

## 4 Considerações teóricas

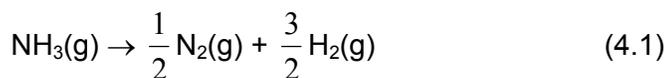
A utilização do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  como fonte de gálio, em atmosfera nitretante, para a obtenção de GaN, foi estudada em algumas rotas de síntese sob diferentes condições e procedimentos experimentais<sup>31,74,86</sup>.

Alguns destes métodos, quando analisados somente pela variação de energia livre de Gibbs padrão,  $\Delta G^0$ , mostraram-se inviáveis para a obtenção de GaN<sup>31</sup>. Apesar de valores positivos  $\Delta G^0$  para a faixa de temperatura considerada nos experimentos, estes mesmos métodos são bem sucedidos para a produção de GaN.

Uma análise mais cuidadosa mostra que  $\Delta G^0$  não pode ser considerado um parâmetro absoluto para a análise da viabilidade de um processo. Um levantamento dos processos de obtenção de GaN a partir de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  em atmosfera de amônia será apresentado em maiores detalhes a partir dos diagramas de composição de equilíbrio versus temperatura para estes sistemas reacionais. Este mesmo levantamento será apresentado para o sistema reacional  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NH}_3/\text{carbono}$  avaliado no presente trabalho.

### 4.1 Análise da decomposição da amônia no sistema reacional

Nesta seção serão discutidos os aspectos termodinâmicos e cinéticos para o uso da amônia,  $\text{NH}_3(\text{g})$ , no sistema de nitretação e a influência destes aspectos na obtenção de GaN. Considerando-se apenas os fatores termodinâmicos, a utilização da amônia em altas temperaturas mostra-se inviável, devido a sua decomposição, em temperaturas mais elevadas, gerando as espécies  $\text{N}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2(\text{g})$ , como mostra a reação 4.1.



Uma avaliação cinética, no entanto, mostra que o uso da amônia como agente nitretante é possível para os processos nos quais a nitretação ocorre em reator aberto.

#### 4.1.1 Aspectos termodinâmicos da decomposição da amônia

A decomposição da amônia é prevista para temperaturas superiores a 400°C a partir de uma avaliação termodinâmica do sistema, conforme mostrado na Figura 4.1.

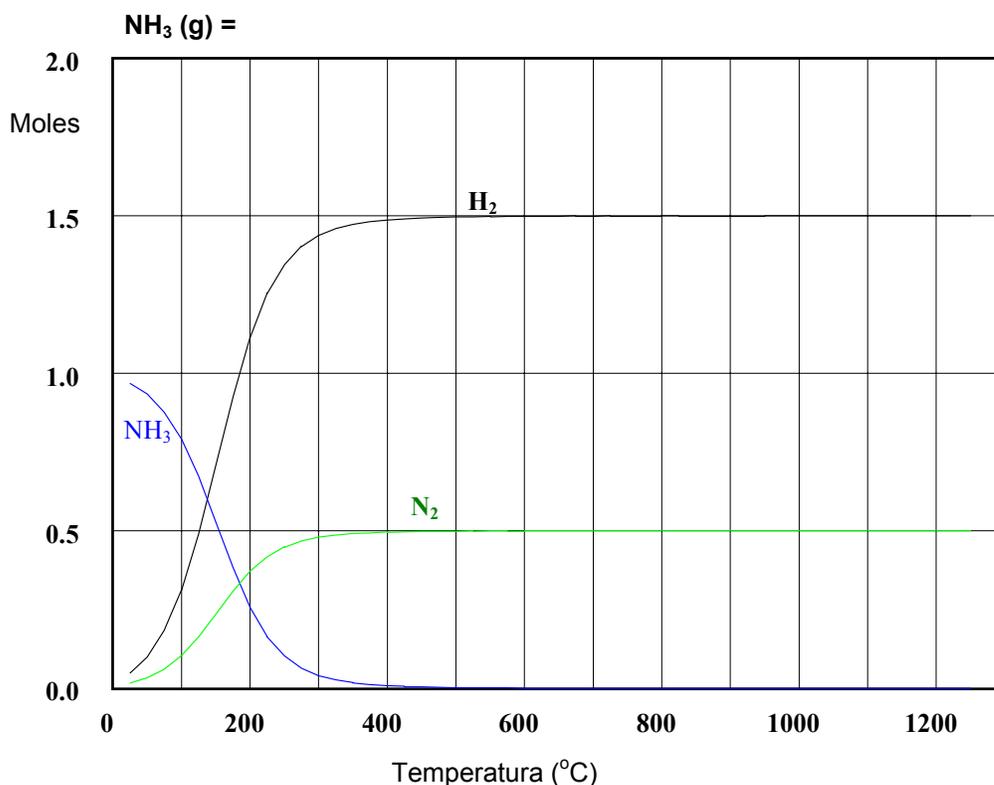


Figura 4.1 – Composição de equilíbrio para amônia na faixa de temperatura entre 25-1200 °C.

Assim, de acordo com a Figura 4.1, a decomposição da espécie  $\text{NH}_3(\text{g})$  resulta no surgimento de uma espécie não reativa –  $\text{N}_2(\text{g})$ , em temperaturas superiores a 400 °C. Este diagrama, no entanto, mostra o equilíbrio alcançado quando as espécies se encontram em um sistema fechado. No presente estudo, a síntese do GaN é realizada em um sistema aberto. A seguir serão considerados os aspectos cinéticos da decomposição da amônia no sistema reacional.

#### 4.1.2

### Aspectos cinéticos da decomposição da amônia

Sistemas semelhantes ao empregado no presente estudo mostram que a decomposição da amônia ocorre de forma lenta em um sistema reacional aberto, alterando de maneira insignificante a quantidade de  $\text{NH}_3(\text{g})$  presente. Segundo Lee e Harris<sup>88</sup>, a quantidade de amônia no sistema depende da pressão parcial da espécie, tempo de residência e condições da superfície. Além destes fatores, pode-se utilizar dados cinéticos relativos à decomposição da amônia, conforme adotado por Moura<sup>89</sup> e Di Lello<sup>91,92</sup>, na síntese de  $\text{AlN}$ , para se estabelecer a quantidade de  $\text{NH}_3(\text{g})$  no interior do reator.

