

3

Procedimento Experimental

Neste capítulo serão descritos o aparato experimental e o procedimento adotado para o desenvolvimento do trabalho.

3.1

Estudo termodinâmico

A termodinâmica é uma ferramenta útil no desenvolvimento de novos processos. Os cálculos termodinâmicos podem estabelecer a conversão teórica e os parâmetros operacionais importantes na condução dos experimentos, tais como, temperatura, pressão e concentração de reagentes.

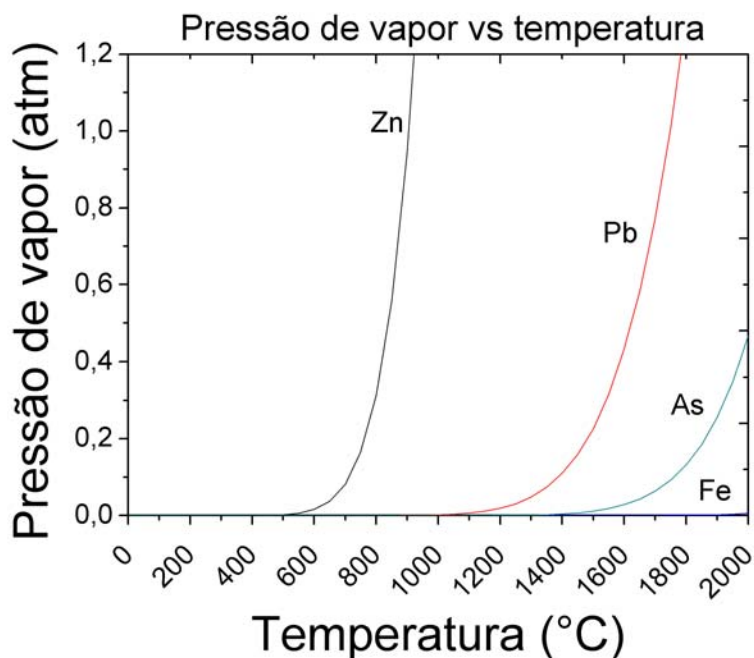


Figura 3.1: Pressão de vapor comparativa do reagente utilizado para a síntese de ZnO.

Os diagramas que serão apresentados foram calculados usando o programa HSC5.1. O estudo termodinâmico apresentado a seguir analisa a vaporização de zinco e dos elementos contaminantes da fonte de zinco utilizada (Zn 99,98% apresentando 0,01% Fe; 0,01%Pb e 0,1 ppm de As). A Figura 3.1 mostra a pressão de vapor do zinco e dos elementos contaminantes versus a temperatura. Este levantamento mostrou que a partir de 500°C a pressão de vapor de zinco já é significativa e aproxima-se de 1 atm (101325 Pa) para temperaturas próximas de 850°C. pode-se observar também que os elementos contaminantes não apresentam pressões de vapor significativas nas temperaturas em que os experimentos foram executados.

