5%. Os autores argumentam que o inibidor empregado no estudo não atua como uma barreira física que impede o acesso do oxigênio ao carbono pelo fato de o fosfato ser cristalino na temperatura avaliada, mas apenas reduz a área de contato entre eles.

Rosas *et al.* (2012) estudaram amostras de carbono impregnados com H_3PO_4 , empregando as análises XPS e ATG para determinar a natureza química dos compostos presentes na superfície das amostras. Os resultados obtidos sugerem que grupos C-O- PO_3 atuam como inibidores de oxidação inicialmente estabilizando os sítios ativos e posteriormente atuando como uma barreira física para o oxigênio. A natureza química do grupo funcional determinado por Rosas *et al.* (2012) é similar ao proposto por McKee *et al.* (1984) e Wu e Radovic (2006).

4.3.3. FILMES PROTETORES CONTRA OXIDAÇÃO

A deposição de um filme protetor contínuo e impermeável às espécies oxidantes é a maneira mais efetiva para proteger os materiais a base de grafite contra a oxidação em altas temperaturas. Este tipo de solução vem sendo desenvolvida a mais de 60 anos para a proteção de compósitos cerâmicos reforçados com fibras de carbono, pois as propriedades mecânicas destes compósitos os tornam muito atrativos para a indústria aeroespacial e aeronáutica (WESTWOOD *et al.*, 1996). Materiais carbonosos a base de grafite conseguem manter suas propriedades mecânicas praticamente inalteradas, mesmo em temperaturas tão altas quanto 2000°C (SEMCHENKO *et al.*, 2005 e WESTWOOD *et al.*, 1996). Semchenko *et al.*(2005) cita ainda que as propriedades mecânicas do grafite aumentam com a temperatura devido a reorientação dos grãos no sentido do carregamento e tensões internas devido à redução da anisotropia da expansão térmica do grafite cristalino.

Existem vários requisitos termoquímicos e termomecânicos que precisam ser atendidos para que um material possa atuar eficazmente como um filme barreira contra oxidação em materiais à base de grafite (WESTWOOD *et al.*, 1996). Estes fatores podem ser resumidos através da Figura 4.15.

- i) Isolar o substrato do acesso das espécies oxidantes;
- ii) Não sofrer redução pelo carbono do substrato;
- iii) Possuir coeficiente de expansão térmica similar ao do substrato;
- iv) Capacidade de cicatrização;
- v) Adesão ao substrato adequada;
- vi) O filme protetor deve manter sua integridade química nas temperaturas de operação (não ser volatilizado);
- vii) Propriedades mecânicas, especialmente o módulo de elasticidade, para reduzir o nível de tensões residuais devido à deformação do substrato durante o seu uso;
- viii) Resistência à erosão por gases em alta velocidade.

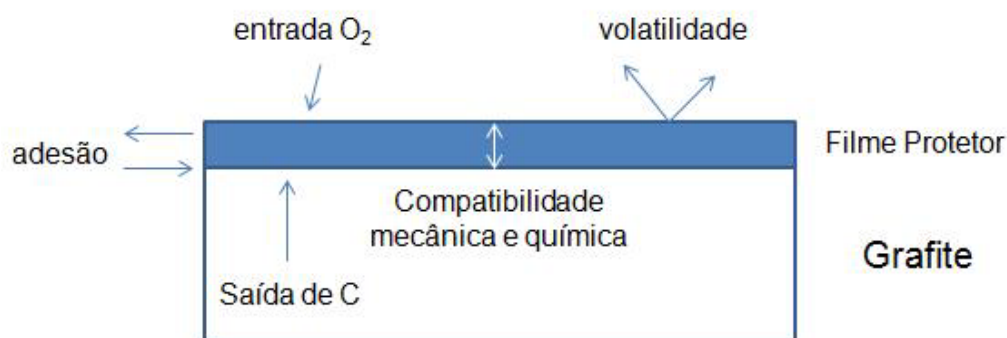


Figura 4.15 – Requisitos termoquímicos e termomecânicos de filmes para proteção de materiais carbonosos (adaptado de WESTWOOD *et al.*, 1996)

Este conjunto de exigências dificilmente é atendido por um único material. Desta forma, inúmeros sistemas de revestimento monocomponentes e multicomponentes foram desenvolvidos e testados, e alguns deles podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Alguns filmes protetores utilizados para a proteção de materiais carbonosos contra oxidação.

Revestimento protetor	Referência
SiC/Si-Mo-Cr	YU-LEI <i>et al.</i> , 2012
MgO	SHARIF <i>et al.</i> , 2010
vidro base Si-C-O e sílica amorfa	KONNO <i>et al.</i> , 2005
SiO ₂	KOH <i>et al.</i> , 2001
Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ e SiO ₂	ZHANG <i>et al.</i> , 2003
SiBCN e SiCN	KERN <i>et al.</i> , 2002
Vidro soda-cal comercial	GUO <i>et al.</i> , 1995
Al ₂ O ₃ e TiO ₂	ROY <i>et al.</i> , 2012
BN	NECHEPURENKO <i>et al.</i> , 2000
Ligas C-B-Si	WESTWOOD <i>et al.</i> , 2004

Vidro borossilicato	ZENG <i>et al.</i> , 2006
SiC com as trincas preenchidas com B ₂ O ₃	DHAMI <i>et al.</i> , 1995
SiO ₂	SEMCHENKO, G.D., 1998
SiC	CHU <i>et al.</i> , 2012
MulticamdasSiC/B ₂ O ₃	FERGUS <i>et al.</i> , 1995
ZrSiO ₄ e SiO ₂	MANOCHA <i>et al.</i> , 1995
Al ₂ O ₃	YILMAZ <i>et al.</i> , 2009
Multicamadas SiC/SiO ₂	KWON <i>et al.</i> , 2003
Multicamadas ZrPt ₃	ALVEY, M.D., GEORGE, P.M., 1991

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (ATG), também chamada de termogravimetria (TG), é um método de análise do comportamento térmico de substâncias, onde a massa da amostra é monitorada em função da temperatura, através um programa de aquecimento controlado, em uma atmosfera reacional apropriada (MENCZEL e PRIME, 2009). A faixa de temperaturas típicas em equipamentos de ATG comerciais varia desde a temperatura ambiente até 1000°C (equipamentos convencionais) ou até 2800°C (ATG de altas temperaturas).

A atmosfera de análise pode ser controlada através da injeção de gases inertes (como N₂, He ou Ar), oxidantes (ar sintético, O₂), redutores (4%H₂em Ar ou 8-10%H₂ em N₂), em vácuo ou em altas pressões.

O coração de um equipamento de ATG é a sua termobalança, que é capaz de medir pequenas variações de massa (até 0,1em função do tempo e da temperatura. A relação e posicionamento entre os principais componentes de uma termobalança (sensor de temperatura e sensor de carga) varia de um modelo para outro.

O modo convencional de operação de um equipamento de análise ATG consiste em estabelecer um programa de aquecimento com uma taxa de

aquecimento constante, até que uma temperatura máxima pré-estabelecida seja alcançada. A massa da amostra é monitorada simultaneamente ao aquecimento da amostra, e o resultado é normalmente expresso como a variação de massa em função da temperatura da amostra, em uma dada atmosfera.

Um outro modo de análise convencional é o chamado ATG isotérmico, onde a massa da amostra é monitorada a uma temperatura fixa. Uma taxa de aquecimento elevada (da ordem de 50-100°C/min) é empregada até se atingir a temperatura de análise isotérmica, de modo a minimizar a perda de massa durante o aquecimento. Atmosferas protetivas podem ser utilizadas durante a fase de aquecimento para evitar reações indesejáveis, como a oxidação da amostra em temperaturas abaixo da temperatura isotérmica.

4.4.1.1. Fatores que afetam a ATG

A Tabela 4.3 apresenta uma lista com os principais fatores que influenciam os resultados de uma análise ATG. Perturbações nas medidas de massa podem surgir devido a três principais fatores: efeitos da atmosfera, reações secundárias e considerações elétricas.

Tabela 4.3 – Principais fatores de influência em análises ATG

MASSA	TEMPERATURA
Flutuabilidade e expansão térmica	Taxa de aquecimento
Turbulências	Condutividade térmica
Condensação e reações	Entalpia dos processos
Forças eletrostáticas e magnéticas	Geometria amostra/termopar
Flutuações na rede elétrica	Flutuações na rede elétrica

Em uma análise ATG, a flutuabilidade (*buoyancy*) é a força ascendente que atua sobre a amostra pela atmosfera ao seu redor, que afeta a massa aparente da amostra durante a análise. O fenômeno da flutuabilidade ocorre porque a densidade do gás diminui quando este é aquecido, resultando em um ganho de massa

aparente. Por consequência, ele depende do volume da amostra e do suporte, e da densidade do gás que forma a atmosfera no interior da termobalança.

O influência da flutuabilidade varia de acordo a taxa de aquecimento e da temperatura, de tal forma que é necessário realizar correções durante o decorrer da análise para considerar a presença deste efeito. Ele também é bastante aparente quando ocorre a troca do tipo de gás durante as análises, devido a diferença de densidade entre eles.

Outros problemas menores são introduzidos devido a expansão térmica dos componentes da termobalança. Uma expansão térmica diferencial do mecanismo de pesagem introduz erros e altera o formato da linha base. Este problema é minimizado mantendo-se o sistema de pesagem no interior de uma câmara termostatizada, onde a temperatura é mantida constante.

4.4.1.2. Determinação da cinética de reações através da ATG

Informações cinéticas são essenciais para o entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos térmicos.

Em condições de pressão constante (ex. pressão ambiente), a taxa de reação de muitos processos térmicamente ativados pode ser descrita como uma função de duas variáveis: temperatura (T) e o grau de conversão (α). A temperatura é controlada pela termobalança de acordo com um programa de aquecimento pré-estabelecido pelo usuário. O grau de conversão pode ser determinado através das medidas de perda de massa. A uma dada temperatura, α é definido como

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \quad (\text{Equação 4.11})$$

onde m_T é a massa da amostra a uma certa temperatura T , e m_i e m_f são, respectivamente, a massa inicial e final para uma dada reação com variação de massa, como pode ser vista na Figura 4.16.

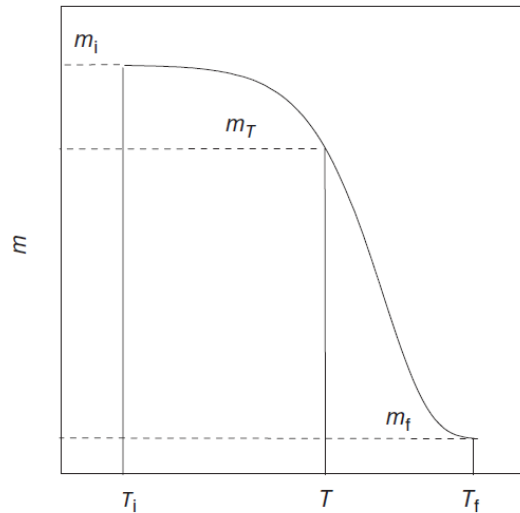


Figura 4.16 – Curva de perda de massa para a determinação do grau de conversão pela análise térmica gravimétrica.

Uma aplicação típica para este tipo de análise é a degradação térmica de polímeros. Neste caso, uma curva $\alpha \times T$ representa a cinética de conversão de um polímero em seus produtos de degradação voláteis.

No caso mais simples, em um processo chamado *single-step*, a equação que determina a taxa da reação tem a forma

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Equação 4.12})$$

onde $k(T)$ é a constante da velocidade e $f(\alpha)$ é uma função que modela a reação. Um processo pode envolver múltiplas etapas, de tal forma que a função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa.

A velocidade de um processo envolvendo duas reações paralelas pode ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)f_1(\alpha) + k_2(T)f_2(\alpha) \quad (\text{Equação 4.13})$$

A influência da temperatura é universalmente descrita pela equação de Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{Equação 4.14})$$

onde A e E são o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente, e R é constante universal dos gases.

A dependência de $k(T)$ pela temperatura pode ser utilizada para determinar os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação. Tomando o logaritmo natural de ambos os lados, temos

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Equação 4.15})$$

Plotando o gráfico de $\ln k(T)$ versus $1/T$ resulta em um gráfico linear, que permite estimar obter os valores de $\ln A$ e E a partir do intercepto em Y e da declividade da reta, respectivamente. Para se obter os valores de $\ln A$ e E , faz-se necessário obter pelo menos 3 análises ATG em diferentes temperaturas.

4.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN DO GRAFITE

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, que ocorre quando um feixe de luz monocromática incide sobre a superfície da amostra, e uma fração da luz incidente é espalhada com um comprimento de onda ligeiramente diferente daquela proveniente do feixe inicial, e este espalhamento inelástico pode ocorrer através de uma mudança de energia vibracional, rotacional ou eletrônica da molécula (LIMA, 2007). As características geométricas de uma molécula, e que lhe permitem ser detectadas por espectroscopia Raman, são descritas por um conjunto de regras de seleção (MINSPEC, 2013).

O espectro Raman para o grafite apresenta duas principais bandas, conhecidas como banda G em $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ e banda G' (também chamada de banda 2D) em $\sim 2685 \text{ cm}^{-1}$. Uma terceira banda, conhecida como banda D, surge em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, e normalmente é uma banda de baixa intensidade no grafite

(DRESSELHAUS et al., 2010).

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada neste trabalho como uma técnica complementar a análise de espectroscopia no infravermelho, pois algumas bandas que são fracas ou inativas em infravermelho exibem grandes intensidades no espectro Raman (SOCRATES, 2001). Além disso, a caracterização dos fosfatos depositados sobre a superfície do grafite é complexa em infravermelho devido ao grande espalhamento desta radiação pelo substrato, além da baixa concentração do próprio fosfato devido a pequena espessura do filme formado..

4.4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia no infravermelho é um método espectroscópico baseado na medição da frequências de vibração específicas das substâncias, as quais correspondem a níveis de energia específicas da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais).

Um espectro no infravermelho é obtido através da passagem de radiação infravermelha (modo de transmissão) através de uma amostra, e este feixe transmitido é posteriormente analisado para a determinada da fração de radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda do espectro infravermelho empregado (SILVERSTEIN et al., 2006).

Técnicas de reflectância podem ser usadas para amostras que são difíceis ou impossíveis de serem analisadas pelo método de transmitância devido a sua elevada opacidade na região do infravermelho. Para estes casos, técnicas baseadas em reflectância são utilizadas, e estas podem ser divididas em duas categorias: reflexão interna e reflexão externa.

O modo RTA funciona através da medida das mudanças que ocorrem em um feixe de radiação infravermelha que sobre reflexão interna total quando o feixe entra em contato com a amostra, como mostrado na Figura 4.17 abaixo.

Quando um feixe de radiação infravermelha é direcionada para um cristal denso, com um alto índice de refração, a um dado ângulo de incidência. Esta reflectância interna cria uma onda evanescente que se estende além da superfície

do cristal para o interior da amostra que está em contato com este cristal. Esta onda evanescente penetra somente alguns micrometros (0,5 a 5 μ m) na amostra.

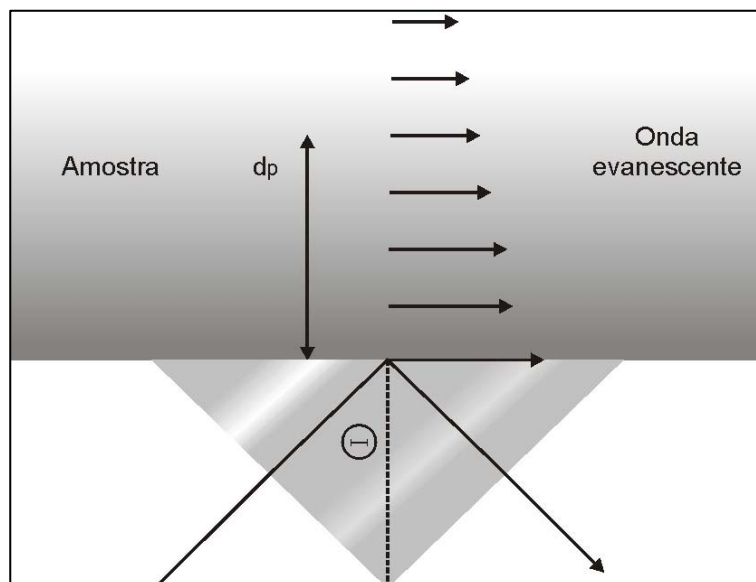


Figura 4.17 – Princípios de funcionamento do RTA.

Diversos compostos orgânicos e inorgânicos apresentam absorção na região do infravermelho. Os compostos de fósforo inorgânicos podem ser caracterizados através das bandas de absorção características dos seus principais grupos, como PO_3^{2-} , PO_4^{3-} , O-P-O, P-O-P, P-OH, P-O, H_2PO_4^- entre outros, como sumarizado por Socrates, 2001.

4.4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é a principal técnica de caracterização de materiais cristalinos em nível de estrutura cristalina, fornecendo informações sobre estrutura cristalina, posição dos átomos, entre outras informações cristalográficas.

Os fótons de raios X, ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de

maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

A evolução estrutural dos fosfatos durante o seu aquecimento leva a formação de diversos alótropos, dependendo da composição química do fosfato inicial (MORRIS et al., 1977). A técnica de difração de raios X foi empregada para monitorar as transformações estruturais que ocorrem durante a fase de aquecimento, e as informações obtidas através desta técnica foram correlacionadas com os resultados da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

4.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos instrumentos mais versáteis para a observação e análise das características morfológicas de materiais sólidos.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Raios X característicos também são produzidos através da interação do feixe incidente com a amostra, e podem ser utilizados para a determinação qualitativa e/ou quantitativa da composição química da amostra, através do método de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive x-ray Spectroscopy*).

5. PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho.

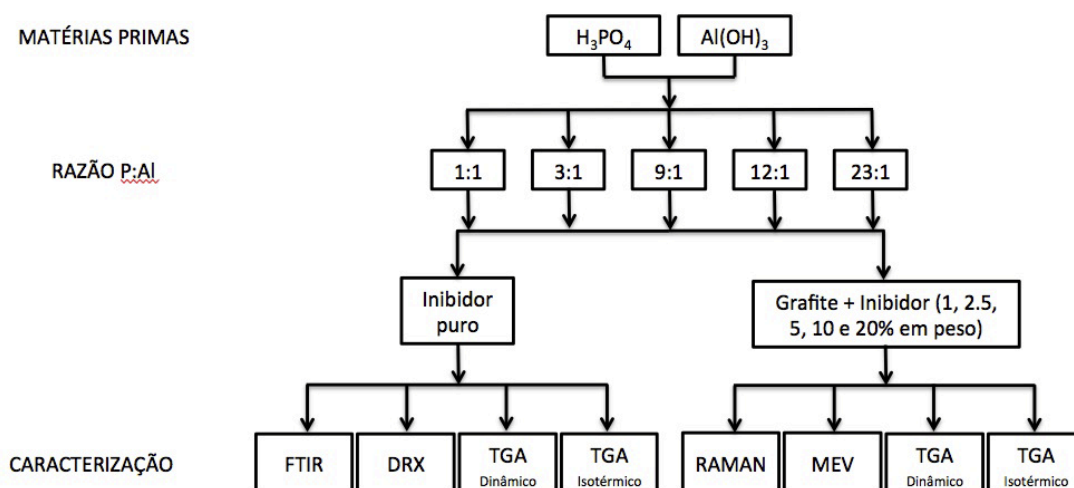


Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

5.1. MATERIAIS

Os grafites investigados, bem como os compostos utilizados na obtenção do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio (hidróxido de alumínio Al(OH)_3 e ácido fosfórico H_3PO_4) são a seguir descritos.

5.2.1. GRAFITES

Foram utilizados dois tipos diferentes de grafites: Graflake 99550 e Graflake 9980. Ambos são grafites de origem natural em flocos comercializado pela empresa Nacional de Grafite Ltda e utilizado na produção de refratários MgO-C, cadinhos para fundição e gaxetas flexíveis.

O Graflake 99550 possui um mais baixo teor de cinzas (0,46%) em comparação com Graflake 9980 (2,48%) como pode ser visto através dos resultados nas curvas da ATG (Figuras 5.2).

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam a análise da distribuição de tamanho de partículas obtida por difração de laser respectivamente do grafite Graflake 99550 e do Graflake 9980. O grafite Graflake 99550 apresenta uma distribuição de tamanho

de partícula mais larga do que o Graflake 9980. A Tabela 5.1 apresenta os valores dos parâmetros da distribuição granulométrica de ambos os grafites.

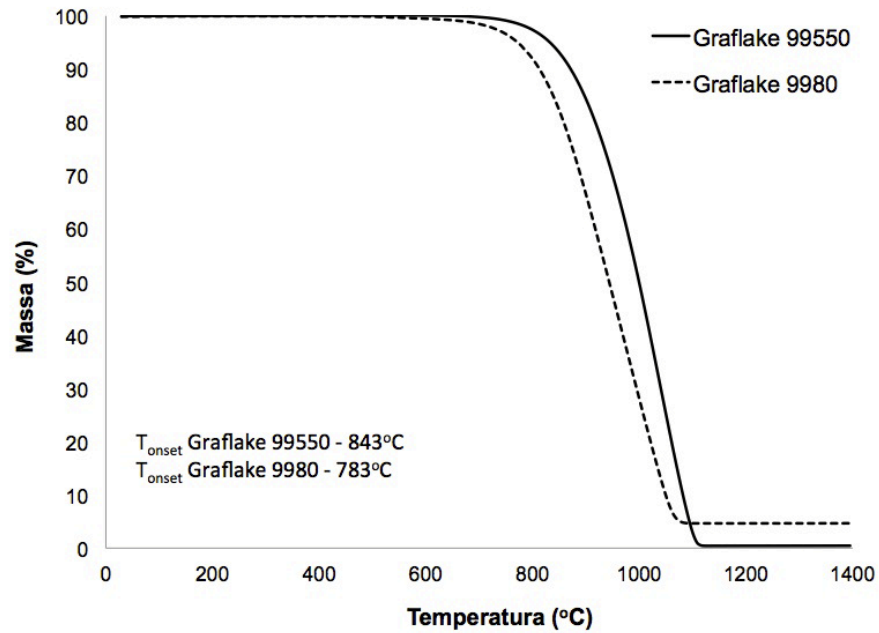


Figura 5.2 - Análise termogravimétrica do Graflake 99550 e Graflake 9980. Teor de cinzas das amostras de 0,46% (Graflake 99550) e 2,48% (Graflake 9980).

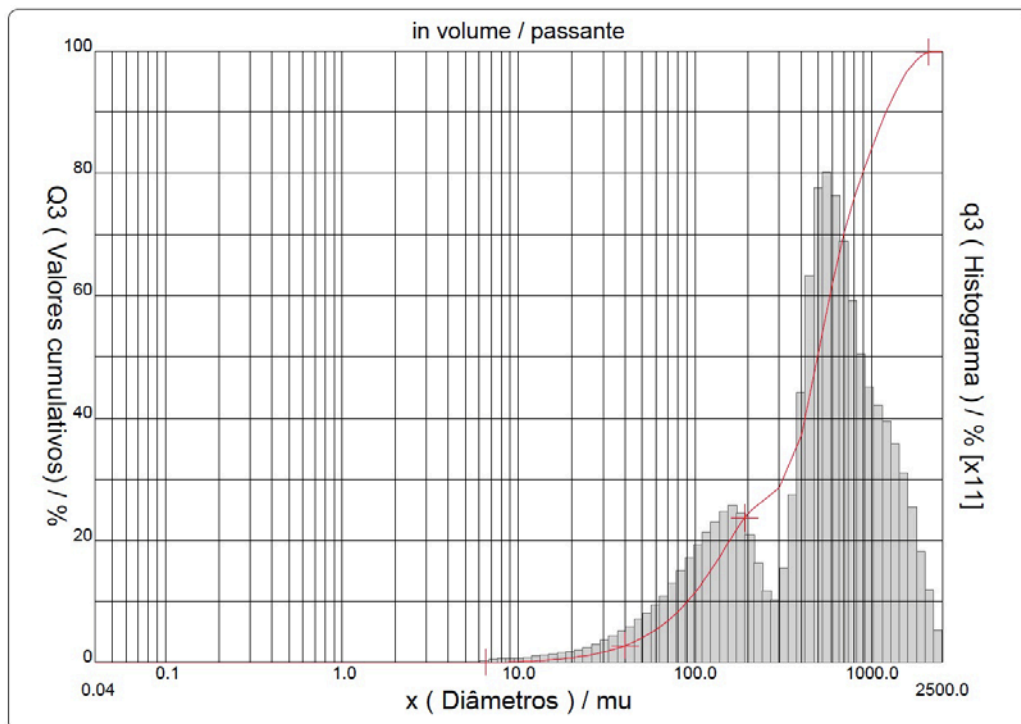


Figura 5.3 - Curva de distribuição granulométrica do Graflake 99550.

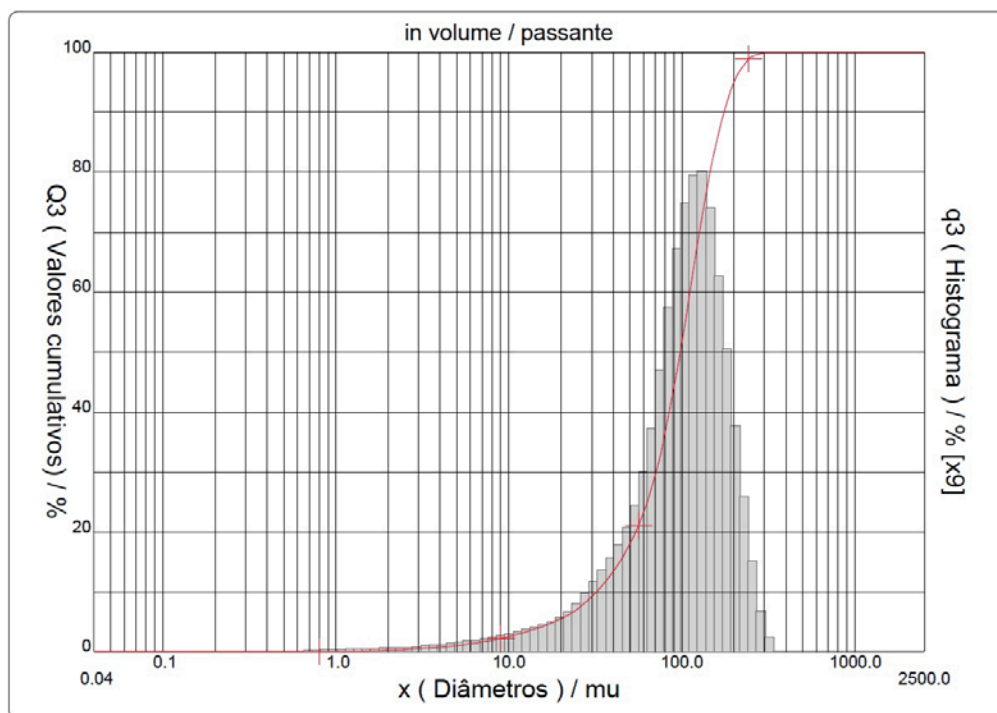


Figura 5.4 - Curva de distribuição granulométrica do Graflake 9980.

Tabela 5.1 – Parâmetros da distribuição granulométrica obtida por difração de laser do grafite Graflake 99550 e Graflake 9980.

Matéria-prima	$D_{médio}$ (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Graflake 99550	574,65	90,25	493,52	1206,45
Graflake 9980	101,7	32,02	97,6	174,6

A difração de raios X dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980 revelou a presença unicamente da fase cristalina α -grafite, de estrutura hexagonal (PDF 41-1487), como pode ser visto na Figura 5.5.

