

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Implementação de controle no processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Fábio Calcagno Riemke

Pelotas, 2018

Fábio Calcagno Riemke

***Implementação de controle no processo de
síntese hidrotérmica assistida por
micro-ondas.***

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Co-orientador:
Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Pelotas, 2018

Fábio Calcagno Riemke

Implementação de controle no processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Trabalho de conclusão de curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Engenheiro de Materiais, Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 12/12/2018

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (orientador), Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof^a. Dr^a. Cristiane Wienke Raubach Ratmann (co-orientadora), Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil

Prof. Dr. Mario Lucio Moreira, Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

M.Sc. Cátila Liane Ücker, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Brasil.

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe Irlani Calcagno Riemke por ter estado ao meu lado esses anos todos e a minha esposa Priscila Poeta Darley pelo entendimento e compreensão ao longo dessa jornada de seis anos cursando esta Engenharia. A meu pai, Nestor Arnald Riemke e ao avô de minha esposa, Ewaldo José Lebarbenchon Poeta, pelos ensinamentos e virtudes, marcas indeléveis deixadas enquanto, comigo, aqui neste plano estiveram. Contudo, não teria como deixar de agradecer à Marley Nogueira Poeta, que foi incansável revisora deste trabalho.

Aos meus professores, companheiros do grupo CCAF, Sergio Cava que foi o responsável por gerar em mim interesse pelos materiais cerâmicos; ao professor Mário Lúcio, que com sua calma sempre me propiciou conversas agradáveis e esclarecedoras; ao professor Pedro Lovatto, que tem se esforçado na produção de equipamentos para ampliação de nossa área de atuação e, em especial, à professora Cristiane Raubach, que tem me ajudado a superar desafios de que jamais pensei ser capaz.

Aos amigos do grupo CCAF, que nas reuniões semanais compartilham seus conhecimentos, possibilitando aumentar meu entendimento em diversas áreas.

Assim como aos acima citados, agradeço a oportunidade que a vida me propiciou ao entrar no curso de Engenharia de Materiais e a todos os autores dos trabalhos usados na formação deste escrito aos quais espero bem representar. Não poderia também deixar de agradecer ao Programa Europeu de cooperação em Ciência e Tecnologia(Cost), em especial, aos integrantes do grupo *Chemistry Action D32*, pelos esforços em disseminar conhecimento sobre química em microambientes de altas energias.

“Aqui, no entanto, nós não olhamos para trás por muito tempo, nós continuamos seguindo em frente, abrindo novas portas e fazendo coisas novas, porque somos curiosos ... e a curiosidade continua nos conduzindo por novos caminhos. Siga em frente.”

*(Walt Disney)
Empreendedor*

*5 de Dezembro de 1901 - 15 de Dezembro de 1966
Estados Unidos*

Resumo

RIEMKE, Fábio. Implementação de controle no processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. 2018. 67f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, é uma rota de obtenção de óxidos de forma rápida e eficiente; suas bases, derivam da síntese hidrotérmica, que desenvolveu-se muito nos séculos XIX e XX, gerando vasta documentação sobre processos de tratamentos hidrotérmicos, metamorfismo de partículas, crescimento de cristais e decomposição de materiais. Atualmente, essa rota de síntese é bastante utilizada para a produção de óxidos cerâmicos. O presente trabalho, trata da construção de um controlador eletrônico capaz de administrar a potência de um campo eletromagnético fornecido por uma válvula magnetron, em sínteses hidrotérmicas. Para a construção do circuito de controle foram utilizados os conceitos presentes na técnica proporcional, integral e derivativa operados por um microcontrolador arduino em um tiristor. Esse conjunto proporcionou resultados bastante expressivos para o processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, com alta velocidade de reação no controle da temperatura e desvios padrão menores que 2 °C, para as amostras sintetizadas .Por fim, os aspectos correlacionados ao aquecimento das moléculas serão apresentados de forma objetiva, integrando teoria e prática.

Palavras-chave: Síntese Hidrotérmica Assistida por micro-ondas, arduino, pid.

Abstract

RIEMKE, Fábio. **Implementation of control on Hidrothermal microwave synthesis processing.** 2018. 67f. Undergraduate thesis (Bachelor Degree in Materials Engineering) - Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Microwave hydrothermal synthesis is a fast and efficient way to obtain oxides. The origins of this technique derive from the hidrothermal synthesis methods that have been developed during that 18th and 19th century spawning vast documentation about processing, particle metamorphism, crystal growth and decomposition of materials. Nowadays this route of synthesis is used on the production of oxides. This paper presents the construction of an electronic controller to manage the power of an electromagnetic field provided by a magnetron valve to perform hydrothermal synthesis. A Proportional, integral and derivative (PID) library managed by an arduino code triggers a thyristor that controls the electromagnetic field power. Expressive results have been achieved in microwave hydrothermal synthesis due to the fast microcontroller reactions to control the temperature with standard deviations lower than 2 °C for the whole synthesis. At last the aspects related to the heating of molecules will be presented objectively in a way to connect theoretic and practical aproaches.

