

Conrado Bentivoglio Setti

**Avaliação do efeito da moagem intensiva e variação
estequiométrica nas reações induzidas por microondas
do sistema $\text{Mg:Al:B}_2\text{O}_3\text{:C}$**

São Paulo

2013

Conrado Bentivoglio Setti

Avaliação do efeito da moagem intensiva e variação estequiométrica nas reações induzidas por microondas do sistema $\text{Mg:Al:B}_2\text{O}_3\text{:C}$

Trabalho de Formatura
destinado à graduação
em Engenharia de
Materiais pela Escola
Politécnica da
Universidade de São
Paulo.

Orientador:

Prof. Dr. Guilherme
Frederico Bernardo Lenz
e Silva

São Paulo

2013

Sumário

Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	5
Lista de Símbolos e Abreviaturas	6
Lista de Equações	7
1. Objetivo	8
2. Introdução	8
3. Revisão Bibliográfica	9
3.1. Reações Metalotérmicas	9
3.2. Reações Carbotérmicas	13
3.3. Processamento de materiais em Microondas	14
3.3.1. Interação Microondas / Material.....	15
3.3.2. Mecanismo de aquecimento.....	16
3.4. Moagem	19
3.4.1. Moagem de Alta Energia	20
3.4.1.1. Tipos de moinho	21
i. Moinhos Vibratórios (SPEX)	21
ii. Moinhos Planetários	23
iii. Moinhos de Atrição.....	24
3.4.1.2. Variáveis do processo de cominuição	25
i. Tempo de Moagem	25
ii. Temperatura de Moagem	26
iii. Relação de peso entre bolas e material a ser processado.....	28
3.5. Técnicas de Caracterização de Materiais	29
3.5.1. Difração de raios X.....	29
4. Trabalho Experimental: Materiais e Métodos.....	32
4.1. Materiais.....	32
4.2. Metodologia e Planejamento dos experimentos	37
4.3. Tratamento no microondas.....	41
5. Discussões e Resultados	42
Anexo I (Difração de raios X das amostras A.4, A.8 e A.12)	44
Anexo II (Difração de raios X das amostras C.3, C.7 e C.11)	46
6. Referências Bibliográficas	50

Lista de Figuras

FIGURA 1 – VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA ALGUNS ELEMENTOS. [3]	10
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE ELLINGHAM PARA FORMAÇÃO DOS PRINCIPAIS CARBETOS [4]	12
FIGURA 3 - INTERAÇÃO DAS MICROONDAS COM OS MATERIAIS [11]	16
FIGURA 4 – MECANISMO DE CASCATEAMENTO NO INTERIOR DE UM MOINHO DE BOLAS. [14]	20
FIGURA 5 – MOINHO SPEX 8000M MIXER MILL [19]	22
FIGURA 6 – CONJUNTO COM RECIPIENTE E BOLAS DE AÇO INOXIDÁVEL UTILIZADOS NO MOINHO SPEX 8000M MIXER MILL [19]	22
FIGURA 7 – MOINHO PLANETÁRIO FRITSCH PULVERISETTE P-5 COMPOSTO POR 4 CARCAÇAS [18]	23
FIGURA 8 – MOINHO DE ATRIÇÃO MODELO 1-S, FABRICADO PELA UNION PROCESS, AKRON, OH [18]	24
FIGURA 9 – RELAÇÕES ENTRE GRANULOMETRIA FINAL DO PÓ PROCESSADO COM TEMPO DE MOAGEM PARA DOIS TIPOS DE MOINHOS: PLANETÁRIOS E DE ATRIÇÃO [18]	26
FIGURA 10 – EFEITO DA TEMPERATURA DE MOAGEM NA GRANULOMETRIA FINAL DO PÓ PROCESSADO E DO TEMPO DE MOAGEM [18]	27
FIGURA 11 – EFEITO DA BPR NO TEMPO DE MOAGEM E GRANULOMETRIA FINAL DO PÓ PROCESSADO [18]	28
FIGURA 12 - LOCALIZAÇÃO DOS RAIOS X NO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	29
FIGURA 13 – MECANISMO DE EMISSÃO DE RAIOS X. [24]	30
FIGURA 14 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM DIFERENTES PLANOS ATÔMICOS, OBEDECENDO A LEI DE BRAGG	31
FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DO QUARTZO, NaCl E QUARTZO + NaCl	32
FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO DISCRETA DOS TAMANHOS DE GRÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS Al, Mg, B ₂ O ₃ E NEGRO DE FUMO	33
FIGURA 17 - DIÂMETROS MÉDIOS (D ₅₀) DAS MATÉRIAS PRIMAS Al, Mg, NEGRO DE FUMO E ÓXIDO DE BORO.	33
FIGURA 18 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA MATÉRIA PRIMA ALUMÍNIO.	34
FIGURA 19 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA MATÉRIA PRIMA MAGNÉSIO	35
FIGURA 20 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA MATÉRIA PRIMA ÓXIDO DE BORO	35
FIGURA 21 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA LIGA Al-Mg	36
FIGURA 22 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA MATÉRIA PRIMA NEGRO DE FUMO	36
FIGURA 23 - PRENSA HIDRÁULICA UTILIZADA NA PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS	40
FIGURA 24 – GRÁFICO RELACIONANDO A DENSIDADE A VERDE GEOMÉTRICA EM FUNÇÃO DAS ALTURAS DAS PASTILHAS.	40
FIGURA 25 – LIBERAÇÃO DE ENERGIA DURANTE A QUEIMA DAS AMOSTRAS NO MICROONDAS	41
FIGURA 26 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA A AMOSTRA A.4 ANTES E APÓS A QUEIMA EM MICROONDAS. DESTAQUE PARA O APARECIMENTO DA FASE AlB ₁₀	43
FIGURA 27 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA A AMOSTRA C.3 ANTES E APÓS A QUEIMA EM MICROONDAS. DESTAQUE PARA O APARECIMENTO DA FASE ESPINÉLIO	43
FIGURA 28 – CÁLCULOS TERMODINÂMICOS PARA A REAÇÃO I	48
FIGURA 29 - CÁLCULOS TERMODINÂMICOS PARA A REAÇÃO II	48
FIGURA 30 - CÁLCULOS TERMODINÂMICOS PARA A REAÇÃO III	49

Lista de Tabelas

Tabela 1.....	9
Tabela 2.....	11
Tabela 3.....	31
Tabela 4.....	32
Tabela 5.....	33
Tabela 6.....	33

Lista de Símbolos e Abreviaturas

BPR: Relação de peso entre as bolas do moinho e do material a ser moído (Ball to Powder Ratio)

MM: Massa Molar

ΔH^0 : Variação de Entalpia no estado padrão (25° C, 1 atm)

ΔG : Energia livre de Gibbs

ϵ_0 : permissividade no espaço ($\epsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12}$ F/m)

$\epsilon'(\omega)$: constante dielétrica do material

$\epsilon''(\omega)$: fator de perda dielétrica do material

ϵ'_r : constante dielétrica relativa

ϵ''_r : fator de perdas dielétricas relativo

ω : frequência angular de radiação

$\tan \delta$: tangente de perdas

ϵ''_{eff} : fator de perdas dielétricas total

E_{int} = campo elétrico interno do material

λ_0 = comprimento de onda da radiação incidente

G_c = taxa crítica de liberação de energia

R_0 = resistência à quebra no início da ruptura

Lista de Equações

Equação 1.....	11
Equação 2.....	11
Equação 3.....	15
Equação 4.....	16
Equação 5.....	16
Equação 6.....	17
Equação 7.....	18
Equação 8.....	29

1. Objetivo

Avaliar os efeitos da moagem de alta energia e da radiação eletromagnética de microondas na redução aluminotérmica e magnésiotérmica do óxido de boro.

2. Introdução

Os processos de redução metalotérmica tem despertado grande interesse para a indústria por suas aplicações nas áreas de fundição, soldagens especiais e, mais recentemente, sintetização de cerâmicas avançadas e compostos refratários. [1]

Em termos gerais, estes processos caracterizam-se por serem reações em estado sólido que consistem em utilizar um metal como agente redutor, sendo que os mais comuns são o silício (Si), magnésio (Mg) e o alumínio (Al), onde as operações são denominadas silicotermia, magnésiotermia e aluminotermia, respectivamente. De forma análoga, os processos que utilizam o elemento carbono (C) como agente redutor, caracterizam as reações carbotérmicas.

O estudo e conhecimento destes processos permitiram o desenvolvimento de compostos como boretos, carbetos e nitretos, os quais encontram vastas aplicações em nossa sociedade, principalmente em indústrias pesadas.

Como os mecanismos termodinâmicos e de cinética química envolvidos nestas reações estão atrelados a altas temperaturas, faz-se necessário a utilização de fornos de alta potência e, conseqüentemente, elevados gastos energéticos.

Naturalmente, a produção em larga escala destes tipos de materiais ainda representa um alto custo para estes setores, de forma que a aprimoração e inovação das técnicas convencionais de sintetização é um passo fundamental para solucionar este problema.

O aquecimento através da radiação de microondas mostra-se como um método interessante para diminuir estes custos, por proporcionar um aquecimento uniforme, eficiente e barato.

Outra forma de abordagem está na preparação das matérias primas, de forma que a redução dos tamanhos de grão destas ao nível nanométrico através da Moagem de Alta Energia propicia a diminuição da energia de

ativação das reações, resultando na diminuição das temperaturas necessárias para ignição.

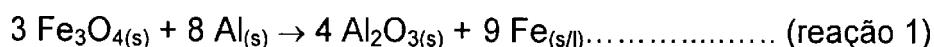
Logo, este trabalho dedica-se a estudar o efeito conjugado do tempo de moagem dos reagentes e da radiação de microondas na viabilidade de redução do óxido de boro e sintetização de carbetos.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Reações Metalotérmicas

As reações metalotérmicas podem ser empregadas de duas formas diferentes:

- i. Na redução de um mineral pelo emprego de um metal como agente redutor com o propósito de se produzir um metal de interesse, como na reação:



- ii. Na redução do óxido por um metal e a subsequente reação de um elemento deste óxido para sintetização de um composto de interesse, como na reação:



Onde primeiro ocorre a redução do óxido, no caso $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Zr}$, na qual observa-se maior geração de calor, seguida pela formação do composto desejado, no caso:



As reações metalotérmicas são normalmente exotérmicas. Quanto maior for a afinidade do agente redutor com o Oxigênio, mais exotérmica será a

reação. Por isso, dependendo do agente redutor utilizado, as reações podem ser iniciadas apenas com uma ignição inicial. [2]

O alumínio e o magnésio são agentes redutores muito utilizados por possuírem baixas energias livres em relação a outros agentes redutores e permitem que a redução ocorra em temperaturas relativamente baixas.

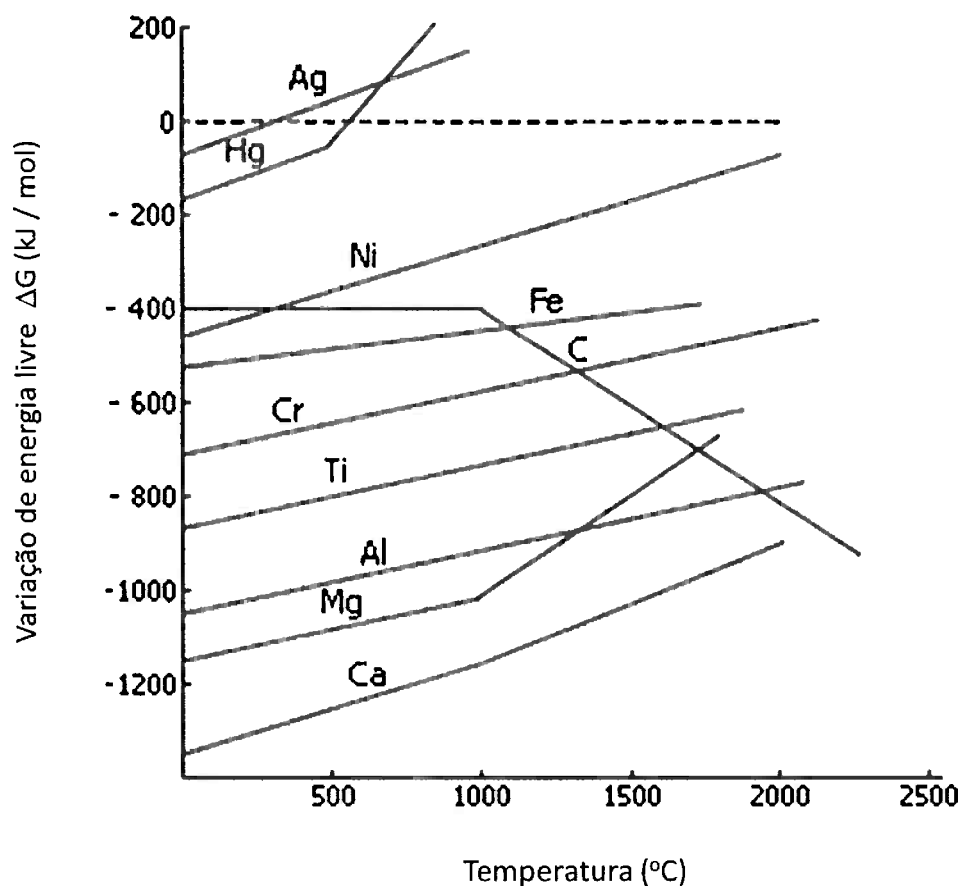
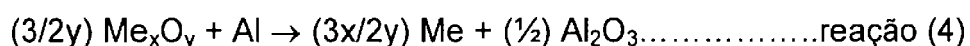


Figura 1 – Variação de energia livre em função da temperatura para alguns elementos. [3]

Um fator importante a ser considerado nestas reações é a variação de entalpia (ΔH). Para uma reação aluminotérmica genérica, pode-se calcular a variação de entalpia, por mol de alumínio, da seguinte forma:



$$\Delta H^0 = 1/2 \Delta H^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) - (3/2y) \Delta H^0 (\text{Me}_x\text{O}_y) \dots \dots \dots \text{equação (1)}$$

A soma das massas molares (MM) será dada por:

$$MM = \frac{1}{2} Al_2O_3 + (3x/2y) Me \dots \dots \dots \text{equação (2)}$$

Ao dividir a variação de entalpia pela soma das massas molares, pode-se inferir informações importantes à respeito do comportamento da reação, conforme a tabela 1.

Tabela 1 – Efeito do calor em reações metalotérmicas [2]

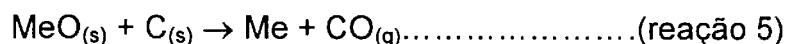
$\Delta H^0 / MM$ [cal / g]	Efeito
>1100	Reação violenta, possivelmente explosiva.
550-1100	Reação auto-sustentável
<550	Calor da reação é insuficiente para o aquecimento dos produtos até a fusão

Uma maneira de se controlar uma reação muito violenta é adicionar componentes inertes, como por exemplo, MgO, Al₂O₃, os quais absorvem calor ao se aquecer, ou então componentes ativos (CaCO₃), que absorvem calor ao se decompor e aquecer os produtos de sua decomposição. [2]



3.2. Reações Carbotérmicas

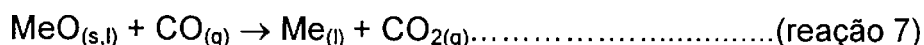
As reações carbotérmicas geralmente ocorrem entre um óxido metálico e uma fonte de carbono, onde esta pode ser o negro de fumo, grafita, coque de petróleo, etc. Uma reação genérica deste tipo pode ser representada da seguinte maneira:



Estes tipos de reação caracterizam-se por serem altamente endotérmicas, de forma que, à pressão atmosférica, para que sejam termodinamicamente favoráveis, são necessárias temperaturas muito elevadas. [5]

De uma forma simplificada, pode-se afirmar que o carbono reduz um óxido quando o óxido de carbono (CO) é mais estável que o óxido a ser reduzido (MeO). Isto é, quando a reação apresentar variação de energia livre negativa (caracterizando uma reação espontânea).