Baseado no perfil de temperaturas do forno utilizado nesta trabalho, mostrado na Figura 4.2 e através dos dados cinéticos apresentados por Holzrichter e Wagner<sup>89-92</sup>, a taxa de decomposição da amônia pôde ser avaliada para as condições reacionais adotadas neste estudo. A Tabela 4.1 mostra os parâmetros cinéticos para a taxa de reação de decomposição da amônia. Observa-se que a temperatura indicada nesta tabela é muito superior à temperatura utilizada no estudo. Nos cálculos de decomposição da amônia versus comprimento do reator, extrapolou-se a equação de taxa de decomposição da amônia para temperaturas mais baixas.

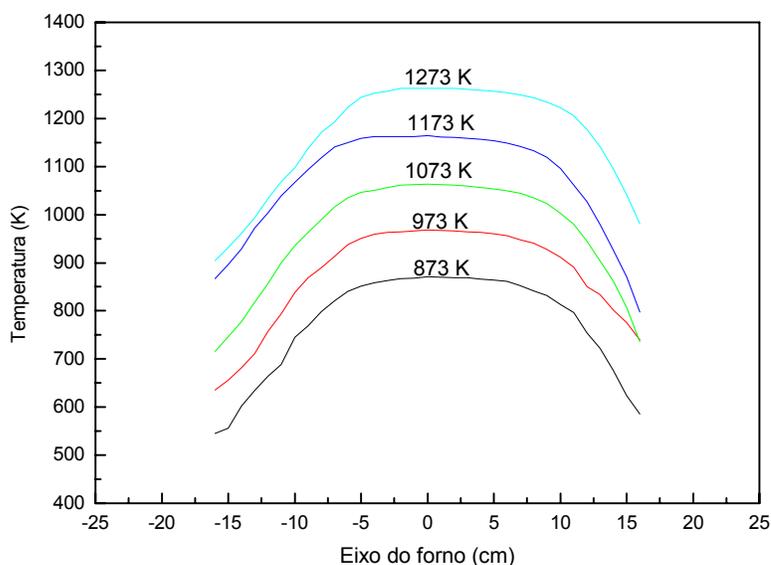


Figura 4.2 - Perfil de temperaturas do forno

Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos para a decomposição da Amônia

Parâmetros Cinéticos	Valores para T = 2200-3300K e P= 2.03 - 495 kPa
Fator de frequência (A)	$5.5 \times 10^{15}$ l/s
Energia de ativação ( $E_a$ )	451 kJ/mol
Ordem de reação ( $\alpha$ )	1

Com esses parâmetros é possível estabelecer a variação do número de moles de  $NH_3$  no interior do reator. A Figura 4.3 mostra a variação da concentração molar de amônia no reator para uma concentração inicial de 0,0401 moles/L e vazão de amônia na entrada de reator de 0,3 L/min, de acordo com as condições adotadas nos procedimentos experimentais. Para as três temperaturas indicadas, observa-se que a decomposição de amônia é insuficiente para reduzir de maneira significativa a sua quantidade no local de reação (placa porosa, localizada em  $Z = 0,2$  m).

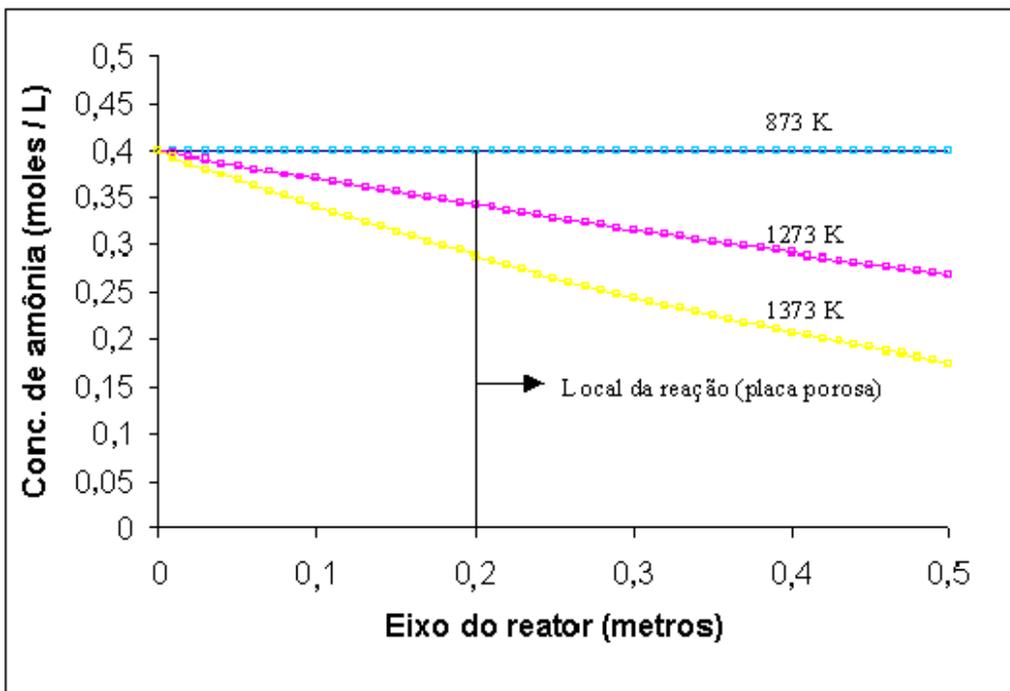
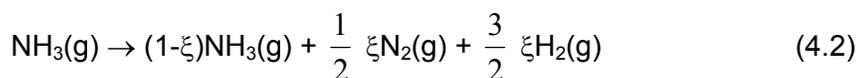


Figura 4.3 - Variação da concentração de  $NH_3$  versus comprimento do reator

Observa-se um aumento da taxa de decomposição da amônia com o aumento de temperatura. Esta decomposição pode ser desprezada, pois nos experimentos executados nesse trabalho a faixa de temperatura variou entre 873 e 1373 K. A metodologia, cálculos e parâmetros utilizados para a elaboração do gráfico mostrado na Figura 4.2 estão apresentados no **Apêndice 1**.