Key-words: Microwave-assisted hidrothermal synthesis, arduino, pid.

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos	14
2	Revisão da literatura	15
2.1	História da Síntese hidrotérmica	15
2.2	Mineralizadores	21
2.2.1	Íons OH	21
2.2.2	Íons Flúor F ⁻	21
2.2.3	Hidróxido de Potássio (KOH)	22
2.3	Síntese Hidrotérmica Assistida por micro-ondas	23
2.3.1	Histórico	23
2.3.2	Relação das micro-ondas com a matéria	25
2.4	Sistema de controle (PID)	29
2.4.1	Equações matemáticas PID	30
2.5	Componentes eletrônicos	31
2.5.1	Diodo	31
2.5.2	Disparador Schmitt (Schmitt Trigger)	33
2.5.3	<i>Push Button</i>	33
2.5.4	Circuitos <i>snubbers</i>	34
2.5.5	Tiristores	36
2.5.6	Termopar	37
2.5.7	Arduino	37
3	Materiais e métodos	39
3.1	Circuito de controle projetado	39
3.1.1	Controle de potência com trem de ondas	40
3.1.2	Surto de corrente	42
3.1.3	Projeto do controlador do circuito de potência	43
3.2	Preparação de materiais a serem sintetizados	44

3.2.1	Síntese do STO	44
3.2.2	Síntese do Nb ₂ O ₅	44
3.2.3	Síntese da espuma vítreia	45
4	Resultados e Discussão	46
4.1	Controlador Tempo-Temperatura desenvolvido	46
4.2	Aplicação em Síntese de SrTiO ₃	48
4.3	Resultados obtidos em Síntese de Nb ₂ O ₅	52
4.4	Resultados no recobrimento de espumas vítreas	54
4.5	Discussão	57
4.5.1	Viabilidade do projeto em relação a equipamentos comerciais . .	57
4.5.2	Viabilidade do projeto em relação a sistemas de controle proprietários	59
5	Conclusões	62
6	Sugestões para Trabalhos Futuros	64
	Referências Bibliográficas	65

Listas de Figuras

Figura 1:	Crescimento de cristais de quartzo no maior reator do mundo.	20
Figura 2:	Magnetron de Albert W. Hull.	23
Figura 3:	Capacitor com dielétrico preenchendo toda a área da placa inferior.	27
Figura 4:	Esquemático de polarização direta do diodo.	31
Figura 5:	Diodo em retificação de meia onda (semiciclo).	32
Figura 6:	Ponte de diodo.	32
Figura 7:	Representação técnica de um disparador Schmitt.	33
Figura 8:	Corte transversal de um modelo de push button.	34
Figura 9:	Círculo de proteção Snubber.	35
Figura 10:	Oscilador harmônico.	35
Figura 11:	Representações técnicas de a) Scr, b) Triac.	36
Figura 12:	Cortes na onda principal	36
Figura 13:	Ilustração básica de um termopar	37
Figura 14:	Atuação do controle de potência para o controle de temperatura no forno micro-ondas.	39
Figura 15:	Intervalo de análise de ciclos de potência.	41
Figura 16:	Esquemático de identificação de início de semi-ciclo.	41
Figura 17:	Surto de corrente.	42
Figura 18:	Círculo esquemático do Controlador de potência.	43
Figura 19:	Desenho do Círculo de potência	43
Figura 20:	Controlador. a) Vista frontal, b) Círculo.	46
Figura 21:	a) Módulo de potência, b) Conexão entre o módulo controlador e a etapa de potência.	47
Figura 22:	Imagens do micro-ondas. a) Vista frontal, b) Vista lateral.	48
Figura 23:	Led indicativos	48
Figura 24:	Difratograma de raios x para amostras de STO	49
Figura 25:	Gráfico de aquecimento para Síntese de STO.	50
Figura 26:	Imagens MEV das sínteses de STO. a) STO, b) STO:2%Co, c) STO:4%Co, d) STO:8%Co, e) STO:16%Co, f) STO:32%Co.	51
Figura 27:	Difratograma de raios x para amostras de Nb_2O_5	52
Figura 28:	Gráfico de aquecimento para Síntese de Nb_2O_5	53