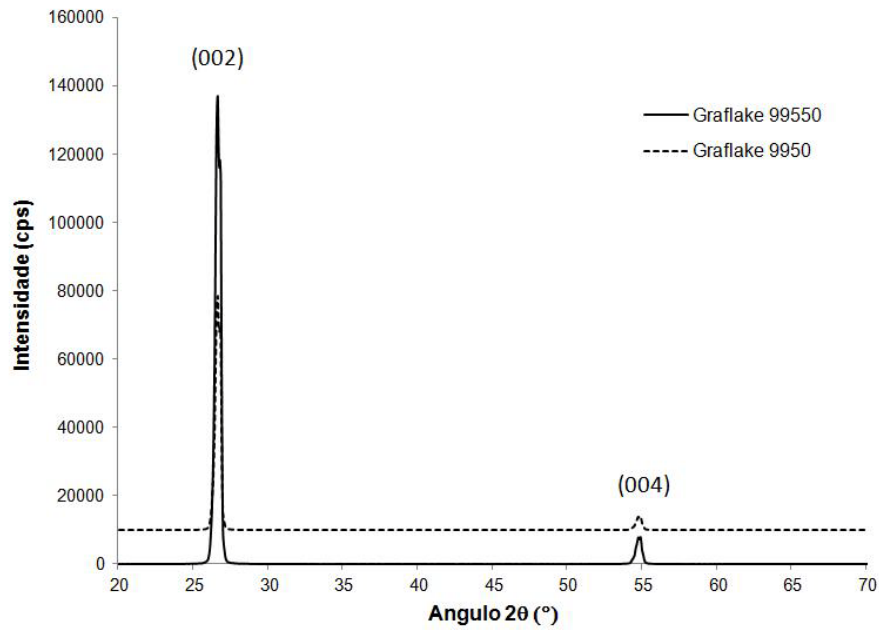


Figura 5.5 - Difractogramas do Graflake 99550 e Graflake 9980 utilizados neste trabalho.

O espectro Raman dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980 indicaram a presença das bandas *G* e *2D* em $1579,3 \text{ cm}^{-1}$ e $2715,3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 5.5. Não é possível observar a presença da banda *D* ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), o que mostra o reduzido número de defeitos presentes na estrutura do grafite.

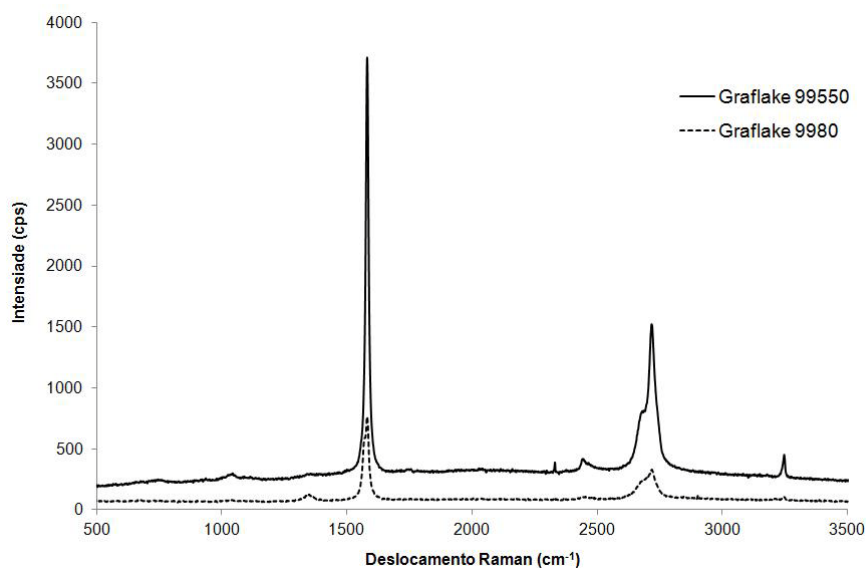


Figura 5.6 – Espectro Raman dos Graflake 99550 e Graflake 9980 utilizados neste trabalho.

5.2.2. HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

O hidróxido de alumínio P.A. utilizado foi fornecido pela empresa Vetec Química Fina Ltda. A distribuição granulométrica, composição de fases cristalinas e seu comportamento térmico estão mostrados nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente. Na Figura 5.8 é observada apenas a presença da fase bayerita (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$).

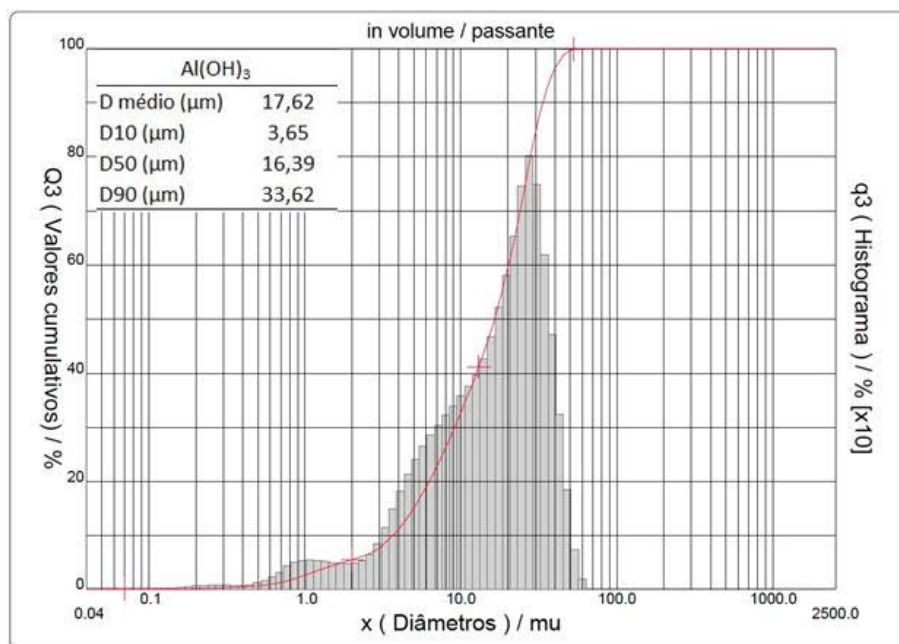


Figura 5.7 – Curva de distribuição granulométrica do $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizado na produção do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio.

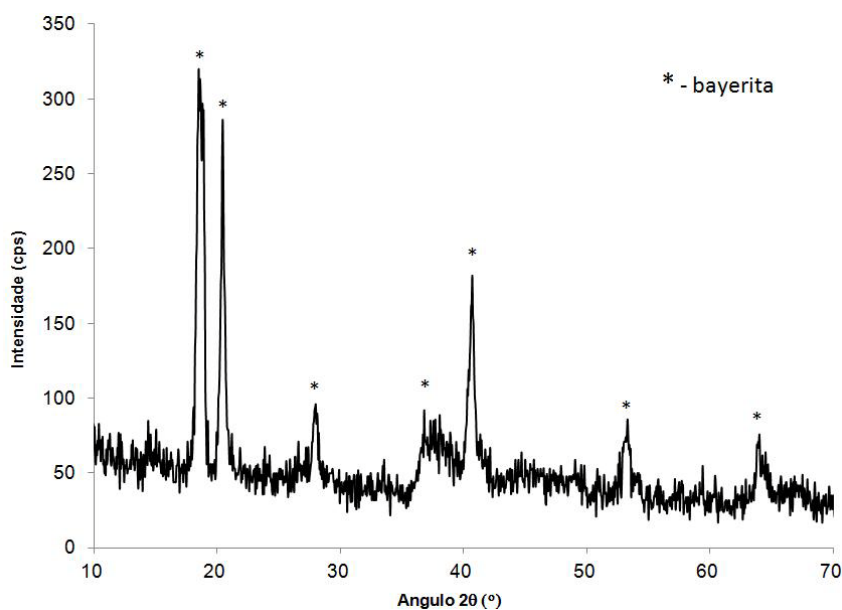


Figura 5.8 – Difratograma do $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizado na produção do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio, apresentando apenas a fase bayerita (PDF 15-0136).

A curva ATG do $\text{Al}(\text{OH})_3$, mostrada na Figura 5.9 mostra um comportamento típico para este composto, com uma perda de massa acentuada entre 200 e 500°C devido a desidratação da bayerita, gerado Al_2O_3 .

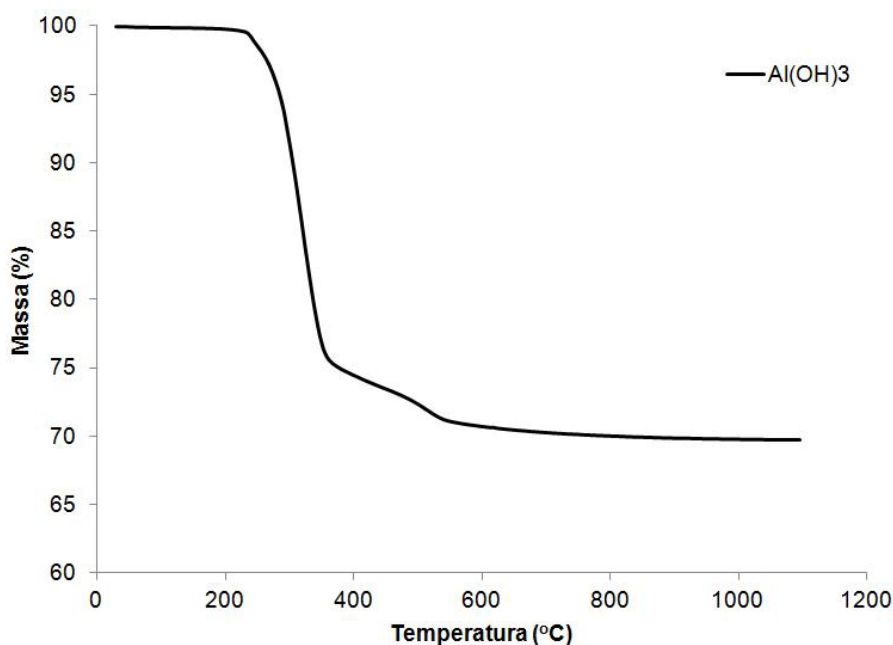


Figura 5.9 – Curva da ATG do $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizado na produção do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio.

5.2.3. ÁCIDO FOSFÓRICO (H_3PO_4)

O ácido fosfórico utilizado foi uma solução aquosa de H_3PO_4 com teor superior a 85% (*grade* 215104), fornecido pela empresa Sigma-Aldrich Co., e que atende às especificações da norma ACS (*American Chemical Society*) para ácidos fosfóricos de grau analíticos. A Tabela 5.2 apresenta as especificações da ACS para este reagente.

Tabela 5.2 – Especificações ACS para ácidos fosfórico grau analítico utilizado na produção do inibidor à base fosfato ácido de alumínio.

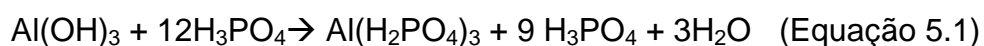
ânions	cloretos (Cl^-): ≤ 3 ppm
	nitratos (NO_3^-): ≤ 5 ppm
	sulfatos (SO_4^{2-}): $\leq 0.003\%$
cátions	As: ≤ 1 ppm

	Ca: ≤0.002%
	Fe: ≤0.003%
	K: ≤0.005%
	Mg: ≤0.02%
	Mn: ≤0.5 ppm
	Na: ≤0.025%
	Sb: ≤0.002%
	Metais pesados (como Pb): ≤0.001%
Impurezas	≤0.001% de ácidos voláteis (como CH ₃ COOH)

5.2 MÉTODOS

5.2.1 SÍNTESE DO INIBIDOR

O inibidor utilizado neste trabalho foi produzido através da reação entre o Al(OH)₃ e H₃PO₄ 85%, de acordo com a reação da Equação 5.1. Os reagentes foram utilizados da forma como foram adquiridos, não passando por nenhum processo de purificação.



As matérias-primas foram pesadas separadamente, utilizando uma balança analítica, sendo em seguida misturados sob agitação magnética em um béquer, a uma temperatura de 70°C durante 10 minutos. A reação é altamente exotérmica, com intensa liberação de vapor d'água, o que gera uma grande quantidade de bolhas misturadas ao fosfato. Após o término da mistura, o fosfato é mantido em agitação durante 10 minutos para a eliminação das bolhas. O produto resultante é translúcido.

O fosfato é deixado em estufa a 100°C durante 24h para remoção do excesso de água. Após este período, o fosfato adquire coloração amarelada escura, como pode ser visto na Figura 5.10.

Foram sintetizados fosfatos de alumínio e fosfatos ácidos de alumínio, com razões molar P:Al variando de 1:1 até 23:1, utilizando como referência os fosfatos

ácidos de alumínio dos trabalhos de Chung, 2003; Lu e Chung, 2002 e Maier e Jones, 2005.

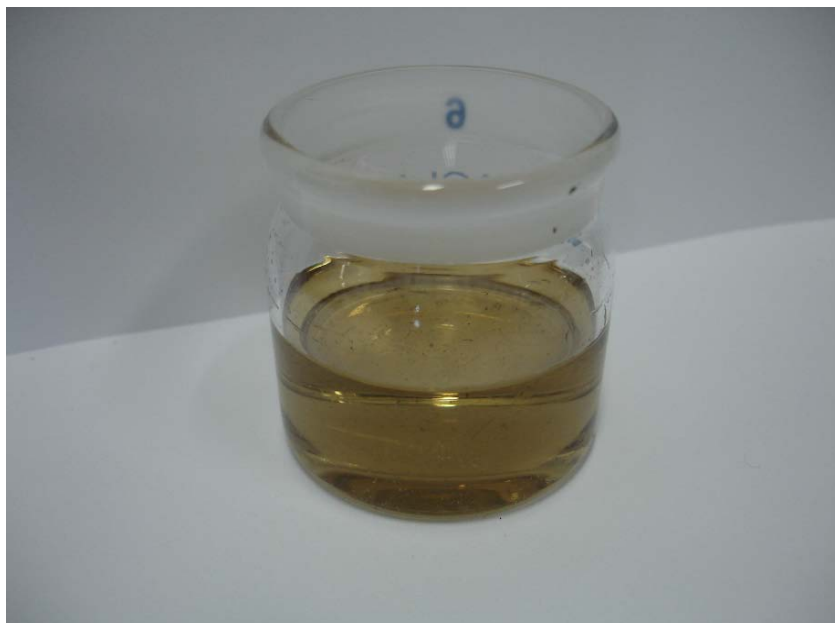


Figura 5.10 – Aspecto visual do inibidor à base de fosfato ácido de alumínio como sintetizado.

5.2.2 INCORPORAÇÃO DO INIBIDOR

O inibidor foi incorporado às amostras de grafite através de dissolução e posterior evaporação do solvente. Certa quantidade do inibidor é pesada em balança analítica e dissolvida com uma pequena quantidade de água deionizada (~1ml). Esta alíquota de fosfato dissolvido é então misturada a 10ml de etanol P.A. em um béquer, e homogeneizado através de agitação magnética durante 5 minutos. A utilização de etanol permite uma maior homogeneidade da mistura, já que em solução aquosa, uma parte da amostra de grafite (fração mais fina) permanece sobrenadante à solução, devido à baixa tensão superficial do grafite (OLIVEIRA *et al.*, 2000). A mistura grafite e inibidor são colocados em estufa durante 12h para a completa evaporação do solvente.

Os fosfatos de alumínio com razão molar menor ou igual a 3 são sólidos após o período de secagem de 24 horas em estufa a 100°C. Para a incorporação do inibidor nas amostras de grafite, faz-se necessário sua dissolução posterior com HCl P.A. Os fosfatos ácidos com razão molar de 9:1, 12:1 e 23:1 são líquidos após a secagem, permitindo sua incorporação da maneira como descrito acima.

A Tabela 5.3 mostra as formulações (e sua identificação por letras A, B, C, D, E e F) com base nas proporções entre grafite e inibidor à base de fosfato ácido de alumínio utilizadas neste estudo.

Tabela 5.3 – Formulações (e sua identificação por letras), com base nas proporções entre grafite e inibidor, utilizadas neste trabalho (% em massa).

Formulação	% de inibidor (em massa)
A	0%
B	1%
C	2,5%
D	5%
E	10%
F	20%

5.2.3 ENSAIOS DINÂMICOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação em modo dinâmico foram realizados em um analisador termogravimétrico Mettler-Toledo modelo SDTA 851e (Mettler-Toledo International Inc), empregando como gás oxidante o O₂ grau industrial (99,9%, fornecidos pela empresa Linde Gases Industriais). Estes ensaios foram realizados com uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 1400°C, sob um fluxo de 10ml de O₂ durante todo o teste. Todos os testes dinâmicos foram feitos em duplicata, e empregando sempre a mesma massa de amostra (22 ± 0,5mg) e o mesmo tipo de cadinho (padrão Mettler-Toledo de 100µl, com 4mm de altura e 6mm de diâmetro) para eliminar a influência da área de contato da amostra com a atmosfera devido a quantidade de amostra e/ou tamanho do cadinho (Mettler-Toledo TA applications HB413).

5.2.4 ENSAIOS ISOTÉRMICOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação isotérmicos foram realizados em 5 temperaturas distintas, conforme as condições experimentais mostradas na Tabela 5.4, utilizando o analisador termogravimétrico Mettler-Toledo modelo SDTA851e (Mettler-Toledo International Inc).

O emprego de gás N₂ (99,995% de pureza) durante a fase de aquecimento, juntamente com a elevada taxa de aquecimento, tem o propósito de evitar a perda de massa por oxidação do grafite abaixo da temperatura de teste (MENCZEL e PRIME, 2009). Tempos de patamar mais longos (180 minutos) foram necessários nas temperaturas de 900 e 950°C devido à menor cinética de oxidação nestas temperaturas. Todos os testes isotérmicos foram feitos em duplicata, e empregando sempre a mesma massa de amostra (22 ± 0,5 mg) e o mesmo tipo de cadinho (padrão Mettler-Toledo de 100µl, com 4mm de altura e 6mm de diâmetro) para eliminar a influência da área de contato da amostra com a atmosfera devido à quantidade de amostra e/ou tamanho do cadinho (Mettler-Toledo TA applicationsHB413).

Os dados dos ensaios de oxidação isotérmicos foram utilizados posteriormente para o cálculo da taxa de conversão do grafite em CO₂, e da energia de ativação do processo de oxidação do grafite (com e sem inibidor de oxidação). A metodologia empregada para determinação da energia de ativação corresponde ao procedimento da norma ASTM D7542-09, onde a energia de ativação é calculada no início do processo de oxidação, no intervalo de perda de massa entre 5 e 10%.

Tabela 5.4 – Condições experimentais utilizadas nos testes de oxidação isotérmicos.

Temperatura de Teste	Fase de Aquecimento		Isoterma	
	Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de N ₂ (ml/min)	Tempo (minutos)	Fluxo de O ₂ (ml/min)
900	50	40	180	10
950	50	40	180	10
1000	50	40	60	10
1050	50	40	60	10
1100	50	40	60	10

A temperatura de início da oxidação (*onset temperature*) foi determinada através da função *onset*, presente no algoritmo interno do *software* STARe versão 10.0 (Mettler-Toledo International Inc.).

5.2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.2.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

O grafite após ser submetido ao ensaio de oxidação foram submetidos a análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, realizadas em um equipamento Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmbH), utilizando o acessório de refletância total atenuada, com cristal de diamante. A faixa de leitura empregada foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

5.2.5.2 Difração de raios X

O grafite após ser submetido ao ensaio de oxidação foram submetidos a análises de difração de raios X, realizadas em um difratômetro Philips X'Pert MPD (Philips Analytical, Netherlands), empregando radiação Cu-K α , gonômetro θ - θ e monocromador de grafite na entrada do detector. A análise qualitativa de fases foi realizada através do software PANalytical X'Pert HighScore, utilizando a base de dados PDF-2 de 2003. As condições de operação do difratômetro estão mostradas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados nas análises de difração de raios X

PARÂMETRO	VALOR
Faixa angular	5 a 70°
Passo	0,05°
Tempo por passo	5s
Fendas de divergência	1/2 °
Potência do tubo	1,4kW

5.2.5.3 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Raman Bruker SENTERRA (Bruker Optik GmbH), empregando radiação com comprimento de onda de 532nm, faixa de leitura de 300 a 3500 cm^{-1} e resolução de 0,1 cm^{-1} . As varreduras foram realizadas nas amostras através do modo *linescan*, com resolução espacial de μm , controladas pelo software Opus (Bruker Optik GmbH)

5.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas foram realizadas empregando os microscópios eletrônicos de varredura Jeol JSM 6060 para a obtenção de imagens, operando a 10kV, e o microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 5800 para a realização das análises EDS, operando a uma tensão de 20kV.

6. RESULTADOS

6.1. TESTES PRELIMINARES

6.1.1. INFLUÊNCIA DA RAZÃO P:Al

A Figura 6.1 apresenta os resultados de testes preliminares em ensaios de oxidação dinâmica para a determinação da relação P:Al mais efetiva na composição do fosfato ácido de alumínio em sua ação inibitória da oxidação do grafite. O grafite utilizado nestes testes foi o Graflake 9980, com um teor de inibidor de 10% em peso para todas as formulações testadas.

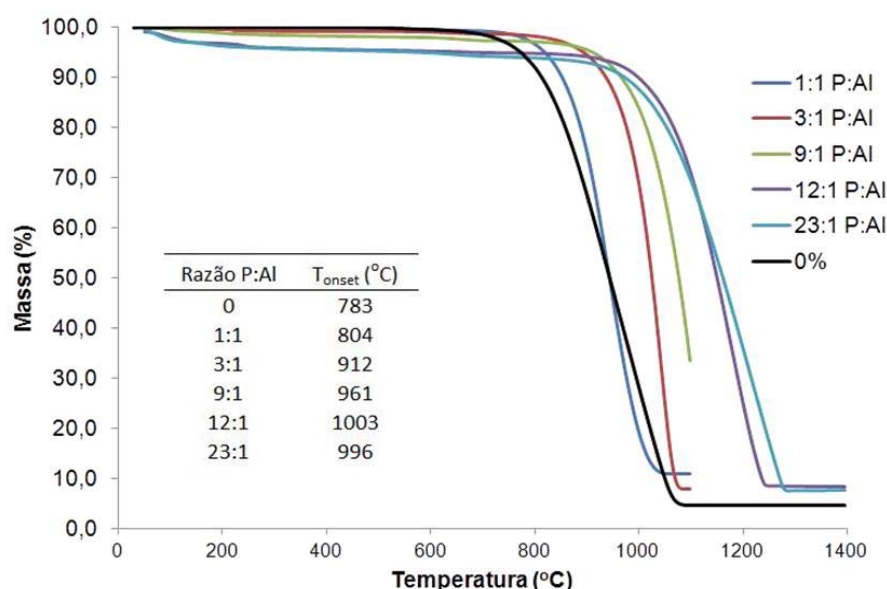


Figura 6.1 – Testes preliminares em ensaios de oxidação dinâmica para a determinação da relação P:Al mais efetiva na composição do fosfato ácido de alumínio em sua ação inibitória da oxidação do grafite (Graflake 9980 e 10% de inibidor à base de fosfato de ácido de alumínio).

Os resultados mostram uma relação entre a razão molar P:Al e o aumento da temperatura *onset*. Nas condições avaliadas, a temperatura *onset* aumentou de 804°C (razão P:Al de 1:1) até 1003°C (razão P:Al de 12:1). O fosfato ácido de alumínio com razão P:Al de 23:1 não produziu efeitos positivos significativos, apresentando uma temperatura *onset* similar ao fosfato ácido 12:1.

6.1.2. INFLUÊNCIA DO FLUXO E DO TIPO DE GÁS OXIDANTE

A Figura 6.2 apresenta os resultados obtidos nos testes preliminares nos ensaios dinâmicos de oxidação, realizados para verificar a influência do fluxo de gás oxidante sobre o processo de oxidação. Os testes foram realizados com o grafite Graflake 99550, sem a incorporação de inibidores de oxidação. Foram utilizados dois tipos diferentes de gases oxidantes, o O₂ com pureza de 99,9% e ar sintético super seco (máximo 20ppm de H₂O) e fluxos de 10 ml/min e 20 ml/min destes oxidantes.

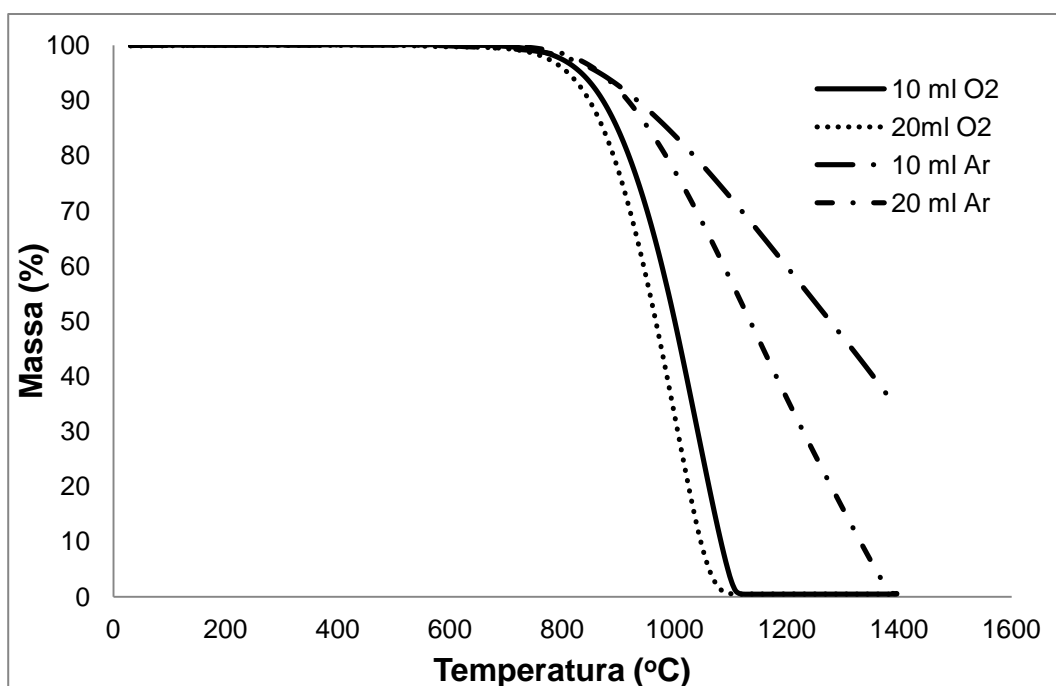


Figura 6.2 – Influência do fluxo e do tipo de gás oxidante utilizado na oxidação de amostras de grafite Graflake 99550 sem adição de inibidores de oxidação.

Os resultados indicaram um pequeno aumento na temperatura *onset* (~10°C) com o aumento do fluxo de O₂ de 10 ml/min para 20 ml/min, mantendo uma taxa de perda de massa similar para ambos os fluxos testados. Apesar de haver uma maior quantidade de espécies oxidantes, o comportamento em ambos os casos é bastante similar, o que indica que o fluxo de 10 ml/min é suficiente para evitar o controle da cinética de oxidação devido ao fornecimento limitado de oxigênio.

Contescu *et. al.* (2008) citam que um dos principais fatores que levam à variabilidade nos resultados dos testes de oxidação de grafites encontrados na literatura se deve ao fato de que o aumento do fluxo de gás oxidante leva a um aumento da taxa de oxidação, a uma dada temperatura. Este efeito é mais pronunciado em altas temperaturas e em amostras de pequenas dimensões, especialmente quando se utiliza analisadores termogravimétricos de laboratório. A sensibilidade dos resultados à razão entre área de contato por volume da amostra indica que a oxidação é parcialmente controlada por difusão (regime 2 de oxidação).

A utilização de ar sintético super seco no lugar do gás O₂ 99,9% reduz a severidade da oxidação, como é esperado já que o teor de agente oxidante no ar sintético é significativamente inferior (21%). Como a quantidade de espécies oxidantes é menor, observa-se uma grande influência do fluxo de ar sintético super seco nos resultados dos ensaios dinâmicos de oxidação.