A questão da decomposição de  $\text{NH}_3$  em sistemas abertos também foi abordada por Lee e Harris<sup>88</sup>. De acordo com este estudo, a decomposição da amônia em altas temperaturas pode ser expressa a partir da reação 4.2:



Onde  $\xi$  é a conversão. O valor de equilíbrio para a conversão à 1300 K,  $\xi_{\text{eq}}$ , é de aproximadamente 0,9995 em um sistema fechado. Desta forma, a maior parte da amônia irá se decompor em  $\text{N}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2(\text{g})$  nesta temperatura, no equilíbrio termodinâmico. No entanto, não é fácil alcançar o equilíbrio termodinâmico em um sistema aberto, como o adotado no procedimento experimental. Assim, o valor de  $\xi$  para condições tipicamente utilizadas se situa por volta de 0,1<sup>88</sup>.

## 4.2

### **Diagramas de composição de equilíbrio versus temperatura para nitretação do $\text{Ga}_2\text{O}_3$ em atmosfera de amônia**

Os diagramas de composição de equilíbrio versus temperatura indicam as fases presentes de acordo com as espécies reagentes e com as condições de temperatura e pressão utilizadas no sistema. A seguir, serão mostrados diagramas obtidos através do programa HSC, para as rotas reacionais normalmente empregadas para a síntese de GaN, a partir da nitretação em atmosfera de  $\text{NH}_3$ , do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Além das rotas mencionadas acima, é analisada a rota proposta pelo presente trabalho, utilizando-se diferentes quantidades de carbono agregado ao meio reacional. As análises consideram a ausência de decomposição da amônia em qualquer faixa de temperatura. A ausência de decomposição da amônia em sistemas abertos semelhantes às condições operacionais do presente trabalho

encontra respaldo, conforme mencionado anteriormente, nos dados cinéticos de decomposição da espécie  $\text{NH}_3$ <sup>90</sup> e pelos trabalhos de Moura<sup>89</sup> e de Lee<sup>88</sup>.

### 4.2.1

#### Nitreção de $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Esta rota reacional foi estudada por Balkas *et al*<sup>31</sup> além de outros autores<sup>23,26</sup>. Em relação a outros procedimentos, esta rota apresenta poucas dificuldades experimentais. Para efeito de comparação, o sistema descrito será avaliado em duas situações: 1) considerando a decomposição da amônia no sistema; 2) desconsiderando a decomposição da amônia no sistema (condição próxima à realidade reacional). A Figura 4.4 mostra as espécies presentes no equilíbrio para o sistema reacional,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{NH}_3$ , na faixa de temperatura entre 100 e 1200°C, considerando a decomposição da amônia em temperaturas superiores a 400°C.

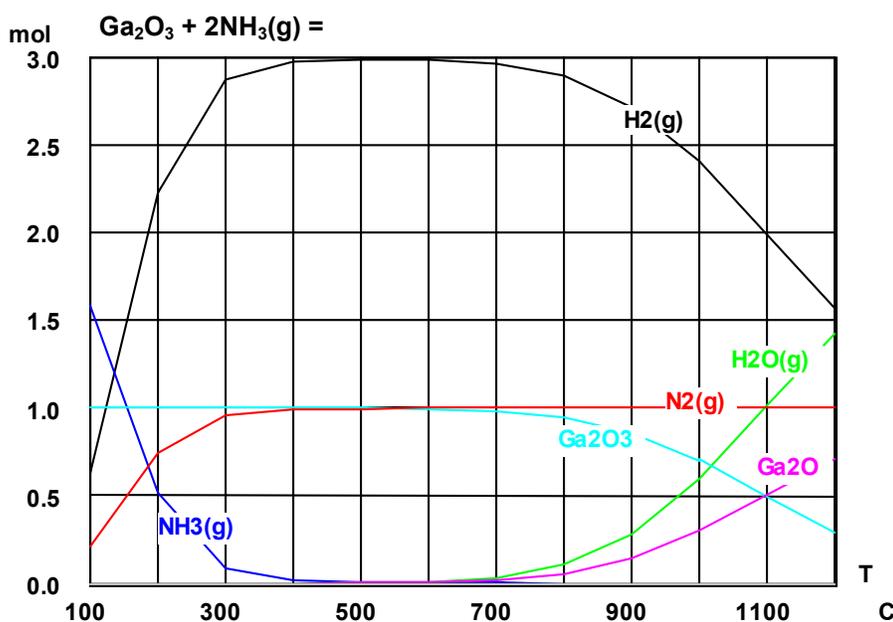


Figura 4.4 - Composição de equilíbrio para o sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NH}_3(\text{g})$  (considerando a decomposição do  $\text{NH}_3(\text{g})$ )

A seguir, na Figura 4.5 mostra-se o diagrama de composição de equilíbrio versus temperatura para as mesmas condições analisadas acima. Neste caso,

porém, simula-se um sistema reacional aberto, considerando-se a não ocorrência de decomposição da amônia.