Para reações no estado sólido, é mais conveniente representar uma redução carbotérmica por meio da reação dada pelo produto da reação 5 e da reação de Boudouard:



Tanto o carbono ou o óxido metálico podem ser usados em excesso. O componente em excesso é tipicamente selecionado com base em quão facilmente ele pode ser removido do produto principal em etapas de purificação após processamento. [5]

Através da tabela 2, observa-se que as reações tornam-se termodinamicamente possíveis à partir de temperaturas muito elevadas. Ainda assim, é necessário atingir temperaturas acima deste mínimo para que a reação ocorra a uma taxa razoável e, conseqüentemente, a obtenção dos carbetos / boretos desejados em quantidades significativas. [6]

Tabela 2 – Reações de redução carbotérmica na produção de alguns carbetos e boretos. [6]

Reação	T a $\Delta G = 0$ (K(°C))	ΔH a $\Delta G = 0$ (kJ/kg)
<i>Carbetos</i>		
$2Al_2O_3 + 9C \rightarrow Al_4C_3 + 6CO$	2 239 (1 966)	+ 16 478 (Al_4C_3)
$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$	1 834 (1 561)	+ 29 901 (B_4C)
$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$	1 788 (1 515)	+ 14 688 (SiC)
$TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO$	1 555 (1 282)	+ 8 663 (TiC)
$ZrO_2 + 3C \rightarrow ZrC + 2CO$	1 930 (1 657)	+ 6 258 (ZrC)
<i>Boretos</i>		
$Al_2O_3 + 12B_2O_3 + 39C \rightarrow 2AlB_{12} + 39CO$	1 852 (1 579)	+ 36 012 (AlB_{12})
$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow TiB_2 + 5CO$	1 582 (1 309)	+ 17 980 (TiB_2)
$2TiO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO$	1 260 (987)	+ 6 056 (TiB_2)
$ZrO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow ZrB_2 + 5CO$	1 770 (1 497)	+ 12 212 (ZrB_2)

Além disto, outras variáveis além da energia livre de Gibbs (ΔG) devem ser consideradas para que estas reações ocorram na prática, como a energia de ativação, resistência difusional, etc.

No que se refere ao controle da velocidade das reações, devem ser consideradas variáveis de natureza cinética, como a granulometria dos pós reagentes, grau de mistura, taxa de difusão, porosidade, presença de impurezas e catalisadores, etc. [4]

3.3. Processamento de materiais em microondas

A utilização da energia de microondas como fonte energética para processos industriais tem ganhado cada vez mais espaço em conferências e simpósios internacionais, pois dentre as várias vantagens frente às técnicas convencionais, duas se destacam: redução do tempo de processamento e economia de energia. [7]

Inicialmente, o uso de microondas limitava-se à aplicações onde utilizava-se temperaturas relativamente baixas, como aquecimento de alimentos e cura de resinas. No entanto, há um crescente interesse na investigação do uso de

energia de microondas para processos industriais em altas temperaturas, como no processamento de metais e carbetos metálicos. [8] [9]

A grande diferença ao se utilizar energia de microondas frente às técnicas convencionais para aquecer os materiais está no fato de que o padrão de aquecimento é inverso, ou seja, o material é aquecido a partir de seu interior [10].

3.3.1. Interação Microondas / Material

Microondas são ondas eletromagnéticas com frequência na faixa de 0,3 – 300 GHz e comprimentos de onda no intervalo de $1 - 10^{-3}$ m. De acordo com o material com que interagem, podem ser transmitidas, refletidas ou absorvidas. [7]

É possível dividir os materiais em quatro categorias de acordo com sua interação com as microondas:

- **Materiais transparentes:** caracterizam-se por permitirem a passagem de ondas de microondas sem perdas energéticas, como por exemplo, a alumina.
- **Materiais opacos:** caracterizam-se por refletir as ondas eletromagnéticas, como por exemplo, os metais.
- **Materiais com alta taxa de absorção:** caracterizam-se por apresentarem altas perdas dielétricas, contendo uma ou mais fases, como por exemplo, o SiC e o BC.
- **Materiais com taxa de absorção mista:** caracterizam-se por serem constituídos por uma matriz isolante (com baixas perdas dielétricas) e uma fase dispersa (com altas perdas dielétricas)

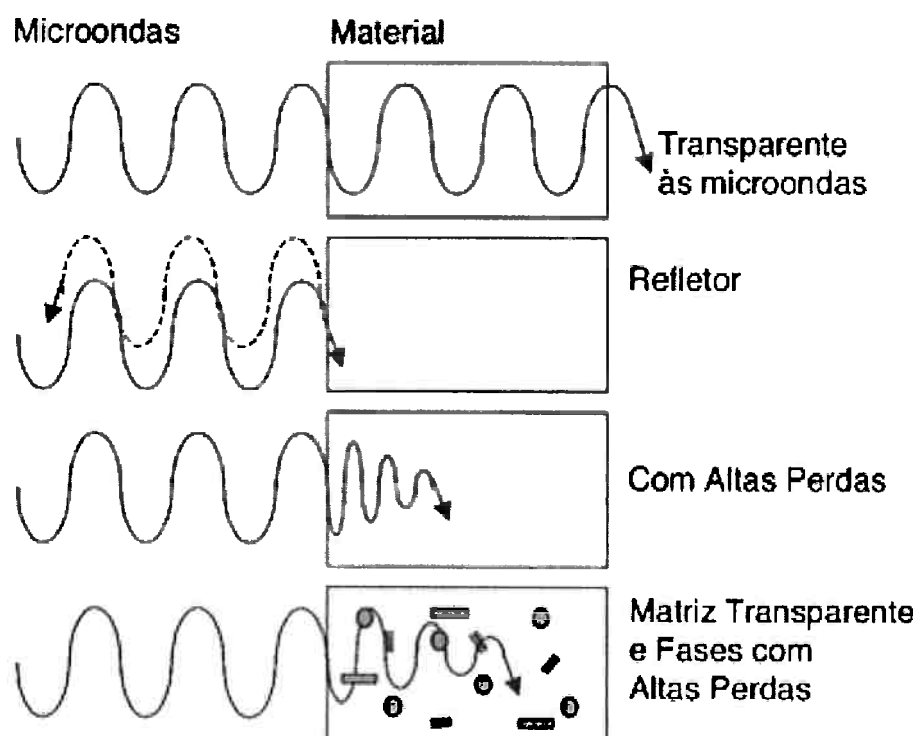


Figura 3 - Interação das microondas com os materiais [11].

3.3.2. Mecanismo de aquecimento

A interação das microondas com um material dielétrico relaciona-se com sua permissividade complexa, e é quantificada através da equação:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon_r'(\omega) - i\varepsilon_r''(\omega)) \dots (\text{equação 3})$$

Onde:

$$i = (-1)^{1/2}$$

ε_0 = permissividade no espaço ($\varepsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)

$\varepsilon'(\omega)$ = constante dielétrica do material

$\varepsilon''(\omega)$ = fator de perda dielétrica do material

ε_r' = constante dielétrica relativa

ε_r'' = fator de perdas dielétricas relativo

ω = frequência angular de radiação

Fisicamente pode-se pensar na constante dielétrica como a quantidade de energia contida no material na forma de campo elétrico e no fator de perdas como a medida de energia dissipada na forma de calor no material [12].

Assim, quando as microondas interagem com um material dielétrico, o campo elétrico interno do mesmo induz movimentos translacionais e rotacionais das cargas livres, onde a resistência a estes movimentos gera perdas energéticas, as quais são dissipadas na forma de calor e, conseqüentemente, aquecem o material. [11]

Pela dificuldade experimental encontrada para diferenciar os mecanismos de translação e rotação no aquecimento dos materiais em microondas, a literatura utiliza um parâmetro único, denominado tangente de perdas, para descrever a perda total de energia proveniente dos dois mecanismos, dado por:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon_{eff}''}{\varepsilon_r'} \dots\dots\dots(\text{equação 4})$$

Onde:

$\tan \delta$ = tangente de perdas

ε_{eff}'' = fator de perdas dielétricas total

O conceito físico da tangente de perdas pode ser definido como o intervalo de tempo entre a aplicação do campo eletromagnético (proveniente das radiações de microondas) e a polarização do material, a qual irá translacionar e/ou rotacionar as moléculas/átomos do material [13]

Em uma linguagem coloquial, pode-se interpretar esta grandeza da seguinte forma, quanto maior o valor da tangente de perdas de um material, mais facilmente ele será aquecido pela radiação de microondas.

Outro parâmetro a ser considerado é a potência absorvida (P) pelo volume de material (V) aquecido, dada por:

$$\frac{P}{V} = \frac{\omega \varepsilon_r' \operatorname{tg}(\delta) E_{int}^2}{2} \dots\dots\dots(\text{equação 5})$$

Onde:

E_{int} = campo elétrico interno do material

Finalmente, quando as microondas penetram no material, ocorre uma atenuação do campo elétrico interno e esta é definida na literatura como a distância à partir da superfície do material à partir da qual o E_{int} decresce de um valor de $1/e$ do valor inicial [7]. Esta distância é denominada Profundidade de Penetração (D_p):

$$D_p = \frac{\lambda_o}{2\pi} \left[\frac{2}{\varepsilon_r'(\sqrt{1+tg^2\delta}-1)} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(\text{equação 6})$$

Onde:

λ_o = comprimento de onda da radiação incidente

Desta forma, para materiais com valores de ε_r' elevados, como os metais, a profundidade de penetração aproxima-se de zero, o que explica seu comportamento refletor quanto à radiação de microondas.

Já para materiais com valores muito baixos de ε_r' , a profundidade de penetração é muito elevada, fazendo com que o material não absorva a radiação, o que caracteriza o comportamento de materiais transparentes à radiação de microondas.

Logo, os materiais com valores intermediários à estas duas situações são mais facilmente aquecidos pela radiação de microondas. [7]

3.4. Moagem

Nos fundamentos da cominuição de materiais, a moagem representa as operações destinadas a se trabalhar em faixas granulométricas abaixo de $\frac{3}{4}$ ", através dos mecanismos de arredondamento de partículas, quebra de pontas e abrasão. Conforme [14], os principais objetivos da moagem na indústria são:

- Liberação das espécies minerais com vistas às operações de concentração subsequentes
- Adequação de produtos às especificações granulométricas industriais: talco, cargas, etc.
- Transporte em minerodutos, por exemplo: concentrado de fosfato na Fosfértil, "*pellet feed*" da Samarco.
- Adequação à utilização subsequente, por exemplo: moagem do "*pellet feed*" para a pelotização.
- Aumento da área de superfície para facilitar a reação química em processos hidrometalúrgicos.

O item sublinhado indica o propósito da utilização da moagem neste trabalho, uma vez que o aumento da área superficial é um fator crítico para a diminuição da energia de ativação das reações em estado sólido.

A moagem pode ainda ser subdividida em moagem fina e ultra fina, para granulometrias menores que $100\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$, respectivamente. De acordo com [15], definiu-se como critério para quebra de uma partícula a seguinte relação:

$$G_c = R_0 \dots \dots \dots (\text{equação 7})$$

onde:

G_c = taxa crítica de liberação de energia

R_0 = resistência à quebra no início da ruptura

Com base neste critério monta-se o balanço de energia para equacionar os fenômenos da cominuição, ainda que para granulometrias abaixo do limite de transição quebradiça plástica ($1\mu\text{m} - 3\mu\text{m}$) os processos de cominuição não sejam totalmente compreendidos [15].

A situação ideal em um moinho de bolas para ser possível atingir granulometrias desta ordem de grandeza é o cascadeamento, onde a velocidade do moinho deve atingir tal valor que as bolas passam a percorrer uma trajetória parabólica em seu interior, conforme ilustra a figura 3.

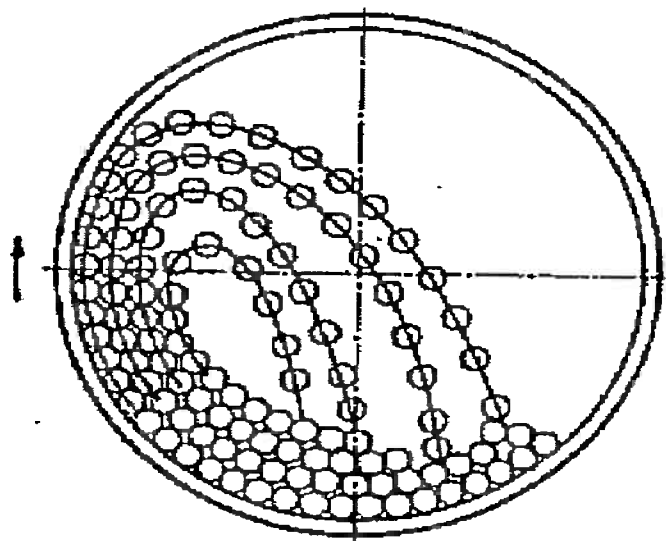


Figura 4 – Mecanismo de cascadeamento no interior de um moinho de bolas. [14]

3.4.1. Moagem de Alta Energia

A nomenclatura Moagem de Alta Energia (*high energy ball milling*) pode referir-se à diversos processos de acordo com a finalidade para que é utilizada, por exemplo [16]:

- Elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*): consiste na mistura de pós elementares sem reação química
- Moagem convencional (*mechanical milling*): consiste na mistura de elementos puros ou compostos

- Moagem com reação química (*mechano chemical*): consiste na mistura de matérias primas reativas no moinho.

Diferentemente dos moinhos convencionais, onde a diminuição do tamanho de partícula é feito à úmido e em baixas velocidades de rotação, a moagem de alta de energia é realizada para se atingir tamanhos granulométricos bem menores, podendo chegar até a escala nanométrica.

Para isso, são utilizadas altas velocidades de rotação, de forma que se obtenha um maior volume de massa moída com maior eficiência energética. [17]

3.4.1.1. Tipos de moinho

Tanto na indústria como em centros de pesquisa são utilizados diversos tipos de moinho, onde a escolha apropriada dependerá das matérias primas utilizadas, do produto final desejado e das variáveis que deverão ser consideradas no processo.

Uma descrição detalhada da gama de moinhos disponíveis no mercado pode ser encontrada em Wellenkamp [15]. A seguir encontram-se uma breve descrição sobre os principais tipos utilizados em escala laboratorial:

i. Moinhos Vibratórios (SPEX)

Estes moinhos são fabricados por SPEX CertPrep, NJ [18]. Possuem capacidade de processar até 20g de material por moagem e o movimento de vibração é composto por movimentos laterais e frontais, de forma a descrever um 8 no espaço.

Devido à amplitude de vibração (~ 5 cm) e velocidade de rotação (1200 RPM) do moinho, as bolas adquirem alta velocidade em seu interior, na ordem de 5 m/s, e, conseqüentemente, a força de impacto contra as paredes é elevada, proporcionando uma moagem altamente eficiente [18].