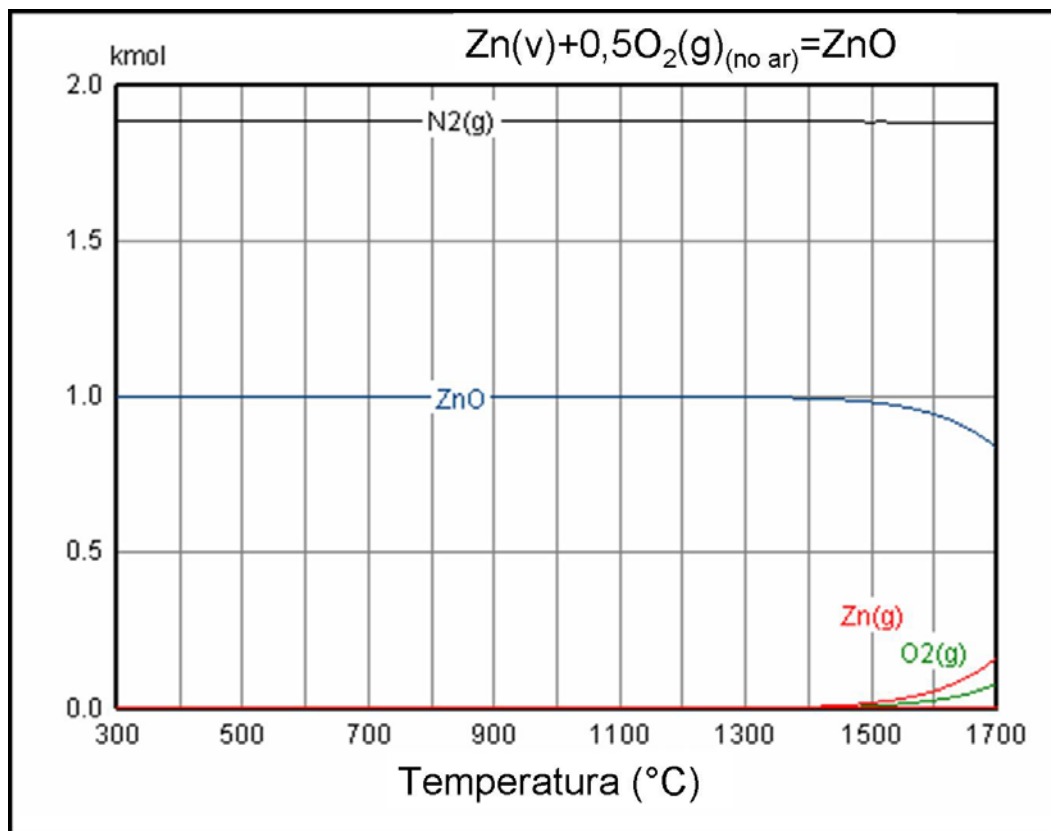


Figura 3.2: Diagrama de composição de equilíbrio.

A Figura 3.2 mostra a composição de equilíbrio versus a temperatura para o sistema reacional de $\text{Zn} : \text{O}_2(\text{ar})$. Pode-se observar que a formação de ZnO a partir da reação em fase gasosa entre o Zn(v) e o $\text{O}_2(\text{g})$ é possível em toda a faixa de temperatura analisada. Pode-se observar também que o ZnO começa a se decompor em temperaturas acima de 1400°C.

3.2

Síntese do ZnO por reação do Zn(v) com o oxigênio

3.2.1

Síntese com o Sistema Estacionário

A síntese do ZnO foi realizada em um forno tubular. A reação se processou no interior de um tubo de alumina com 34,5 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,7 cm. Neste sistema as duas extremidades do tubo se encontravam abertas para o ambiente. No centro do tubo de alumina foi colocado um cadinho alumina de 8,5 cm de comprimento com uma amostra de 3 gramas de Zn em seu interior, conforme mostrado na Figura 3.3.

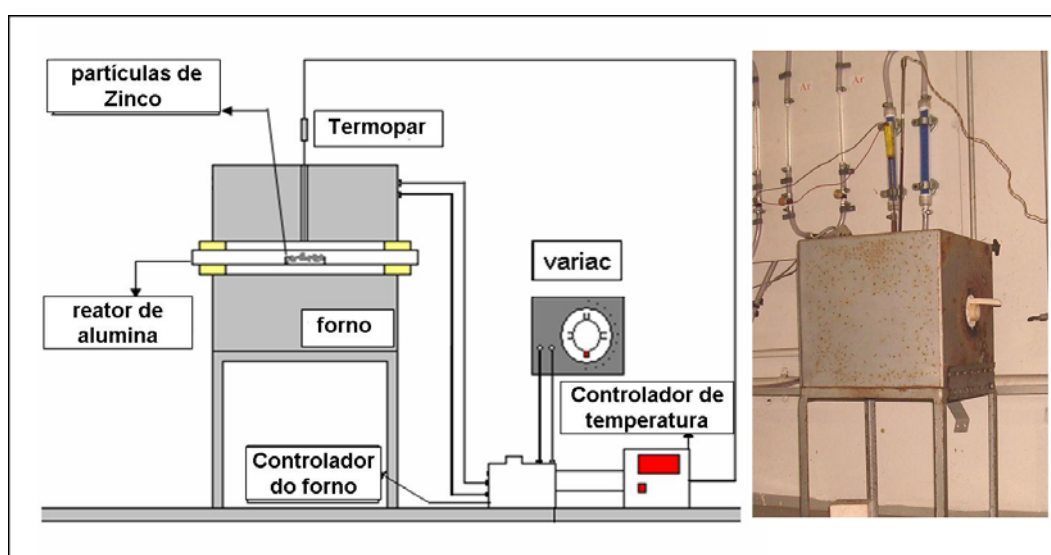


Figura 3.3: Desenho esquemático e fotografia do sistema para a síntese de ZnO.