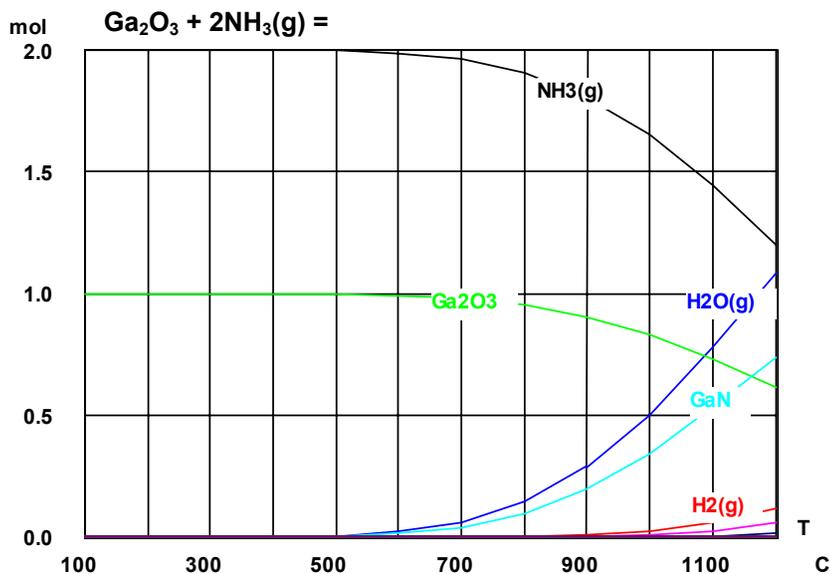


Figura 4.5 – Composição de equilíbrio para o sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{NH}_3(\text{g})$  (desconsiderando a decomposição do  $\text{NH}_3(\text{g})$ )

A comparação entre as figuras anteriores mostra que apenas no sistema mostrado na Figura 4.5 há a formação da espécie GaN no meio reacional. A diferença entre os dois sistemas está na consideração de que não ocorre a decomposição da espécie  $\text{NH}_3$  no segundo sistema (sistema aberto). A ocorrência efetiva desta decomposição tornaria inviável a obtenção do GaN a partir do uso da amônia como agente nitretante. No entanto, a amônia é amplamente utilizada para esse fim. Essa aparente incoerência, pode ser explicada pela velocidade com que a decomposição da amônia se efetua, conforme mostrado nos aspectos cinéticos de decomposição de  $\text{NH}_3$  em sistemas abertos. Para os sistemas descritos a seguir, toda a análise termodinâmica será efetuada considerando a inexistência de decomposição do  $\text{NH}_3$ , conforme o comportamento de um sistema aberto.

### 4.2.2 Nitretação da mistura $4\text{Ga} + \text{Ga}_2\text{O}_3$

Esta rota de síntese foi utilizada em inúmeros trabalhos para obtenção de GaN<sup>31,32, 44, 45</sup>. Em relação à nitretação do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  isoladamente, a utilização do gálio metálico homogeneizado ao  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  propicia elevadas taxas de produção de GaN. Neste sistema, a presença do gálio metálico no meio reacional favorece a formação da espécie intermediária  $\text{Ga}_2\text{O}$ , altamente reativa, facilitando o processo de nitretação. A Figura 4.6 mostra o diagrama de composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema.

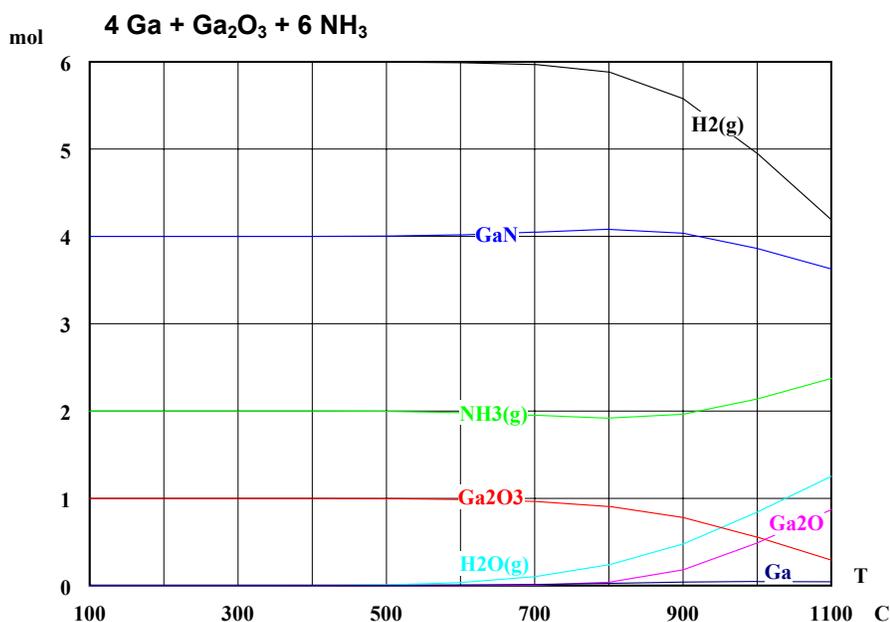


Figura 4.6 - Diagrama de composição de equilíbrio para o sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3 / 4\text{Ga} / \text{NH}_3(\text{g})$

### 4.2.3 Sistemas $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NH}_3/\text{carbono}$

A avaliação destes sistemas tem como objetivo analisar o comportamento do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  em presença de carbono em relação à nitretação com amônia para a obtenção de GaN. Para isso, são adicionadas ao sistema reacional diferentes quantidades de carbono (em excesso de  $\text{NH}_3$ ), alterando significativamente a produção de GaN nas condições termodinâmicas apropriadas para a síntese. Estas condições, conforme mencionado anteriormente, consideram a inexistência de decomposição da amônia do sistema reacional.

**4.2.3.1**  
**Sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/1\text{C}/4\text{NH}_3(\text{g})$**

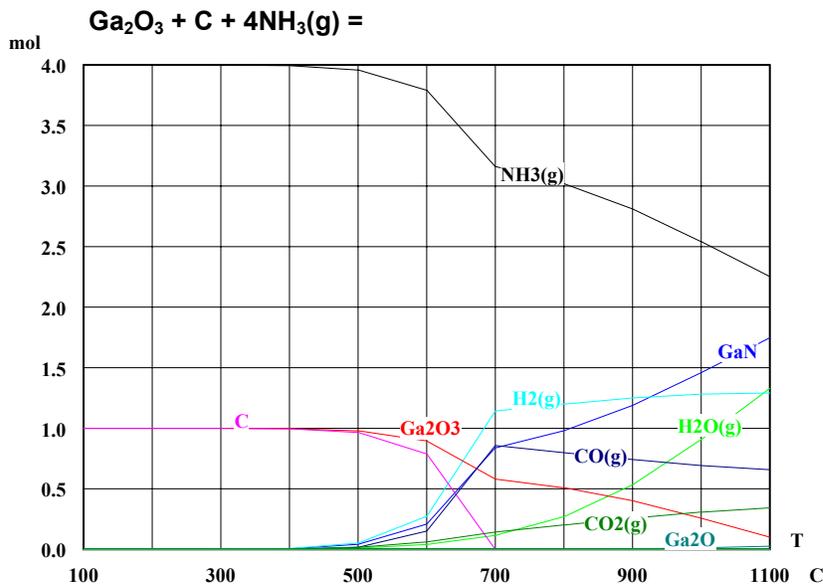


Figura 4.7 - Diagrama de composição de equilíbrio para o sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/1\text{C}/\text{NH}_3(\text{g})$