Figura 29: Imagens MEV da síntese de Nb ₂ O ₅	54
Figura 30: Imagens MEV da espuma vítreia recoberta com Nb ₂ O ₅	55
Figura 31: Análise EDX da espuma vítreia recoberta com Nb ₂ O ₅	55
Figura 32: Gráfico de aquecimento para recobrimento com Nb ₂ O ₅	56
Figura 33: Micro-ondas comerciais. a) CEM Mars 5, b)Biotage 355301 c)Sineo UWave 2000.	58
Figura 34: Controlador PID comercial	58
Figura 35: Microcontrolador PIC modelo 6f628a	60
Figura 36: Implementação de projeto na suíte Labview	60

Listas de Tabelas

Tabela 1:	Ações de um controlador PID	30
Tabela 2:	Análise estatística para síntese de (STO).	50
Tabela 3:	Análise estatística para síntese de Nb ₂ O ₅	53
Tabela 4:	Análise estatística para espuma recoberta com Nb ₂ O ₅	56
Tabela 5:	Preços dos principais modelos de fornos de micro-ondas para sínteses (HAM)	57
Tabela 6:	Preços dos componentes necessários para a produção do Controlador	59

Listas de abreviaturas e siglas

I	corrente elétrica
V	voltagem RMS
C	capacitância
P	potência
H/m	henry por metro, unidade de permeabilidade
F/m	farad por metro, unidade de permissividade
j	ângulo entre a tensão e a corrente
ω	frequência angular
λ_0	comprimento de onda no vácuo
ϵ_0	permissividade no vácuo
ϵ'	permissividade relativa
PID	(proporcional, integral e derivativo)
K_p	Ganho proporcional
K_i	Ganho integral
K_d	Ganho derivativo
e	erro
τ	tempo de integração

1 *Introdução*

A síntese hidrotérmica tem produzido uma miríade de resultados, ao longo de mais de 150 anos. Este processo químico e físico de transformação da matéria, já embasou trabalhos geológicos sobre a formação deste planeta; demonstrou que a vida pode existir em condições extremas, nas falhas geológicas de Galápagos, devido ao potencial hidrogeniônico criado pelo subproduto das sínteses naturais; desafiou as maiores mentes do mundo, na busca de soluções engenhosas para resolver os problemas de altas pressões e temperaturas, inerentes ao crescimento de cristais; ampliou-se através do desenvolvimento das ligas metálicas e foi adaptado em tempos de guerra e paz, nunca perdendo sua importância e sempre se adequando às crescentes necessidades da humanidade.

Embora uma farta documentação sobre o assunto esteja disponível, a imensa maioria dos trabalhos encontra-se em línguas estrangeiras, dificultando a imersão do público brasileiro neste tema. Este trabalho, que é um compêndio de inúmeras fontes sobre o assunto, objetiva a disseminação destas informações, situando o leitor no tempo e conectando diversas áreas do saber que formam a base para o desenvolvimento desta técnica.

Esta sustentação teórica é utilizada no esclarecimento dos resultados obtidos em Sínteses Hidrotérmicas Assistidas por Micro-ondas, nos laboratórios. Estudos sobre a influência do campo eletromagnético no processo de formação do cristal, são apresentados de forma conexa, em que a influência do campo eletromagnético propicia o processo de cristalização.

Por fim, apresenta-se uma solução aplicada para controle de potência do campo eletromagnético em um sistema real, através da utilização de componentes eletrônicos simples e de microcontrolador de código aberto. Este projeto, ainda inicial, já conseguiu produzir mais de uma centena de sínteses de óxidos cerâmicos, auxiliando

estudantes da Universidade Federal de Pelotas em diversos trabalhos, apresentados em congressos nacionais e internacionais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de um controlador de potência com alta taxa de resposta, adequado para forno de micro-ondas em síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, para ser utilizado na obtenção de óxidos cerâmicos, com alto grau de controle de variáveis que influenciam as características destes materiais.

1.1.2 Objetivos específicos

- Implementação de controle de potência gerenciado por um microcontrolador arduino;
- Sincronização da frequência da rede elétrica com a potência utilizada pelo micro-ondas;
- Implementação de variáveis K_p , K_i e K_d na biblioteca PID, adequados ao processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- Desenvolvimento de interface de aquisição e controle de variáveis da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, notadamente tempo × temperatura;
- Utilizar o controle desenvolvido para síntese dos materiais STO, Nb_2O_5 e recobrimento de espumas vítreas com Nb_2O_5 ;
- Avaliar a viabilidade econômica do projeto.