No caso da utilização de ar sintético, pode ser observado que um aumento no fluxo de 10 ml/min para 20 ml/min não provoca um aumento da temperatura *onset*, mas interfere de modo significativo na taxa de perda de massa, o que significa que o processo de oxidação está sendo limitado pelo fornecimento das espécies oxidantes quando da utilização de ar sintético nesta faixa de fluxos testados.

6.1.3. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

As Figuras 6.3 a 6.8 apresentam gráficos comparativos entre os grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, nos ensaios dinâmicos de oxidação, em função da quantidade de inibidor de oxidação incorporado a amostra. Em todos os casos, o inibidor utilizado foi o fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1, com teores de inibidor de 0%, 1%, 2,5%, 5%, 10% e 20% em peso referente a massa de grafite inicial.

Os dois tipos de grafite em flocos empregados neste estudo diferem entre si principalmente pelo diâmetro de suas partículas. O Graflake 9980 apresenta um tamanho médio bastante inferior ao do Graflake 99550 (Tabela 5.1), o que significa uma maior quantidade de sítios ativos para quimisorção de oxigênio e, por consequência, uma temperatura *onset* menor.

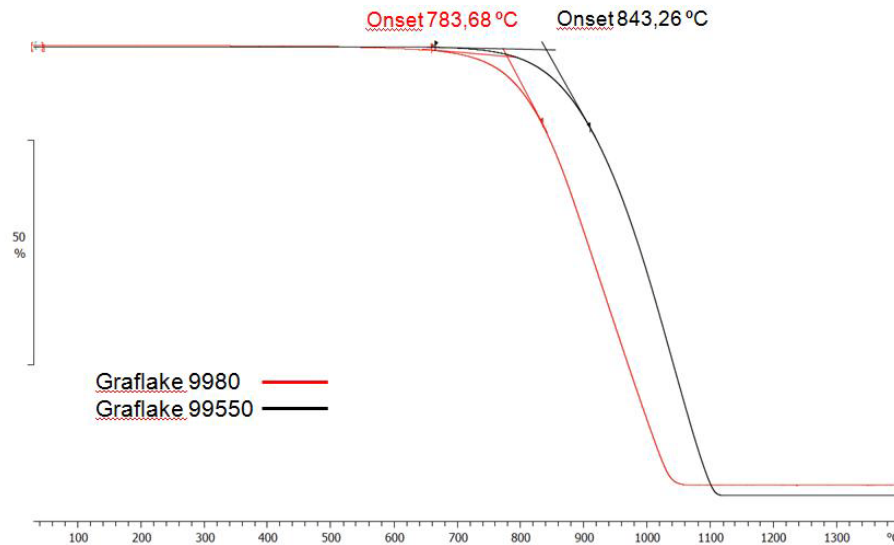


Figura 6.3 – Comparação entre temperaturas *onset* obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, sem inibidor de oxidação.

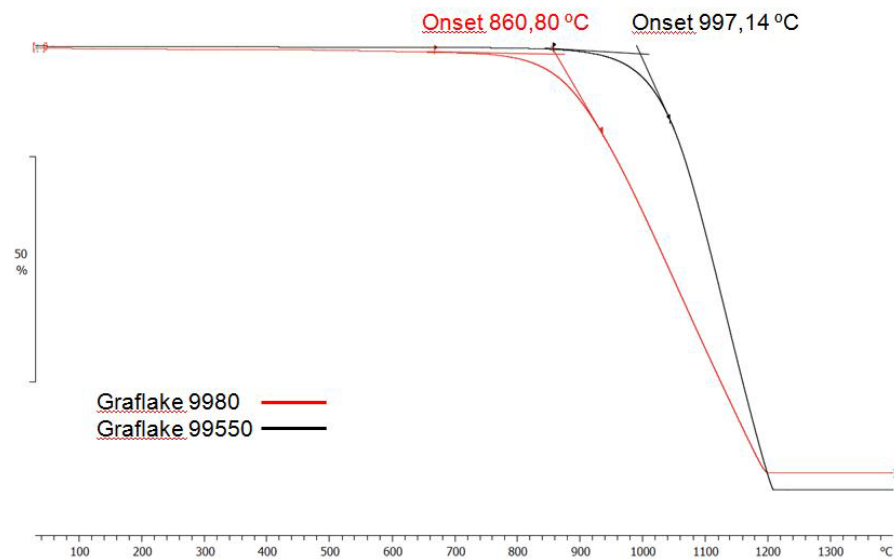


Figura 6.4 – Comparação entre temperaturas *onset* obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 1% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

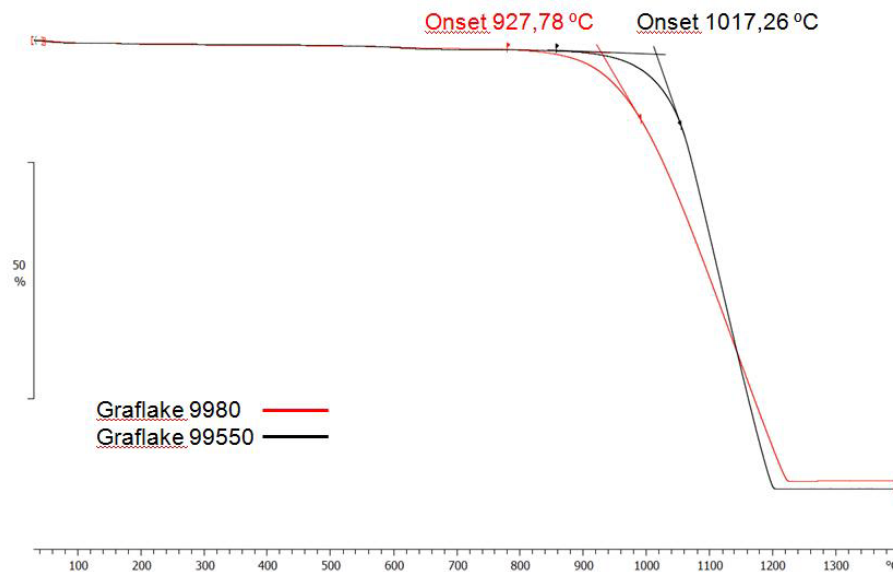


Figura 6.5 – Comparação entre temperaturas *onset* obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 2,5% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

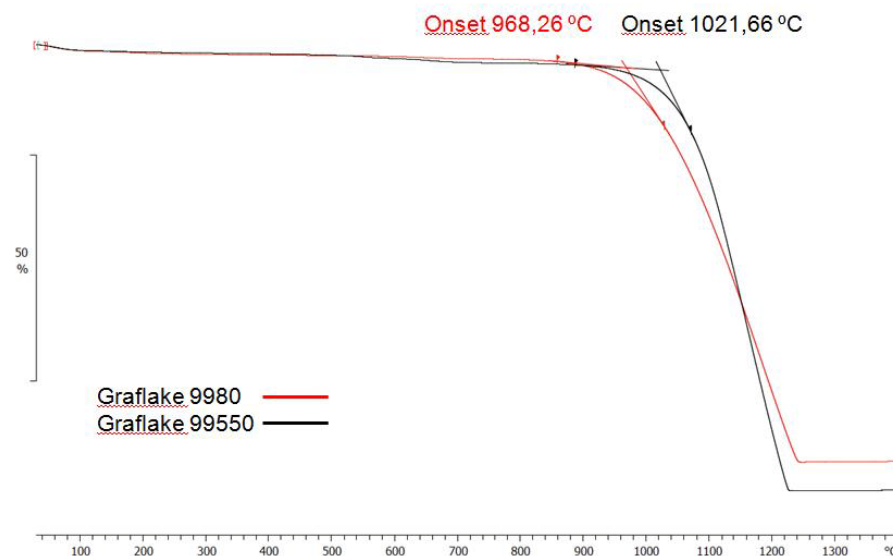


Figura 6.6 – Comparação entre temperaturas *onset* obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 5% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

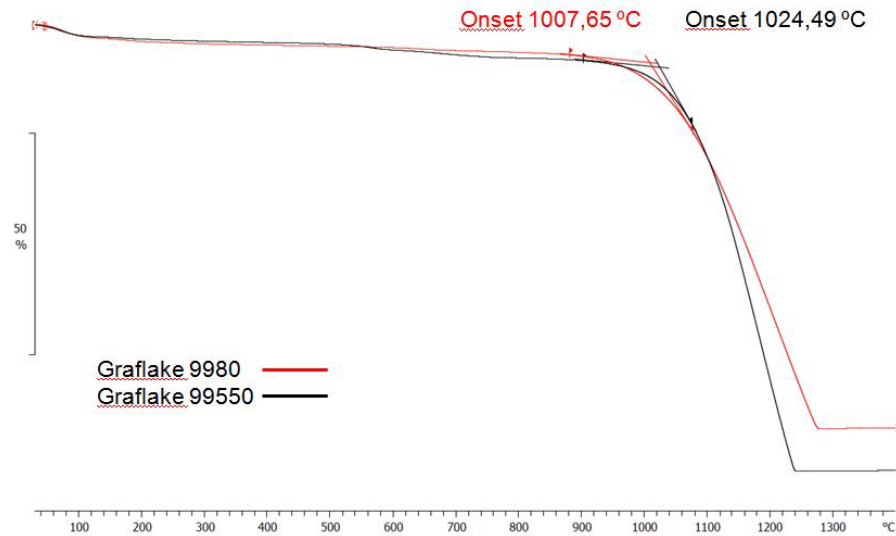


Figura 6.7 – Comparação entre temperaturas *onset* obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 10% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

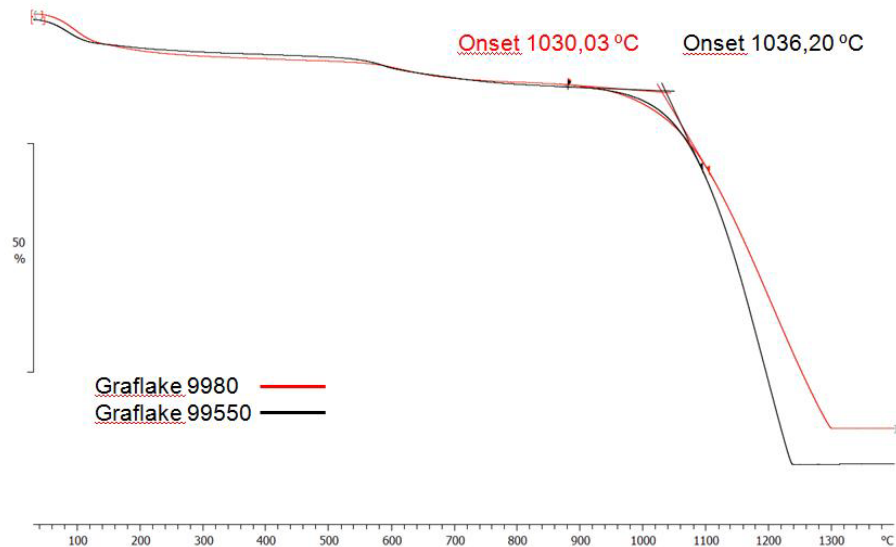


Figura 6.8 – Comparação entre temperaturas *onset* obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação dos grafites Graflake 99550 e Graflake 9980, na presença 20% em peso de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

A temperatura *onset* é de 783,68°C e 843,26°C (Graflake 9980 e Graflake 99550, respectivamente) na ausência de inibidor, até um máximo de aproximadamente 1030,03°C e 1036,2°C (Graflake 9980 e Graflake 99550,

respectivamente). A Figura 6.9 apresenta um comparativo entre as temperaturas *onset* medidas neste trabalho.

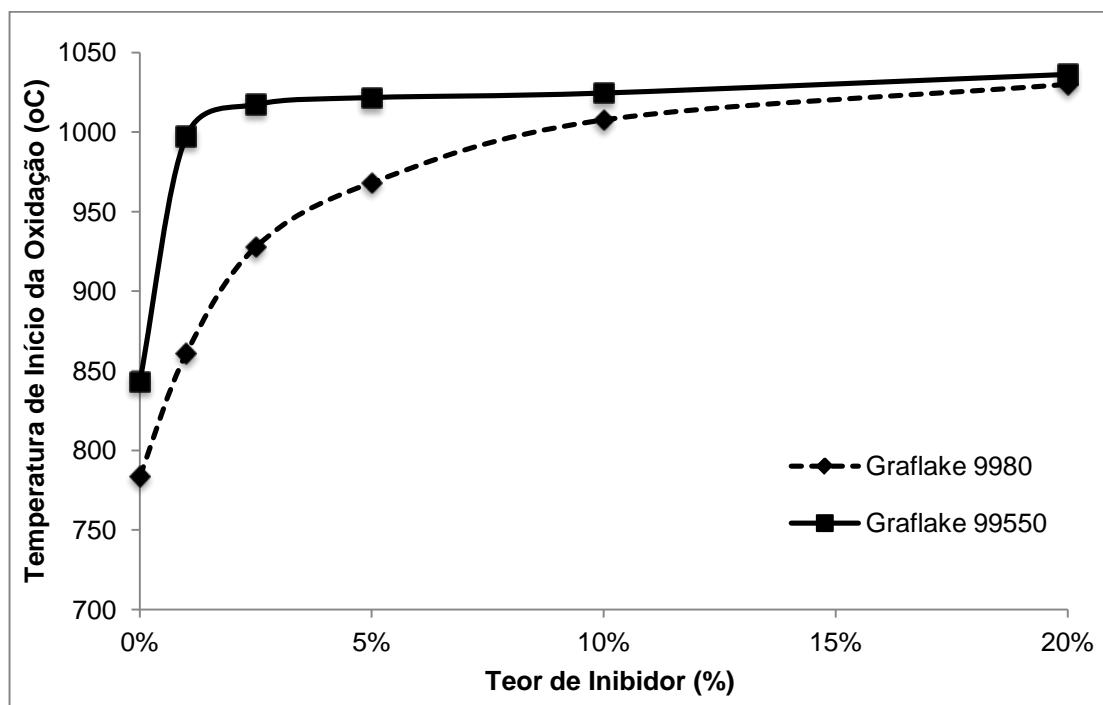


Figura 6.9 – Variação das temperaturas *onset* em função do teor de inibidor de fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1, obtidas nos ensaios dinâmicos de oxidação, para os grafites Graflake 99550 e Graflake 9980.

Como era esperado, o grafite com menor tamanho de partículas apresenta uma menor temperatura *onset*, atribuída à maior área de bordas expostas, o que significa um maior número de sítios ativos para quimisorção de oxigênio.

O comportamento do Graflake 9980 mostra um aumento progressivo de sua temperatura *onset* em função da quantidade de inibidor incorporado, enquanto que o Graflake 99550 apresenta um rápido aumento na de temperatura *onset* até o teor de 5% em peso. A adição de maiores quantidades de inibidor não produz um acréscimo significativo nos valores da temperatura *onset*, indicando um efeito de saturação para teores de inibidor próximos a este valor. Efeitos similares foram observados por McKee *et al.* (1984), empregando compostos organofosforados como inibidores de oxidação, e por Oh e Rodriguez (1993), empregando ácido metilfosfônico. Ambos

trabalhos atribuem este efeito à saturação dos sítios ativos de quimisorção de oxigênio por compostos de fósforo.

Devido à diferença de tamanho de partículas e, conseqüentemente, da área de bordas relativa entre os dois tipos de grafites empregados neste trabalho, pode ser observado uma relação entre a quantidade de inibidor necessária para saturar estes sítios ativos e o aumento da temperatura de início do processo de oxidação. Para o Graflake 99550, que possui maior tamanho de partículas e menor área de bordas, um teor de inibidor em torno de 5% é suficiente para saturar os sítios ativos com o fosfato ácido de alumínio. No caso do Graflake 9980, apesar de seu tamanho médio de partículas ser aproximadamente 5,6 vezes menor, não se observa uma diferença significativa de temperatura *onset* para um teor de inibidor de 20% em peso.

A Figura 6.10 apresenta uma relação entre a fração de sítios ativos das bordas em função do tamanho dos flocos de grafite, considerando flocos de formato circular, obtida por Zhang (2011). Foram avaliados dois tipos diferentes de grafites naturais em flocos (Graflake 9980 e Graflake 99550) e o seu comportamento frente à oxidação em altas temperaturas, bem como a influência da incorporação dos fosfatos ácidos de alumínio como inibidores de oxidação.

Jiang *et al.* (2000) e Radovic (2009) mostraram que o comportamento de grafites frente à oxidação é influenciado pela quantidade relativa de sítios ativos para quimisorção de oxigênio, e que estes sítios ativos estão associados principalmente com as bordas das folhas de grafeno ou defeitos em sua superfície. Jiang *et al.* (2000) concluíram que a quantidade de sítios ativos associados às bordas das folhas de grafeno são dependentes do tamanho dos flocos de grafite. Para flocos de grafite com grandes dimensões (por exemplo, um floco de formato circular com 10 μ m de diâmetro e 0,1 μ m de espessura), eles mostram que a área das bordas desta partícula representa aproximadamente 1% da área superficial total da partícula.

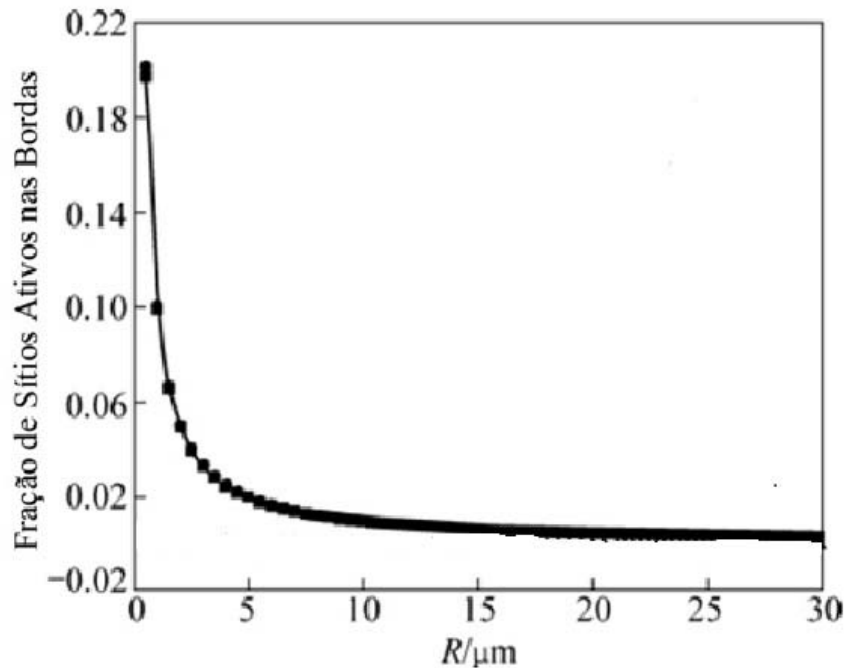


Figura 6.10 – Relação entre fração de sítios ativos e o tamanho dos flocos de grafite (■) (adaptado de Zhang, 2011).

6.2. CARACTERIZAÇÃO DO INIBIDOR SELECIONADO

O inibidor selecionado a partir dos pré-testes realizados possui razão P:Al de 12:1. O comportamento térmico do inibidor pode ser visto através da análise ATG e DTG da Figura 6.11. Nestes gráficos, podem ser observados 4 fenômenos envolvendo perda de massa: entre 100-250°C; entre 250-400°C; entre 600-800°C e o último entre 1000-1400°C.

A Figura 6.12 apresenta os valores de perda de massa em cada uma das faixas de temperaturas onde ocorrem os fenômenos térmicos. O primeiro evento térmico pode ser associado à liberação de parte da água ainda presente no inibidor após o processo de secagem em estufa. O segundo evento térmico pode ser associado à perda de água deste composto, levando à formação de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, cuja presença pode ser detectada a partir de 350°C (TRICOT *et al.*, 2008).

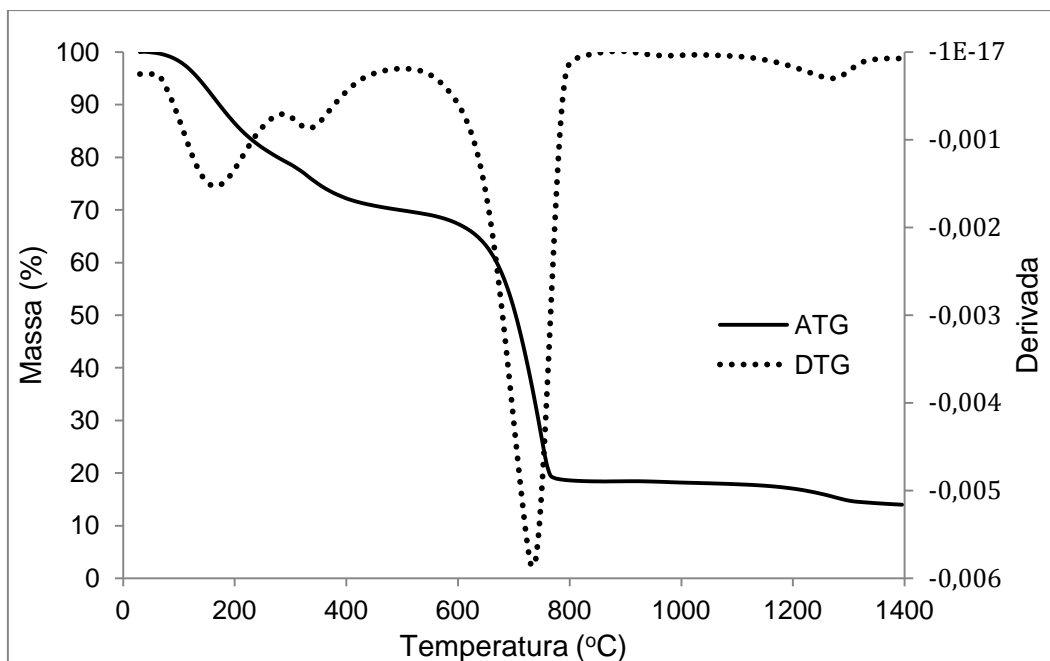


Figura 6.11 – Curvas ATG e DTG do fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

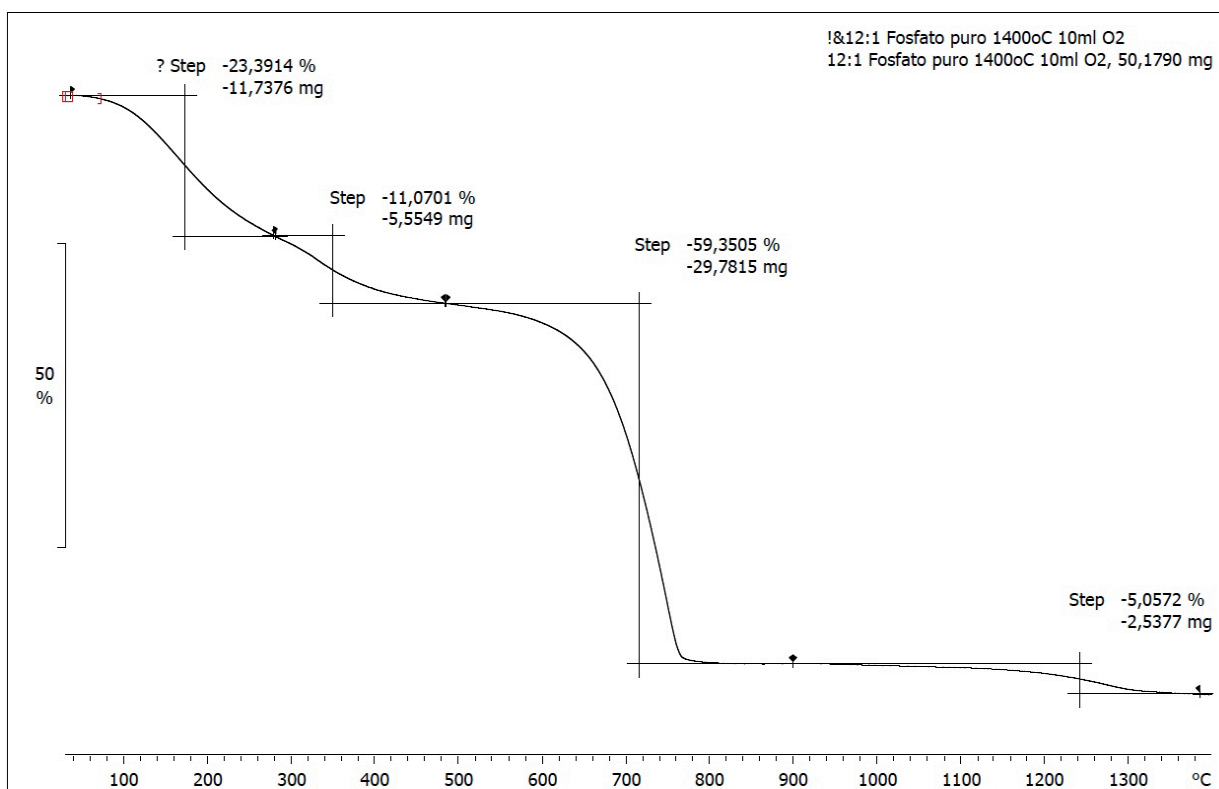


Figura 6.12 – Eventos térmicos durante o aquecimento, e suas respectivas variações de massa associadas ao fosfato ácido de alumínio com razão molar P:Al de 12:1.

O terceiro evento térmico (entre 600-800°C) é responsável por aproximadamente 59% de toda a perda de massa inicial do inibidor, e está associado à liberação do excesso de H_3PO_4 que existe no inibidor, como mostrado por Chiou e Chung (1993), através da análise dos gases liberados através de um espectrômetro de massas acoplado ao analisador termogravimétrico.

O último evento térmico ocorre em altas temperaturas, entre aproximadamente 1000-1400°C e responde por aproximadamente 5% de perda de massa da amostra. Maier e Jones (2005), Chiou e Chung (1993) e Tricot *et al.* (2008) associam este evento à formação e fusão de um ortofosfato de alumínio amorfo, possivelmente de composição AlPO_4 , a partir do metafosfato $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, com consequente liberação de P_2O_5 .

A química dos fosfatos de alumínio está baseada em compostos com razão P:Al de 1:1 ($\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e 3:1 ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$). A química dos fosfatos ácidos da família do $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ é bastante complexa, e suas propriedades químicas e físicas variam de acordo com o método de preparação empregado (Morris *et al.*, 1977; Chiou e Chung, 1993). Os fosfatos de alumínio com razão P:Al de 1:1 possuem um comportamento mais simples, onde a formação inicial de um fosfato tipo $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leva à formação de novas fases, como a variscita e a metavariscita, formas alotrópicas do fosfato AlPO_4 (MORRIS *et al.*, 1977).

Empregando uma razão estequiométrica P:Al de 3:1, o produto final é um precipitado cristalino de composição $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, que se transforma em metafosfato de alumínio $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ aos 350°C. Entretanto, o excesso de ácido fosfórico (9 moles), empregado na síntese do fosfato ácido 12:1 utilizado neste trabalho, mantém o produto sintetizado no estado líquido mesmo após a secagem em estufa a 100°C durante 24 horas, e o mesmo permanece estável durante vários meses sem sinais de precipitação. Chiou e Chung, 1993, produziram fosfatos ácidos de alumínio com razão P:Al de 6:1, 12:1 e 23:1 e observaram comportamentos similares.

A sequência de transformação dos fosfatos ácidos de alumínio (razão P:Al maior do que 3) e suas respectivas temperaturas podem ser vistas na Figura 6.13 (TRICOT *et al.*, 2008). No caso do fosfato ácido utilizado neste trabalho, temos uma quantidade muito maior de H_3PO_4 em excesso do que o empregado por Tricot *et al.* (2008), e este permanece misturado ao metafosfato $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ até temperaturas da ordem de 600°C onde é eliminado.