Figura 5 – Moinho Spex 8000M Mixer Mill [19]



Figura 6 – Conjunto com recipiente e bolas de aço inoxidável utilizados no moinho Spex 8000M Mixer Mill [19]

ii. Moinhos Planetários

Os moinhos planetários possuem este nome devido ao seu mecanismo de funcionamento, onde carcaças cilíndricas deslocam-se em trajetória circular ao redor de um ponto fixo central, lembrando o movimento descrito no sistema solar.

As carcaças possuem volumes de 500 mL, o que permite a moagem de uma quantidade maior de material em relação aos moinhos do tipo SPEX.



Figura 7 – Moinho Planetário Fritsch Pulverisette P-5 composto por 4 carcaças [18]

A aceleração adquirida no processo de moagem destes equipamentos chega até a 25 vezes a aceleração da gravidade, proporcionando uma moagem eficiente da matéria prima inicial [15].

No entanto, mesmo que a velocidade linear das bolas no interior destes moinhos sejam maiores se comparadas com o do tipo SPEX, a frequência de impacto das bolas com o material e com as paredes do moinho é menor, logo, estes moinhos são considerados de menor energia em relação aos moinhos SPEX.

iii. Moinhos de Atrição

Estes moinhos são mais indicados para moagens à úmido, e, se comparados aos moinhos do tipo SPEX, são considerados de baixa energia, pois operam à velocidades mais baixas ($\sim 0,5$ m/s) [18] [15].

A grande vantagem deste tipo de moinho em relação aos dois anteriormente citados é sua maior capacidade de moagem, ou seja, é possível moer até 40kg de pó dependendo do modelo utilizado.

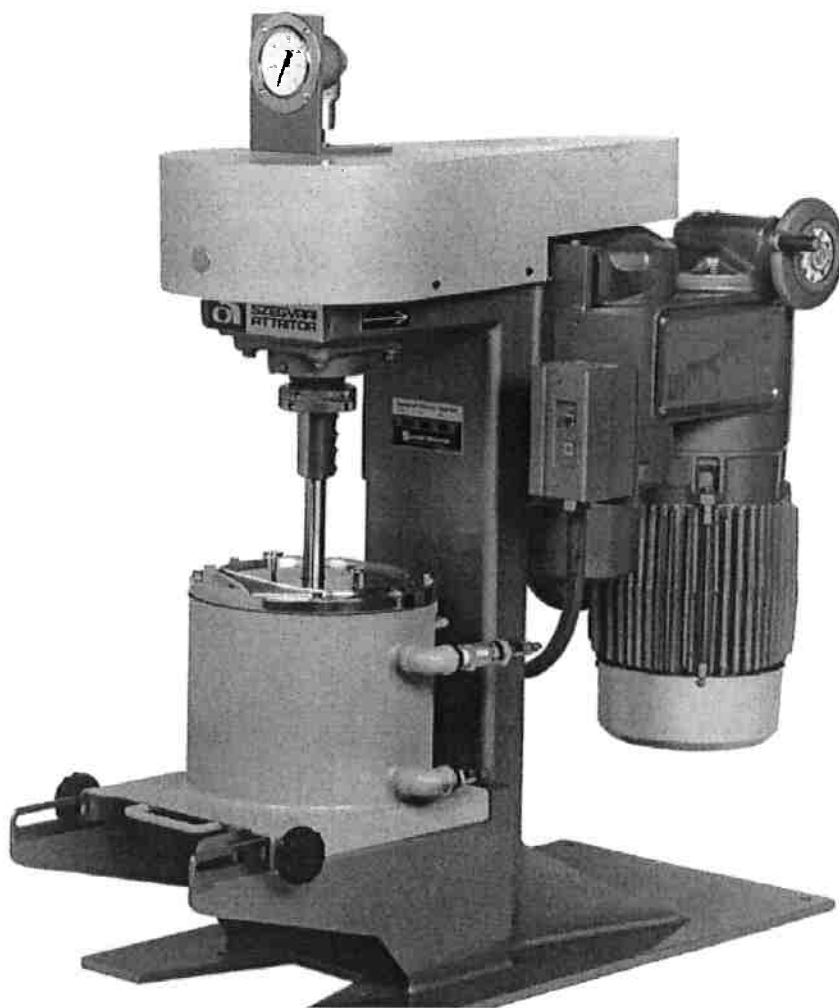


Figura 8 – Moinho de Atrição modelo 1-S, fabricado pela Union Process, Akron, OH [18].

3.4.1.2. Variáveis do processo de cominuição

i. Tempo de Moagem

O tempo de moagem é definitivamente um dos parâmetros mais importantes a serem controlados, uma vez que a ele afeta diretamente não só na granulometria final do pó processado como também nas fases formadas pela mistura das matérias primas [18].

Esta variável deve ser parametrizada de acordo com o tipo de moinho utilizado assim como a composição do pó utilizado, já que para cada tipo de moinho o tempo de moagem deve ser ajustado de acordo com suas especificações (velocidade e amplitude de rotações, frequência média de impactos, etc).

Para exemplificar este fato, consta na literatura que 20 minutos de moagem em um moinho do tipo SPEX equivale a 20 horas de moagem em um moinho comercial do tipo Invicta BX 920/2 [20].

O gráfico da figura 8 demonstra a diferença de tempo para se atingir uma mesma granulometria final ($1,8\mu\text{m}$) em moinhos do tipo Planetário e de Atrição, onde nota-se que no caso do moinho planetário o tempo de moagem é uma ordem de grandeza maior.

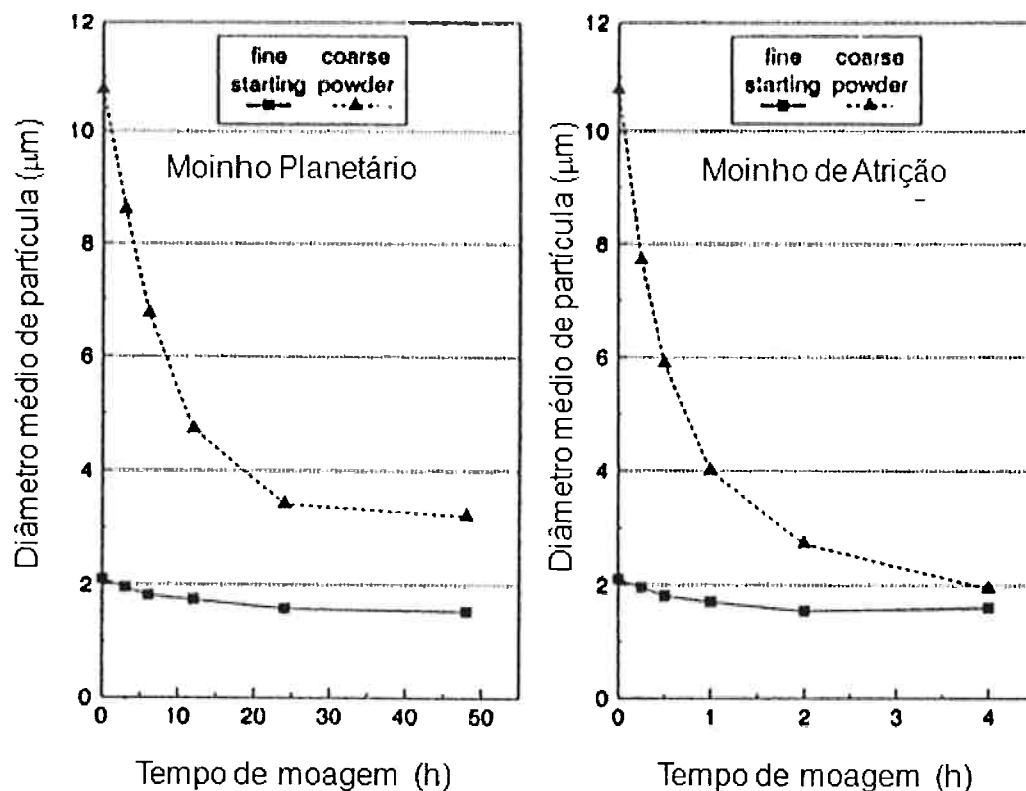


Figura 9 – Relações entre granulometria final do pó processado com tempo de moagem para dois tipos de moinhos: planetários e de atrição [18].

ii. Temperatura de Moagem

A temperatura durante a moagem está relacionada tanto com a granulometria final como com a microestrutura do pó processado.

Para altas temperaturas, associa-se altos valores de difusividade e mobilidade atômica, que resultam nos mecanismos de recuperação e recristalização do material, favorecendo a estabilidade de fases intermetálicas [18].

Para temperaturas baixas, a recuperação de defeitos no material é muito menor, o que resulta na formação de uma fase amorfa, também denominada nano cristalina. Este mecanismo é denominado na literatura como amorfização.

Desta forma, se a moagem for realizada em temperaturas elevadas, a tendência é que a granulometria final se estabilize em um determinado patamar mais elevado do que se for realizada em temperaturas baixas.

O gráfico da figura 9 ilustra esta situação, onde a granulometria do pó processado em função do tempo de moagem para diversas temperaturas em uma liga Co-Zr é muito menor para temperaturas baixas.

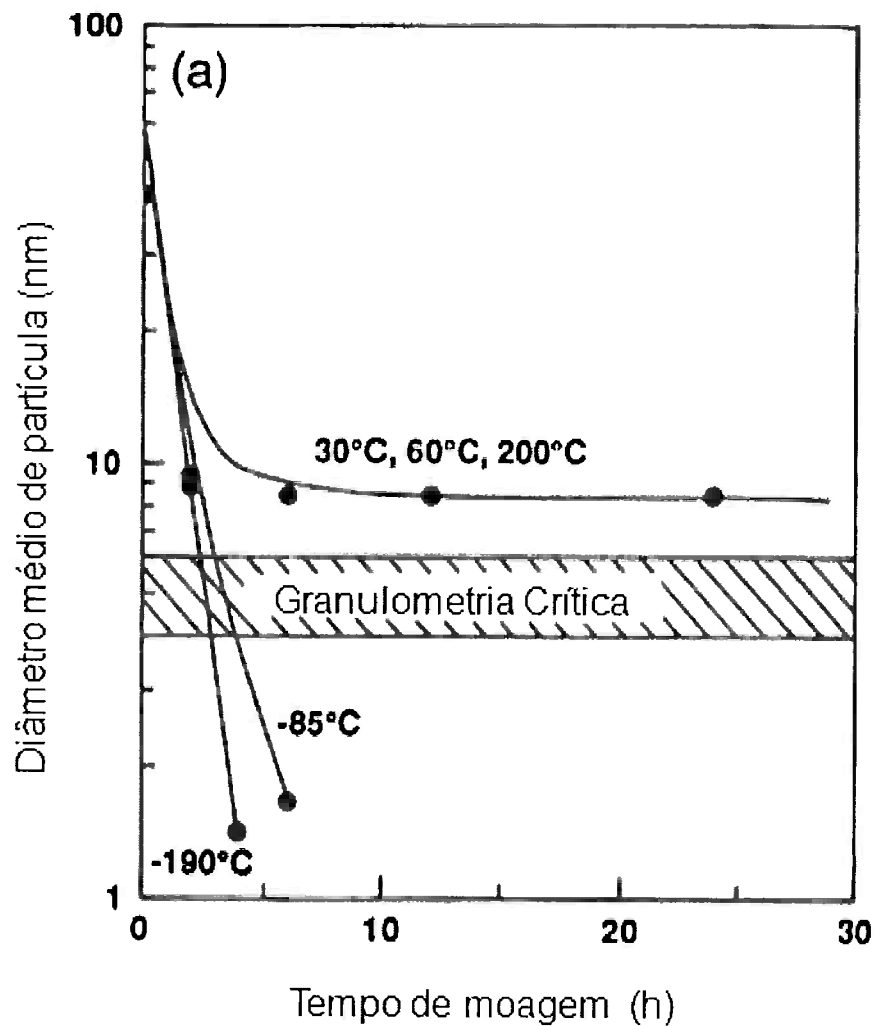


Figura 10 – Efeito da temperatura de moagem na granulometria final do pó processado e do tempo de moagem [18].

Uma extensa revisão dos diversos efeitos da variação de temperatura durante a moagem de alta energia pode ser encontrada em [21].

iii. Relação de peso entre bolas e material a ser processado

Esta relação é comumente abreviada por BPR (*Ball to Powder Ratio*) e diversos trabalhos na literatura procuraram estabelecer sua influência no processo de moagem, principalmente na obtenção de materiais nano estruturados.

As mais variadas relações já foram testadas, desde valores baixos como 1:1 [22] até valores muito elevados como 220:1 [23]. Para moinhos com baixa capacidade volumétrica (SPEX), o valor mais adotado é o de 10:1, mas para moinhos com maior capacidade (Atritor), adota-se valores como 50:1 até 100:1 [18].

Foi constatado que, quanto maior a BPR, menor será o tempo de moagem necessário, uma vez que a frequência média de colisões por unidade de tempo será maior, conforme ilustra o gráfico da figura 10.

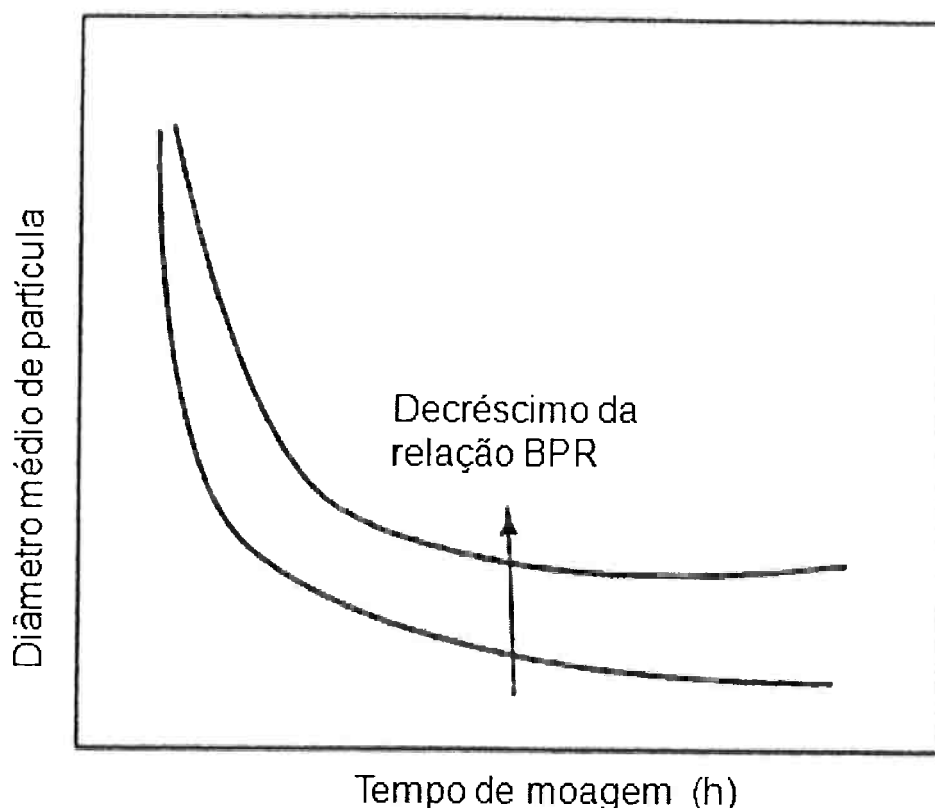


Figura 11 – Efeito da BPR no tempo de moagem e granulometria final do pó processado [18].