Inicialmente, a amostra de Zn foi colocada dentro do reator a temperatura ambiente (25°C). O forno foi então aquecido até alcançar as respectivas temperaturas de trabalho. A síntese do ZnO foi realizada nas temperaturas de 900°C, 920°C, 925°C, 950°C e 1000°C. O incremento da temperatura do forno descreve uma curva do tipo *ln t*, mostrando que a velocidade de aquecimento não é uniforme (Apendice-A). As velocidades médias para o aquecimento, determinadas experimentalmente, foram: 900°C/4h, 920°C/4,5h, 925°C/4,5h, 940°C/5h e 1000°C/6h. Após atingir a temperatura desejada, a reação foi executada durante um tempo experimental de 30 min para a o experimento realizado a 900°C; 60 min para os experimentos realizados nas temperaturas de 920, 940 e 1000°C e 90 min na experiência realizada em 925°C . Após o término da experiência o forno era resfriado até a temperatura ambiente para a coleta da amostra.

O pó de ZnO depositado no interior do forno, foi cuidadosamente coletado a partir das regiões do reator (Figura 3.4)

As regiões do forno, de onde se coletaram as partículas de ZnO estão de acordo com a distribuição geométrica mostrada na deposição e relacionada com as temperaturas mostradas nessas zonas. Isto quer dizer que as zonas de deposição do forno serão descritas por meio da comparação com a temperatura do centro do forno ($T_{síntese}$), assim:

- A *Zona 1* se encontra nos extremos do forno e é a zona onde se encontram as mais baixas temperaturas. Estão na faixa de $T_{síntese} - 400^{\circ}C$ até $T_{síntese} - 250^{\circ}C$.
- A *Zona 2* se encontra entre o centro e os extremos do forno, nesta zona se encontram temperaturas na faixa de $T_{síntese} - 250^{\circ}C$ até $T_{síntese} - 100^{\circ}C$.
- A *Zona 3* é zona do centro do forno e a sua temperatura é mantida ao redor da ($T_{síntese}$).

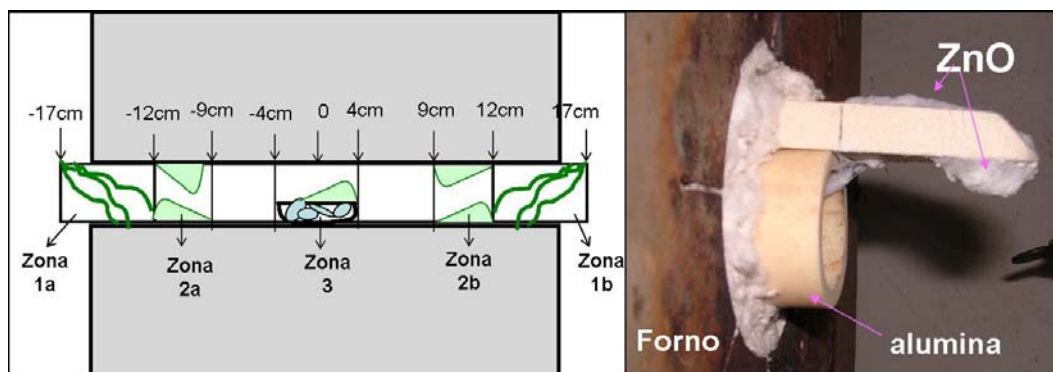


Figura 3.4: Regiões de coleta de amostras.