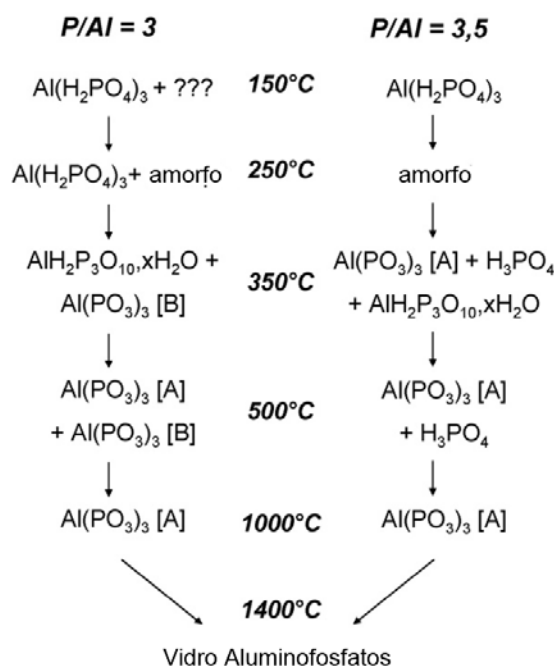


Figura 6.13 – Evolução térmica para compostos com razão P:Al de 3 e 3,5 (adaptado de Tricot *et al.*, 2008).

Neste trabalho, não foram realizadas medidas de difração de raios X no inibidor com razão P:Al de 12:1 após a síntese pelo fato deste permanecer líquida a temperatura ambiente.

Após calcinar o inibidor a 500°C durante 6 horas, o mesmo adquire uma consistência pastosa, com uma grande quantidade de líquido remanescente (possivelmente H_3PO_4). A completa conversão do fosfato líquido para sólido ocorre somente após a calcinação a temperatura de 800°C ou maiores, após liberação do excesso de H_3PO_4 (Figura 6.11).

O inibidor calcinado a 800°C apresenta a fase $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ cúbica (PDF 13-0430) como a fase majoritária (Figura 6.14). Além da fase majoritária $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, é possível observar a presença de alguns picos de baixa intensidade, que não foram identificados.

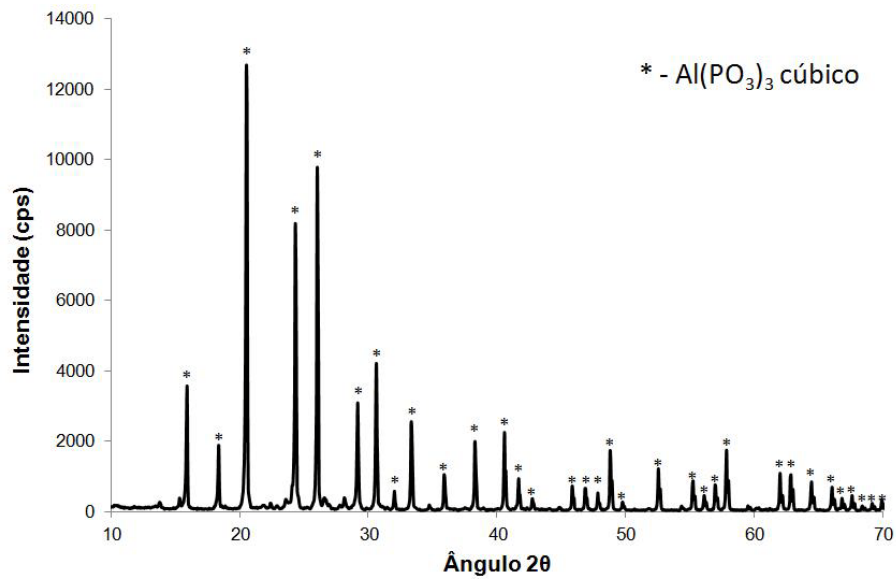


Figura 6.14 – Difratoograma do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 800°C.

A calcinação do inibidor fosfato ácido de alumínio 12:1 em temperaturas na faixa de 1000-1100°C levam à formação de uma única fase cristalina ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (cúbica, PDF 13-0430), como pode ser visto através das Figura 6.15 (1000°C) e 6.16 (1100°C).

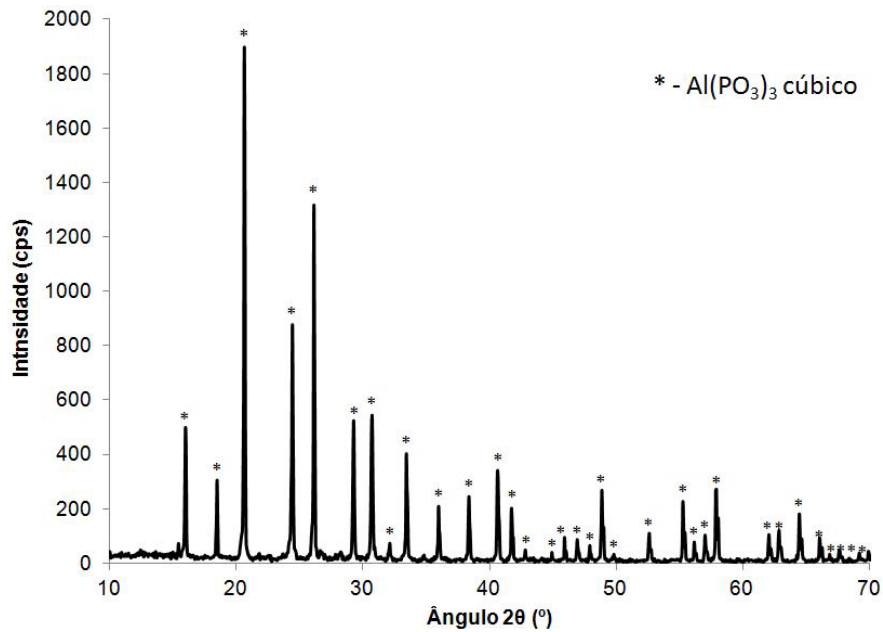


Figura 6.15 – Difratoograma do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1000°C.

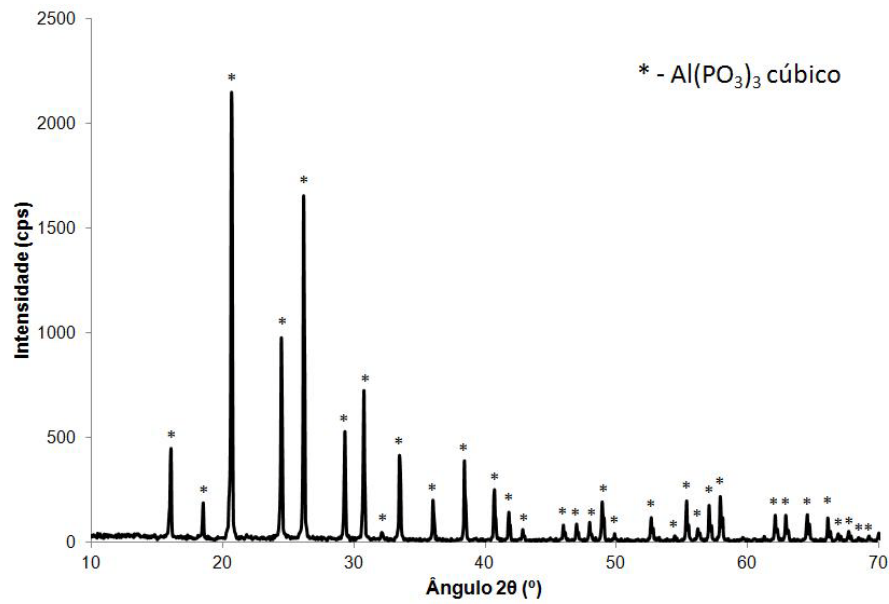


Figura 6.16 – Difratoograma do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1100°C.

Temperaturas de 1200°C e superiores provocam a fusão do fosfato ácido de alumínio, tornando-o amorfo, como pode se visto através das Figuras 6.17 e 6.18 (1200°C e 1400°C, respectivamente).

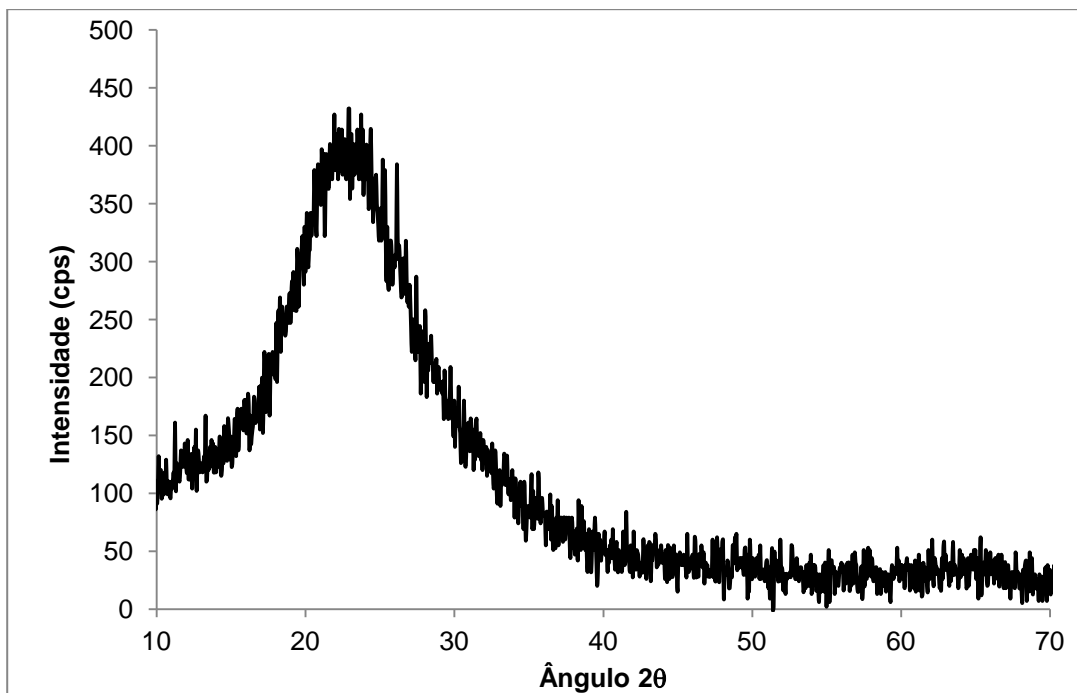


Figura 6.17 – Difratoograma da amostra de fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1200°C.

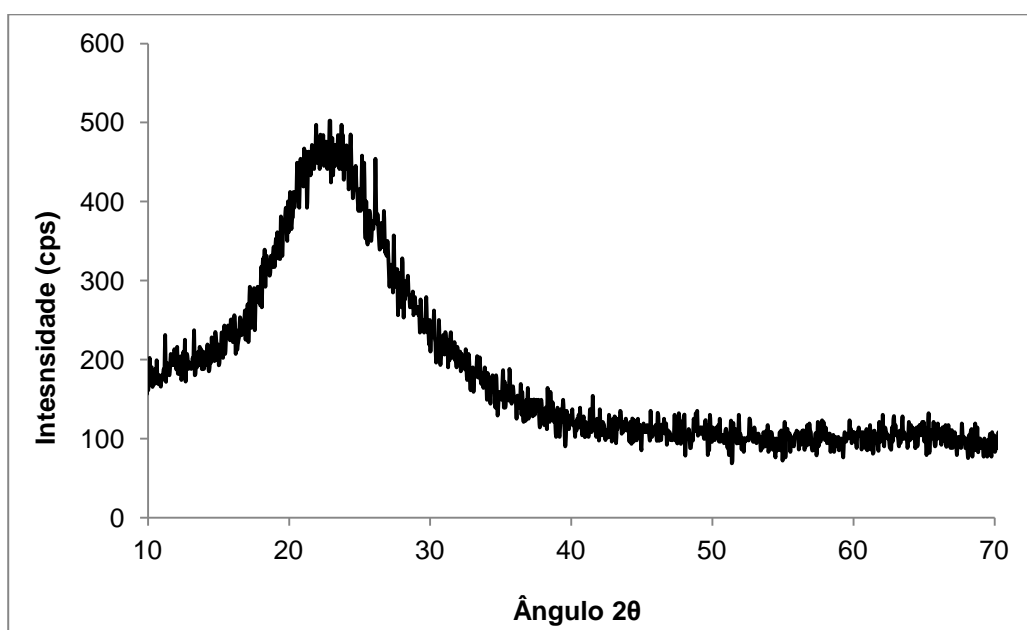


Figura 6.18 – Difratograma da amostra de fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 1400°C.

Este comportamento é similar ao observado por Chiou e Chung (1993); Tricot *et al.* (2008) e Morris *et al.* (1977). Associado à fusão e à perda da cristalinidade do material, está a liberação de P_2O_5 nesta faixa de temperatura, formando um fosfato de alumínio amorfo.

A evolução química do fosfato ácido de alumínio também foi observada através da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

O fosfato ácido de alumínio como sintetizado apresenta bandas características dos grupos funcionais ($H_2PO_4^-$), como pode ser observado através da Figura 6.19. Este resultado está de acordo com o tipo de composto esperado como produto da síntese de um fosfato ácido de alumínio com excesso de H_3PO_4 ($Al(H_2PO_4)_3$) como pode-se ver na Figura 6.13. As bandas de absorção largas indicam que este fosfato está no estado amorfo (SOCRATES, 2001).

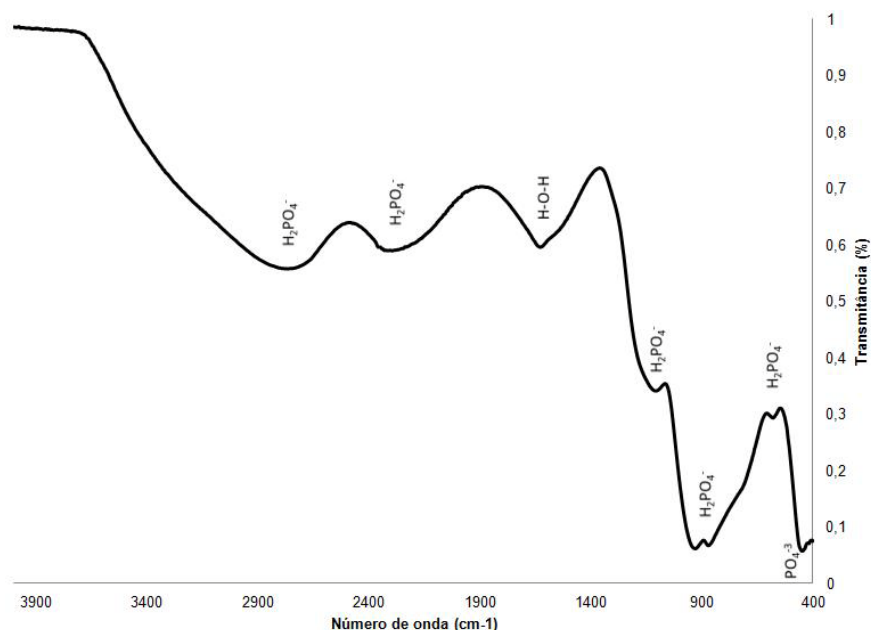


Figura 6.19 – Espectro FTIR do fosfato ácido de alumínio 12:1 como sintetizado.

O aquecimento do fosfato provoca mudanças significativas na estrutura das moléculas de fosfato ácido de alumínio, como pode-se ver através da Figura 6.20. A 800°C, temperatura acima da necessária para a liberação do excesso de H_3PO_4 presente e onde o material encontra-se no estado sólido, podem ser observadas bandas de absorbância referentes ao metafosfato de alumínio $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, como também podem ser observadas resquícios das bandas a 1630 cm^{-1} (estiramento H-O-H), 2344 cm^{-1} e 2780 cm^{-1} (H_2PO_4^-). A presença de fases minoritárias, como observado na análise por difração de raios X no material calcinado 800°C, podem estar associadas com a presença destas bandas de baixa intensidade no espectro de FTIR.

Os espectros de FTIR dos fosfatos calcinados nas temperaturas de 1000°C e 1100°C (Figura 6.21) mostram a presença das mesmas bandas, o que é coerente com o fato de haver apenas $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ como fase cristalina nestas amostras, como foi observado na análise por difração de raios X destas amostras.

Quando o fosfato ácido de alumínio 12:1 é aquecido a temperaturas acima de 1200°C e 1400°C, observa-se uma mudança extremamente significativa nos espectros de FTIR, como pode ser visto na Figura 6.22.

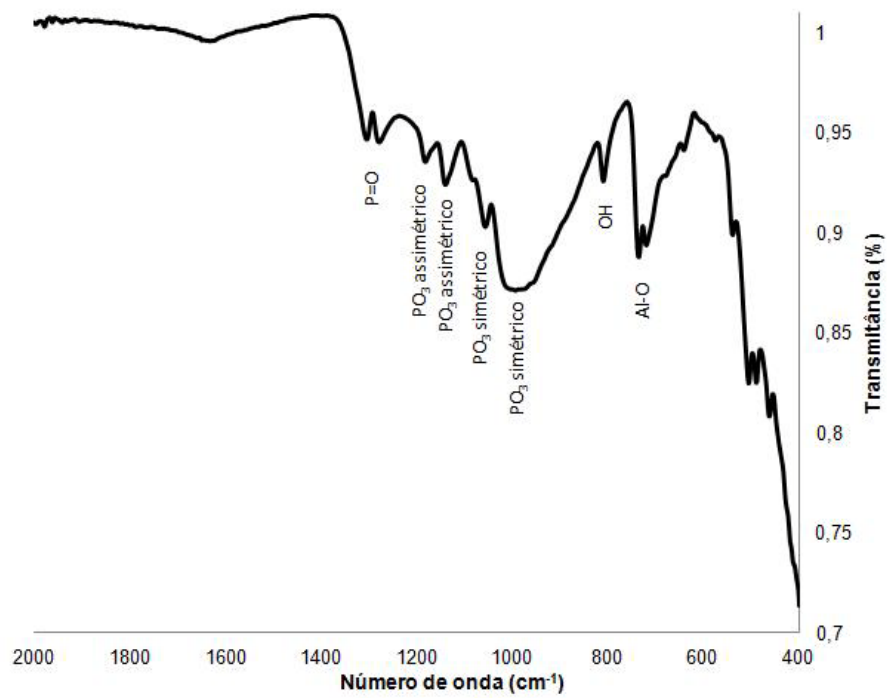


Figura 6.20 – FTIR do fosfato ácido de alumínio 12:1 calcinado a 800°C.

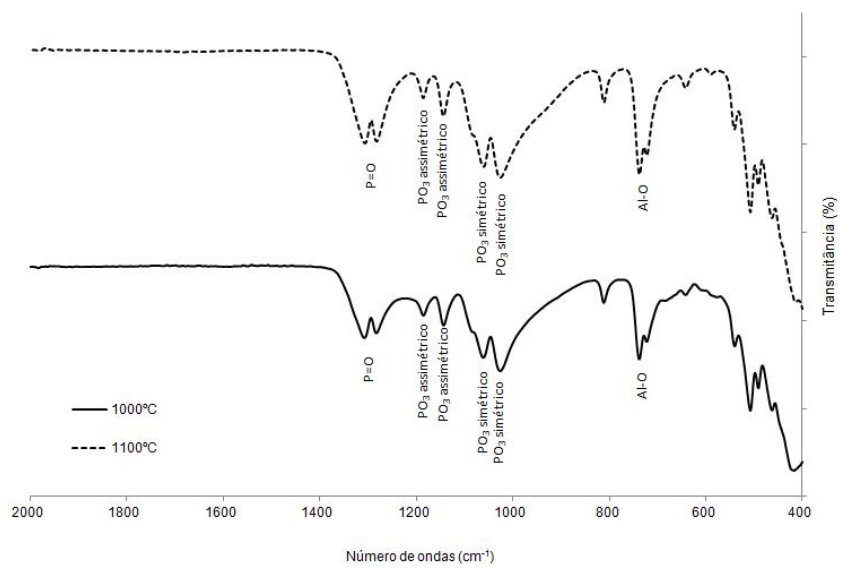


Figura 6.21 – FTIR dos fosfatos ácidos de alumínio calcinados a 1000°C e 1100°C.

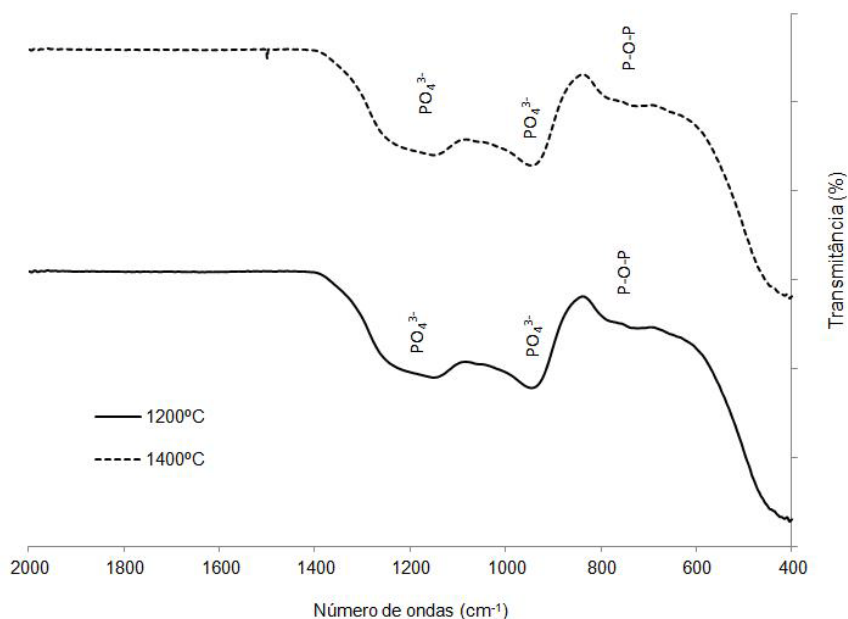


Figura 6.22 – FTIR do fosfato ácido de alumínio calcinado a 1200°C e 1400°C.

A presença de poucas bandas de absorção e bastante largas indica que o material tornou-se amorfo (SOCRATES, 2001), o que está de acordo com os resultados observados através da análise de difração de raios X das amostras calcinadas nestas temperaturas.

6.3. INFLUÊNCIA DOTEOR DO INIBIDOR NA OXIDAÇÃO DO GRAFITE

Para investigar o efeito da incorporação do fosfato ácido de alumínio no comportamento frente à oxidação do grafite, foi empregado apenas o grafite Graflake 99550. Esta definição ocorreu a partir dos resultados dos testes preliminares, principalmente com relação ao teor mínimo necessário para saturação dos sítios ativos pelo inibidor utilizado (Figura 6.9).

A Figura 6.23 mostra o comportamento do grafite Graflake 99550 no ensaio dinâmico de oxidação em função da quantidade de inibidor empregado. Pode se observar que a adição do fosfato ácido de alumínio na proporção P:Al de 12:1, mesmo em pequenas quantidades, provoca um aumento significativo na resistência à oxidação do grafite, considerando o aumento dos valores de temperatura *onset*.

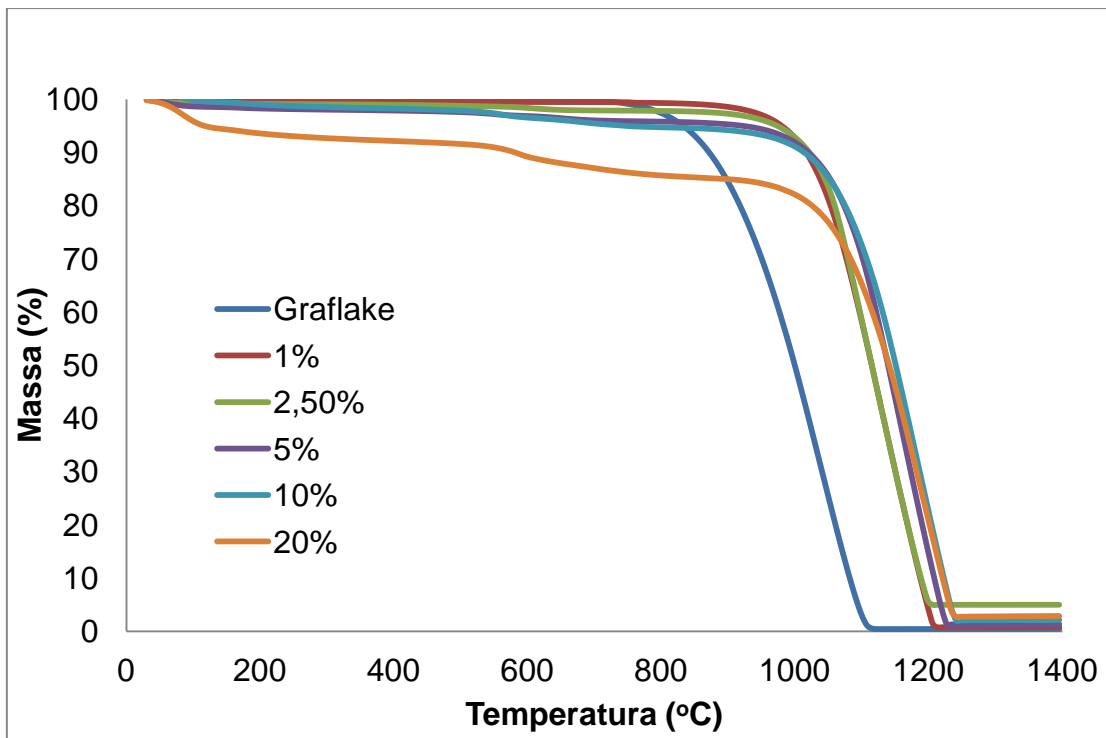


Figura 6.23 – Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio dinâmico de oxidação.

A incorporação de 1% em peso do inibidor gera um aumento na temperatura *onset* de aproximadamente 153°C em relação ao grafite sem inibidor. Ao aumentar a quantidade de inibidor incorporado para 2,5% em peso, o acréscimo na temperatura de início da oxidação é de aproximadamente 20°C em relação ao valor obtido com 1% de inibidor. Quando é dobrada a quantidade de inibidor para 5%, observa-se um aumento de apenas 4°C. Este comportamento evidencia uma possível saturação dos sítios ativos com o inibidor de oxidação em teores próximos a 5% em peso.

Portanto, dentro da faixa de teores de inibidor utilizados neste trabalho, atinge-se, um limite de saturação aparente com um teor de aproximadamente 5% em peso. Pode ser observada também uma perda de massa em baixas temperaturas nas amostras com teores de inibidor mais elevadas, devido à decomposição térmica do próprio inibidor, como visto na Figura 6.11.

A Figura 6.24 mostra o comportamento do grafite Graflake 99550 em função do teor de inibidor incorporado, durante o teste de oxidação isotérmica a 900°C, utilizando como gás oxidante o O₂ 99,9%. Por esta figura, constata-se uma significativa redução na taxa de oxidação das amostras que possuem inibidor de

oxidação incorporado. Na ausência do inibidor, o Graflake 99550 é totalmente oxidado em menos de 1 hora. Mesmo a adição de pequenas quantidades de inibidor (1 e 2,5% em peso) provoca uma redução significativa na cinética de oxidação. Teores de 5% ou maiores apresentam um efeito ainda mais expressivo na redução da taxa de oxidação, e as suas curvas ATG apresentam comportamento similar nesta temperatura.

Assumindo um comportamento linear, e ajustando uma linha de tendência linear à curva ATG da amostra contendo 5% de inibidor (não mostrada na Figura 6.24) através do *software* Microsoft Excel, se obtém a equação da linha de tendência $Y = -0,0043x + 99,528$, com um R^2 igual a 0,999. Extrapolando esta linha de tendência até obter um valor de massa (Y) igual a zero, tem-se que seria necessário 6,43 horas até a completa conversão do grafite em CO_2 na temperatura de $900^\circ C$, um aumento de mais de 6 vezes em relação ao tempo necessário para oxidar totalmente a amostra sem incorporação de inibidor.