3.5. Técnicas de Caracterização de Materiais

3.5.1. Difração de raios X

Os raios X são ondas do espectro eletromagnético, assim como a luz visível e as radiações de microondas, com faixas de comprimento de onda e frequência característicos.

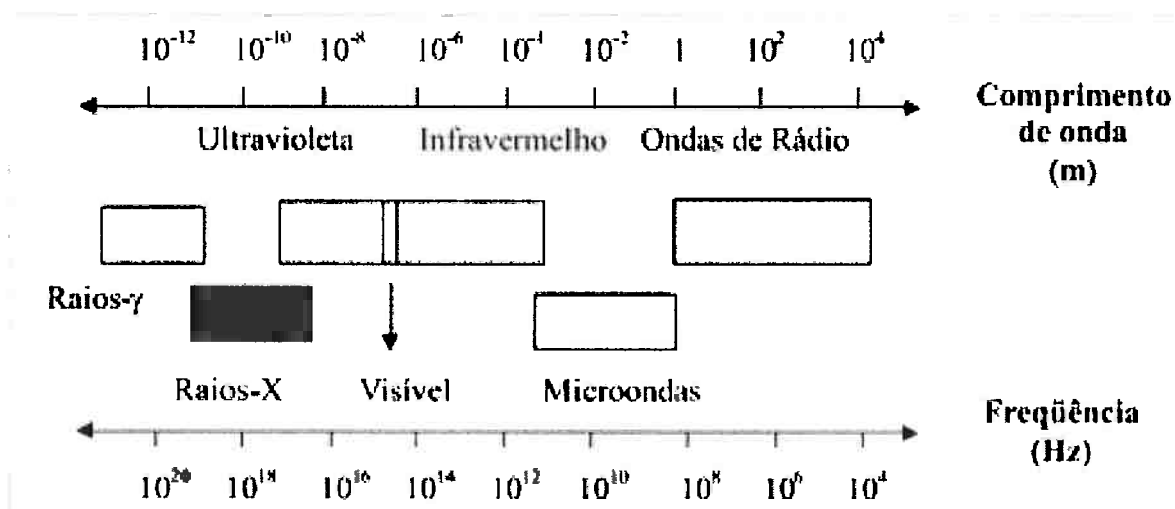


Figura 12 - Localização dos raios X no espectro eletromagnético.

A emissão de raios X ocorre quando uma partícula de alta energia cinética é desacelerada. O método mais conhecido para produção de raios X é colidir um elétron (gerado em um tubo catódico) em um alvo metálico (ânodo).

Ao atingir o alvo, um elétron da camada K do material é liberado na forma de fotoelétron, deixando uma vacância nesta camada. Para preencher esta vacância, um elétron da próxima camada mais externa do material pula para a camada K, emitindo raios X. [24]

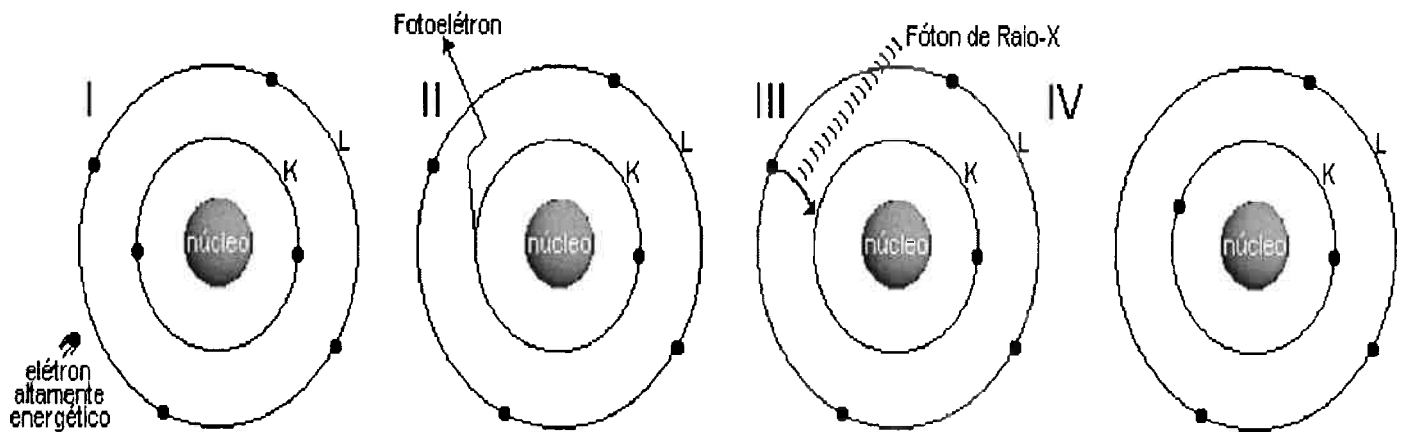


Figura 13 – Mecanismo de emissão de raios X. [24]

Existem diversas abordagens para se estudar o espalhamento e a difração de raios X, e, pode-se dizer que a mais simplista, é através de um elétron.

O espalhamento da radiação pode ocorrer de forma coerente ou incoerente. No primeiro caso, a onda espalhada mantém a fase e energia da onda incidente e possui direção definida, caracterizando uma colisão elástica.

No segundo caso, a onda não mantém a fase da onda incidente, não possui direção definida e a diferença entre a energia da onda incidente e da onda propagada se traduz na forma de calor, caracterizando uma colisão inelástica (Efeito Compton) [24].

Ao incidir um feixe de raios-X em uma estrutura cristalina, um padrão de difração é observado de acordo com o tipo de interferência (construtiva ou destrutiva) do feixe com os planos atômicos, de acordo com a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \dots\dots\dots (\text{equação 8})$$

A intensidade do feixe difratado dependerá do arranjo cristalino do composto, de forma que cada um possui um padrão de difração característico, que pode ser compreendido como uma impressão digital.

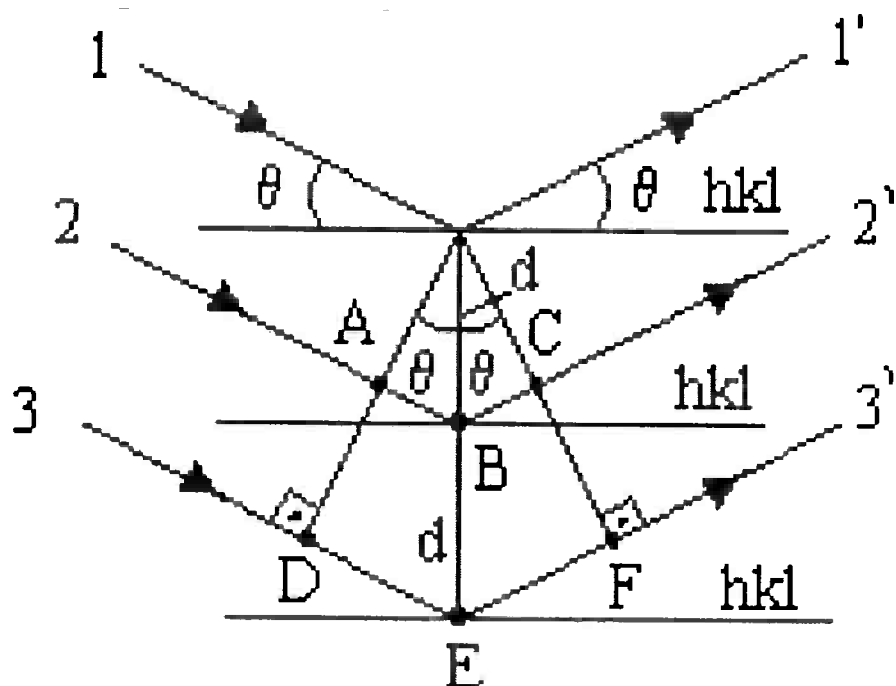


Figura 14 – Difração de raios X em diferentes planos atômicos, obedecendo a lei de Bragg.

Ao se plotar o gráfico da intensidade do feixe em função do ângulo de espalhamento (2θ), obtém-se um difratograma.

Cada substância conhecida possui um difratograma com picos específicos e, no caso de uma amostra com diversos compostos, o difratograma será uma superposição dos difratogramas das substâncias separadas (Figura 14).

Ao longo dos anos, um banco de dados foi montado e é constantemente atualizado pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

Logo, ao se realizar uma análise de difração de raios X, procura-se comparar o padrão obtido no ensaio com algum padrão contido neste banco de dados para caracterizar a amostra.

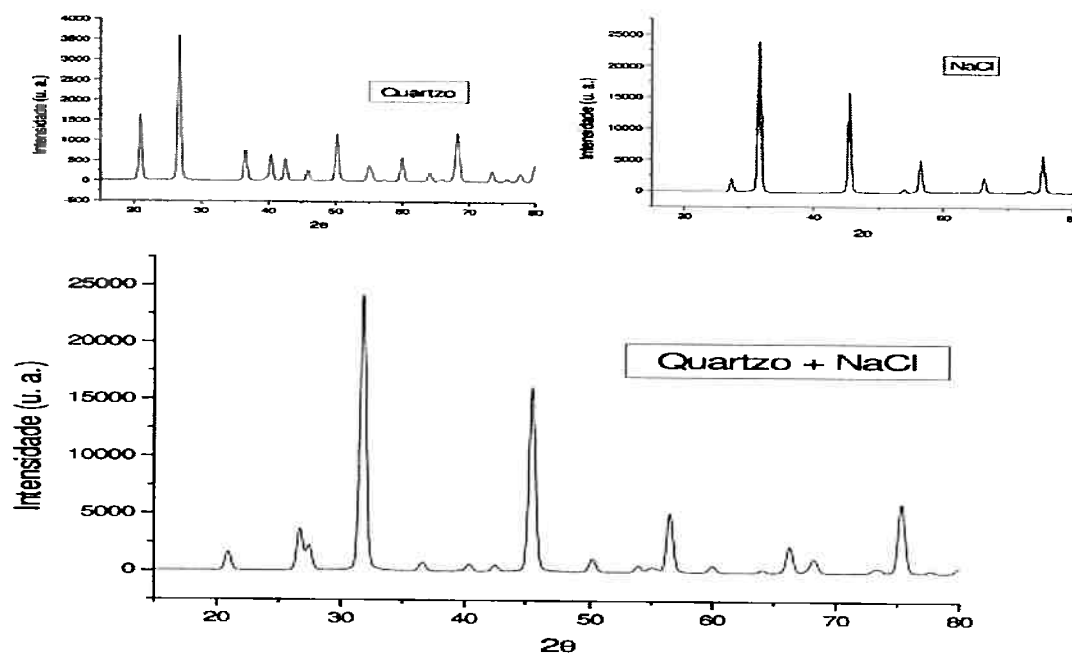


Figura 15 – Difratomogramas do quartzo, NaCl e quartzo + NaCl .

4. Trabalho Experimental: Materiais e Métodos

4.1. Materiais

As matérias primas utilizadas foram Al (*The aluminum Powder Company*, 99,7%), Mg (Statex), uma liga Al-Mg (50/50), B₂O₃ (Brasilbor) e negro de fumo (Statex).

Através da análise granulométrica por difração a laser, foi realizada a distribuição discreta dos tamanhos de grão (Figura 15). Com isto, foi plotado o gráfico de frequência acumulada por tamanho de grão.

Através da Interpolação dos dados obtidos foi calculado o diâmetro médio (D₅₀) de cada matéria prima.

Para avaliar o grau de pureza e as fases presentes nas matérias primas, também foi realizada a difração de raios X de cada uma delas.

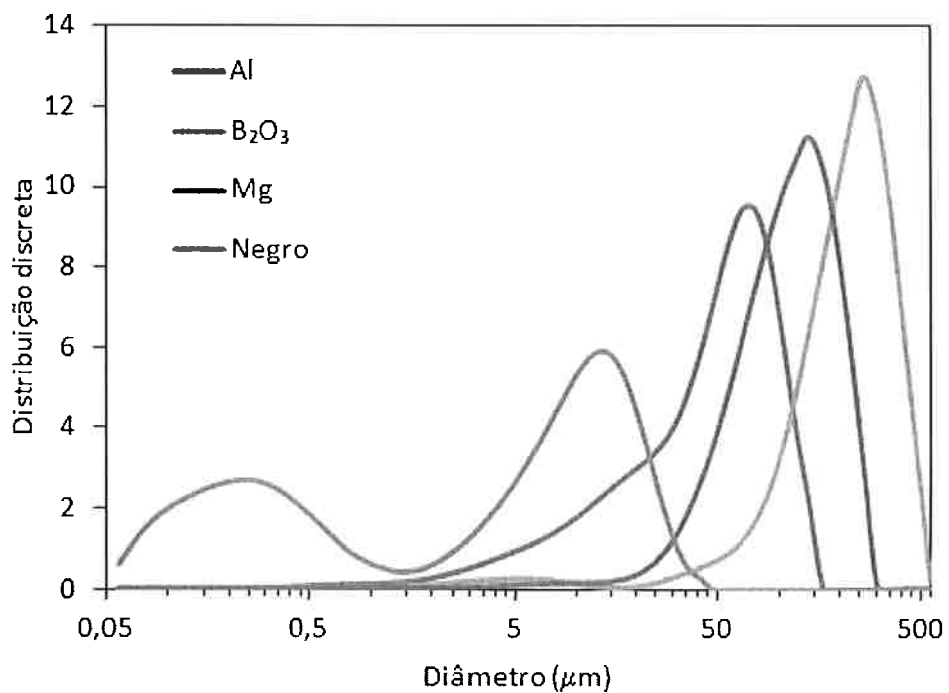


Figura 16 – Distribuição discreta dos tamanhos de grão das matérias primas Al, Mg, B_2O_3 e negro de fumo.

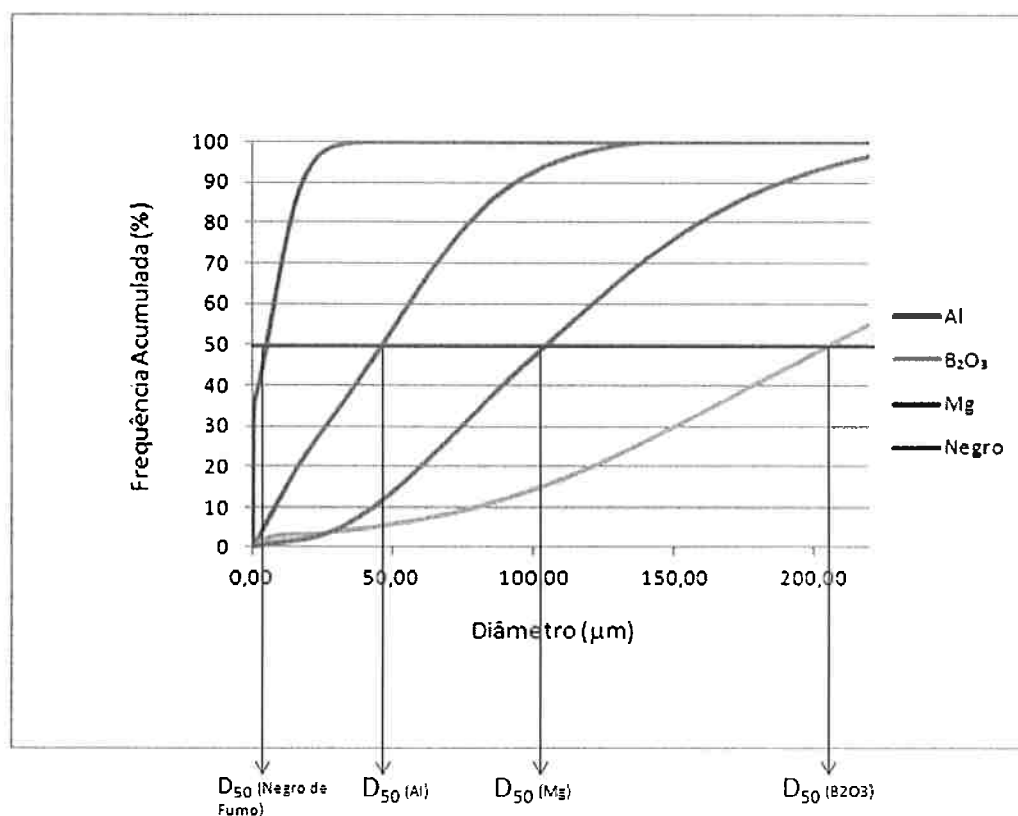


Figura 17 - Diâmetros médios (D_{50}) das matérias primas Al, Mg, Negro de fumo e Óxido de Boro.