**4.2.3.2**  
**Sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/2\text{C}/4\text{NH}_3(\text{g})$**

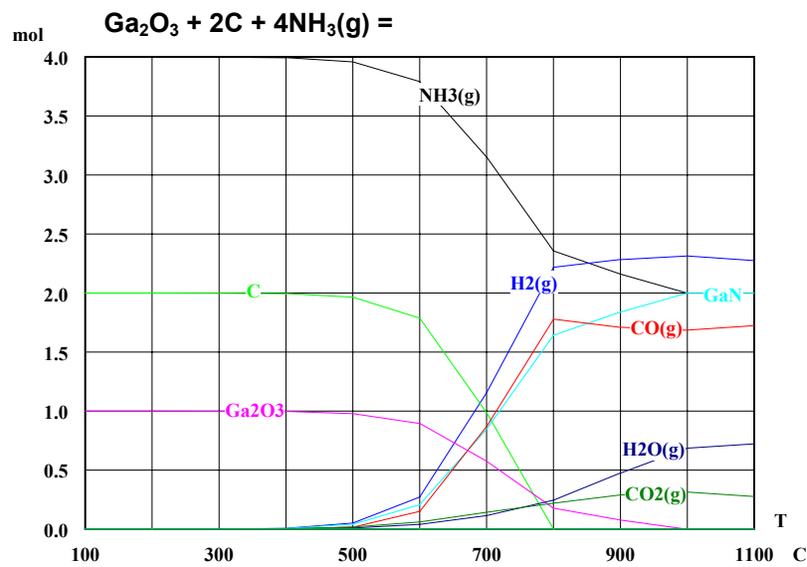


Figura 4.8 - Diagrama de composição de equilíbrio para o sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/2\text{C}/4\text{NH}_3(\text{g})$

**4.2.3.3**  
**Sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/3\text{C}/4\text{NH}_3(\text{g})$**

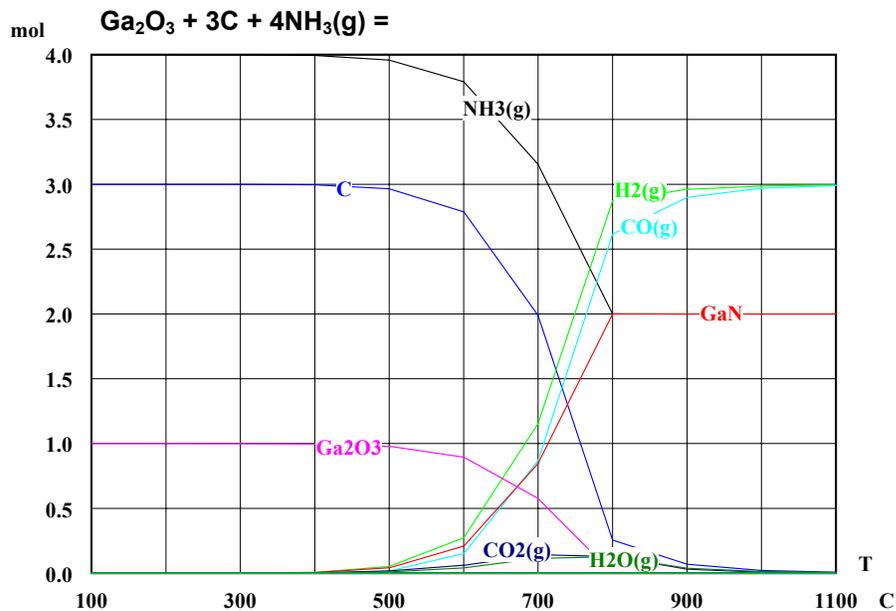


Figura 4.9 - Diagrama de composição de equilíbrio para o sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3/3\text{C}/4\text{NH}_3(\text{g})$

Conforme mencionado, a presença da espécie GaN é pequena ou inexistente quando considera-se a decomposição da amônia no sistema reacional. Na situação oposta, isto é, desconsiderando-se a decomposição do  $\text{NH}_3$ , há um aumento significativo da espécie GaN em temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$ . A obtenção de GaN torna-se mais favorável nos sistemas onde há um agente redutor para nitretação, nestes casos o gálio ou o carbono. A utilização do carbono em diferentes quantidades molares mostra que a proporção  $\text{C}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  igual a 3 é a que apresenta melhores resultados para a produção de GaN. Nestes, a obtenção de GaN alcança 2 moles por mol de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  colocado no sistema, a partir da temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .

A seguir são mostrados dados de  $\Delta G^0$  para os sistemas reacionais considerados.

### 4.3

#### Variação de energia livre de Gibbs padrão em diferentes sistemas reacionais para obtenção de GaN a partir de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os sistemas reacionais que utilizam como um dos insumos o Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a obtenção de GaN estão listados na Tabela 4.2. Nesta tabela, estão incluídos os sistemas no presente estudo e os sistemas citados em literatura.