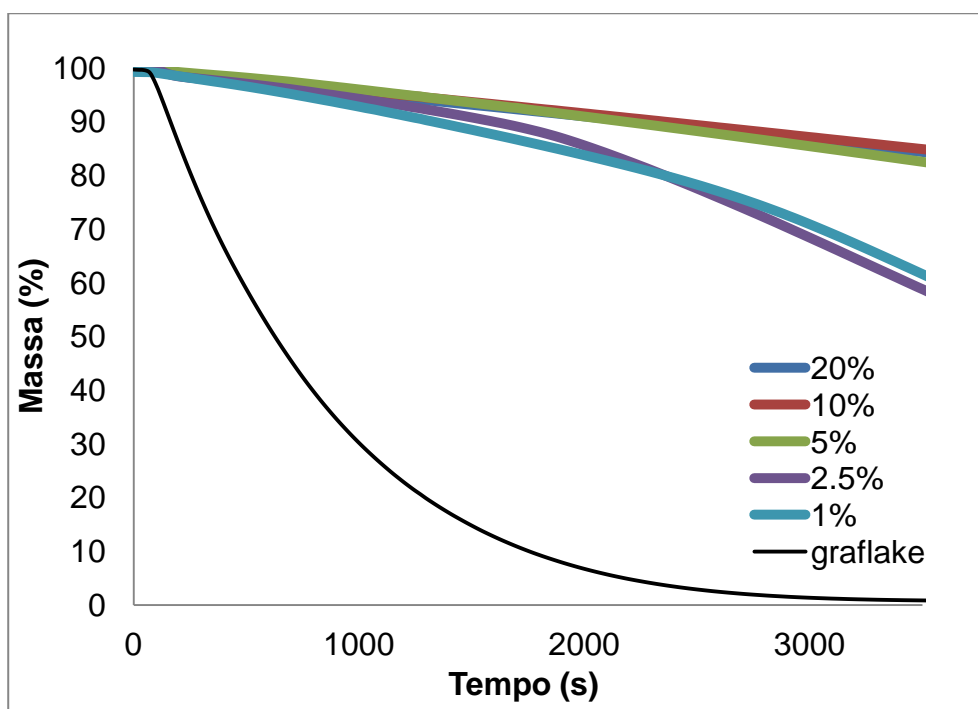


Figura 6.24 - – Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio isotérmico de oxidação, a $900^\circ C$.

Quando as amostras são avaliadas na temperatura de oxidação isotérmica de 1000°C (Figura 6.25), se observa um grande aumento na cinética de oxidação quando comparada aos resultados obtidos a 900°C. A amostra de grafite sem inibidor é totalmente oxidada em aproximadamente 1000s (16,6 minutos), e se observa uma tendência ao aumento do tempo necessário para a completa oxidação das amostras em função da quantidade de inibidor utilizado. Mesmo as amostras contendo os maiores teores de inibidor (10% e 20%) são totalmente oxidadas dentro do período de tempo do teste (60 minutos), o que ainda significa um período de tempo aproximadamente 3,6 vezes maior do que o necessário para a oxidação do grafite sem adição de inibidor.

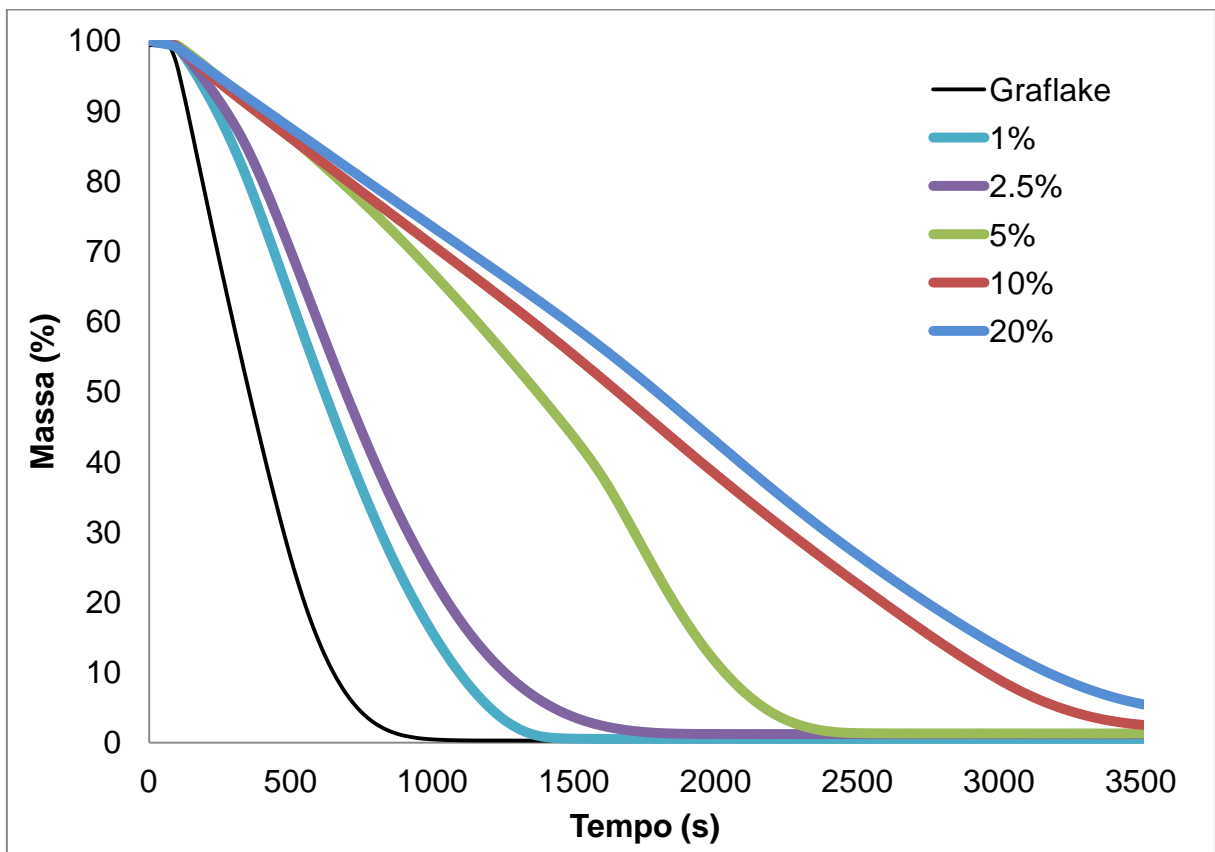


Figura 6.25 - – Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio isotérmico de oxidação, a 1000°C.

As amostras quando submetidas ao teste de oxidação isotérmica na temperatura de 1100°C mostram um comportamento bastante distinto dos obtidos em temperaturas inferiores. Nesta temperatura, a diferença de desempenho das

amostras contendo ou não o inibidor, independente do teor de inibidor adicionado, são bastante pequenas, como pode ser visto na Figura 6.26.

Na temperatura de 1100°C, não é possível observar uma diferença de desempenho entre a amostra sem inibidor e aquelas que contêm 1, 2,5% e 5% de inibidor. Nestes casos, as amostras de grafites são totalmente oxidadas em aproximadamente 10 minutos. A amostra contendo 10% de inibidor se comporta de uma maneira bastante similar, perdendo toda sua massa em aproximadamente 11 minutos, e a amostra contendo 20% de inibidor é totalmente convertida em CO₂ em aproximadamente 13 minutos.

O comportamento mais expressivo que pode ser observado através da análise da Figura 6.26 é uma perda de eficiência do inibidor, onde a diferença de desempenho das amostras contendo inibidor em relação ao grafite sem inibidor é pouco significativa.

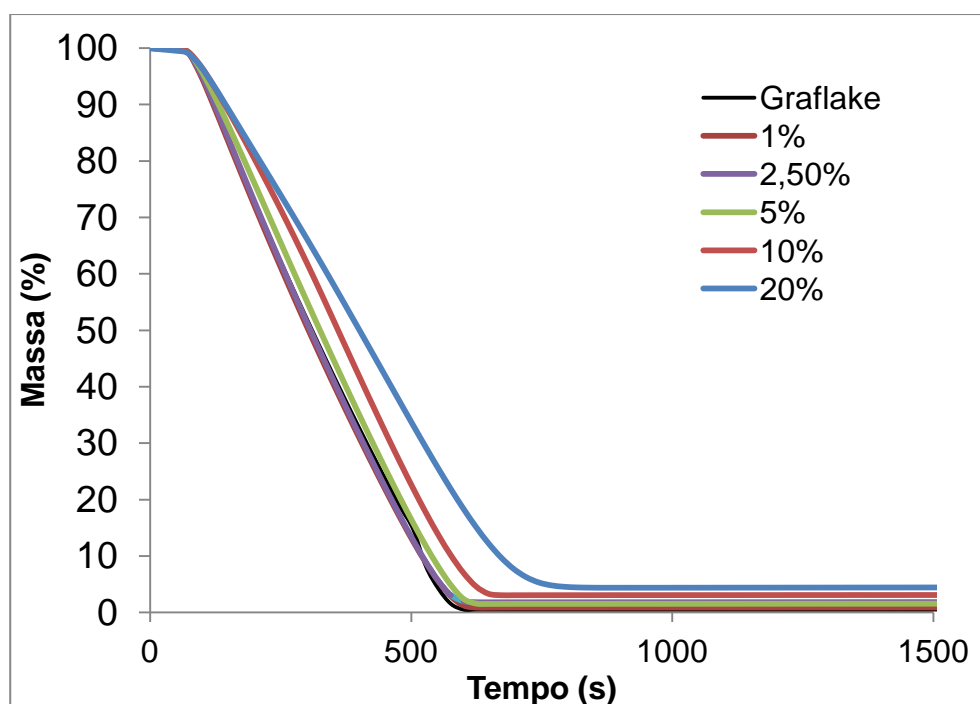


Figura 6.26 - Influência do teor de inibidor fosfato ácido de alumínio, incorporado ao grafite Graflake 99550 no ensaio isotérmico de oxidação, a 1100°C.

A partir dos resultados dos ensaios isotérmicos de oxidação, foram determinadas as energias de ativação do processo de oxidação das amostras de

grafite sem inibidor e contendo inibidor nos teores investigados neste trabalho (1%, 2,5%, 5%, 10% e 20% em peso), na faixa de temperatura de 900 a 1100°C, que é a faixa de temperatura onde o processo de oxidação é significativo, de acordo com o procedimento indicado na norma ASTM 7542. Os respectivos gráficos de Arrhenius podem ser vistos nas Figuras 6.27 a 6.32. A Tabela 6.1 apresenta os valores de energia de ativação E_a (kJ/mol) obtidos neste trabalho.

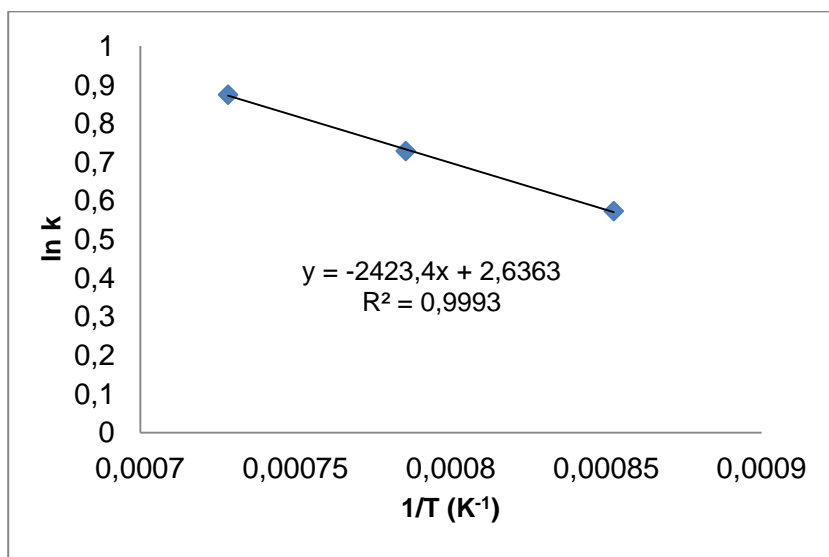


Figura 6.27 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 sem inibidor na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

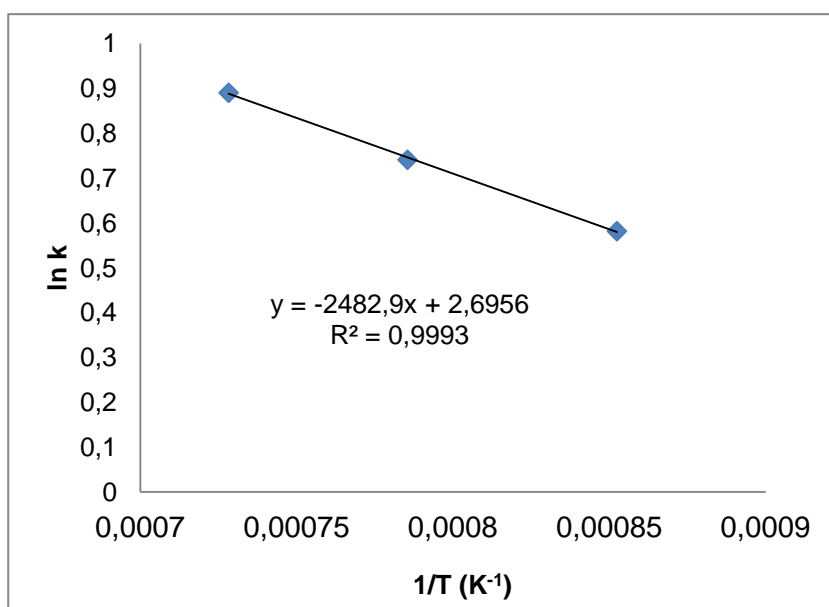


Figura 6.28 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 1% de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

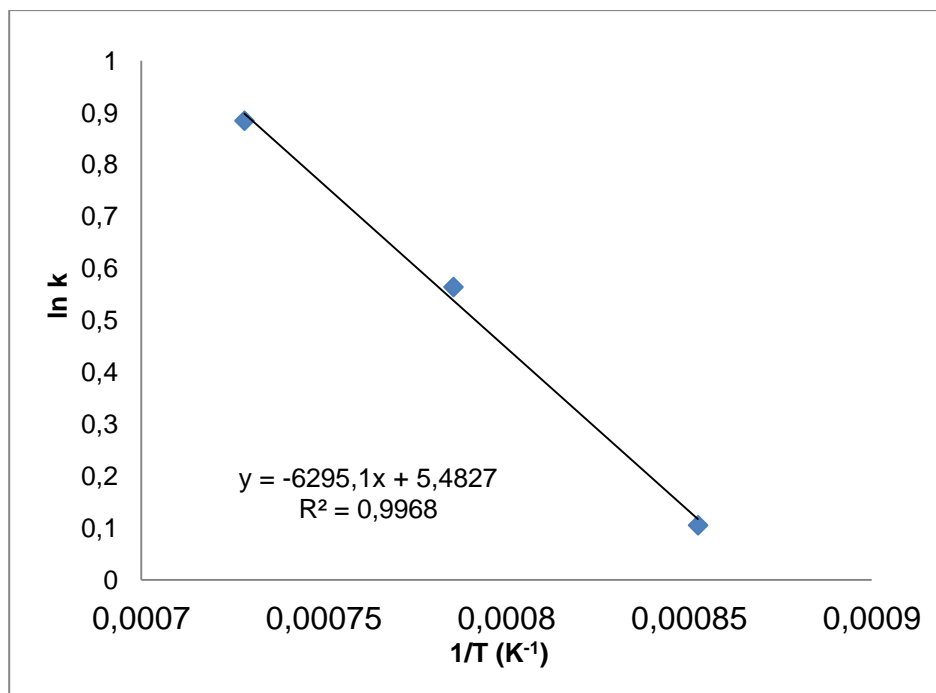


Figura 6.29 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 2,5 % de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

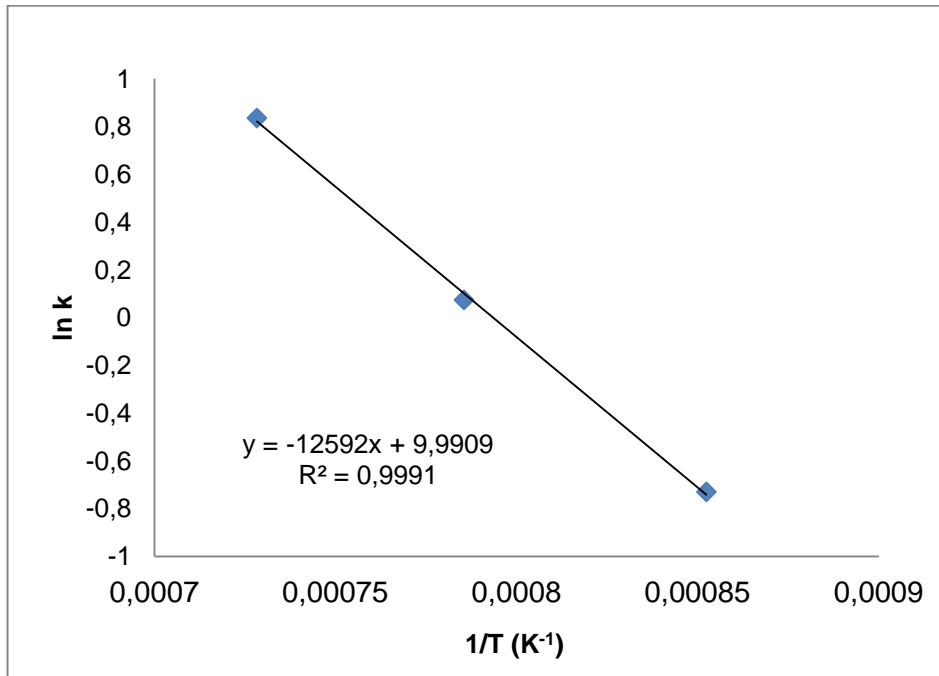


Figura 6.30 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 5 % de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

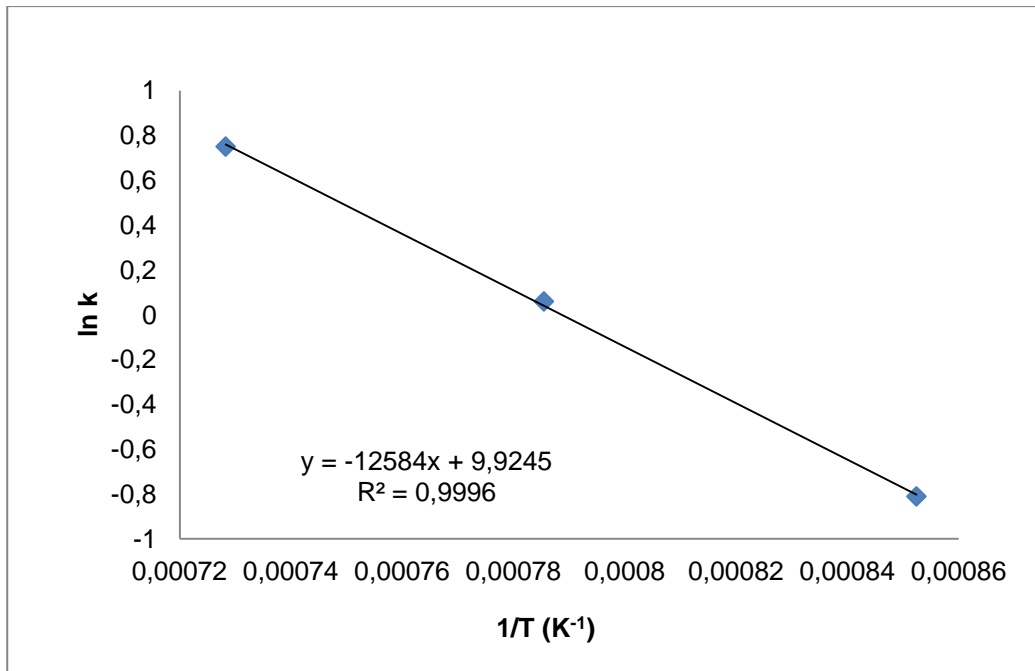


Figura 6.31 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 10% de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

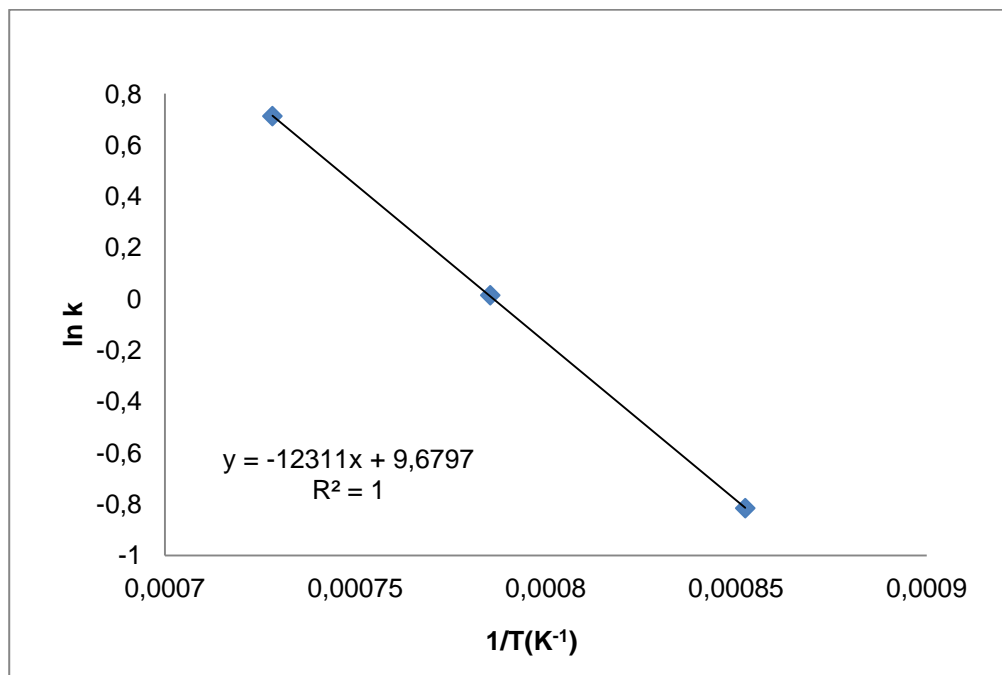


Figura 6.32 – Gráfico de Arrhenius do processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com 20% de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

Tabela 6.1 – Valores de energia de ativação E_a obtidos para o processo de oxidação do grafite Graflake 99550 com teores variados de fosfato ácido de alumínio como inibidor de oxidação na faixa de temperatura de 900 a 1100°C.

Amostra	Graflake	1%	2,50%	5%	10%	20%
E_a (kJ/mol)	46,38	47,52	120,48	240,99	240,83	235,61

Observa-se um aumento expressivo da energia de ativação, iniciando em 46,38 kJ/mol para o grafite sem inibidor, e atingindo valores ao redor de 240kJ/mol para teores de inibidor igual ou superior a 5% em peso.

6.4 . MORFOLOGIA DOS FLOCOS DE GRAFITE

A Figura 6.33 apresenta a morfologia dos flocos de Graflake 99550 como recebidas, onde se pode observar a presença de flocos de grafite com bordas ligeiramente irregulares, e algumas partículas apresentando contornos arredondados. A Figura 6.34 apresenta a morfologia das bordas arredondadas presentes nas partículas de Graflake 99550.

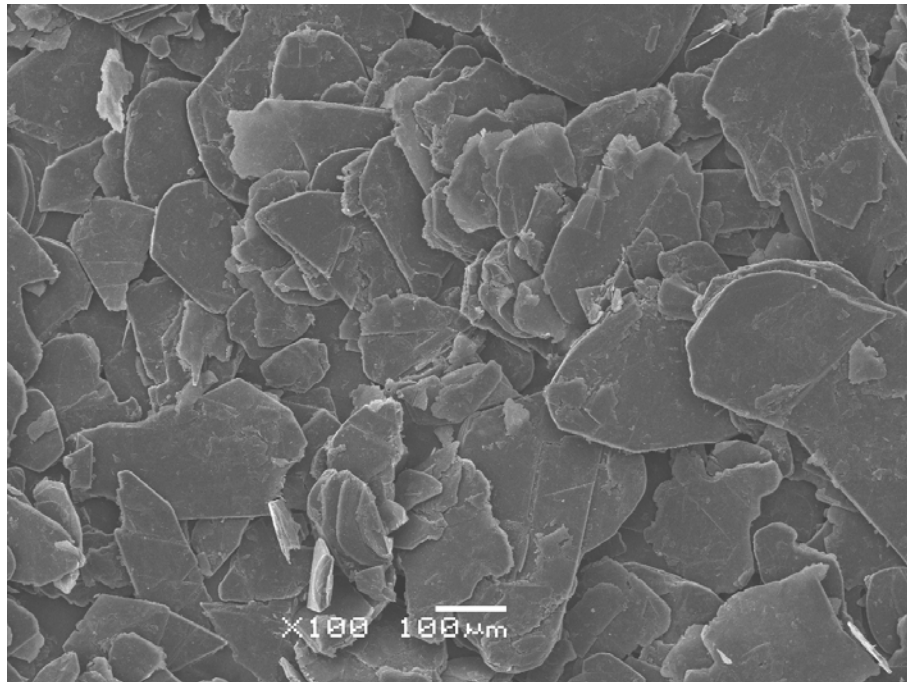


Figura 6.33 – Morfologia dos flocos de Graflake 99550, onde pode ser observar flocos de formato regular e alguns contornos arredondados.

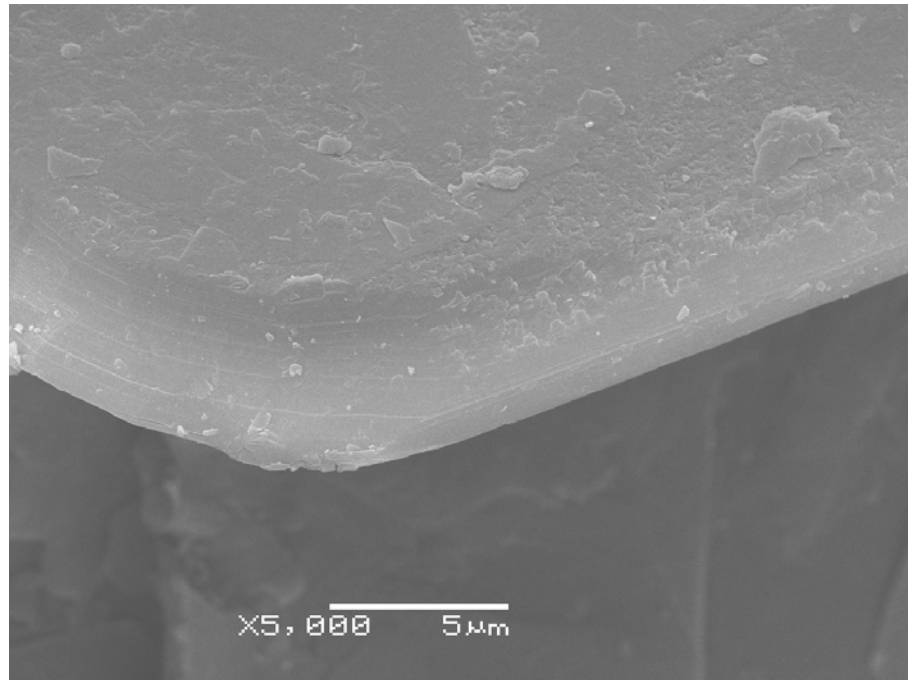


Figura 6.34 – Detalhe da borda de um floco de Graflake 99550

A Figura 6.35 apresenta a morfologia da superfície dos flocos de Graflake 99550 após serem submetidas a oxidação em temperaturas de 900°C durante 10 minutos, em uma atmosfera de O₂ 99,9%. Pode se observar o surgimento de diversos pites na superfície dos flocos, oriundas da oxidação do grafite pelo O₂. A morfologia das bordas dos flocos também é significativamente alterada, como pode ser visto na Figura 6.36.