Tabela 3 - Regressão linear e cálculo dos diâmetros médios das matérias primas.

Regressão linear para cálculo dos Diâmetros Médios (D50)							
Al		Mg		B ₂ O ₃		Negro de fumo	
Freq. Acumulada (%)	Tamanho de Grão (µm)	Freq. Acumulada (%)	Tamanho de Grão (µm)	Freq. Acumulada (%)	Tamanho de Grão (µm)	Freq. Acumulada (%)	Tamanho de Grão (µm)
44,34	41,43	49,39	103,58	44,31	190,8	48,52	4,88
51,55	48,27	60,03	120,67	55,76	222,28	51,64	5,69
D(50)	46,80	104,56		206,44		5,26	

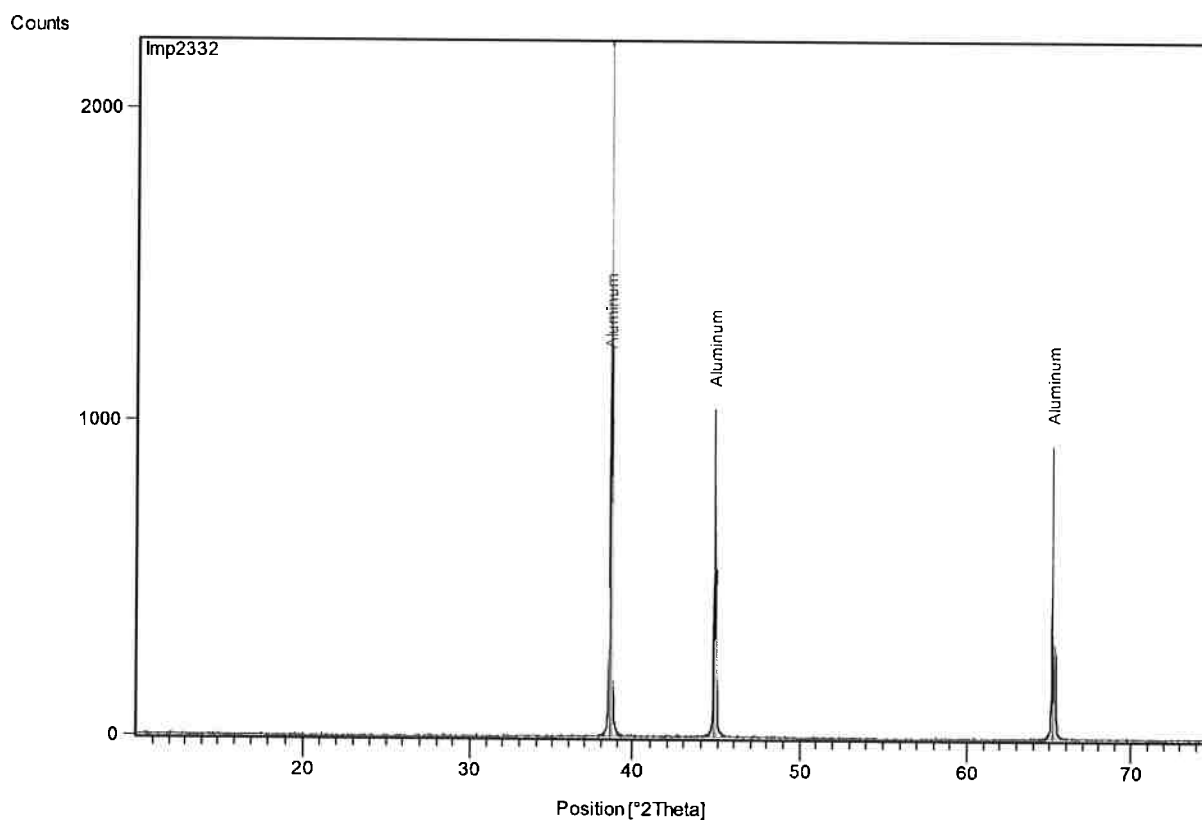


Figura 18 – Difratograma da difração de raios X da matéria prima alumínio.

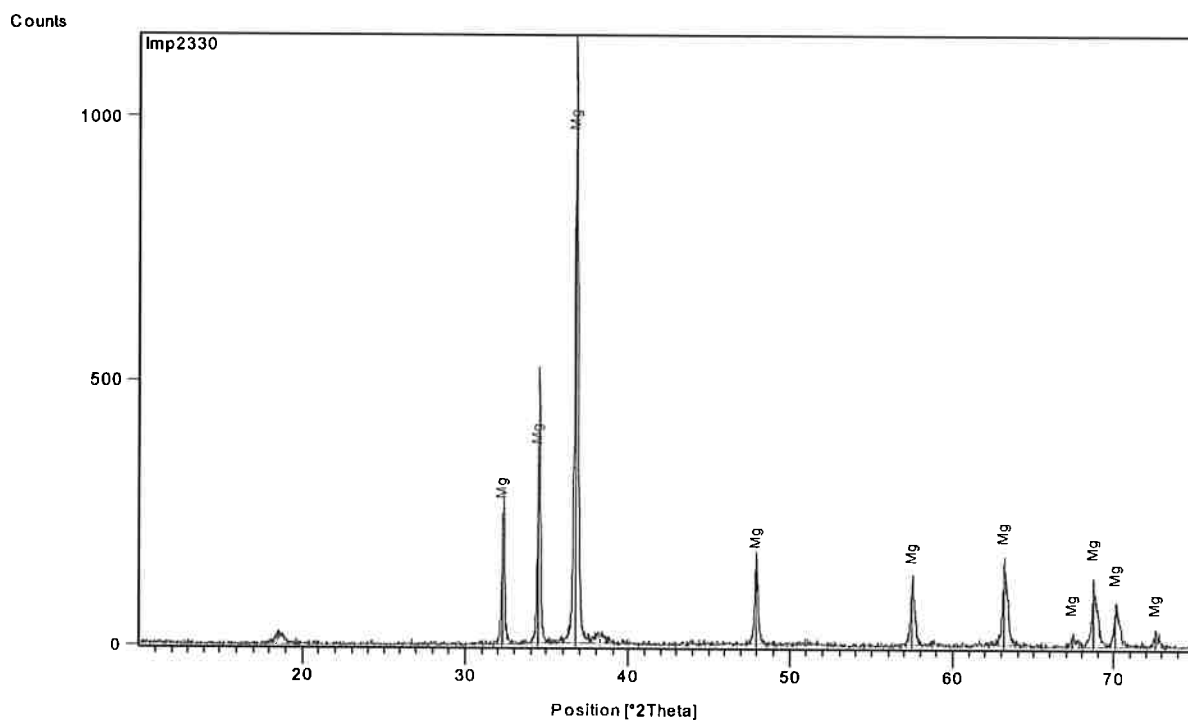


Figura 19 - Difratoograma da difração de raios X da matéria prima magnésio

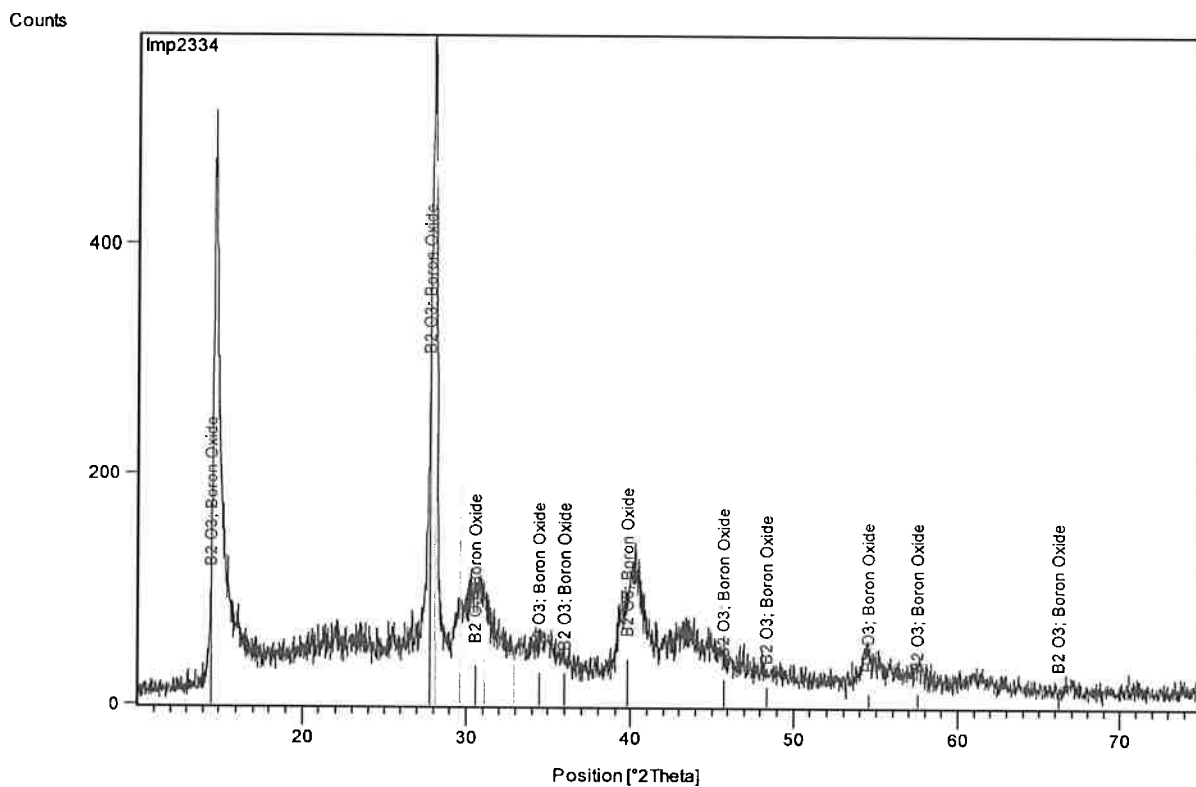


Figura 20 - Difratoograma da difração de raios X da matéria prima óxido de boro

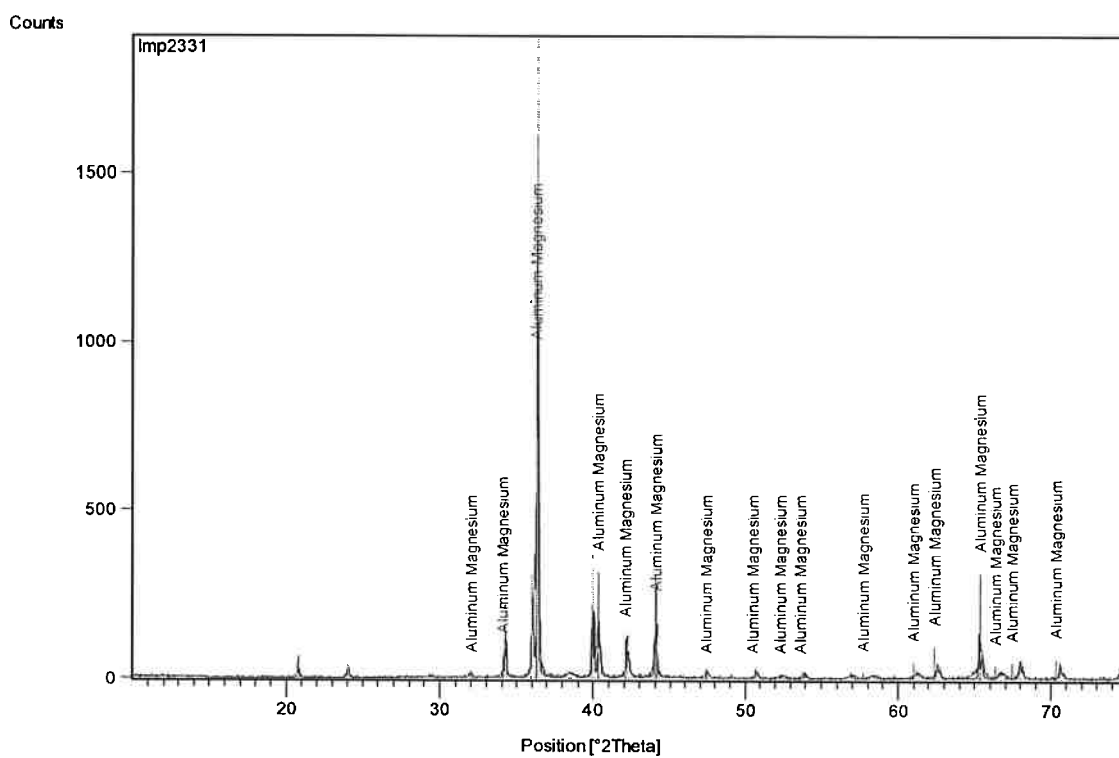


Figura 21 – Difratoograma da difração de raios X da liga Al-Mg

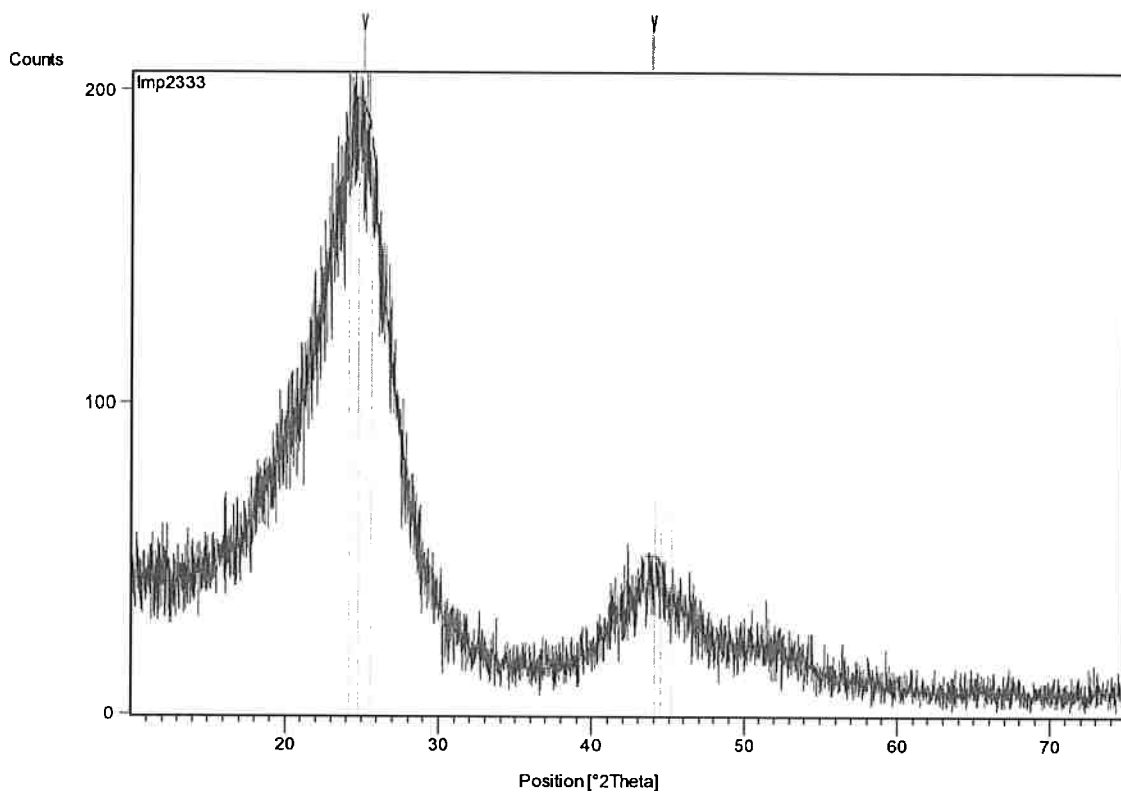
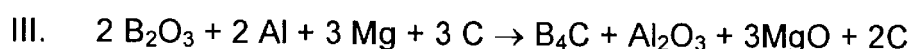
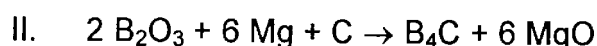
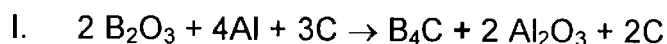


Figura 22 – Difratoograma da difração de raios X da matéria prima negro de fumo

4.2. Metodologia e Planejamento dos experimentos

As proporções mássicas entre os reagentes foram estabelecidas de acordo com as reações I, II e III, na utilização do alumínio, magnésio e da liga Al-Mg, respectivamente.