2 *Revisão da literatura*

2.1 História da Síntese hidrotérmica

O termo hidrotérmico decorre do estudo da Geologia e descreve a influência das águas oceânicas, quando submetidas à elevadas temperaturas e pressões, capazes de causarem alterações na crosta terrestre, ocasionando à formação de rochas e minerais. Esta expressão aparece pela primeira vez em 1845, em um artigo de Roderick Murchison e a primeira publicação relacionada a este tema é apresentada por Schafthaul (1845) que, através da precipitação de ácido silícico em um digestor de Papin (RHODES, 2018) obteve diversas sínteses de minúsculos cristais de quartzo.

Em um primeiro momento, a mineralogia se preocupou em simular a formação dos minerais naturais, recriando os processos naturais em laboratório. Dessa forma conseguiu-se sintetizar vários tipos de minerais. Até esse momento os estudos eram rudimentares, à vista dos trabalhos que logo viriam a ser produzidos: naquela época, as sínteses careciam de precisão e transbordavam simplicidade, porém, já era possível obter-se resultados na formação de quartzo e feldspato (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012, p.51).

Contudo, a maioria desses materiais estava em escala nanoscópica, pois era muito difícil atingir elevadas pressões em tubos de vidro, que representavam o padrão de reatores para a época (normalmente as pressões nestes aparelhos era de 6 bar em temperaturas que raramente passavam dos 300 °C). Em claro contraste com a escala utilizada atualmente, nessa época almejava-se a produção de minerais em escala macroscópica e, portanto, os minerais produzidos em nanoescala eram desprezados por serem considerados falhos. Durante o século XIX, pressões eram geralmente limitadas a 12 bar (WÖHLER, 1848) e as temperaturas normalmente até 300 °C. Daurree (PRASAD; JHA; PRASAD, 2018), através de um autoclave híbrido, feito de vidro e

aço, conseguiu atingir a temperatura de 400 °C, em um experimento que produziu pequenas partículas de quartzo e wollastonita. Este aparelho era composto por um tubo de vidro dentro de um tubo de aço de maior diâmetro, com água entre os dois. Esse projeto possibilitava um ajuste na pressão dentro do tubo de vidro. Outra importante contribuição de Dauree, foi o fato de ter conduzido experimentos com água termal, retirada da cidade de Plombières, na província belga de Liège, como mineralizador. Esta água cheia de minerais, possibilitou uma deposição de pequenas partículas de quartzo, em dois dias. Outro experimento do pesquisador foi a utilização desta água junto com caulinita, o que proporcionou a produção de feldspato e pequenas quantidades de quartzo, demonstrando que a presença de pequenas quantidades de minerais na água podem modificar o processo de síntese. Até então, a primeira referência do uso de algum outro mineralizador, além da água, havia sido apresentada por Although Deville St. Claire (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012, p.54), que tentou sintetizar corundum através da bauxita, utilizando NaOH, porém sem sucesso. Um dos grandes problemas no desenvolvimento das técnicas de síntese, era o ataque e perda de propriedades do vidro dos reatores, nessas condições extremas.

Em 1873, Von Chroustshoff propôs a utilização de um autoclave feito de aço com interior recoberto de ouro a fim de prevenir corrosões. Este novo aparato possibilitava a síntese de quartzo em fase tridimita e o aumento no tempo de síntese. Moissan, afirmou ter produzido diamantes artificiais, com tamanho de cerca de 0,5 mm, usando carvão como reagente, gerando um grande estímulo no desenvolvimento de novas pesquisas.

O primeiro cristal de tamanho expressivo foi obtido por Friedel e Sarasin (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012, p.55) com a produção de silicato de potássio hidratado com cerca de 2 mm de comprimento. Para o crescimento de cristais nesta época eram utilizados reagentes em temperaturas entre 250 °C e 550 °C, com intervalos de tempo entre 6 e 3 meses, respectivamente (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012, p.55). Estes longos períodos de síntese derivavam da pouca produção científica sobre solventes, cinética de cristalização e solubilidade dos compostos. Mesmo com toda a

dificuldade da técnica de síntese hidrotérmica, em estágio ainda primitivo, durante o século XIX, foi possível produzir-se cerca de 80 espécies de minerais, dentre elas o quartzo, feldspatos, mica, leucita, nefelita, epidota, hornblenda, silicatos, corundum, etc (FANG, 2010).

Novos modelos de reatores, feitos de aço revestidos com ouro foram propostos por Chroustshoff (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012, p.56), visando aprimoramentos nas condições de síntese de diversos óxidos em altas temperaturas. Tais avanços na pressão e temperatura foram obtidos por Friedel e Sarasin (FORENING, 1955), que denominaram seu reator de bomba hidrotérmica.