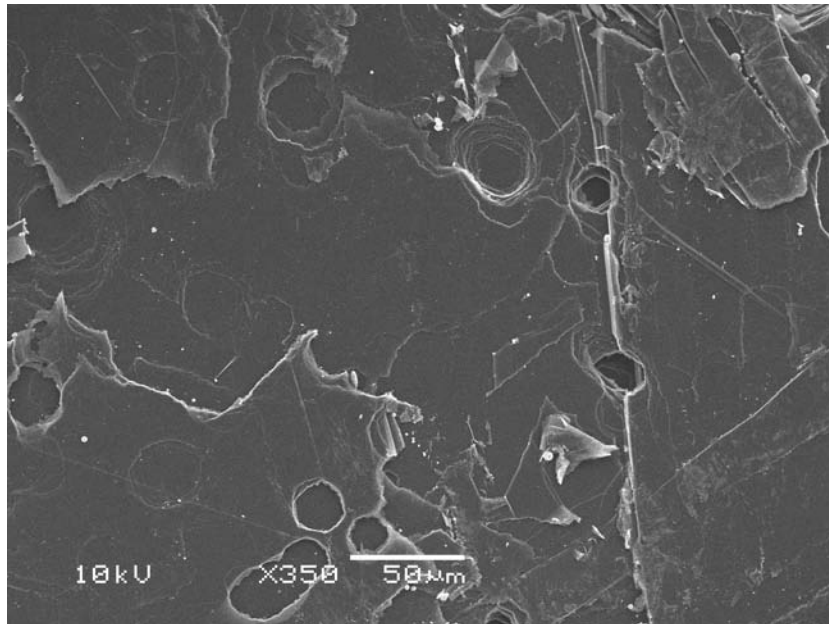


Figura 6.35 – Morfologia da superfície dos flocos de Graflake 99550 após tratamento a 900°C durante 2 minutos em uma atmosfera de O₂ 99,9%.

Pode-se observar também na Figura 6.36 a formação de bordas rugosas, com aspecto serrilhado, típico da oxidação não catalisada do grafite (OH e RODRIGUEZ, 1993). Também pode ser visto na Figura 6.36 algumas pequenas partículas de formato arredondado na superfície dos flocos de grafite, formadas possivelmente por um silicato de magnésio, de acordo com o resultado da análise EDS e na micrografia da Figura 6.37 em maior magnificação. A presença destas partículas pode ser atribuída ao conteúdo de cinzas naturalmente presente nestas amostras.

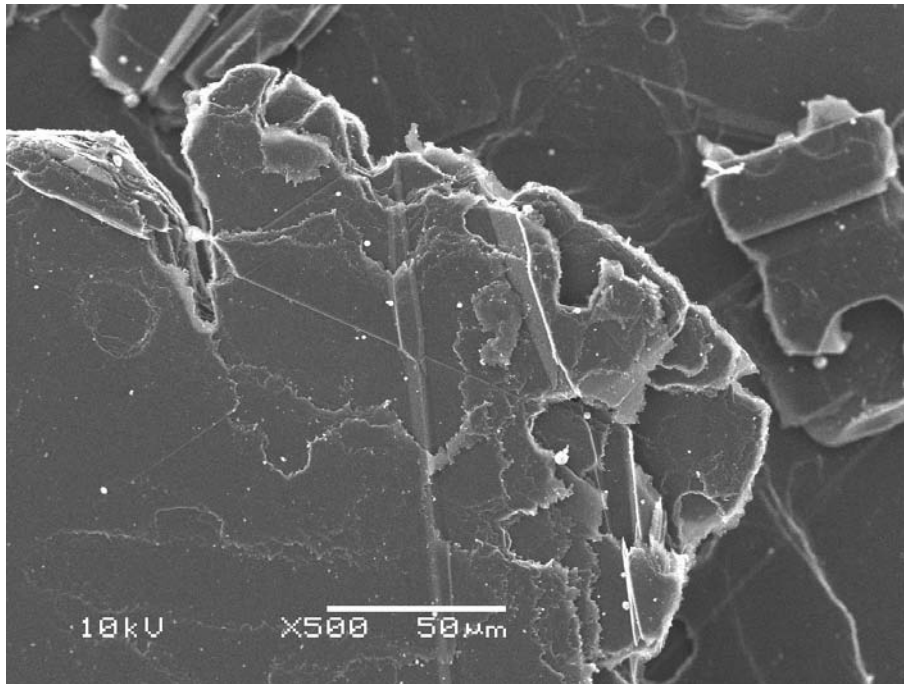


Figura 6.36 – Aspecto morfológico das bordas dos flocos de Graflake após tratamento a 900°C durante 2 minutos em uma atmosfera de O₂ 99,9%.

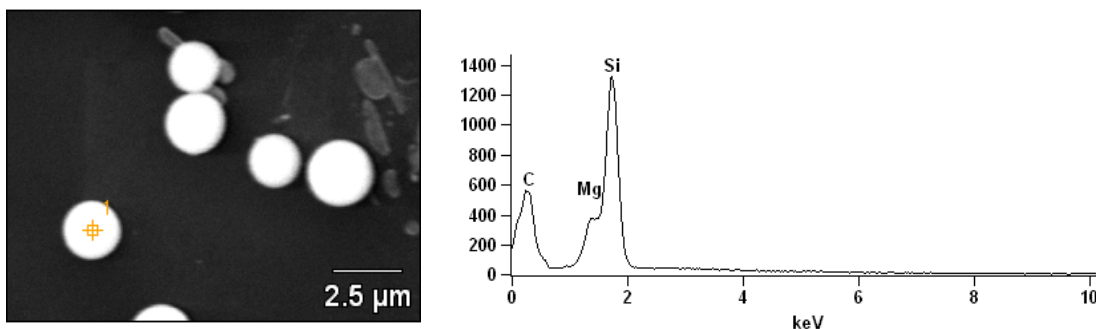


Figura 6.37 – Morfologia e espectro EDS das partículas encontradas na superfície dos flocos de Graflake 99550 após oxidação a 900°C durante 2 minutos.

A Figura 6.38 mostra a morfologia de uma partícula de Graflake 99550 contendo 5% de inibidor, após oxidação a 900°C durante um período de tempo de 2 minutos em atmosfera de O₂ 99,9%. Pode-se observar a presença de bordas irregulares oriundas da oxidação dos flocos, porém não se observa o surgimento dos pites, como no caso da Figura 6.35.

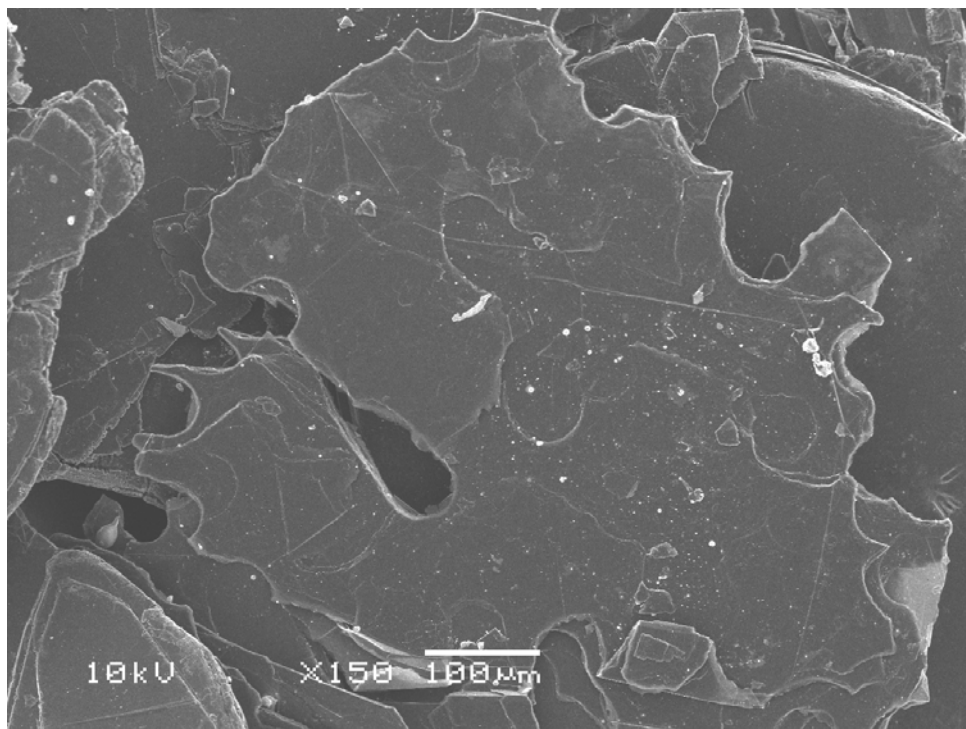


Figura 6.38 – Morfologia dos flocos de Graflake 99550 após oxidação a 900°C durante 2 minutos em O₂ 99,9%.

A Figura 6.39 mostra a morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 contendo 5% de inibidor que foi submetida ao tratamento de oxidação a 900°C durante 2 minutos. Observa-se a presença de pequenas partículas de formato arredondado junto às bordas do grafite, cujos espectros de EDS mostram a presença de Al e P oriundos do inibidor incorporado às partículas (Figura 6.40).

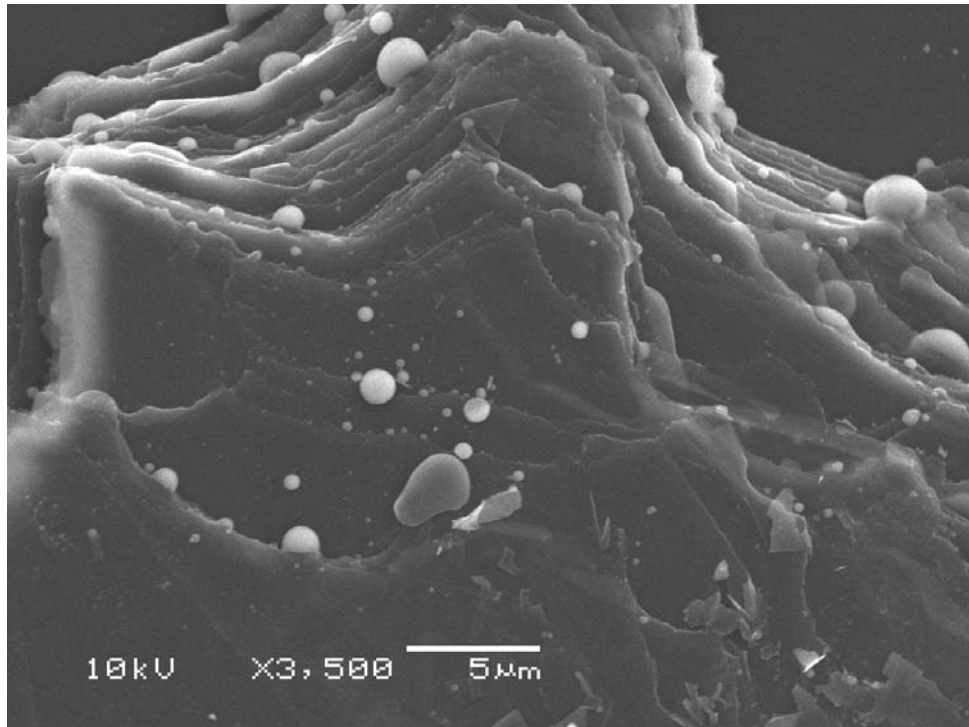


Figura 6.39 – Morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 após oxidação a 900°C durante 2 minutos, mostrando a presença de partículas arredondadas oriundas do inibidor de oxidação 12:1 incorporado.

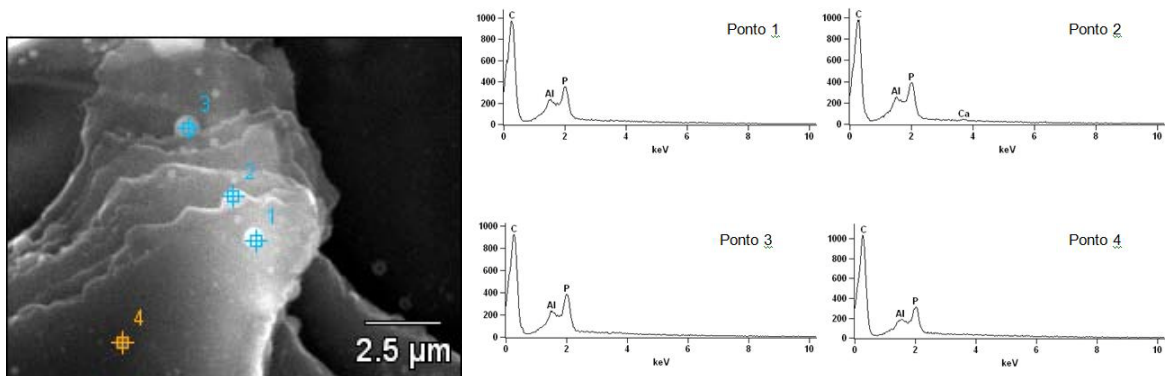


Figura 6.40 – Espectros de EDS das partículas de formato arredondado presentes nas bordas dos flocos de Graflake 99550 contendo 5% após oxidação a 900°C durante 2 minutos em O₂.

A Figura 6.41 apresenta a morfologia da superfície de um floco de Graflake 99550 contendo 5% de inibidor incorporado, após oxidação a 1000°C durante 2 minutos. De modo similar ao visto na Figura 6.39, observa-se a presença de

diversas partículas de formato arredondado na região das bordas oxidadas, cuja composição química aponta a presença de Al e P.

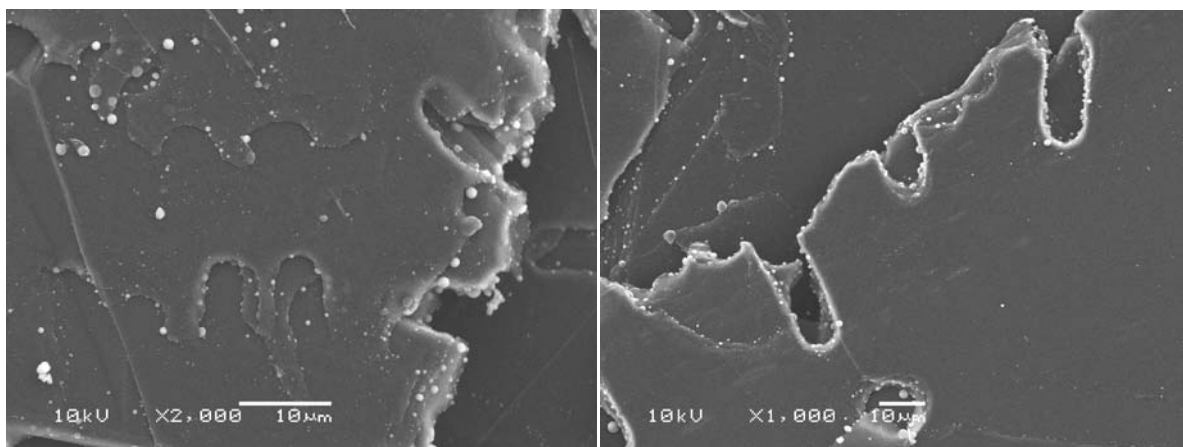


Figura 6.41 – Morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 após oxidação a 1000°C durante 2 minutos, mostrando a presença de partículas arredondadas oriundas do inibidor de oxidação 12:1 incorporado.

Quando o Graflake 99550 contendo inibidor é submetido à temperatura de 1100°C, ocorre um desprendimento das partículas de fosfato a partir da superfície do grafite, e não mais se observam partículas de formato arredondado na região das bordas, como pode ser visto através da Figura 6.42 e Figura 6.43. As partículas de formato irregular, depositadas sobre a superfície do grafite, contém em sua composição química os elementos Al e P, como pode ser visto nos espectros de EDS da Figura 6.44.

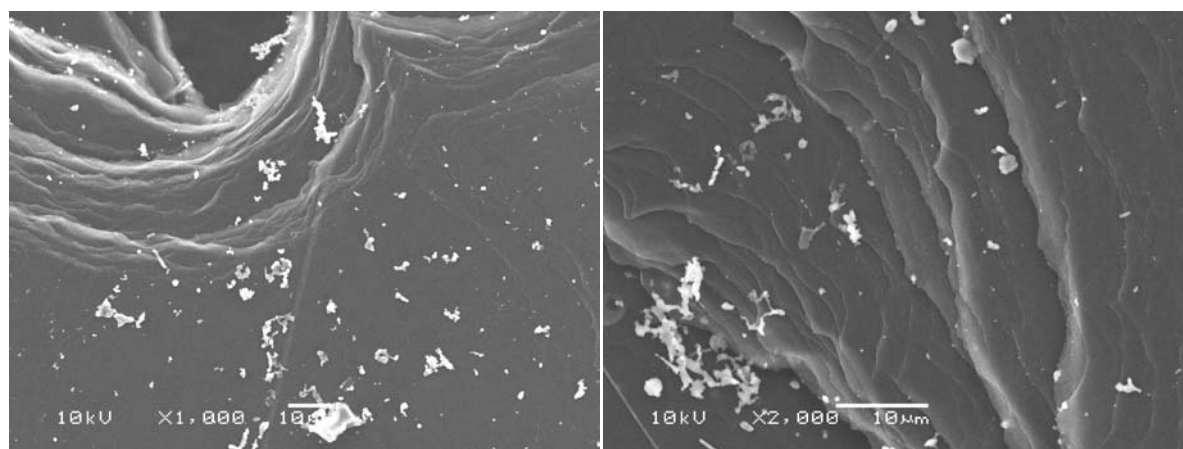


Figura 6.42 – Morfologia da borda de um floco de Graflake 99550 após oxidação a 1100°C durante 2 minutos, mostrando a presença de partículas irregulares depositadas sobre a superfície.

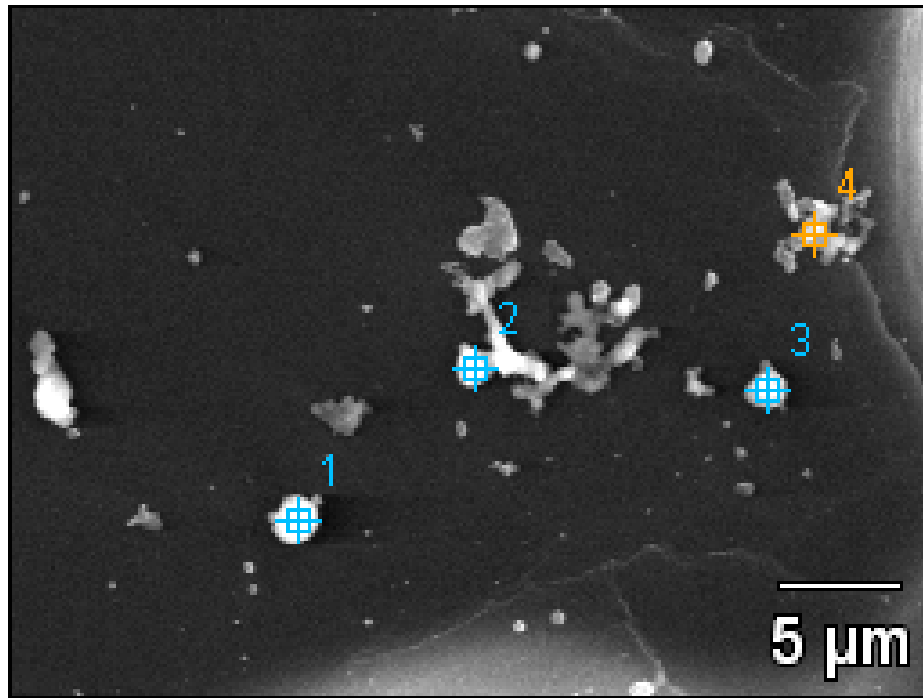


Figura 6.43 – Morfologia das partículas irregulares presentes na superfície do grafite, e os respectivos pontos onde foi realizada a análise química qualitativa por EDS.

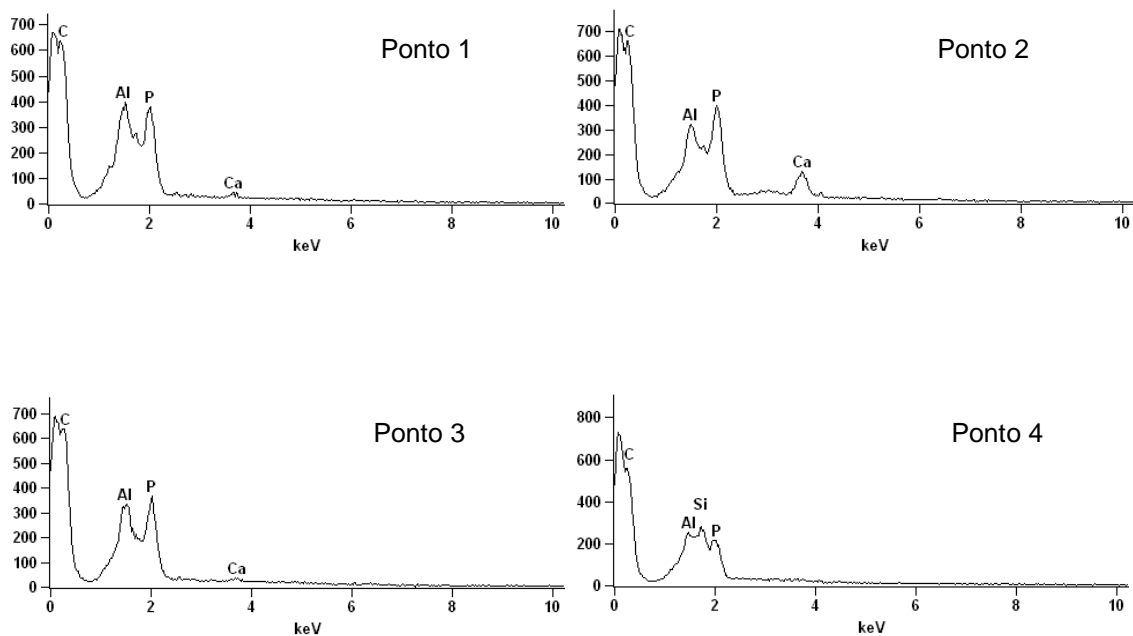
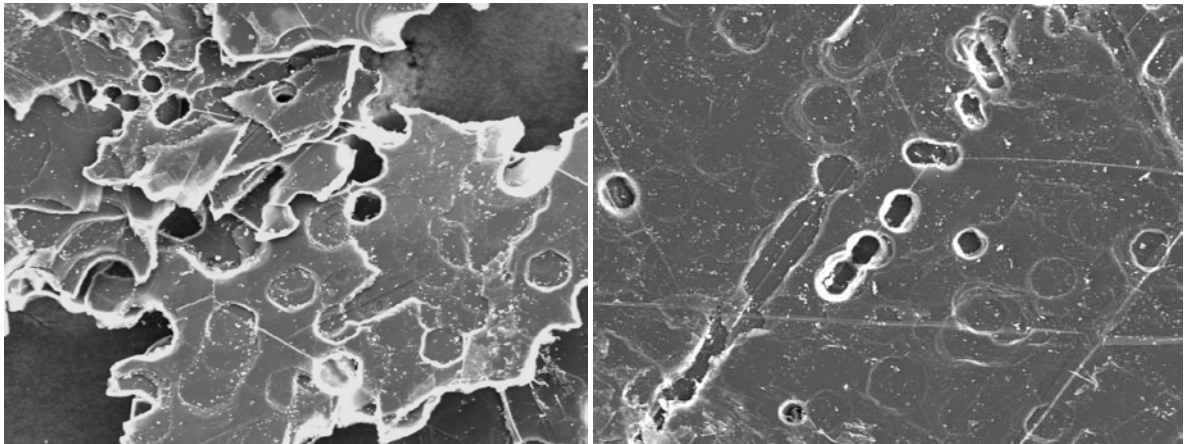


Figura 6.44 – Espectros de EDS das partículas marcadas na Figura 6.43

A diferença de morfologia e posição das partículas de fosfato na superfície dos flocos de Graflake 99550 contendo 5% de inibidor e submetidas a 1100°C é

diferente das observadas em temperaturas inferiores. Outro aspecto significativo observado nesta temperatura é a presença de um grande número de pites de oxidação (Figura 6.45b), de modo similar ao observado nos flocos de grafite oxidadas na mesma temperatura, porém sem a incorporação do inibidor 12:1 (Figura 6.45a).



a)

b)

Figura 6.45 – Formação de pites de oxidação nos flocos de Graflake 99550 oxidados a 1100°C durante 2 minutos em O₂. a) sem inibidor, b) 5% de inibidor.

Os espectros de EDS (Figura 6.46) nas bordas dos flocos de Graflake 99550 contendo 5% de inibidor e oxidadas a 1100°C não mostram a presença de Al e P nestas regiões.

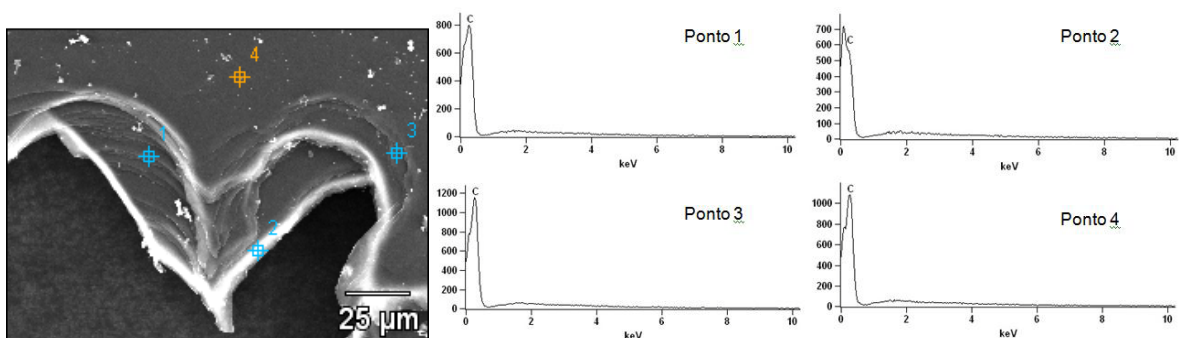
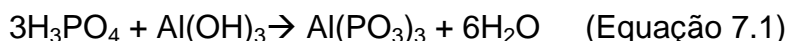


Figura 6.46 – Análise química da região próxima à borda em um floco de Graflake 99550 submetida a 1100°C durante 2 minutos em O₂.

7. DISCUSSÕES

A reação de formação de metafosfatos de alumínio é normalmente expressa como uma reação simplificada (Equação 7.1), segundo Vippola *et al.*(2002) e Tricot *et al.* (2008).



Esta reação não leva em consideração as complexas transformações químicas que ocorrem, e que foram demonstrados por Tricot *et al.*(2008); Morris *et al.* (1977) e Chiou e Chung (1993), e observados neste trabalho através das transformações verificadas em função do aquecimento destes fosfatos ácidos, bem como através dos espectros de infravermelho do inibidor sintetizado. Também, devido ao excesso de ácido fosfórico empregado na síntese do fosfato ácido de alumínio 12:1, este possivelmente permanece junto ao fosfato sintetizado até temperaturas da ordem de 600-800°C, onde é eliminado, produzindo um material cristalino majoritariamente composto por metafosfato de alumínio $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ cúbico.

A formulação de partida do inibidor utilizado neste trabalho apresenta um excesso de ácido fosfórico de 9 moles. Entretanto, uma grande parte do fósforo em excesso é liberada na faixa de temperatura entre 600-800°C (~ 59% da massa total de inibidor), o que significa que os compostos presentes na faixa de temperatura onde ocorre a oxidação do grafite possuem, na realidade, uma razão P:Al muito menor, de apenas 3:1, correspondente ao metafosfato $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Este é o único composto de fósforo cuja presença é detectada através das análises de difração de raios X (considerando um limite de detecção de aproximadamente 5%), e a espectroscopia no infravermelho revela as bandas de absorção referentes ao fosfato $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e uma banda em $\sim 1350\text{cm}^{-1}$, associada ao estiramento P=O devido à presença de P_2O_5 (SOCRATES, 2001; AHSAN *et al.*, 2005; CARTA *et al.*, 2007).