O material coletado nos diferentes experimentos foi analisado por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Fotoluminescência (PL) e Catodoluminescência (CL). A exceção dos cristais macroscópicos obtidos na temperatura de $900^{\circ}C$, que foram analisados por MO, MEV, CL e Espectroscopia por Dispersão de Energia Característica de Raios-X (EDS).

3.2.2

Síntese com o Sistema Dinâmico

Com o objetivo de obter controle do tamanho das partículas de ZnO, um segundo sistema reacional que será chamado de "sistema dinâmico" foi elaborado. Utilizou-se o mesmo forno tubular, no entanto um reator de quartzo com 50 cm de comprimento e 5,7 cm de diâmetro interno, foi acoplado a um aparato para injeção de gases, e outro aparato para recolhimento do pó. O aparelho de injeção acopla um tubo de vidro de 7 mm de diâmetro para injeção do argônio na e um tubo de quartzo de 5 mm de diâmetro e 45 cm de comprimento, cuja extremidade é formada por um pequeno a um pequeno balão de injeção com 4 furos de 1 mm de diâmetro que tem a função de espalhar o ar necessário para o processo de síntese.

O esquema do sistema dinâmico é mostrado na Figura 3.5. Este sistema foi conectado a um cilindro de Argônio industrial (Ar) com um teor 99,98% de pureza e a um cilindro de ar sintético (79% N_2 e 21% O_2). O argônio foi utilizado como gás de arraste e também para criar uma atmosfera inerte dentro da câmara reacional durante o período de aquecimento do zinco. O cilindro de ar sintético foi utilizado como fonte de oxigênio para a formação dos cristais de ZnO. Dois rotômetros foram utilizados para medir a vazão dos gases. O aparato de coleta dos pós de ZnO consiste em um balão de vidro, seccionado em duas semi-esferas, entre as quais se acoplava uma folha de papel de filtro qualitativo de 12,5cm de diâmetro.

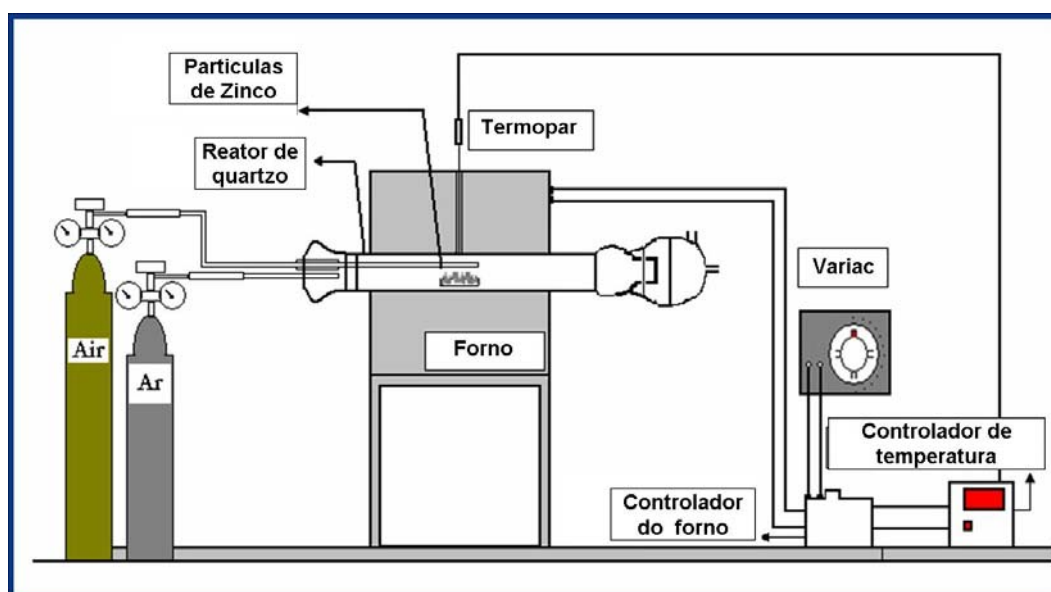


Figura 3.5: Desenho esquemático do sistema dinâmico para síntese de ZnO.