Tabela 4.2 – Sistemas reacionais para a obtenção de GaN a partir de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sistema	Reação envolvida
Reação (1)	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3(\text{g}) = 2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Reação (2)	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{Ga} + 6\text{NH}_3(\text{g}) = 6\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Reação (3)	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 1\text{C} + 2\text{NH}_3(\text{g}) = 2\text{GaN} + \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
Reação (4)	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{C} + 2\text{NH}_3(\text{g}) = 2\text{GaN} + 2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Reação (5)	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 2\text{NH}_3(\text{g}) = 2\text{GaN} + 3\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

A variação da energia livre de Gibbs padrão associada a estes sistemas, de acordo com a temperatura, está mostrada na Figura 4.10. Esta figura indica valores de  $\Delta G^0$  mais negativos para a reação 2 até uma temperatura de 1200 °C. A partir desta temperatura, a reação 5 apresenta os valores mais negativos de  $\Delta G^0$ .

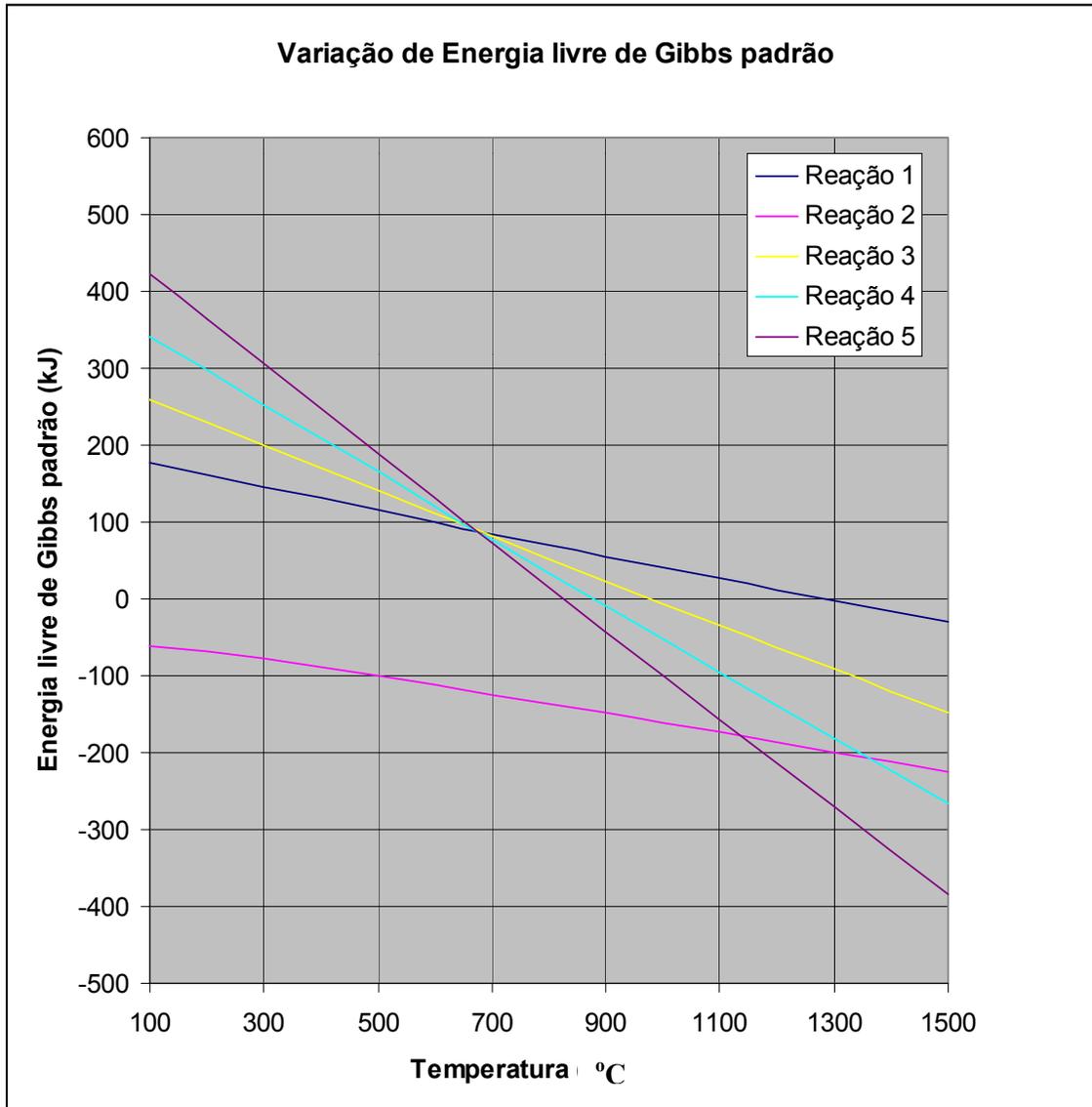


Figura 4.10 – Variação de  $\Delta G^0$  em diferentes sistemas reacionais para a obtenção de GaN

#### 4.4 Comportamento fluidodinâmico do sistema

O levantamento das condições dos leitos é importante para o estudo das reações gás-sólido. No presente estudo, identificou-se as condições para leito fixo, fluidizado ou de arraste de partículas a partir das vazões dos gases que são utilizados no sistema, em diferentes temperaturas.

Estas condições são usadas para se estabelecer o diagrama de Grace<sup>96</sup>, que permite correlacionar o diâmetro adimensional da partícula  $d_p^*$  com a velocidade adimensional  $u^*$ , de acordo com as equações:

$$dp^* = dp \cdot \left[ \frac{\rho_{NH_3} \cdot (\rho_{Ga_2O_3} - \rho_{NH_3}) \cdot g}{\mu^2_{NH_3}} \right]^{1/3} \quad (4.3)$$

$$u^* = u \cdot \left[ \frac{\rho^2_{NH_3}}{(\rho_{Ga_2O_3} - \rho_{NH_3}) \cdot g \cdot \mu_{NH_3}} \right]^{1/3} \quad (4.4)$$

$u$	=	velocidade superficial do gás, (m/s)
$d_p$	=	diâmetro das partículas, (m)
$\rho_{Ga_2O_3}$	=	massa específica do $Ga_2O_3$ , (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_{NH_3}$	=	massa específica da amônia, (kg/m <sup>3</sup> )
$\mu_{NH_3}$	=	viscosidade da amônia, (Pa.s)
$g$	=	aceleração da gravidade, (m/s <sup>2</sup> )

A partir destas equações, pode-se determinar as fronteiras entre leito fixo, fluidizado e de transporte pneumático (arraste das partículas).