A perda de massa total até 800°C é de 93,81% (Figura 6.12), ou seja, da massa total incorporada inicialmente às amostras de grafite, apenas 6,19% de fosfatos de alumínio permanecem para exercer a sua função como inibidor de

oxidação. Desta forma, a Tabela 7.1 mostra a quantidade de inibidor realmente presente nas amostras de grafite na faixa de temperatura em que este sofre oxidação, em comparação com os valores iniciais.

Tabela 7.1 – Teores iniciais e remanescentes de inibidor de fosfato ácido de alumínio a 800°C.

% inicial	% real (a 800°C)
0%	0%
1%	0,062%
2,5%	0,155%
5%	0,310%
10%	0,619%
20%	1,238%

Para analisar em maiores detalhes o último evento térmico relacionado ao inibidor, que ocorre na faixa de temperatura de 1100-1400°C, uma certa quantidade do fosfato ácido de alumínio 12:1 foi pré-calcinado em forno elétrico tipo mufla a uma temperatura de 800°C durante 5 horas em um cadinho de Al_2O_3 , e posteriormente analisado através de ATG até a temperatura de 1400°C. Este procedimento elimina o excesso de ácido fosfórico e transforma o inibidor líquido em um material sólido, o que permite observar em maiores detalhes os fenômenos que ocorrem em altas temperaturas, os quais ficam, em condições normais, mascarados pela grande perda de massa que ocorre até 800°C. O resultado desta análise pode ser vista através da Figura 7.1.

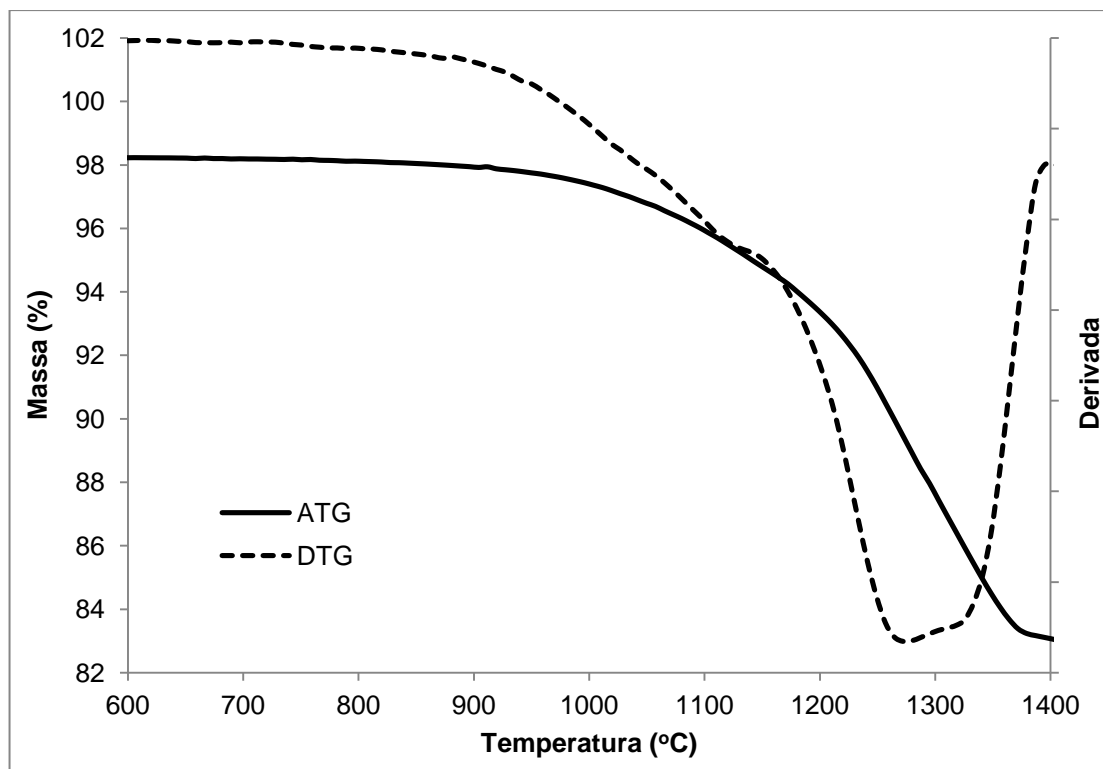
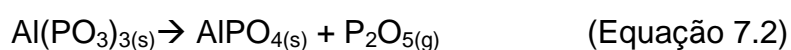


Figura 7.1 - Curvas ATG e ATD do fosfato ácido de alumínio pré-calcinado a 800°C.

Através da Figura 7.1, pode-se observar uma perda de massa de aproximadamente 15%, significativamente maior do que a observada na Figura 6.12. Esta diferença pode estar associada ao fato de que o resultado obtido na Figura 6.12 envolver a análise de amostras inicialmente no estado líquido, que durante o aquecimento eventualmente acabariam transbordando do cadinho e vindo a mascarar os resultados.

Interessante observar nas curvas ATG e ATD da Figura 7.1 que a perda de massa do fosfato ácido de alumínio em altas temperaturas se inicia na faixa de temperaturas 900 a 1000°C. Maier e Jones (2005), Chiou e Chung (1993) e Morris *et al.* (1977) relacionaram este evento térmico à liberação de compostos de fósforo na forma de P_2O_5 , oriundos da transformação do metafosfato $Al(PO_3)_3$ em um fosfato de alumínio amorfo, de acordo com a reação da Equação 7.2, segundo Maier e Jones (2005) e Morris *et al.* (1977).



A faixa de temperaturas na qual esta reação ocorre varia de acordo com a referência analisada. Morris *et al.*(1977) citam temperaturas da ordem de 1300°C. Chiou e Chung (1993) observam esta reação ocorrendo em temperaturas a partir de 1000°C, enquanto que Maier e Jones (2005) observam este fenômeno iniciando em torno de 1100°C.

A esta transformação química, ocorre uma transformação física no material, que passa de um sólido cristalino para um material vítreo. A Figura 7.2 mostra o aspecto do material calcinado a 1200°C durante 15 minutos, onde é possível observar a fusão do material originalmente na forma de pó.



Figura 7.2 – Aspecto do inibidor fosfato ácido de alumínio após tratamento a 1200°C durante 15min.

A faixa de temperatura em que esta transformação ocorre coincide com o aparente limite de temperatura *onset* observado para as amostras de Graflake 99550 com teores de inibidor de 5% ou maiores. Uma relação entre a máxima temperatura *onset* e a perda de eficiência do inibidor de oxidação, na faixa de

temperaturas estudadas neste trabalho, é desconhecida dentre as referências bibliográficas consultadas.

Ensaio de oxidação isotérmica foram realizados com o fosfato ácido de alumínio pré-calcinado a 800°C para se observar a cinética de liberação do P_2O_5 em função do tempo, e os resultados podem ser vistos na Figura 7.3. Como esperado, a cinética de liberação de P_2O_5 aumenta significativamente em função da temperatura. A 900°C a liberação de P_2O_5 ocorre de maneira bastante lenta e gradual, ao passo que a 1100°C se observa uma rápida redução na massa da amostra logo nos primeiros minutos de teste.

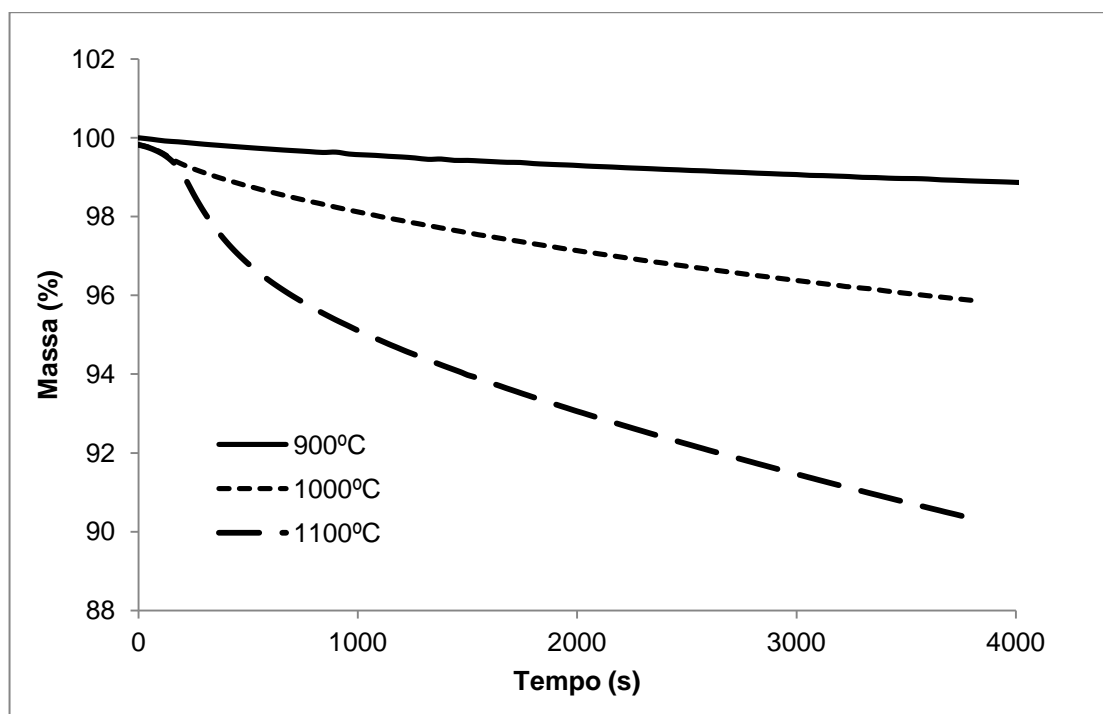


Figura 7.3 - Perda de massa do inibidor fosfato ácido de alumínio durante tratamento isotérmico em diferentes temperaturas.

A literatura especializada apresenta uma série de resultados obtidos através da incorporação de diversos tipos de compostos de fósforo, onde se observa um aumento significativo na temperatura de início da oxidação e redução da cinética de oxidação. Entretanto, estes trabalhos utilizam grafites e teores de inibidores que fazem com que sua resistência à oxidação fique restrita a uma faixa de temperaturas da ordem de 700-900°C. A Tabela 7.2 mostra uma compilação dos resultados

obtidos nas referências utilizadas neste trabalho. Estão apresentadas apenas as temperaturas de início da oxidação mais elevadas obtidas nestes trabalhos, e que empregam compostos de fósforo como inibidor de oxidação.

Tabela 7.2 – Valores de temperatura *onset* das referências utilizadas.

Referência	Temperatura <i>onset</i> (°C)
MAIER E JONES, 2005	850
LU E CHUNG, 2002	760
TRICOT <i>et al.</i> , 2012	650
LEE E RADOVIC, 2003	700 a 800
WU E RADOVIC, 2006	800-900
MCKEE <i>et al.</i> , 1984	900
OH E RODRIGUES, 1993	900

A principal diferença entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados disponíveis na literatura especializada parece estar associada ao tamanho e características superficiais dos materiais carbonosos utilizados nestas referências, pois estas características influenciam de maneira significativa a quantidade de sítios ativos presentes no material e que possibilitam a quimisorção de O₂.

Como pode ser visto na Tabela 7.2, não foram encontradas referências que utilizem compostos de fósforo como inibidor de oxidação, cujas considerações sobre mecanismos e cinética ocorrem acima de 900°C, exatamente na faixa de temperaturas onde se observa, aparentemente, um mecanismo limitador da resistência à oxidação e da eficiência do agente inibidor avaliado neste trabalho.

A análise dos gráficos de Arrhenius e das energias de ativação mostram que a incorporação do inibidor de oxidação provoca um aumento significativo dos valores de E_a para teores de inibidor superior a 1% em peso, até se atingir um limite superior aparente de ~ 240kJ/mol.

O mecanismo de envenenamento dos sítios ativos por compostos de fósforo é um processo que ocorre sem mudanças no valor de E_a , pois este mecanismo está associado à redução da disponibilidade dos sítios ativos para oxidação, sem alterar o mecanismo básico do processo (MCKEE et al., 1984; MAIER e JONES, 2005). Este parece ser o fenômeno que controla o comportamento da amostra de grafite contendo 1% de inibidor, pois a quantidade de inibidor é baixa o suficiente para envenenar apenas certa parcela dos sítios ativos presentes no grafite.

O fenômeno de envenenamento dos sítios ativos ocorre através da quimisorção de reagentes, produtos ou impurezas, em sítios ativos que estariam disponíveis para catálise. Os mecanismos pelos quais o envenenamento pode afetar a atividade catalítica são diversos: i) bloqueio físico dos sítios ativos; ii) modificação da estrutura eletrônica dos átomos próximos aos sítios ativos, modificando sua capacidade de adsorver/desorver; iii) reestruturação da superfície; iv) bloqueio ao acesso das espécies reativas entre si e v) previne ou reduz a taxa de difusão superficial das espécies reativas adsorvidas (BARTHOLOMEW, 2001; FORZATTI e LIETTI, 1999).

Entretanto, teores de inibidor superiores a 1% provocam mudanças significativas do valor de E_a , o que sugere uma mudança no mecanismo básico de oxidação. Os sítios ativos presentes nas bordas e defeitos na estrutura do grafeno atuam como catalisadores para a formação de CO_2 , já que a reação direta do O_2 com os átomos de carbono na superfície do grafeno requer uma energia de ativação muito maior do que a necessária para a reação nos sítios ativos. A diferença de energia de ativação para a oxidação do grafite entre um sítio ativo e um átomo de carbono na superfície do grafeno pode ser visualizada esquematicamente como a diferença de energia de ativação para uma reação catalisada e outra não-catalisada (Figura 7.4).

O aumento dos valores de E_a observados na Tabela 6.1, para teores de inibidor superiores a 1%, podem ser atribuídos à formação de uma fina película de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ que recobre a superfície dos flocos de grafite. Esta película protetora provoca um bloqueio físico dos sítios ativos e, desta forma, a uma mudança no mecanismo controlador da oxidação, o qual ocorre com uma mudança nos valores de E_a (MAIER e JONES, 2005; WU e RADOVIC, 2006; LEE e RADOVIC, 2003).

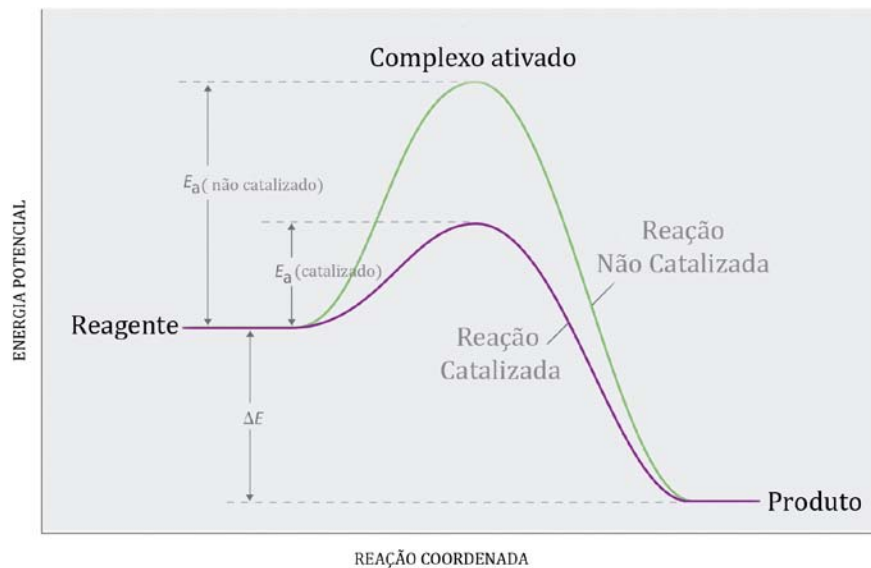


Figura 7.4 – Energias de ativação para reações na presença de catalisadores.

Evidências da formação de uma película de fosfato podem ser vistos na Figura 6.40, onde o espectro de EDS da superfície do floco de grafite mostra a presença de Al e P provenientes do inibidor incorporado. Evidências também podem ser encontradas através da comparação das Figura 6.35 e 6.38, onde a presença do inibidor em teores de 5% reduz significativamente a quantidade de pites formados na superfície dos flocos de grafite na temperatura de 900°C.

Pelo fato de o inibidor utilizado neste trabalho ser incorporado na forma líquida, é esperado que o mesmo estivesse homogeneamente distribuído sobre a superfície dos flocos de grafite, mas que se fizesse presente principalmente na região das bordas das partículas, onde há maior quantidade de sítios ativos para quimisorção de O_2 . Através da utilização de um microscópio Raman (Bruker SENTERRA, Bruker Optiks Intl.), pode ser observada a presença do inibidor em uma amostra de Graflake 99550 contendo 10% de inibidor, calcinado a uma temperatura de 800°C (Figura 7.5 e 7.6). Através desta técnica, a presença de um fosfato de alumínio na forma de metafosfato $Al(PO_3)_3$ pode ser detectada através da banda situada em $1150-1250\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento do grupo PO_3^- (SOCRATES, 2001). A outra banda visível nesta região do espectro, em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ corresponde a banda *D* do grafite.

WU e RADOVIC, 2006 estudaram a ação de compostos de fósforo como inibidor de oxidação através de XPS e observaram evidências da natureza química dos compostos de fósforo na superfície de compósitos carbono-carbono.

As evidências experimentais mostraram que complexos de fósforo na superfície são os responsáveis pelo efeito inibidor, e sua ação ocorre até um determinado teor, onde quantidades adicionais podem ou não formar um filme contínuo sobre a superfície do material. A estrutura sugerida para o complexo de fósforo possui estrutura similar ao de um metafosfato, o que suporta a hipótese de MCKEE *et al.*(1984) e Rosas *et al.* (2012).

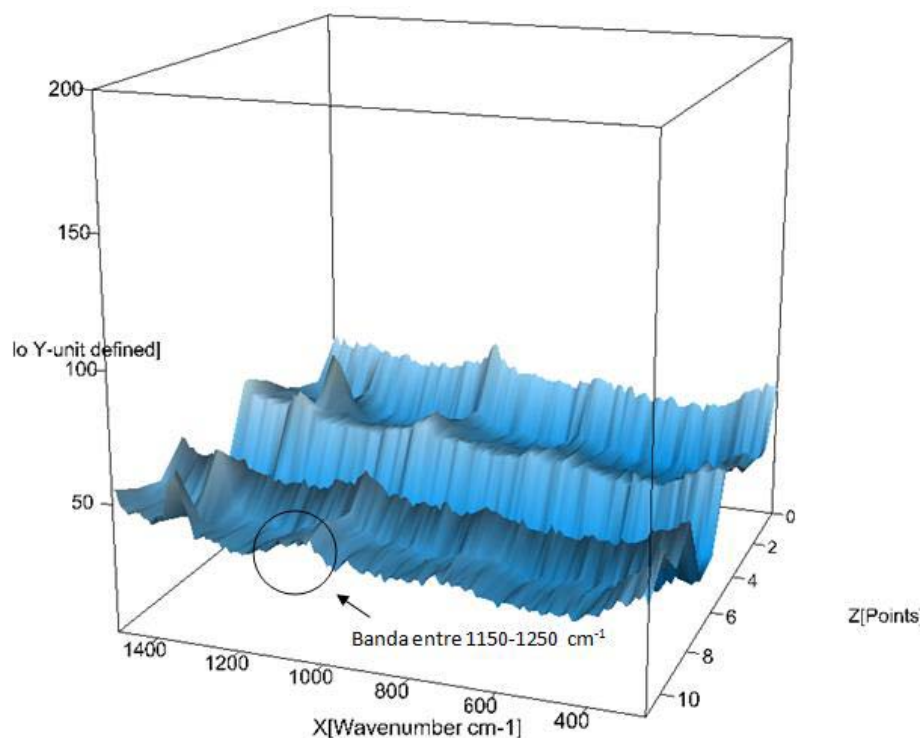


Figura 7.5 – Espectro Raman obtido na região das bordas de uma partícula de grafite contendo 10% de inibidor. A banda presente na região 1150-1250 cm⁻¹ corresponde ao estiramento do grupo PO₃⁻.

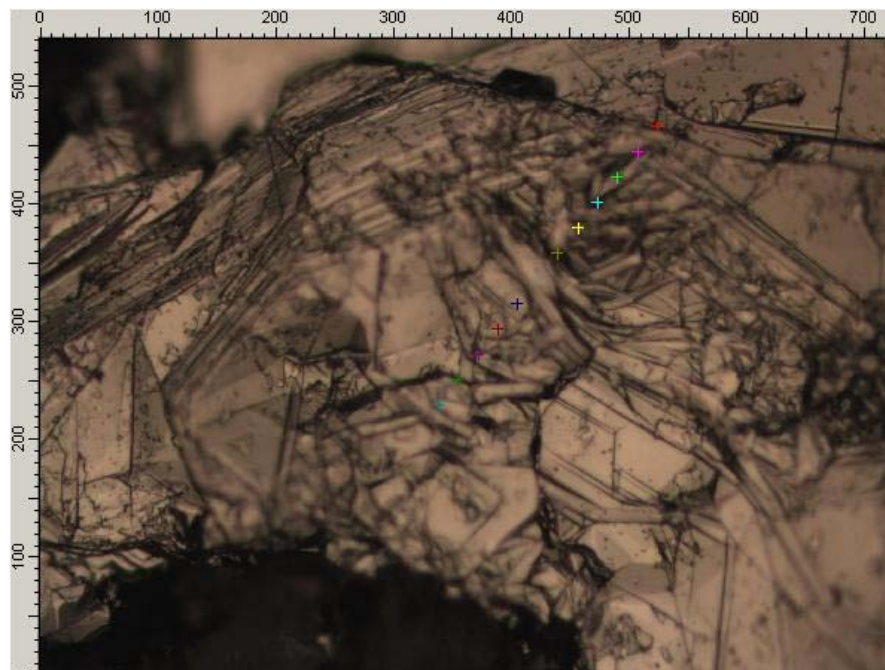


Figura 7.6 – Região da partícula de grafite onde foi realizada a análise Raman. A varredura foi realizada nos 10 pontos indicados pelos sinais (+) coloridos na imagem.

Wu e Radovic, 2006 também observaram que a morfologia da camada de fosfato se apresenta porosa em temperaturas acima de 1000°C. Este comportamento também é mencionado por Chiou e Chung (1993) através do estudo do comportamento térmico de fosfatos ácidos puros, sem incorporação com grafite. Em ambos os casos, o aumento da porosidade é atribuída à liberação de P_2O_5 na forma gasosa. A ação inibitória do grupo $-OPO_3$ e o fato de terem sido observados um aumento da porosidade na camada de fosfato em temperaturas acima de 1000°C podem ser relacionados ao evento térmico que se inicia a 900-1000°C com os materiais empregados neste trabalho.

A transformação do metafosfato de alumínio $Al(PO_3)_3$ em ortofosfato $AlPO_4$, com liberação de P_2O_5 na forma de gás, ajuda a explicar o comportamento observado e a aparente limitação da temperatura *onset*.

Uma vez que o processo de transformação se inicia, os grupos $-OPO_3$ são eliminados, removendo o composto que provoca o envenenamento dos sítios ativos do grafite, e ao mesmo tempo há um aumento da porosidade da camada de fosfato devido à liberação de P_2O_5 na forma de gás, abrindo caminho para a difusão de O_2 até a superfície do grafite, eliminando o efeito inibitório dos fosfatos.

Outro aspecto da utilização de fosfatos ácidos de alumínio se refere à função do H_3PO_4 adicionado em excesso no momento da síntese, e a sua relação com a inibição da oxidação de grafites. Como observado nos pré-testes, as formulações de fosfato de alumínio com razão molar P:Al de 1:1 e 3:1 (que não possuem excesso de H_3PO_4) apresentam um efeito inibitório inferior ao dos fosfatos ácidos. Uma hipótese para explicar este comportamento pode estar ligada ao fato de que uma parte do H_3PO_4 em excesso pode se polimerizar na forma de HPO_3 e P_2O_5 (Figura 7.7) e levar à formação de complexos $-\text{OPO}_3$ que se adsorvem nos sítios ativos do grafite (TRICOT *et al.*, 2008 e LEE e RADOVIC, 2003). Os demais grupos $-\text{OPO}_3$ existentes em temperaturas superiores a 800°C estão na forma de metafosfato de alumínio cúbico. Uma possível interação entre o metafosfato $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, com estrutura cristalina cúbica de face centrada tipo blenda de zinco e parâmetro de rede $13,729\text{\AA}$ (PDF 13-0430) e o grafite hexagonal, com parâmetro de rede $a = 2,461\text{\AA}$ e $c = 6,708\text{\AA}$ (PDF 41-1487) é pouco provável devido à grande diferença geométrica entre elas.

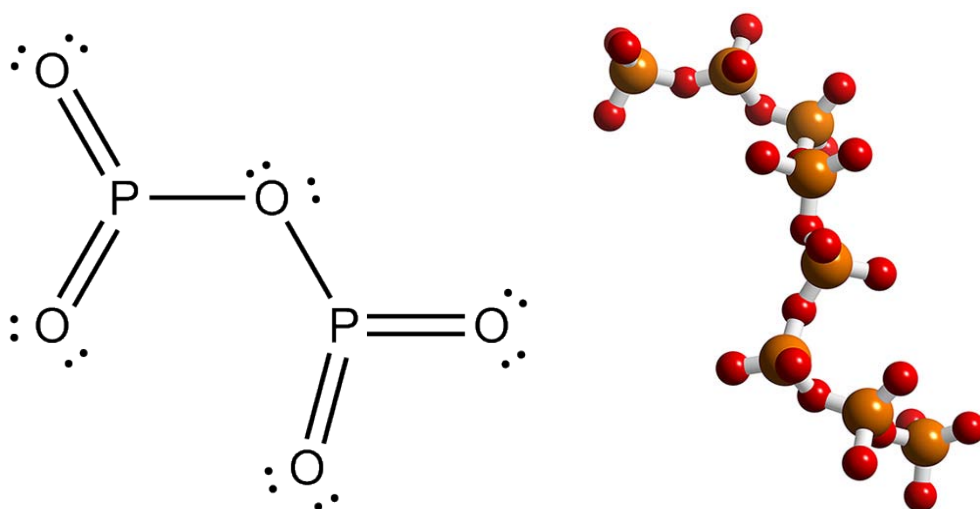


Figura 7.7 – Estrutura do P_2O_5 .

(Fonte: <http://www.3dchem.com/inorganics/P2O5.jpg> e www.meritnation.com)

McKee *et al.* (1984) sugerem que o produto do envenenamento por compostos de fósforo tenha uma estrutura como mostrada na Figura 7.8a, e este tipo de composto é suportado pelos resultados encontrados por Wu e Radovic (2006) e Rosas *et al.* (2012) através da interpretação dos resultados da análise XPS.

Um mecanismo bastante similar é proposto por Labruquère et al. (1998) para a formação de ligações do tipo C-O-P nos sítios ativos, através da incorporação de H_3PO_4 (Figura 7.8b).