Os experimentos no sistema dinâmico foram realizados com a tempera-

tura interna do reator em 900 °C. Na saída do reator é conectado ao aparelho de coleta de pó. Durante o aquecimento, o reator permanece vazio (sem reagente), quando o sistema alcança a temperatura de reação o seguinte procedimento foi adotado:

1. O argônio (Ar) é liberado para o interior do reator propiciando uma atmosfera inerte, necessário para evitar a oxidação precoce da amostra de zinco, colocada no centro do forno, uma vez atingida a temperatura de trabalho,
2. A amostra de Zn contida no interior da barquete de alumina foi colocada no centro do reator.
3. O ar sintético foi injetado por intermédio de um fino tubo de quartzo que tem a sua extremidade posicionada em cerca de 5 cm após do centro do forno, após a localização da barquete com a amostra de Zn.

O arraste de Zn(v) pelo argônio para a região onde o oxigênio é injetado (ar sintético), promove a formação de partículas de ZnO , que são recolhidas ao longo do interior do reator e também no papel de filtro do aparato de coleta de pó. Os experimentos foram realizados com diferentes vazões dos gases de arraste e racional, exceto a experiência 11 que foi executada com ausência do papel de filtro no aparelho de coleta de pó para testar a influência do papel de filtro na turbulência encontrada na região de saída das partículas.

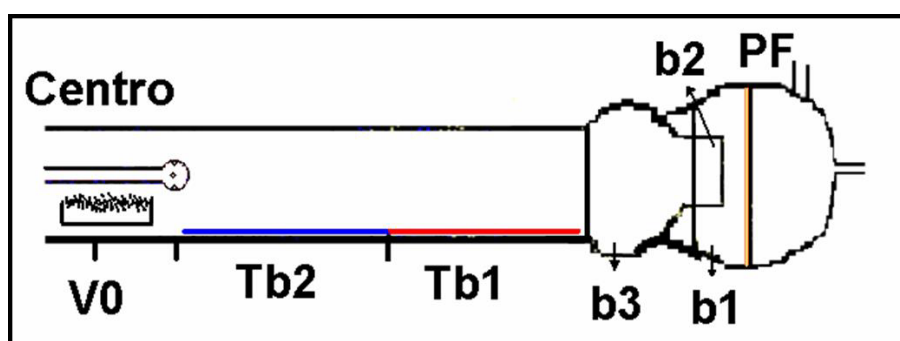


Figura 3.6: Regiões de recolhimento de pó dentro do sistema dinâmico.

As experiências 11 e 12 apresentaram formação de ZnO no primeiro estágio do processo de síntese. Observando-se deposição de zinco no reator e conseqüentemente no aparelho de coleta após 5 minutos do início do processo de síntese. A experiência 12 foi realizada com o dobro do tempo da experiência 11 para compensar a perda de material pelo aparelho de coleta que se encontrava aberto ao ambiente.

As vazões utilizadas nos experimentos de formação de ZnO estão listadas na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Vazões de argônio e ar utilizadas na realização das experiências

n°	temperatura	Ar	ar	tempo
	°C	$\frac{l}{min}$	$\frac{l}{min}$	min
1	900	0,5	0,0	60
2	900	0,5	0,3	15
3	900	0,5	0,5	15
4	900	0,75	0,5	15
5	900	0,5	0,75	30
6	900	0,7	1	30
7	900	0,08	0,3	30
8	900	0,2	0,3	30
9	900	0,4	0,6	30
10	900	0,6	0,9	15
11	900	0,6	0,9	30
12	900	0,3	0,45	60

A coleta das partículas foi feita por regiões que foram escolhidas de acordo com o local de deposição dentro do reator e no aparato coletor de pó, como está indicado na Figura 3.6. Além, da região I_z , que corresponde à peça de injeção do argônio, aonde foram coletadas as partículas de Zn.

As partículas coletadas nos diferentes experimentos foram analisadas por DRX das amostras representativas de toda a corrida. O análise por MEV foi realizado para as regiões PF, b1, b2, b3, e Tb1. As observações no TEM foram restritas as amostras coletadas da zona Tb1 da experiência 1, que apresentou maior presença de tetrapodos.

Os resultados destes estudos serão apresentados mais adiante.