Novas ligas e projetos pululavam em vários centros de pesquisa e, dentre os principais temos: o reator de cobre de Schulten (1882) que foi utilizado na produção de analcita, através de precursores de silicato de sódio e aluminato de sódio, em temperatura de 180 °C por 18h; o reator de ferro fundido de Sir Ramsay and Hunter (Dr. H. C. SORBY W RAMSAY, 1882, p.213); o reator de aço recoberto com platina, de Bruhns (BRUHNS, 1889) e o mais simples de todos os reatores até então, o reator de aço com recobrimento de níquel ou prata, fechado por tampas e arruelas de cobre.

Mesmo com todo o avanço, alguns dos aparelhos ainda não eram confiáveis devido a vazamentos que ocasionavam variações nas condições de pressão da água no sistema, contudo a citação abaixo prova que, ao menos, o reator de Ramsay era estável o suficiente e não apresentava vazamento.

A comissão iniciou a investigação estudando os efeitos de pressões e temperaturas elevadas na solubilidade de minerais e compostos químicos comumente insolúveis em água. Houve sucesso na obtenção de um tubo simples, no qual as substâncias experimentais puderam ser aquecidas em soluções com água em altas temperaturas (300-400 °C) sem vazamento de vapor (Dr. H. C. SORBY W RAMSAY, 1882, p.239)(tradução nossa)¹.

Durante o século XIX os trabalhos em Síntese hidrotérmica ficaram restritos à Europa, em 1907, no entanto, com a criação do Laboratório Geofísico do Carnegie

¹The Committee have entered upon this investigation by commencing a study of the effect of highly-elevated temperatures and pressures on the solubility of minerals and chemical compounds ordinarily insoluble in water. They have succeeded in obtaining a simply constructed tube, in which the experimental substances can be heated in the presence of water to a high degree of temperature (300-400 °C.) without the escape of steam.

Institute of Washington, os Estados Unidos deram um grande passo para seu desenvolvimento nesta área. Em 1916 na Inglaterra, após a publicação científica de Willian Lawrence Bragg e Willian Henry Bragg (BRAGG; BRAGG et al., 1913), sobre a aplicação de radiação X em cristais, método que possibilitou o entendimento da distribuição atômica em geometrias de longo alcance, conhecidas como Redes Cristalinas, as experiências, na área, obtiveram maior visibilidade. Nos anos 20 Bowen (1922) estabeleceu um profundo estudo de equilíbrio de fases, em alta temperatura, para silicatos e publicou o mais importante princípio da petrologia, ou seja, as Séries de Bowen.

Os primeiros reatores americanos começavam a surgir no Laboratório Geofísico do Carnegie Institute of Washington. Smyth e Adams (1923) criaram um dispositivo, aquecido em seu interior com um sistema de circulação de água capaz de esfriar seu exterior, reduzindo a possibilidade de rachaduras e aumentando a pressão máxima admitida.

O progresso da síntese hidrotérmica dependeu, muito, do desenvolvimento das ligas metálicas, devido aos ambientes extremos, altamente ácidos ou alcalinos, que poderiam estar presentes, desde o início da síntese ou, se manifestarem durante o processo. Houve, então, a necessidade da aplicação de diferentes projetos de reatores, com diferentes materiais e composições de materiais. Além disso, aços do tipo inoxidável (CAPUS, 2013), ligas de titânio, ligas monel e inconel, apresentaram grandes incrementos nesta técnica, com pressões e temperaturas limites bem mais altas, 5,4 Kbar e 950 °C respectivamente.

Durante um longo período de tempo os estudos concentraram-se em simulações de sínteses para comparação com eventos geológicos, em que os estudos baseavam-se em sistemas químicos simples, servindo de base de entendimento para subsidiar estudos futuros, mais complexos. Assim sendo, as experiências baseavam-se na síntese de compostos inorgânicos e suas propriedades, ao invés de focarem-se no crescimento de cristais.

Os objetivos das pesquisas, nesta área, começam a se modificar quando o Brasil, que era o único país detentor de reservas de quartzo de alta qualidade, impõe uma

restrição na oferta do produto, durante a Segunda guerra mundial, forçando os pesquisadores a criarem mecanismos de produção sintética deste mineral, que é estratégico para as comunicações.

Muitos países buscavam a produção de grandes cristais de quartzo usando antigos canos de canhão com o bocal fechado. Nos anos de 1950, os esforços estavam sendo direcionados para o desenvolvimento de novos projetos de reatores, com possibilidade de operação em maiores pressões e temperaturas que seus antecessores (KENNEDY, 1950), destacando-se entre os autores dos diferentes projetos Morey e Hesselgesser (MOREY; HESSELGESSER, 1951), Tuttle e England (TUTTLE; ENGLAND, 1955),

Neste período, os professores Yamazaki, Kumitomi, Ohara e o Dr. Akitsu realizaram um importantíssimo trabalho no Japão, junto a indústrias como a Toyo Communication Co. Ltd e a Nippon Dempa Co. Ltd, que resultaram no exitoso crescimento de monocristais de quartzo.