Os cálculos termodinâmicos destas reações, como a variação de entalpia variação de energia livre encontram-se no anexo III.

Como o elemento carbono possui alta absorbância às radiações de microondas, o mesmo atua como um agente fornecedor de energia para as reações, por isso a metodologia de estudo baseou-se em analisar o efeito da porcentagem de excesso deste elemento nas reações mostradas.

As quantidades em excesso foram, em proporções molares, 100%, 200% e 400%. A base de cálculo para a quantidade do metal e do C foi de 3g de B_2O_3 .

As moagens foram conduzidas em um moinho SPEX Mixer/Mill 8000M, onde as misturas foram introduzidas em um cadinho de aço inoxidável juntamente com três bolas de aço cromo AISI 52100, com diâmetro de 12,7 mm e massa de 8,33g. Desta forma, foi possível calcular a relação BPR para cada amostra.

Tabela 4 - Caracterização das amostras para a reação I

Reação I					
$2 \text{B}_2\text{O}_3 + 4 \text{Al} + 3 \text{C} = \text{B}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{C}$					
Reagentes	Composições				
		Estequiométrica	Excesso 100% C	Excesso 200% C	Excesso 400% C
	massa B_2O_3 (g)	3	3	3	3
	massa Al (g)	2,33	2,33	2,33	2,33
	massa C (g)	0,78	1,55	3,10	6,21
Amostra	massa B_2O_3	massa Al	massa C	Relação BPR	tempo de moagem (min)
A.1	3	2,33	0,78	4,09	3
A.2	3	2,33	1,55	3,63	3
A.3	3	2,33	3,1	2,96	3
A.4	3	2,33	6,21	2,17	3
A.5	3	2,33	0,78	4,09	30
A.6	3	2,33	1,55	3,63	30
A.7	3	2,33	3,1	2,96	30
A.8	3	2,33	6,21	2,17	30
A.9	3	2,33	0,78	4,09	300
A.10	3	2,33	1,55	3,63	300
A.11	3	2,33	3,1	2,96	300
A.12	3	2,33	6,21	2,17	300

Tabela 5 - Caracterização das amostras para a reação II

Reação II					
$2 \text{B}_2\text{O}_3 + 6 \text{Mg} + \text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6 \text{MgO}$					
Reagentes	Composições				
		Estequiométrica	Excesso 100% C	Excesso 200% C	Excesso 400% C
	massa B_2O_3 (g)	3	3	3	3
	massa Mg (g)	3,14	3,14	3,14	3,14
	massa C (g)	0,26	0,52	0,78	1,03
Amostra	massa B_2O_3 (g)	massa Mg (g)	massa C (g)	Relação BPR	tempo de moagem (min)
B.1	3	3,14	0,26	3,90	3
B.2	3	3,14	0,52	3,75	3
B.3	3	3,14	0,78	3,61	3
B.4	3	3,14	1,03	3,48	3
B.5	3	3,14	0,26	3,90	30
B.6	3	3,14	0,52	3,75	30
B.7	3	3,14	0,78	3,61	30
B.8	3	3,14	1,03	3,48	30
B.9	3	3,14	0,26	3,90	300
B.10	3	3,14	0,52	3,75	300
B.11	3	3,14	0,78	3,61	300
B.12	3	3,14	1,03	3,48	300

Tabela 6 - Caracterização das amostras para a reação III

Reação III $2 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} + 2 \text{Al} + 3 \text{C} = \text{B}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{MgO} + 2 \text{C}$					
Reagentes	Composições				
	Estequiométrica		Excesso 100% C	Excesso 200% C	Excesso 400% C
	massa B_2O_3 (g)	3	3	3	3
	massa Mg (g)	1,57	1,57	1,57	1,57
	massa Al (g)	1,16	1,16	1,16	1,16
	massa Al-Mg (g)	2,73	2,73	2,73	2,73
	massa C (g)	0,78	1,55	3,10	6,21
Amostra	massa B_2O_3 (g)	massa Al-Mg (g)	massa C (g)	Relação BPR	tempo de moagem (min)
C.1	3	2,73	0,78	3,84	3
C.2	3	2,73	1,55	3,43	3
C.3	3	2,73	3,10	2,83	3
C.4	3	2,73	6,21	2,09	3
C.5	3	2,73	0,78	3,84	30
C.6	3	2,73	1,55	3,43	30
C.7	3	2,73	3,10	2,83	30
C.8	3	2,73	6,21	2,09	30
C.9	3	2,73	0,78	3,84	300
C.10	3	2,73	1,55	3,43	300
C.11	3	2,73	3,10	2,83	300
C.12	3	2,73	6,21	2,09	300

Após a realização das moagens, foram preparadas pastilhas com auxílio de uma prensa hidráulica. A partir de cada amostra, foram feitas duas pastilhas, com massas de 2,5g cada.

Desta forma, ao medir as alturas foram calculadas as densidades à verde de cada pastilha, uma vez que o diâmetro da matriz é conhecido.

Um fato interessante observado nesta etapa foi que, com o aumento do tempo de moagem aplicado às amostras, observou-se uma diminuição das alturas das pastilhas e, conseqüentemente, um aumento da densidade à verde.

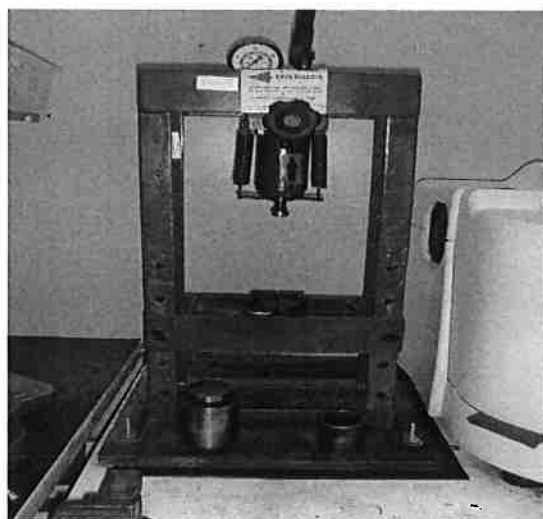


Figura 23 - Prensa Hidráulica utilizada na preparação das pastilhas.

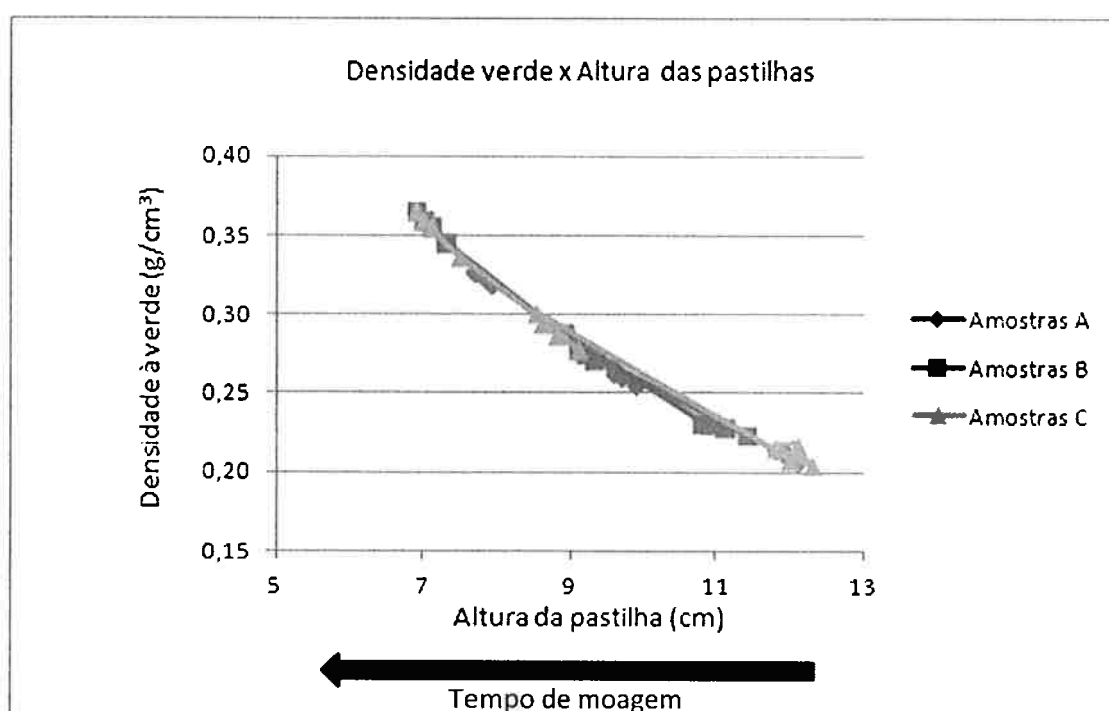


Figura 24 – Gráfico relacionando a densidade a verde geométrica em função das alturas das pastilhas.

4.3. Tratamento no microondas

Com as pastilhas prontas, foram iniciadas as queimas em microondas. O tempo fixado de aquecimento foi de 3 minutos, na máxima potência. Nesta etapa espera-se observar a ignição e auto propagação das reações propostas.

As pastilhas foram colocadas em um cadinho de grafita e dentro de um béquer, com o intuito de proteger o microondas dos gases liberados na reação. No caso das amostras B, devido à alta reatividade do Magnésio, foram observadas reações extremamente abruptas, quase explosivas.

Em função do baixo ponto de fusão do Magnésio, o produto da reação Óxido de Magnésio (MgO) foi liquefeito e liberado na forma de gás, o que acarretou na queima do resistor do microondas e posteriormente a parada total do funcionamento do sistema do aparelho, o qual foi trocado.

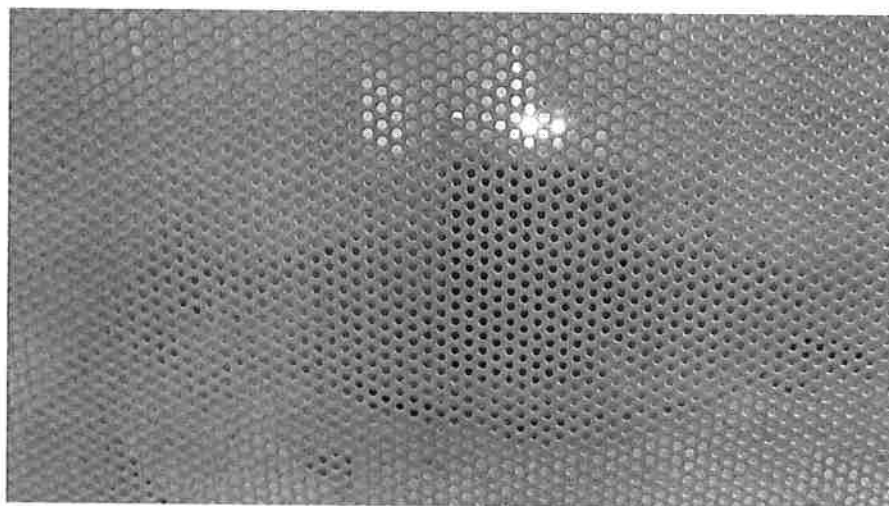


Figura 25 – Liberação de energia durante a queima das amostras no microondas

Para as amostras A e C, foram observadas reações mais controladas, indicando que a ignição e auto propagação da reação foi bem sucedida.

5. Discussões e Resultados

Para cada pastilha, foi realizada uma difração de raios-X antes e após o aquecimento no microondas. Desta forma, foi estabelecida uma base de comparação entre as fases presentes antes e após a queima, para verificar se a reação proposta na metodologia de fato ocorreu.

Nos corpos de prova das amostras A, foi detectada a presença do composto alumínio boro (AlB_{10}), indicando o sucesso no processo de redução do óxido de boro ao boro elementar. (Vide anexo I)

Também foi detectada a presença do nitreto de Alumínio, resultado de uma possível contaminação da amostra, a qual propiciou a reação do elemento redutor com o nitrogênio do ar. (Vide anexo I)

Outro fato interessante observado na queima em microondas das amostras A foi a grafitização do negro de fumo, observado pelo aparecimento do pico de intensidade 27,8 no difratograma.

As amostras B, conforme mencionado, apresentaram reação praticamente explosiva, o que dificultou a coleta dos corpos de prova para análise em difração de raios X.

No caso das Amostras C, a fase espinélio (MgAl_2O_4) foi detectada, indicando novamente que a liga Al-Mg foi oxidada, formando Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO), que, recombinações formam o espinélio.

No que se refere à redução do óxido de boro, a liga Al-Mg não obteve sucesso, onde a causa pode ser apontada justamente pela oxidação dos agente redutores (Al e Mg).