A equação que descreve a fronteira entre leito fixo e fluidizado é dada por:

$$u^* = [(33,7^2 + 0,0408 \cdot (dp^*)^3)^{1/2} - 33,7] \cdot \frac{1}{dp^*} \quad (4.5)$$

As equações a seguir descrevem a fronteira entre o leito fluidizado e o arraste para diferentes faixas de número de Reynolds (Re):

$$u^* = \frac{(dp^*)^2}{18} \longleftrightarrow \text{Re} < 0,4 \quad (4.6)$$

$$u^* = 0,26dp^* \longleftrightarrow 0,4 < \text{Re} < 500 \quad (4.7)$$

$$u^* = (3,1.dp^*)^{1/2} \longleftrightarrow 500 < \text{Re} < 200000 \quad (4.8)$$

O número de Reynolds estabelece um critério para a transição de um fluxo laminar para turbulento em termos de uma quantidade adimensional.<sup>96</sup>

No presente estudo, o reator utilizado pode ser considerado um tubo de seção reta circular. Neste caso, o número de Reynolds pode ser calculado pela equação 4.9<sup>96</sup>:

$$\text{Re} = \frac{D.v_{\text{NH}_3}.\rho_{\text{NH}_3}}{\mu_{\text{NH}_3}} \quad (4.9)$$

onde:

Re	=	Número de Reynolds
D	=	Diâmetro do tubo, (m)
$v_{\text{NH}_3}$	=	Velocidade média do fluido, (m/s)

A velocidade média da amônia,  $u_{\text{NH}_3}$ , é medida pela vazão volumétrica do fluido,  $q_{\text{NH}_3}$ , dividida pela área da seção reta do reator, A :

$$u = \frac{q_{\text{NH}_3}}{A} \quad (4.10)$$

A partir destas equações, foram elaborados diagramas de Grace para as temperaturas de reação de 1000 e 1100 °C e faixas granulométricas situadas entre 0,1 e 50  $\mu\text{m}$  para 99% do pó.

O estudo nestas temperaturas deve levar em conta a expansão da amônia que ocorre no interior do reator, alterando, assim, os valores do Número de

Reynolds. O gás fluidizante utilizado,  $NH_3$ , teve sua vazão estabelecida em 0,3, 0,4 e 0,5 L/min.

A medição do diâmetro de partículas foi realizado por feixe de LASER a partir do equipamento CILAS 1064. Os resultados desta análise encontram-se descritos no **Apêndice 2**.

Os diagramas de Grace apresentados pelas Figura 4.11 e 4.12 mostram o comportamento fluidodinâmico do sistema nas temperaturas de  $1000^{\circ}C$  e  $1100^{\circ}C$ , respectivamente. Pode-se observar, a partir destes diagramas, que ao utilizar-se as vazões de 0,4 e 0,5 L/min de amônia, existem condições para o arraste e fluidização das partículas mais finas. Na vazão 0,3 L/min, existe apenas uma pequena faixa operacional para a fluidização do leito.

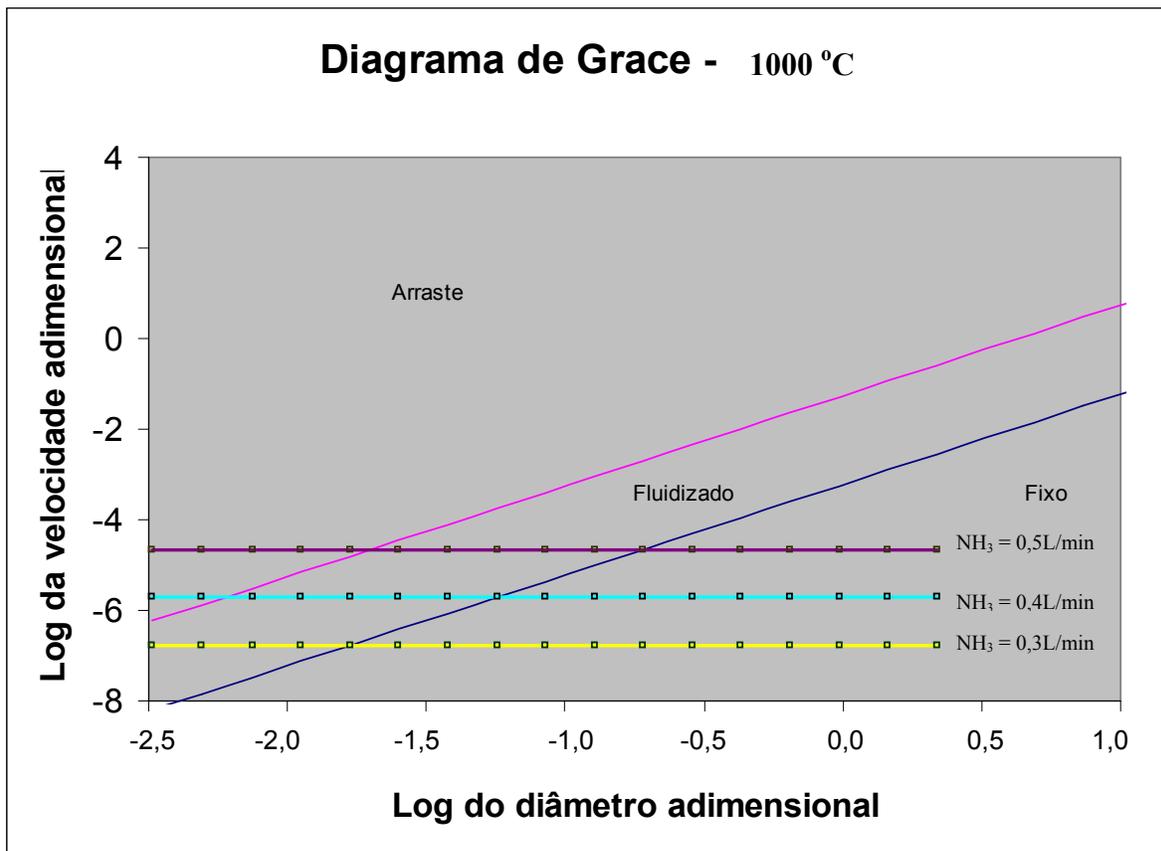


Figura 4.11 – Diagrama de Grace para  $1000^{\circ}C$

O diagrama de Grace para a temperatura de  $1100^{\circ}C$  é mostrado na Figura 4.12. Pode-se observar que não ocorre uma modificação visível das faixas de fluidização e de arraste para todas as faixas de vazão de  $NH_3$ , comparando-se com

a Figura 4.11. A Tabela 4.3 especifica o comportamento das partículas presentes neste sistema em ambas as faixas de temperatura.