Atualmente, o Japão é o maior fabricante de quartzo sintético do mundo, com 50% da produção anual, sendo o país que possui as maiores autoclaves do mundo. Na Figura 1 tem-se uma imagem do maior reator já construído no mundo para a produção de quartzo, com a capacidade produtiva de 4000 Kg - 4500 Kg por batelada (TSUBOI, 1982).

Ao longo dos anos 1970, houve um declínio no campo de sínteses hidrotérmicas por dois fatores: os aprimoramentos nos equipamentos e técnicas para a produção de grandes cristais de quartzo haviam chegado ao seu limite e, a produção de grandes cristais com outras composições, havia falhado. A técnica hidrotérmica perdeu espaço para métodos de crescimento de cristais como o método Zechrolskii, *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD), e *molecular beam epitaxy* (MBE).

Em 1982, no entanto, o Japão organizou o primeiro simpósio internacional sobre sínteses hidrotérmicas durante o mês de Abril,(TSUBOI, 1982) ao qual compareceram inúmeros especialistas de diversas áreas como físico química, química orgânica, ciência dos materiais, física do estado sólido, hidrometalurgia, etc.



Figura 1: Crescimento de cristais de quartzo no maior reator do mundo.
Fonte: (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012, p.67).

Em 1988 K. S. Suslick lançou o livro "*Ultrasound. Its Chemical, Physical, and Biological Effects*" (SUSLICK; NYBORG, 1990) que apresentava em detalhes a síntese hidrotérmica, utilizando radiação ultrassônica. Este método usava a energia fornecida pelo ultrassom na produção de bolhas dentro do solvente, as quais ao implodirem geram temperaturas locais de 5.000 K e pressões de 1000 atmosferas. A taxa de resfriamento do sistema também é altíssima, na faixa de 10^{10} K/s. Este procedimento revolucionário é capaz de produzir luz (FRENZEL; SCHULTES, 1934) devido ao efeito da cavitação causado pela implosão das bolhas, além de possibilitar sínteses, em baixas temperaturas ambiente, a fim de preservar substratos termicamente sensíveis.

Logo em seguida, em 1992, Sridhar Komarneni apresenta, pela primeira vez o nome "processamento hidrotérmico por micro-ondas" na produção de óxidos unários como TiO_2 , ZrO_2 e Fe_2O_3 e óxidos binários $KnBO_3$ e $BaTiO_3$ (KOMARNENI; ROY; LI, 1992). Até o surgimento daquela publicação, a utilização de micro-ondas com técnicas hidrotérmicas, resumia-se a dissolução de vários tipos de óxidos e não como processo de síntese para óxidos.

2.2 Mineralizadores

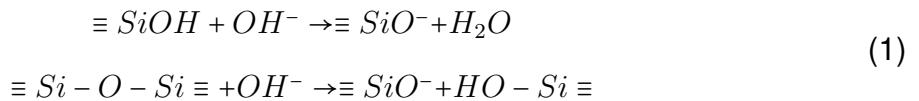
Estes químicos, normalmente, não são consumidos durante o processo de síntese, sendo recuperados durante a cristalização. Sua presença possibilita a formação de soluções super saturadas, altamente dispersas.

Na prática os mineralizadores correspondem em sua maioria a materiais alcalinos, mas não se restringindo apenas a estes. Alguns mineralizadores incluem HCl, Íons de Flúor, NaOH, KOH, KNOH, Na_2CO_3 este último usado para a produção de quartzo(RHODES, 2018).

No próximo tópico, cita-se alguns mineralizadores cujas interações químicas com diferentes tipos de precursores são demonstradas:

2.2.1 Íons OH

Os íons OH^- aumentam a solubilidade da sílica, por exemplo, ionizando os grupos silanóis e quebrando as ligações, conforme demonstrados pela equação (1) extraídas de Weitkamp e Puppe (2013, p.21).



2.2.2 Íons Flúor F^-

Íons de flúor tornam-se ativos, geralmente em ph's menores que 11, estes íons aumentam a solubilidade da sílica e da alumina, substituindo os íons OH^- , conforme demonstrados pela equação (2) também presentes em: Weitkamp e Puppe (2013, p.21).