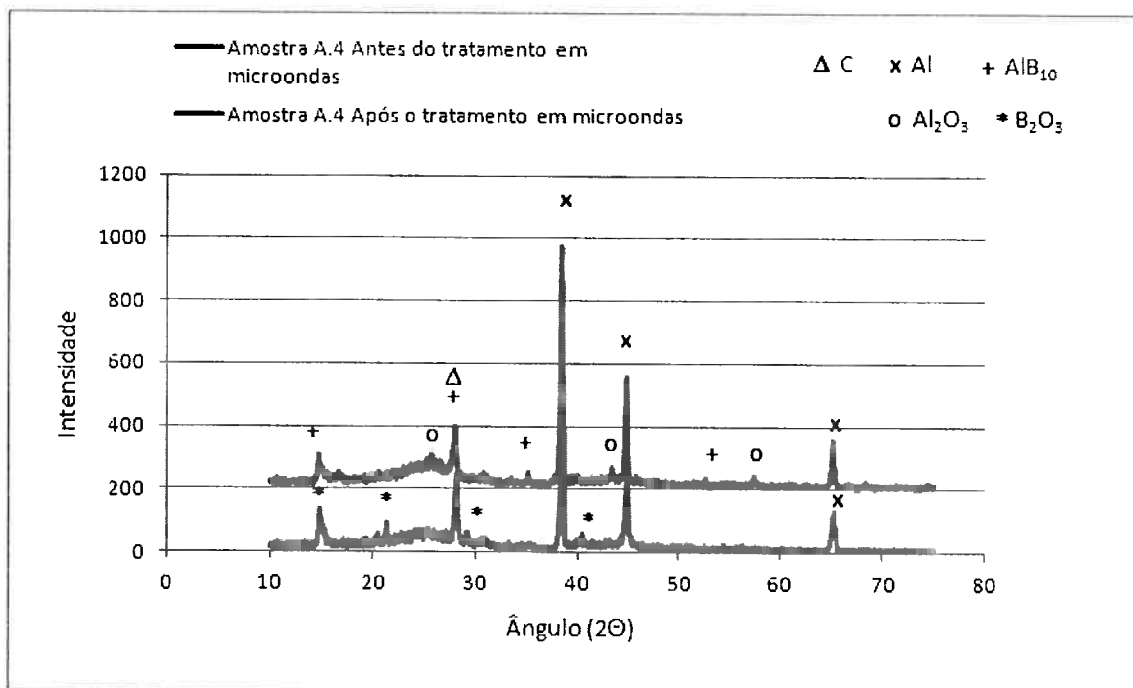


Figura 26 – Difração de raios X para a amostra A.4 antes e após a queima em microondas. Destaque para o aparecimento da fase AlB₁₀

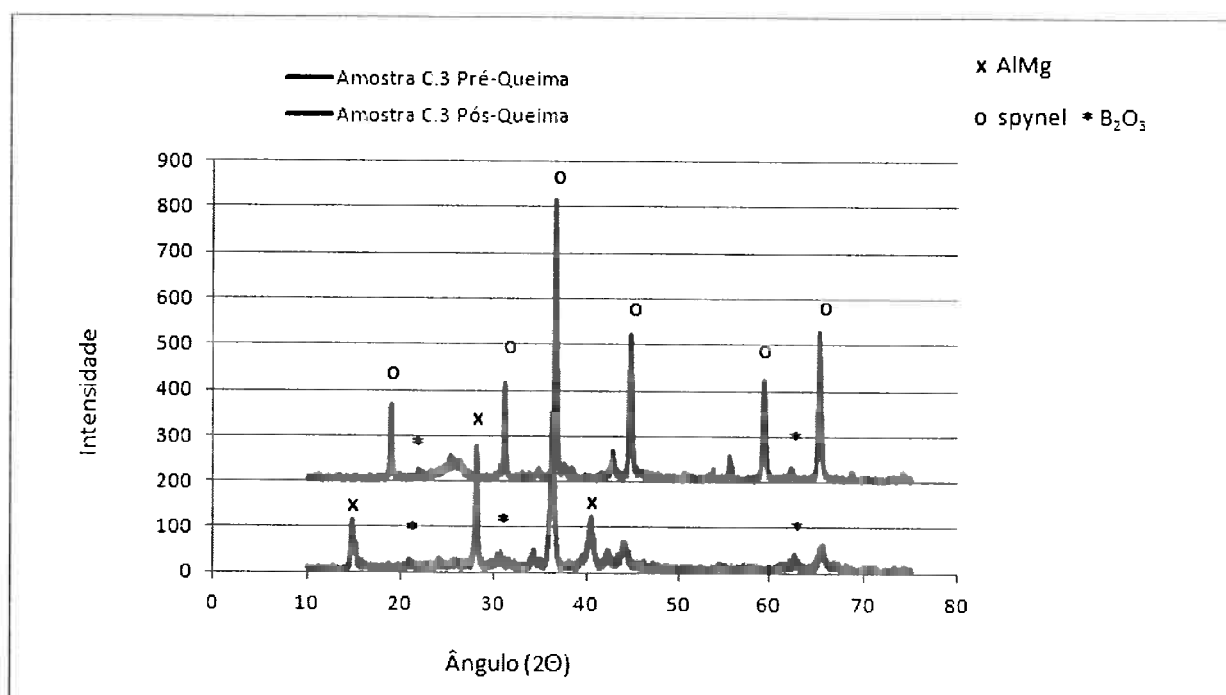
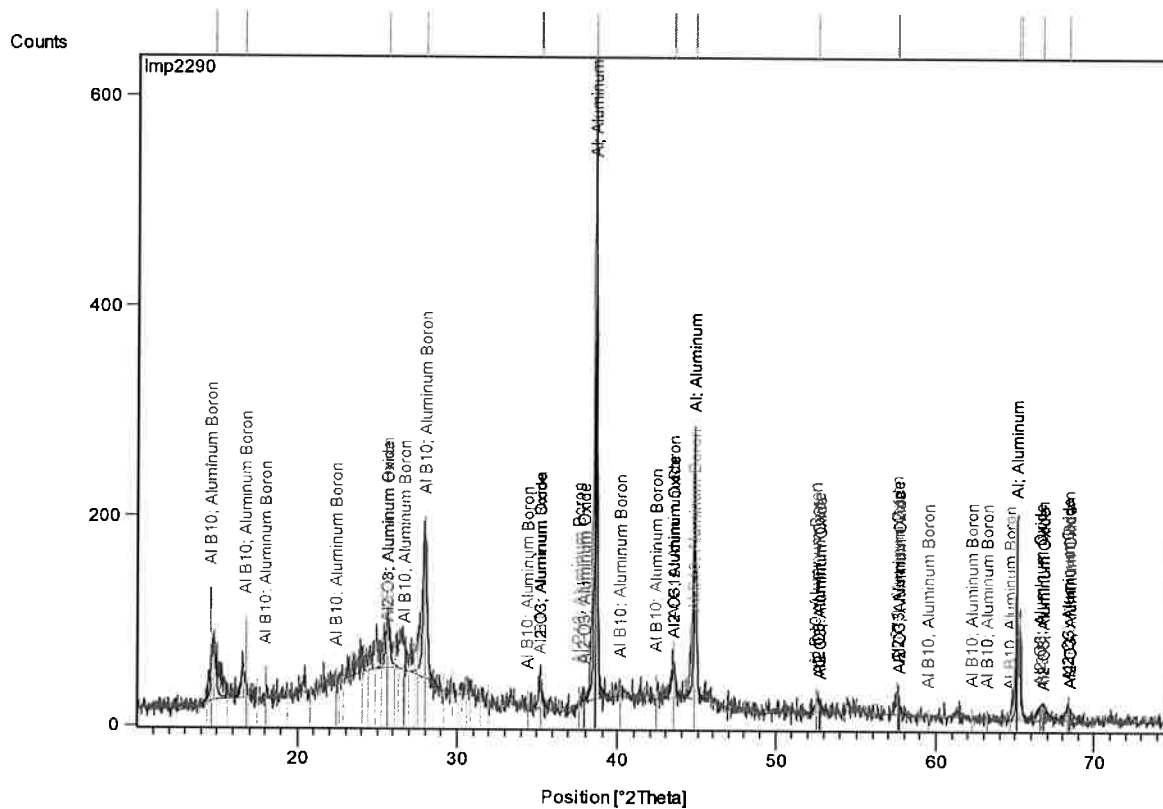
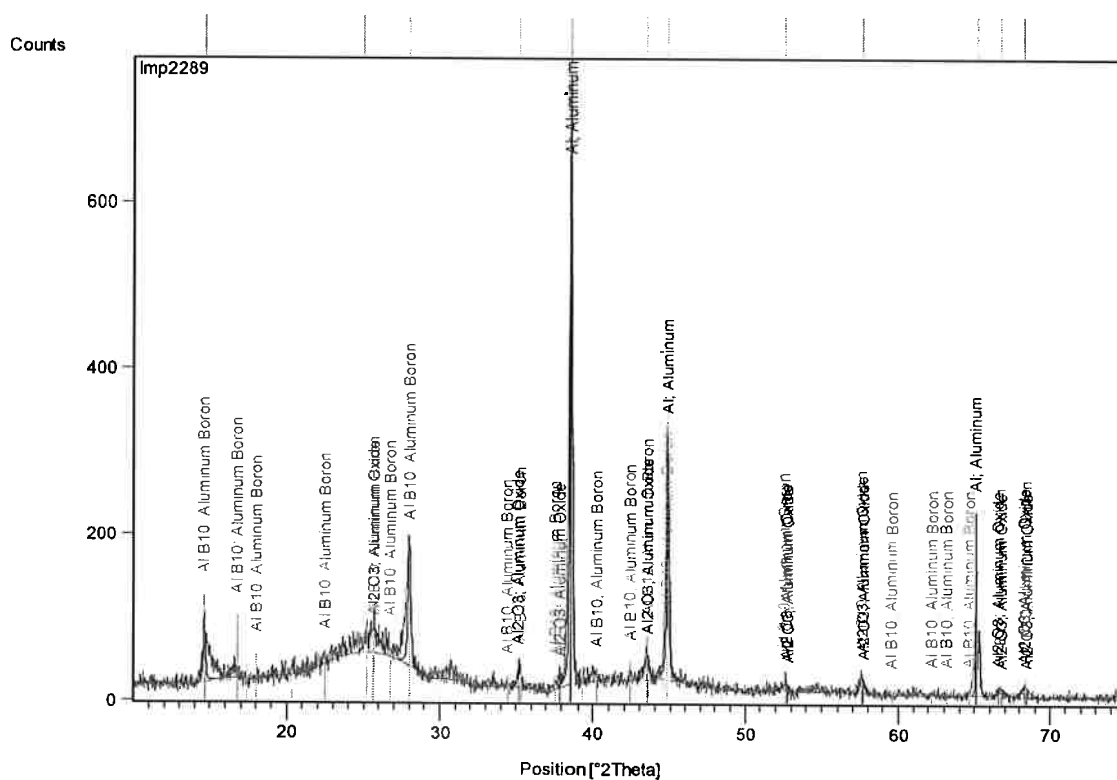
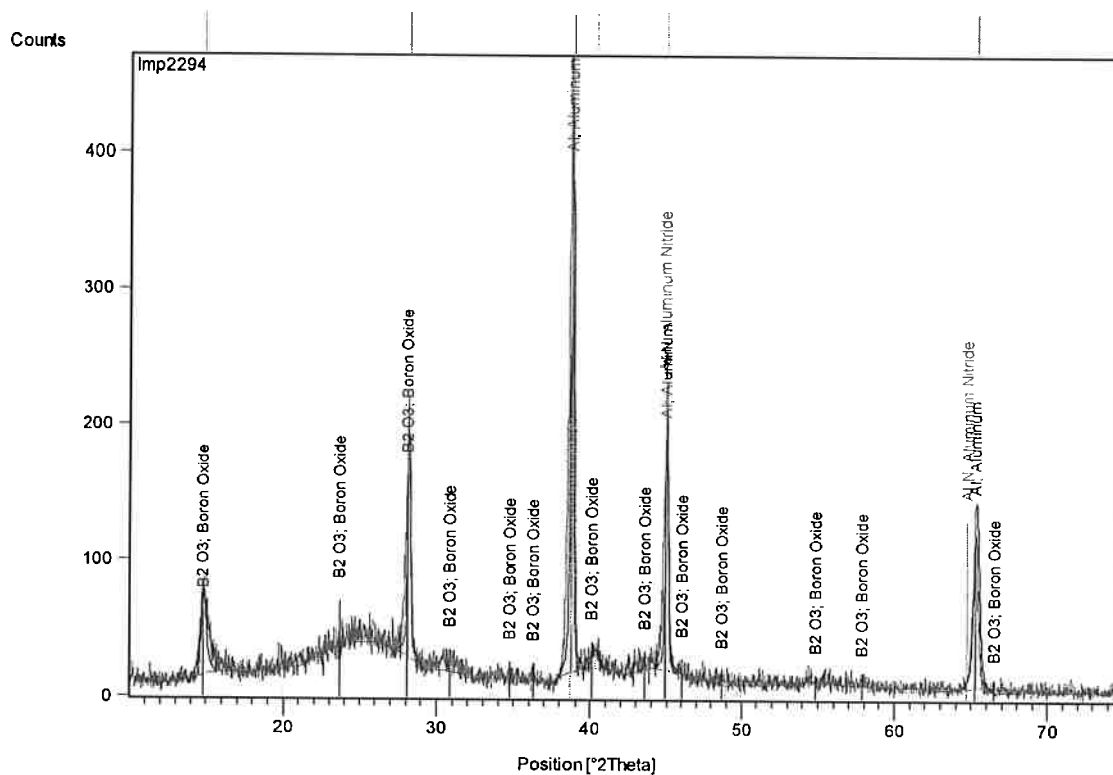
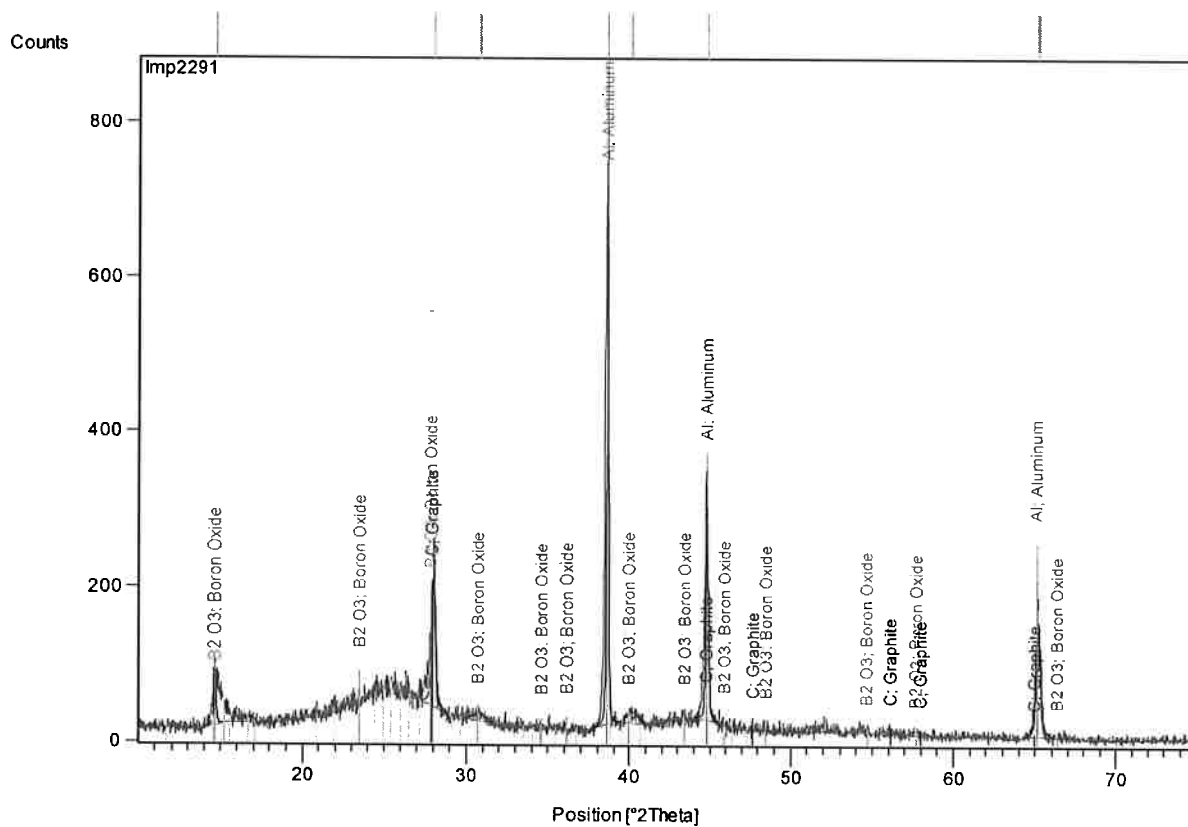