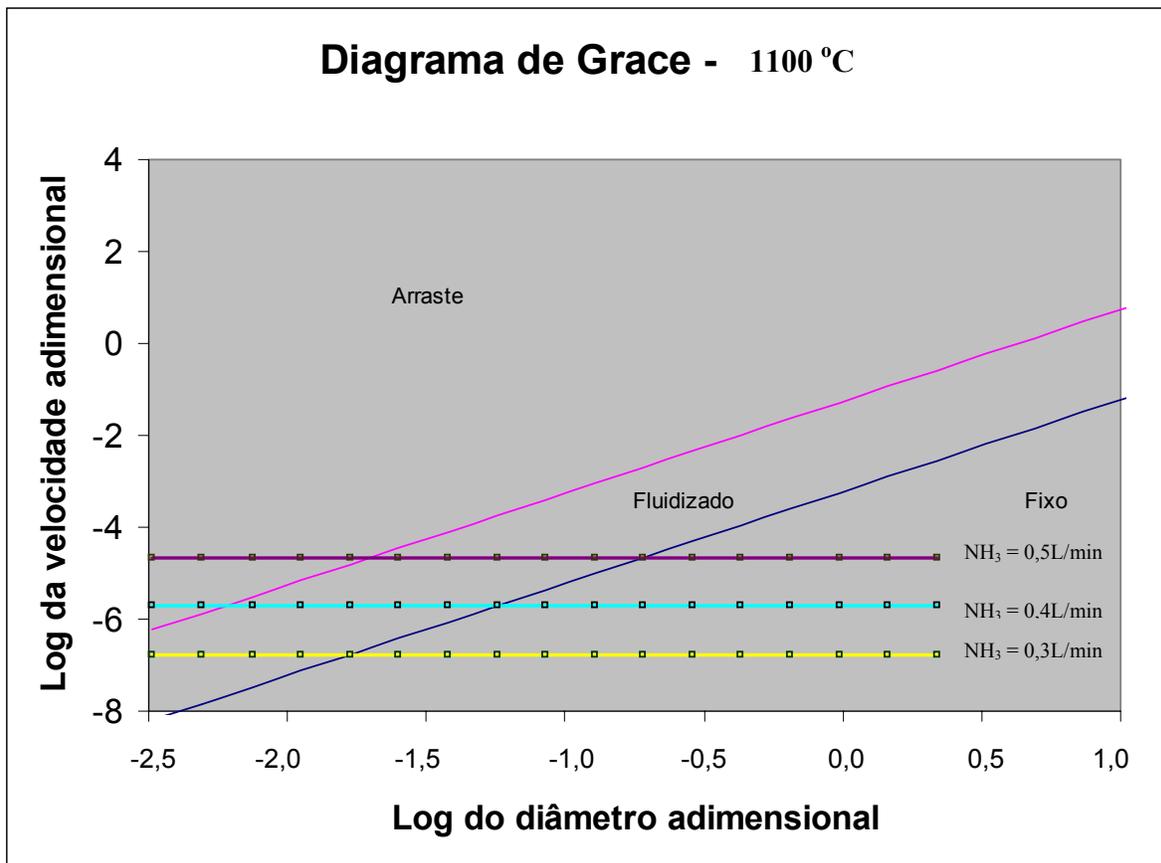


Figura 4.12 - Diagrama de Grace para 1100<sup>0</sup>C

Tabela 4.3 – Comportamento fluidodinâmico do sistema

Diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Log do diâmetro adimensional	Comportamento em diferentes vazões de $\text{NH}_3$		
		0,3 (L/min)	0,4 (L/min)	0,5 (L/min)
0,10	-2,49	Fluidiza	Arraste	Arraste
0,15	-2,31	Fluidiza	Arraste	Arraste
0,23	-2,13	Fluidiza	Fluidiza	Arraste
0,34	-1,95	Fluidiza	Fluidiza	Arraste
0,52	-1,78	Fluidiza	Fluidiza	Arraste
0,78	-1,60	Fixo	Fluidiza	Fluidiza
1,16	-1,42	Fixo	Fluidiza	Fluidiza
1,74	-1,25	Fixo	Fluidiza	Fluidiza
2,61	-1,07	Fixo	Fixo	Fluidiza
3,92	-0,89	Fixo	Fixo	Fluidiza
5,88	-0,72	Fixo	Fixo	Fluidiza
8,82	-0,54	Fixo	Fixo	Fixo
13,2	-0,36	Fixo	Fixo	Fixo
19,9	-0,19	Fixo	Fixo	Fixo
29,8	-0,013	Fixo	Fixo	Fixo
44,7	0,16	Fixo	Fixo	Fixo
67,0	0,34	Fixo	Fixo	Fixo

Baseado no comportamento fluidodinâmico mostrado na tabela acima, os experimentos foram realizados utilizando-se uma vazão de amônia de 0,3 L/min. Nesta condição, as partículas na faixa granulométrica entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$  sofrem fluidização. No entanto, estas partículas correspondem a cerca de 8 % do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  utilizado, conforme análise granulométrica do óxido, mostrada no **Apêndice 2**. Assim, pode-se afirmar que os experimentos realizados ocorreram sob condições de leito fixo.