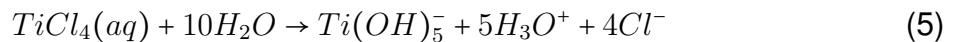
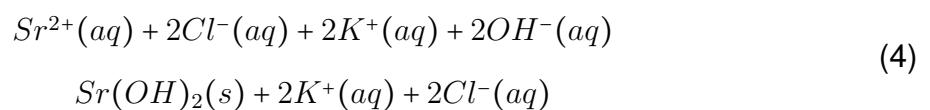
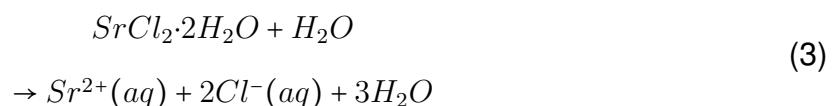
2.2.3 Hidróxido de Potássio (KOH)

O hidróxido de potássio é bastante utilizado como agente mineralizador, devido a sua supersaturação durante o processo de precipitação. Em sínteses com precursores como cloreto de estrôncio e titânio, também apresenta a capacidade de melhorar a constante dielétrica do meio.

É esperado que o processo de cristalização para o Titanato de Estrôncio ocorra via reações de condensação e hidrólise, seguidas por nucleação e processos de crescimento. Para tal reação, quantidades significantes de mineralizador, como agentes alcalinos são necessárias. É notório que os grupos OH⁻ desempenham importante papel na formação de óxidos do tipo perovskita em Sínteses Hidrotérmicas, como observado anteriormente para o BTO. Um rendimento acima de 90% pode ser, então, obtido. Essa alta eficiência está associada à ação catalítica dos grupos OH⁻, na reação, levando a altas taxas de nucleação²(tradução nossa).

(MOREIRA et al., 2012)

As equações (3),(4),(5) demonstram que a baixa solubilidade dos hidróxidos de Estrôncio e Titânio está associada à alta taxa de nucleação propiciada por um meio aquoso alcalino (MOREIRA et al., 2012).



²The STO crystallization process is expected to take place via hydrolysis condensation reactions followed by nucleation growth processes. For such reactions, significant amounts of mineralizer as alkaline agents (KOH) are required. In addition, it is well-known that in the hydrothermal synthesis the OH groups play a key role in the formation of perovskite-type oxides as observed previously for the BTO A yield greater than 90% can then be obtained, and this effect can be associated with OH groups acting as catalysts in the reaction, leading to high rates of nucleation.(MOREIRA et al., 2012)

2.3 Síntese Hidrotérmica Assistida por micro-ondas

2.3.1 Histórico

Conforme vem sendo construído ao longo desse trabalho, os processos de síntese hidrotérmica foram criados, no início, buscando-se simular os efeitos naturais, em seguida, buscando o crescimento de cristais sintéticos. Contudo, a maior parte desses procedimentos necessitava de altas temperaturas e elevadas pressões, o que, indiscutivelmente, fazia com que esses métodos não fossem acessíveis a institutos de pesquisa periféricos, já que pressupunham uma equipe especializada e multidisciplinar, que deveria incluir tanto engenheiros, quanto químicos, torneiros e mecânicos para o contínuo funcionamento e reparo dos reatores (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012).

Porém, com o advento e a consequente evolução nas pesquisas mineralizadores, foi possível reduzir-se incrivelmente a magnitude das temperaturas e pressões, chegando ao ponto em que equipamentos de menor porte poderiam ser utilizados para o processo, especialmente o forno de micro-ondas (KOMARNENI; ROY; LI, 1992).

Frequências na faixa das micro-ondas são produzidas por uma válvula eletromagnética, chamada de magnetron, representada na Figura 2, cujo primeiro relato na literatura encontra-se em um artigo de 1921 de A. W Hull, enquanto trabalhava para *General Electric Research Lab.*