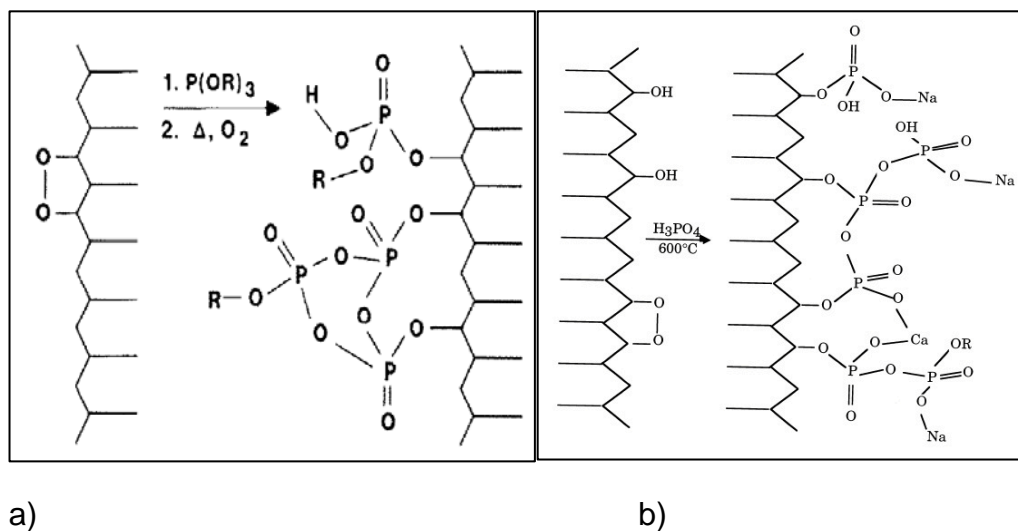


Figura 7.8 – a) Modelo do mecanismo de inibição por compostos de fósforo sugerido por McKee *et al.*(1984). B) Modelo do mecanismo de inibição por H_3PO_4 sugerido por Labruquère et al., 1998.

Os modelos sugeridos acima sugerem que os grupos $-PO_3$ devem estar livres para interagir com os sítios ativos, o que é pouco provável quando se considera os grupos $-PO_3$ presos a uma estrutura cristalina, como no caso do metafosfato $Al(PO_3)_3$.

Outra observação que corrobora essa hipótese está associada ao fato de que o efeito de inibição à oxidação também é observado para diversos tipos diferentes de compostos à base de fósforo, com diversos graus de inibição observados (MAIER e JONES, 2005; LU e CHUNG, 2002; TRICOT *et al.*, 2012; LEE e RADOVIC, 2003; WU e RADOVIC, 2006; MCKEE *et al.*, 1984; OH e RODRIGUES, 1993). Em todos os casos, independente do tipo de precursor utilizado, o composto de fósforo é oxidado e as espécies presentes em altas temperaturas são do tipo P_2O_5 .

Os espectros de infravermelho dos fosfatos ácidos de alumínio calcinados a 800, 1000 e 1100°C (Figuras 6.20 e 6.21) apresentam uma banda na região de 1350 cm^{-1} , que não pode ser atribuída aos estiramentos dos grupos $-PO_3$ do metafosfato

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, mas pode ser atribuída ao estiramento $\text{P}=\text{O}$ presente no P_2O_5 (SOCRATES, 2001; AHSAN *et al.*, 2005; CARTA *et al.*, 2007).

Oh e Rodriguez (1993), MCKEE *et al.* (1984) e Labruquère *et al.* (1998b) sugerem que a presença de compostos contendo fósforo a 800, 1000 e 1100°C é uma evidência de que o mesmo deve estar na forma complexada com os átomos de carbono dos sítios ativos, do contrário este deveria ser liberado na forma de gás em temperaturas mais baixas. Labruquère *et al.* (1998b) mostram que o efeito inibitório está associado a presença de compostos de fósforo que formam ligações C-O-P com os átomos de carbono dos sítios ativos, e que a quebra destas ligações ocorre em temperaturas próximas a 950°C, deixando os sítios ativos desprotegidos e permitindo a oxidação do carbono.

Evidências da presença de compostos quimisorvidos na superfície dos flocos de Graflake 99550 podem ser obtidas analisando-se os espectros Raman e comparando as posições das bandas G (Figura 7.9) das amostras contendo 5% de inibidor com o grafite puro, se pode observar um pequeno deslocamento para frequências mais altas (*blueshift*). Além disso, a banda D da amostra com 5% de inibidor apresenta uma intensidade superior em relação ao grafite puro (Figura 7.10).

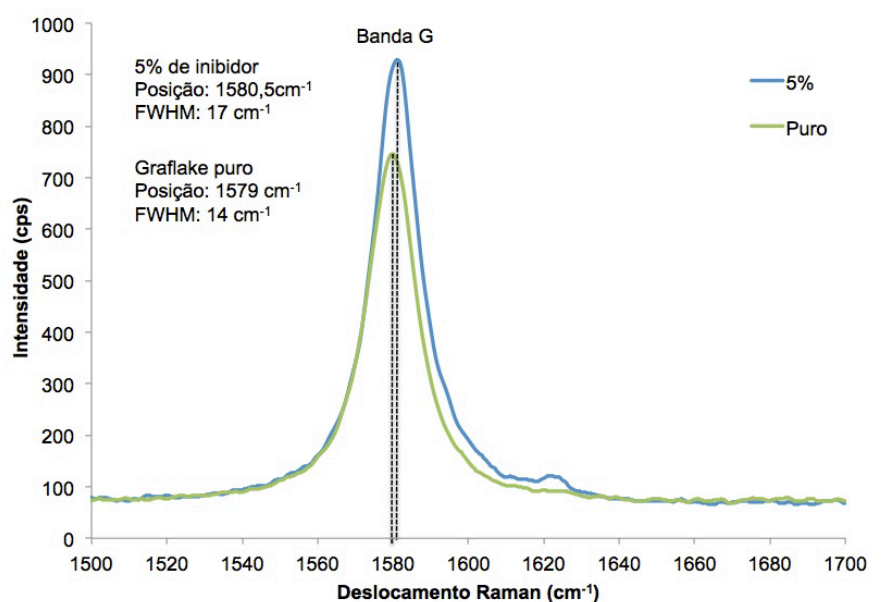


Figura 7.9 – Deslocamento da banda G na amostra contendo 5% de inibidor de oxidação em comparação com a amostra pura.

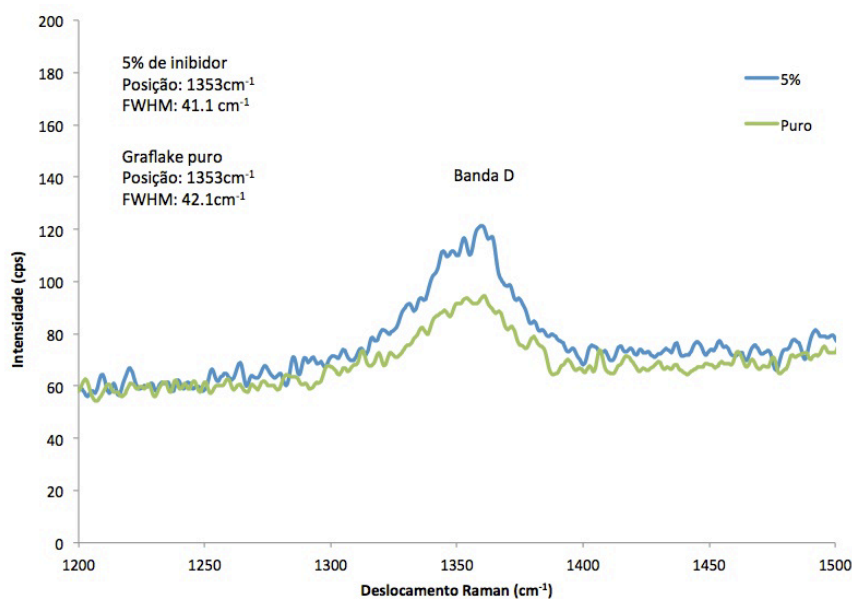


Figura 7.10 - Aumento da intensidade da banda D na amostra contendo 5% de inibidor de oxidação

Filho e Fagan (2007) e Dresselhaus, M.S. et al. (2002)(c) mencionam que o deslocamento da banda G para frequências mais altas (*blueshift*) e o aumento de intensidade da banda D podem ser indicativos da presença de espécies químicas quimissorvidas no grafeno. Isto sugere que haja compostos quimissorvidos no grafite proveniente do inibidor incorporado, possivelmente grupos $-OPO_3$.

Desta forma, pode ser proposto um mecanismo em que a espécie adsorvida nos sítios ativos é o HPO_3 ou P_2O_5 , proveniente da polimerização do H_3PO_4 , e o restante do metafosfato cristalino atua como uma barreira física (como um revestimento protetor) para reduzir a taxa de difusão do O_2 para a superfície do grafite, bem como reduzir a taxa de desorção das espécies produzidas na oxidação. Em temperaturas na faixa de 900-1000°C, inicia-se a transformação do $Al(PO_3)_3$ em $AlPO_4$, com liberação de P_2O_5 a partir desta reação (Equação 7.2), e também a liberação de P_2O_5 e/ou HPO_3 remanescente da polimerização do H_3PO_4 , que estava ligado aos átomos de carbono dos sítios ativos.

A transformação do metafosfato para ortofosfato com liberação de P_2O_5 provocaria a formação de poros na estrutura da camada de fosfato e as mudanças morfológicas observadas através de MEV na temperatura de 1100°C, e o P_2O_5 ou HPO_3 que estava atuando como inibidor de oxidação também seria liberado nesta

faixa de temperatura. Estes dois fenômenos, que ocorrem em temperaturas muito próximas, levam a perda do efeito inibidor dos fosfatos ácidos de alumínio estudados neste trabalho.

8. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, podem-se inferir as seguintes conclusões:

8.1. QUANTO A OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO INIBIDOR DE OXIDAÇÃO

- Inibidores de oxidação a base de fosfato de alumínio, com razão molar P:Al menor do que 3:1 são sólidos após a secagem, exigindo uma posterior dissolução em ácido. Os inibidores de oxidação com razão P:Al de 9:1, 12:1 e 23:1 apresentam-se como líquidos viscosos após o processo de secagem.
- Os inibidores de oxidação com razão P:Al de 9:1 ou superiores, no estado como sintetizado, apresentam apenas grupos funcionais H_2PO_4^- em seus espectros de infravermelho;
- O aquecimento provoca uma série de mudanças químicas e estruturais no inibidor, levando a uma perda de massa de 93,81% durante este processo.
- Acima de 800°C, o inibidor apresenta-se como um material sólido e cristalino, sendo a fase cúbica de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ como a fase cristalina majoritária;
- O inibidor apresenta um evento térmico que se inicia na faixa de 900-1000°C, associado à transformação do metafosfato $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ em AlPO_4 , com liberação de P_2O_5 na forma de gás.
- Temperaturas de 1200°C ou superiores provocam a fusão do material, formando um material amorfo, de provável composição AlPO_4 ;

8.2. QUANTO AO COMPORTAMENTO À OXIDAÇÃO DO GRAFITE CONTENDO INIBIDOR INCORPORADO

- O inibidor de oxidação contendo uma razão P:Al de 12:1 apresentou os melhores resultados com relação ao aumento da temperatura *onset* nas condições avaliadas.

A razão P:Al de 23:1 não produziu efeitos positivos observáveis nos testes realizados;

- A temperatura *onset* para a amostra de Graflake 99550 varia entre 843,26°C (sem inibidor) até um máximo de 1030,03°C na presença do inibidor de oxidação.

- A incorporação deste inibidor provoca um aumento significativo da temperatura *onset* nas amostras de grafite avaliadas. Para o caso do Graflake 99550, a adição do inibidor em teores maiores do que 5% em peso não provocam mudanças significativas na temperatura *onset*, indicando um efeito de saturação.

- O Graflake 9980, por possuir tamanho de partícula bastante inferior, não apresentou um efeito de saturação dentro da faixa de teores avaliado neste trabalho.

- A cinética de oxidação é significativamente reduzida nas temperaturas de 900°C e 1000°C, quando da presença do inibidor de oxidação.

- A 1100°C, se observa uma perda do efeito inibitório à oxidação do fosfato ácido de alumínio.

8.3. QUANTO AOS MECANISMOS DE INIBIÇÃO DA OXIDAÇÃO POR COMPOSTOS DE FÓSFORO

- A energia de ativação aparente para o processo de oxidação aumenta significativamente na presença do inibidor de oxidação, com valores variando entre 46 kJ/mol (Graflake 99550 puro) até valores ao redor de 240kJ/mol, para teores de inibidor de 5% ou maiores.

- A presença de uma banda de absorção no infravermelho, ao redor de 1350 cm⁻¹, associada a presença de P₂O₅ livre em temperaturas superiores a 800°C. A literatura sugere que este P₂O₅ seja o responsável pelo efeito de inibição a oxidação dos compostos de fósforo.

- A faixa de temperaturas onde ocorre a transformação Al(PO₃)₃ para AlPO₄ coincide com a faixa de temperatura onde é observado o fim do efeito inibitório do fosfato ácido de alumínio.

- A literatura mostra que esta transformação provoca mudanças morfológicas, químicas e estruturais no inibidor, o que sugere que este deva ser o mecanismo que limita a ação do inibidor de oxidação nessa faixa de temperaturas.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros;

- Empregar a técnica de ressonância magnética nuclear para caracterizar as transformações estruturais que ocorrem em altas temperaturas;
- Analisar o comportamento dos fosfatos ácidos de alumínio na presença de outros cátions, como os presentes nos vidros a base de metafosfatos;
- Determinar a relação P:Al otimizada;
- Investigar o comportamento de outros fosfatos ácidos na sua capacidade de inibir a oxidação do grafite em altas temperaturas;
- Empregar técnicas de microscopia de alta resolução, como microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, para investigar as transformações morfológicas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAUAN, L. H. Síntese e avaliação de florestas de nanotubos de carbono utilizando hexano como precursor. 2010. 77 f. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre 2010.

AIR FORCE MATERIALS LABORATORY. Report WADD TR 61-72 Research and development on advanced graphite materials Volume XXXIV – Oxidation-resistance coatings for graphite. Prepared

ALVEY, M.D; GEORGE, P.M. ZrPt₃ as a high-temperature, reflective, oxidation-resistant coating for carbon- carbon composites. *Carbon*, vol. 29, p. 523-530, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for air oxidation of carbon on graphite in the kinetic regime. Designation: D7542-9. West Conshohocken, PA, USA, 2009.

BADENHORST, H. Modelling the mechanisms that govern the oxidation of graphite. 2011, 408 pgs. University of Pretoria, South Africa. Disponível em <http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-04172012-190006/>. Acesso em 23.02.2013.

BRAGANÇA, S. R(a). Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. *Cerâmica* 58, pg. 280-285, 2012.

BRAGANÇA, S. R(b). Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais. *Cerâmica* 58, pg. 459-464, 2012.

CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ª Ed, Rio de Janeiro, LTC, 2008,705p.

CAIRO, C.A.A. *et al.* Kinetic study by TGA of the effect of oxidation inhibitors for carbon/carbon composite. *Materials Science and Engineering: A* Vol. 358, No. 1-2, pg. 298-303, 2003.

CHIOU, J-M, CHUNG, D.D.L. Improvement of the temperature resistance of aluminium-matrix composites using and acid phosphate binder Part I – Binders. *J.Mat.Sci* Vol. 28, pgs, 1435-1446, 1993.

- CHOI, W. e LEE, J-W (editores). Graphene: Synthesis and Applications. Boca Raton-FL, CRC Press, 2012, 357pgs.
- CHU, Y. SiC coating toughened by SiC nanowires to protect C/C composites against oxidation. *Ceramics International* 38, p. 189–194, 2012.
- CHUNG, D.D.L. Review graphite. *Journal of materials science* 37, pg. 1475-1489, 2002.
- CONTESCU, C.I. *et al.* Practical aspects for characterizing air oxidation of graphite. *Journal of nuclear materials* 381, pg. 15-24, 2008.
- DHAMI, T.L.; BAHL, O. P.; AWASTHY, B. R. Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to 1700°C. *Carbon*, vol.33, nº 4, p. 479-490, 1995
- DOE. Graphite oxidation thermodynamics/reactions. Report prepared as an account of work sponsored by the United States Department of Energy (DOE/ SNF/REP-018). 1998. Disponível em:
http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=769038. Acesso em: 23.02.2013.
- DNPM. Sumário Mineral 2012, Vol. 32. Grafita Natural. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>. Acesso em 23.02.2013.
- DRESSELHAUS, M. S. et al(a). (editors) Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Topics in Applied Physics, Vol. 80, 2001, 235 pgs. *Springer-Verlag*, Berlin.
- DRESSELHAUS, M.S.(b), *et al.* Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.* No.1, pgs 89-108, 2010.
- DRESSELHAUS, M.S.(c) et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubos. *Carbon* 40, pg.2043-2061, 2002.
- FERGUS, J.W.; WORRELL, W. L. Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite. *Carbon*, vol.33, nº 4, p. 537-543, 1995.
- FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quimica Nova* Vol.30, No.7, pg. 1695-1703, 2007.

- GHOSH, N.K.; GHOSH, D.N.; JAGANNATHAN, K.P. Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures. *British Ceramic Transactions*, vol. 99, n° 3 pg.124-128, 2000.
- GUO, M.; SHEN, K.; ZHENG, Y. Multilayered coatings for protecting carbon- carbon composites from oxidation. *Carbon*, vol.33, n°. 4, p. 449-453, 1995.
- HAHN, J.R. *et al.* Mechanistic study of defect-induced oxidation of graphite. *J. Phys. Chem.B*, No.103, vol.45, pgs 9944-9951, 1999.
- HENNIG, G.R. Catalytic oxidation of graphite. *J. Inorg. Nuel . Chem*, vol. 24, pg. 1129-1137, mar. 1962.
- HINSSEN, H.K. *et al.* Oxidation experiments and theoretical examinations on graphite materials relevant for the PBMR. *Nuclear Engineering and Design* 238, pg. 3018–3025, 2008.
- JANSSON, S.; BARBIE, V.; JÖNSSON, P. Corrosion Mechanism of commercial MgO-C refractories in contact with different gas atmospheres. *ISIJ International*, vol.48, n° 6, pg. 760-767, 2008.
- JIANG, W. *et al.* Thermal analysis of the oxidation of natural graphite – effect of particle size. *TermochimicaActa* 351, pg. 85-93, jan.2000.
- JR ONG, J.N. On the kinetics of oxidation of graphite. *Carbon* 2, pg. 281-297, 1964.
- KERN, F.; GADOW, R. Liquid phase coating process for protective ceramic layers on carbon fibers. *Surface and Coatings Technology*, p. 418–423, 2002.
- KOH, Y.*et al.* Improvement in oxidation resistance of carbon by formation of a protective SiO₂ layer on the surface. *Journal of the European, Ceramic Society* 21, p. 2407–2412, 2001.
- KONNO, H. *et al.* Formation of oxidation resistant graphite flakes by ultrathin silicone coating. *Surface & Coatings Technology* 194, p.24-30, 2005.
- KÜHN, L., PLOGMANN, H. Reaction of catalyst with mineral matter during coal gasification. *Fuel* Vol. 62, NO. 2, pgs 205-208, 1983.
- KWON, O.S.; HONG S.H.; KIM, H. The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO₂ coating. *Journal of the European Ceramic Society* 23, p. 3119–3124, 2003.

- LABRUQUÈRE, S. et al. Oxidation inhibition of carbon fibre performs and C/C composites by H₃PO₄. Journal of the European Ceramic Society Vol. 18, No. 13, pgs. 1953-1960, 1998.
- LABRUQUÈRE, S. et al. Internal protection of C/C composites by boron-based compounds. Journal of the European Ceramic Society Vol.22, No.7, pg. 987-999, 2002.
- LANGLET, M.; SALTERZBERG, M.; SHANNON, R.D. Aluminium metaphosphate glass-ceramics. Journal of materials science 27, pg.972-982, 1992.
- LEE, Y.; RADOVIC, L.R. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics. Carbon 41, pg.1987-1997, mai.2003.
- LEE, Y-J. et al. Preferential distribution and oxidation inhibiting/catalytic effects of boron in carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites. Carbon Vol.41, No.13, pg. 2591-2600, 2003.
- LIMA et al. Avaliação de revestimentos para proteção contra descarbonetação de tijolos refratários MgO-C durante o aquecimento de panelas de aciaria. Revista Matéria Vol. 13, No.3, 2008. Disponível em <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10834/>. Acessado 23.02.2013.
- LIMA, M.D. Síntese de nanotubos de carbon por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. 2007, 121 pgs. PPGE3M, UFRGS. Disponível em www.sabi.ufrgs.br. Acesso em 23.02.2013.
- LUZ, A.P. Concretos refratários avançados com alto teor de carbono. 2010, 243 pgs. PPG-CEM, UFSCar. Disponível em <http://200.136.241.2:8080/jspui/handle/1/3041?mode=full>. Acesso em 21.02.2013.
- LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. Cerâmica 53, pg. 334-344, 2007.
- LU, W.; CHUNG, D.D.L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. Carbon Vol.40, No.8, pg. 1249-1254, 2002.
- MACHADO, F.M. Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico. 2012. 154f. Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –PPGE3M. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre 2012.

MAIER, C.R.; JONES, L.E. The influence of aluminum phosphates on graphite oxidation. *Carbon* Vol.43, No.11, pg. 2272-2276, 2005.

MANOCHA L.M.; MANOCHA, S. M. Studies on solution-derived ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Carbon*, vol.33, nº4, p.435-440, 1995.

MARQUES, L.R. Avaliação técnica e microestrutural entre tijolos dolomíticos de alto desempenho para a indústria siderúrgica. 2012, 86 pgs. Dissertação – PPGE3M/UFRGS. Porto Alegre, 2012.

MCKEE, D.W.; SPIRO, C.L.; LAMBY, E.J. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon*, vol.22, nº 3, pg.285-290, 1984.

MCKEE, D.W.; SPIRO, C.L.; LAMBY, E.J. The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons. *Carbon*, vol.22, nº 6, pg.507-5011, 1984.

MCKEE, D.W. Metal oxides as catalysts for de oxidation of graphite. *Carbon* 8, pg. 623-655, nov.1970.

MCKEE, D.W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. *Fuel*, vol.62, pg.170-175, fev.1983.

MENCZEL, J.D., PRIME, R.B. (editores). Thermal analysis of polymers – Fundamentals and Applications. New Jersey, John Wileyand Sons, Inc. 2009, 688 pgs.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Relatório Técnico 71 – Refratários. Contrato nº 48000.003155/2007-17: desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral.

Disponível em

http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_transformacao_mineral_no_brasil/P45_RT71_Perfil_dos_Refratxrios.pdf. Acessado em 23.02.2013.

MORRIS, J.H. *et al.* The chemistry and binding properties of aluminium phosphates. *Chem. Soc. Rev*, No.6, pg. 173-194, 1977.

NECHEPURENKO, A.; SAMUNI, S. Oxidation Protection of Graphite by BN Coatings. *Journal of Solid State Chemistry* 154, p. 162-164, 2000.

OH, S.G.; RODRIGUEZ, N.M. In situ electron microscopy studies of the inhibition of graphite oxidation by phosphorus. *J.Mater*, vol.8, nº 11, pg. 2879-2888, 1993.

OLIVEIRA, I.R. *et al.* Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. *Cerâmica* Vol. 46, No. 300, pgs.186-195, 2000.

PARK, S.; SEO, M. The effects of MoSi₂ on the oxidation behavior of carbon/carbon composites. *Carbon* 39, p.1229–1235,2001.

PUZIY, A.M. *et al.* XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon* 46, pg. 2113-2123, set. 2008.

PIERSON, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. New Jersey: Noyes Publications, 1993, 399 pgs.

RADOVIC, L.R. Active sites graphene and the mechanism of CO₂ formation in carbon oxidation. *Jacs*, vol. 131, nº 47, pg.17166-17175, jun. 2009.

RADOVIC, L.R. *et al.* The role of substitutional boron in carbon oxidation. *Carbon* Vol.36, No.12, Pg. 1841-1854, 1998.

REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc.* 362, pg.2271-2288, 2004.

RODRIGUEZ, N.M *et al.*Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using in situ electron microscopy techniques. *J.Mater.Res.*, Vol.8, No.8, aug 1993.

ROSAS, J. M. *et al.* Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons. *Carbon* 50, pg. 1523-1537, 2012.

ROY, A. K. *et al.* Oxidation protection of carbon fibers by coating with alumina and/or titania using atomic layer deposition. *Carbon* 50, p.761-770, 2012.

SAVCHENKO, D.V. *et al.* Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New carbon materials*, Vol.27, No.1, pg.12-18, 2012.

SEMCHENKO, G. D. Physicochemical aspects of graphite protection from oxidation in heat treatment of mixtures on ethyl silicate binder. *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 39,p.411 -414, Nov. 1998

SHARIF, M. *et al.* Coating of graphite flakes with MgO/carbon nanocomposite via gas state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 500, p.74-77, 2010.

SHENDEROVA, O.A., GRUEN, D.M. (Editors). Ultrananocrystalline diamonds 2nd edition. Synthesis, properties and applications. Elsevier, 2012, 584 pgs.

SILVERSTEIN, R.M. *et al.* Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7a edição, Rio de Janeiro. Editora LTC, 2006, 508 pgs.

SPIRO, C.L. *et al.* Significant parameters in the catalysed CO₂ gasification of coal chars. *Fuel*, vol. 62, p. 323-330, jul.1983.

SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts 3rd Edition. John Wiley and Sons Ltda, 362 pgs.

SOGABE, T. *et al.* Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation. *Carbon* Vol.35, No.1, pg. 67-72, 1997.

SPIRO, C.L. *et al.* Significant parameters in the catalysed CO₂ gasification of coal chars. *Fuel*, vol. 62, pg. 323-330, jul.1983.

SUKDEO, P. CFD simulation of nuclear graphite oxidation. 2010. 176 pgs. Tese de doutorado – North-West University, South Africa, 2010. Disponível em <http://dspace.nwu.ac.za/handle/10394/4231>. Acesso em 23.02.2013.

Mettler-Toledo TA Applications HB413. Influence of sample preparation on TGA curves. Disponível em www.mt.com. Acessado em 23.02.2013.

TOMITA, A. Catalysis of carbon-gas reactions. *Catalysis surveys from japan*, Vol.5, No.1, pg. 17-24, 2001.

TRICOT, G. *et al.* Inhibition of the catalytic oxidation of carbon/carbon composite materials by an aluminophosphate coating. *Carbon* 50, pg. 3440-3445, 2012.

TRICOT, G. *et al.* New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study. *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 28, No. 6, pgs, 1135–1141, 2008.

VIPPOLA, M. *et al.* Thermal Analysis of plasma sprayed oxide coatings sealed with aluminium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society* 22, pg.1937-1946, 2002.

- WANG, Q. *et al.* Effect of boron on graphite oxidation – a theoretical study. *Carbon* Vol.35, No.2, pg 307-313, 1997.
- WESTWOOD, A.V.K.; LU, B. R. S. Oxidation resistant carbon materials derived from boronated carbon–silicon alloys. *Carbon* 42, p. 3071–3080, 2004.
- WU, X.; RADOVIC, L.R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* 44, pg.141-151, 2006.
- WU, X.; RADOVIC, L.R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by boron-doping. *Carbon* 43, pg.1768-1777, 2005.
- XIAOTING, J. *et al.* Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale* 3, pg 86-95, 2011.
- YILMAZ, S.; KALPAKLI, Y. K.; YILMAZ, E. Synthesis and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol–gel method. *Ceramics International* 35, p. 2029–2034, 2009.
- ZAGHIB, K.; SONG, X.; KINOSHITA, K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite: isothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta* 371, pg. 57-64, 2001.
- ZENG, G. Oxidation resistivity of boride coating of graphite anode sample. *Materials Chemistry and Physics* 95, p. 183–187, 2006.
- ZHANG, S.; LEE, W.E. Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al₂O₃/SiO₂sol-gel coatings. *Journal of the European, Ceramic Society* 23, p. 1215–1221,2003.
- ZHANG, W. Calculation model of edge carbon atoms in graphite particles for anode of lithium-ion batteries. *Nonferrous Met.* 21, pg. 2466–2475, abr.2011.
- ZHANG, Y. *et al.* C/SiC/Si-Mo-Cr multilayer coating for carbon/carbon composites for oxidation protection. *New Carbon Materials*, vol. 27, p.105-109, Apr. 2012