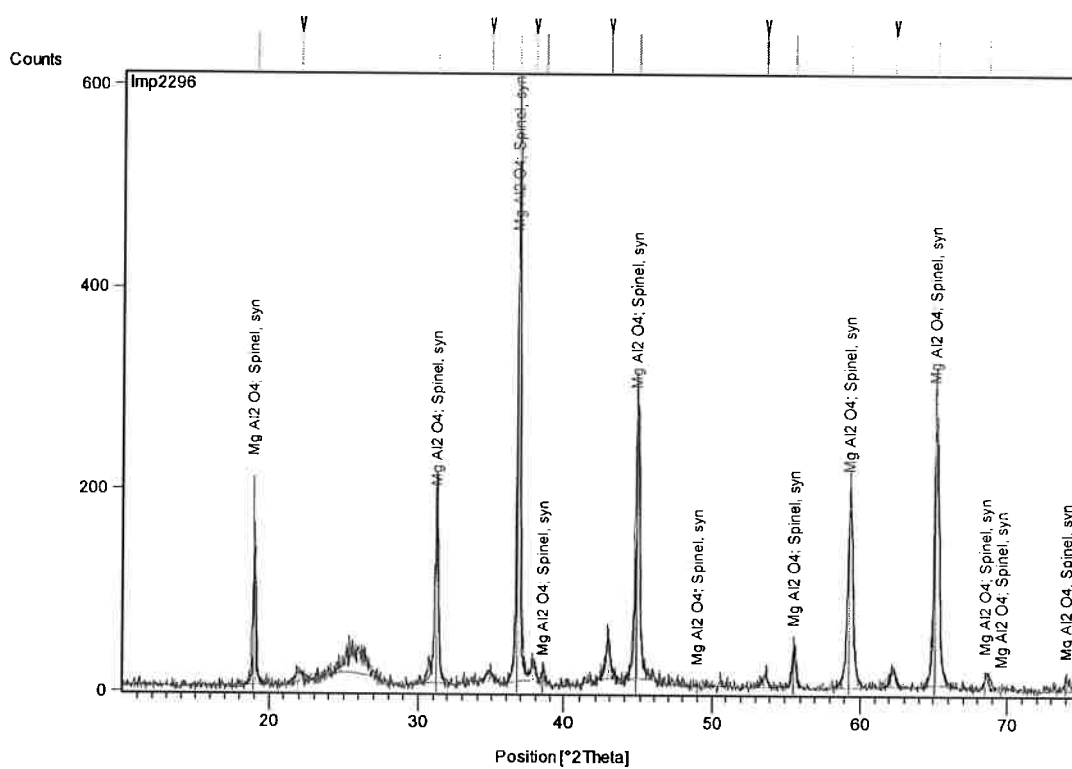
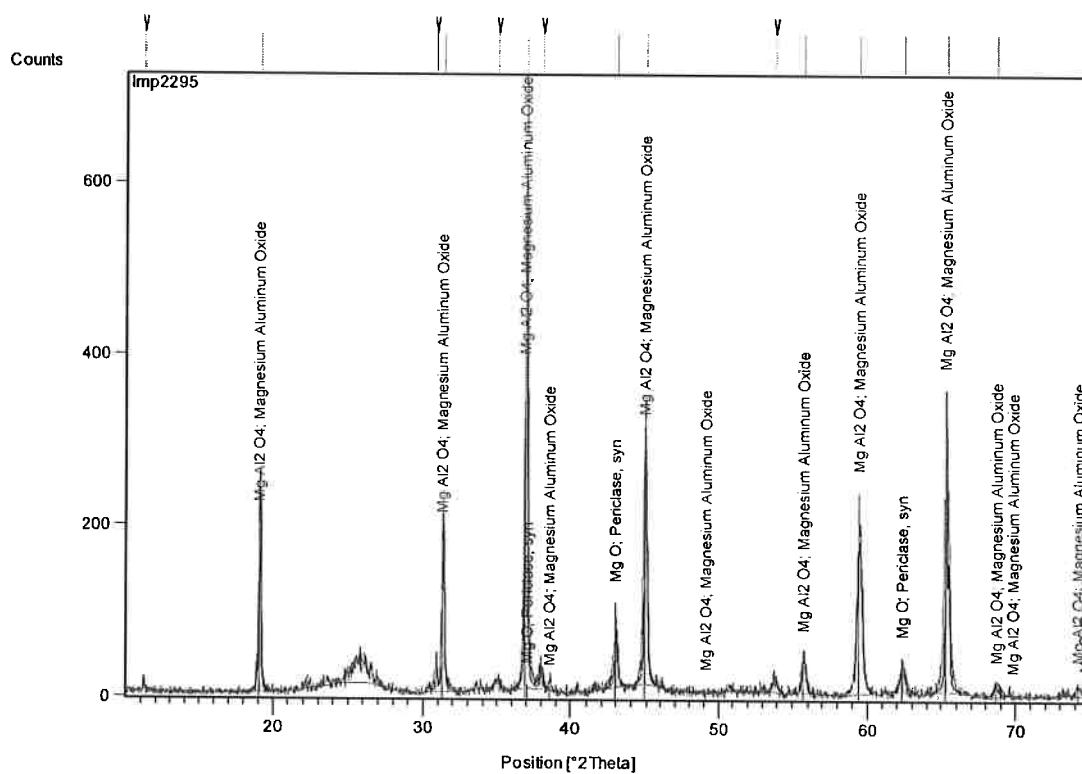
Figura 27 – Difração de raios X para a amostra C.3 antes e após a queima em microondas. Destaque para o aparecimento da fase espinélio

Anexo I (Difração de raios X das amostras A.4, A.8 e A.12)



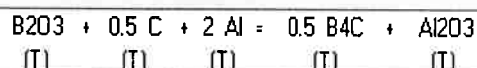


Anexo II (Difração de raios X das amostras C.3, C.7 e C.11)



Anexo III (Cálculos termodinâmicos para as reações I, II e III)

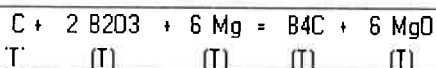
Isothermal Standard State Reaction: $\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* = -RT \cdot \ln(K_{eq})$ where (T/K)



T(C)	Delta H*(cal)	Delta G*(cal)	Delta Vol(litre)	Delta S*(cal/K)	Delta Cp(cal/K)	Keq	T
-----	B2O3(l-FToxid)	C(s1-FTOxCN)	Al(s-FTHall)	B4C(s-FactPS)	Al2O3(s4-FTOxCN)		
500.00	-110398.0	-94343.4	1.3918E-02	-20.765	-6.039	4.6536E+26	
600.00	-110996.6	-92229.7	1.3918E-02	-21.493	-6.019	1.2149E+23	
-----	B2O3(l-FToxid)	C(s1-FactPS)	Al(l-FTHall)	B4C(s-FactPS)	Al2O3(s4-FTOxCN)		
700.00	-116686.3	-89829.8	1.3526E-02	-27.597	-4.877	1.4909E+20	
800.00	-117136.7	-87047.1	1.3526E-02	-28.039	-4.147	5.3323E+17	
900.00	-117518.3	-84225.5	1.3526E-02	-28.379	-3.496	4.9004E+15	
1000.00	-117837.7	-81373.9	1.3526E-02	-28.641	-2.902	9.2971E+13	
1100.00	-118100.2	-78499.4	1.3526E-02	-28.839	-2.354	3.1161E+12	
1200.00	-118309.7	-75607.7	1.3526E-02	-28.987	-1.843	1.6464E+11	
-----	B2O3(l-FactPS)	C(s1-FactPS)	Al(l-FTHall)	B4C(s-FactPS)	Al2O3(s4-FTOxCN)		
1300.00	-118742.1	-72697.5	1.3526E-02	-29.269	-1.821	1.2567E+10	
1400.00	-118901.3	-69765.4	1.3526E-02	-29.367	-1.365	1.2961E+09	
1500.00	-119015.9	-66825.1	1.3526E-02	-29.434	-0.930	1.7232E+08	

Figura 28 – Cálculos termodinâmicos para a reação I

Isothermal Standard State Reaction: $\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* = -RT \cdot \ln(K_{eq})$ where (T/K)



T(C)	Delta H*(cal)	Delta G*(cal)	Delta Vol(litre)	Delta S*(cal/K)	Delta Cp(cal/K)	Keq	T
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	Mg(l-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTHall)		
700.00	-296643.8	-236505.0	3.0844E-04	-61.798	-15.187	1.2968E+53	
800.00	-298092.3	-230252.0	3.0844E-04	-63.216	-13.811	7.7664E+46	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	Mg(l-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)		
900.00	-299410.4	-223863.8	3.0844E-04	-64.391	-12.570	5.0623E+41	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	Mg(l-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTHall)		
1000.00	-300609.5	-217380.2	3.0844E-04	-65.373	-11.428	2.0638E+37	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	Mg(g-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTHall)		
1100.00	-484929.6	-210069.2	-6.7598E+02	-200.168	9.025	2.7142E+33	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	Mg(g-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)		
1200.00	-483976.7	-190085.7	-7.2522E+02	-199.498	10.022	1.5832E+28	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FactPS)	Mg(g-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)		
1300.00	-483471.8	-170158.2	-7.7445E+02	-199.163	10.045	4.3513E+23	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FactPS)	Mg(g-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTHall)		
1400.00	-482422.1	-150274.1	-8.2369E+02	-198.517	10.942	4.2517E+19	
-----	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FactPS)	Mg(g-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)		
1500.00	-481284.6	-130455.3	-8.7292E+02	-197.857	11.801	1.1992E+16	

Figura 29 - Cálculos termodinâmicos para a reação II

Isothermal Standard State Reaction: $\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* = -RT \cdot \ln(K_{eq})$ where $[T/K]$

Al + Mg + 0.416666666666667 C + 0.833333333333333 B2O3 = 0.416666666666667 B4C + MgO + 0.5 Al2O3

(T) (T) (T) (T) (T) (T) (T)

T [C]	Delta H* [cal]	Delta G* [cal]	Delta Vol [litre]	Delta S* [cal/K]	Delta Cp [cal/K]	Keq	T
...	Al(l-FT hall)	Mg(l-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FT hall)	1-F
700.00	-107783.8	-84332.4	6.8144E-03	-24.098	-4.970	8.6870E+18	
800.00	-108250.4	-81898.9	6.8144E-03	-24.555	-4.376	4.7697E+16	
...	Al(l-FT hall)	Mg(l-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)	1-F
900.00	-108660.9	-79424.4	6.8144E-03	-24.921	-3.843	6.2494E+14	
...	Al(l-FT hall)	Mg(l-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FT hall)	1-F
1000.00	-109020.5	-76917.0	6.8144E-03	-25.216	-3.356	1.5969E+13	
...	Al(l-FT hall)	Mg(g-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FT hall)	1-F
1100.00	-139871.7	-74261.2	-1.1266E+02	-47.781	0.327	6.5929E+11	
...	Al(l-FT hall)	Mg(g-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FToxid)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)	1-F
1200.00	-139817.7	-69484.8	-1.2086E+02	-47.743	0.749	2.0332E+10	
...	Al(l-FT hall)	Mg(g-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)	1-F
1300.00	-139949.7	-64708.4	-1.2907E+02	-47.828	0.763	9.7586E+08	
...	Al(l-FT hall)	Mg(g-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FT hall)	1-F
1400.00	-139854.3	-59928.4	-1.3727E+02	-47.770	1.141	6.7259E+07	
...	Al(l-FT hall)	Mg(g-FactPS)	C(s1-FactPS)	B2O3(l-FactPS)	B4C(s-FactPS)	MgO(s-FTOxCN)	1-F
1500.00	-139722.0	-55155.1	-1.4548E+02	-47.693	1.502	6.2802E+06	

Figura 30 - Cálculos termodinâmicos para a reação III

6. Referências Bibliográficas

1. SILVA CAMPOS, K. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ANTIOXIDANTES À BASE DE BORO VIA PROCESSO SOL-GEL E REDUÇÃO METALOTÉRMICA PARA A PREVENÇÃO DA OXIDAÇÃO DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS CONTENDO CARBONO**. UFMG. Belo Horizonte, p. 43. 2011.
2. HECK, N. C. **Redução Metalotérmica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. notas de aula. 2009.
3. Disponível em:
<<https://sites.google.com/site/pucstudyhelp/home/chemistry2/inorganic-chemistry2/metallurgy>>. Acesso em: 19 Dezembro 2013.
4. AKIHIRO, G. et al. **Electrode for electric discharge surface treatment, method of electric discharge surface treatment, and apparatus for electric discharge surface treatment**. US 8377339 B2, 19 Fevereiro 2013.
5. HECK, N. C. **Redução Carbotérmica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [S.l.]. 2009.
6. WEIMER, A. W. Carbothermal Reduction Synthesis Processes. **Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing**. , London, 1997. 671.
7. R.R. MENEZES, P. M. S. R. H. G. A. K. **Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos Fundamentais**. Universidade Federal de S.Carlos. São Carlos, p. 10. 2007.
8. J. CHENG, R. R. D. K. A. **J. Mater. Sci. Lett**, 2001. 1561.
9. J. CHENG, R. R. D. K. A. **Mater. Res. Innov.**, 2002. 170.
10. AGRAWA, D. K. **Current Opinion in Solid State & Mater. Sci.** [S.l.]: [s.n.]. 1998. p. 480.
11. SUTTON, W. H. American Ceramic Society Bulletin, n. 68, 1989.
12. VOS, J. M. et al. **J. Mater. Sci.**, 2003. 173.
13. L.L.HENCH, J. K. W. **Principles of electronic ceramics**. New York: [s.n.]. 1990. p. 234.
14. CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 2. ed. São Paulo: Signus, v. III, 2003.
15. WELLENKAMP, F. J. Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão. **Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, Dezembro 1999.

16. LEITE, E. R. et al. Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling. **Applied Physics Letters**, 09 abril 2001.
17. MANUEL, J. B. **Efeito da Moagem de Alta Energia na microestrutura e nas propriedades magnéticas do compósito WC-10%pCO**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN. 2008.
18. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, Colorado, v. 46, p. 187, 2001.
19. Disponível em:
<www.spexsampleprep.com/knowledgebase/resources/manuals/8000M>. manual spex 8000M. Acesso em: 27 Outubro 2013.
20. YAMADA K, K. C. **J Mater Res**, n. 8, p. 1317-26, 1993.
21. KOCH, C. C. **Internat J. Mechanochemical and Mechanical Alloying**. [S.l.]: [s.n.]. 1994. p. 56-67.
22. CHIN Z-H, P. T.-P. **Materials Science Forum**. [S.l.]: [s.n.]. 1997. p. 235-238.
23. KIS-VARGA, B. D. L. **Materials Science Forum**. [S.l.]: [s.n.]. 1996. p. 225-227.
24. L. BLEICHER, J. S. **Introdução à difração de raios X em cristais**. Universidade Federal do Ceará. [S.l.], p. 1-19. 2000.
25. NISHIYAMA, K. . N. T. . U. S. . S. H. . A. M. Preparation of ultrafine boride powders by metallothermic reduction method. **Journal of Physics**, p. 1-8, 2009.