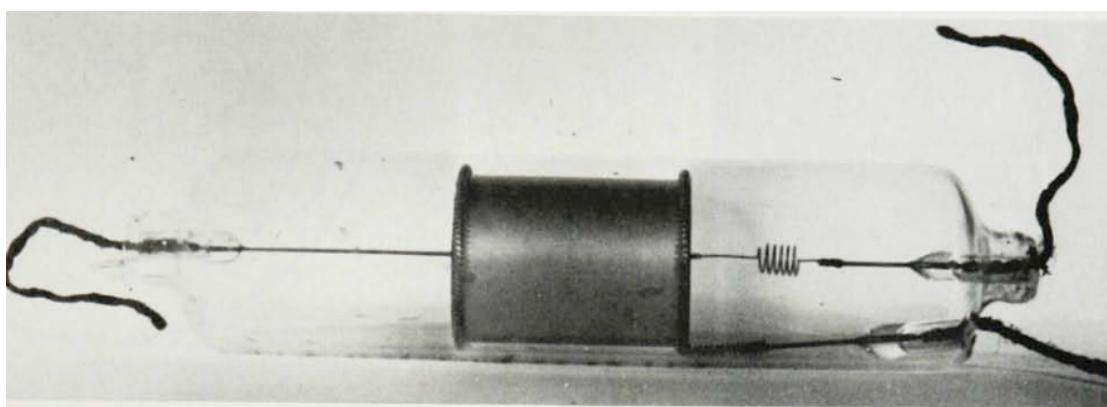


Figura 2: Magnetron de Albert W. Hull.
Fonte: Brittain (1985)

Esta válvula surgiu de uma pesquisa que começou em 1916, visando um substituto

para um triodo em tubo de vácuo que, na época, estava envolto em uma disputa de patente. Hull e seus colegas demonstraram que a válvula magnetron poderia ser usada em baixas frequências como um amplificador ou oscilador em sistemas de rádio (HULL, 1921).

Em 21 de Fevereiro de 1940, durante a segunda guerra mundial, uma missão técnico científico britânica levou aos Estados Unidos o equipamento, que ao fim daquele ano culmina com a criação de um laboratório, no *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), com cientistas de ponta recrutados em universidades e indústrias.

Mais de 40 tipos de válvulas teriam sido produzidas, particularmente para operarem na Banda S (300MHZ). Percy Spencer, que trabalhava para a empresa Raytheon, uma das principais empresas de radar durante a guerra, percebeu o calor gerado pelas antenas do radar e, em 1947, um equipamento chamado de Radarange, que era o primeiro forno de micro-ondas produzido comercialmente e voltado para cozinhas industriais, apareceu no mercado da alimentação e processamento de alimentos (STUERGA et al., 2006, p.3).

O primeiro micro-ondas doméstico, produzido em escala comercial foi desenvolvido por P. L. Spencer em 1952, sendo que em 1965 o eletrodoméstico se popularizou e centenas de patentes começaram a ser lançadas. Nos anos 1980 o produto havia se tornado um bem de consumo popular.

Ainda em meados da década de 1980, precisamente em 1986, são feitas as primeiras sínteses orgânicas em micro-ondas, utilizando como solventes hexano e dimetilformaldeído; o estudo demonstrava que a utilização do micro-ondas havia apresentado um tempo muito menor de síntese em relação aos métodos tradicionais (GIGUERE et al., 1986).

A partir desta publicação, inúmeras teses e outros textos científicos sobre o tema começaram a surgir: os estudos de primeira geração, que exploravam o uso de fornos de micro-ondas, limitavam-se, basicamente, ao desenvolvimento de processos analíticos como: a redução de cinzas em amostras para posterior caracterização, digestão

de matéria orgânica, extração e hidrólise de proteínas (STUERGA et al., 2006, p.109).

Em 1992 Komarneni cunha o termo “Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas”, em seu artigo(KOMARNENI; ROY; LI, 1992), quando produziu com sucesso óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , $KNbO_3$. Essa técnica possibilita o aumento na cinética das reações e a diminuição de tempo de síntese.

Assim, a tecnologia de micro-ondas possibilita aos químicos sínteses menos poluentes e com maior rendimento energético, quando comparadas aos métodos tradicionais de aquecimento.

2.3.2 Relação das micro-ondas com a matéria

O aquecimento de um material dielétrico, por radiação de micro-ondas, é um processo complexo que engloba tanto o domínio da física clássica, onde a energia eletromagnética é estudada como onda eletromagnética, quanto o domínio da física quântica, onde a energia dos fótons incidentes no material é quantizada.

Entretanto, devido à magnitude e à complexidade dos estudos sobre as interações quânticas com as moléculas, este tópico não será abordado neste trabalho. Conceitos mais profundos sobre o tema, correlacionando os graus de liberdade das vibrações moleculares e suas funções de onda, são muito bem apresentados por Bernd Ondruschka, Werner Bonrath e Didier Stuerga (STUERGA et al., 2006, p.6).

Tratar-se-á, primariamente, dos dois mecanismos de aquecimento para materiais dielétricos propostos pela física clássica, quais sejam, quando o material dielétrico se comporta como um mau condutor elétrico, ou, quando há modificação periódica do momento de dipolo.

No primeiro caso o material apresenta uma resistividade finita que costuma ser constante na faixa de frequência de micro-ondas. No segundo, a alteração do momento dipolar das moléculas faz com que o movimento de rotação gere aquecimento através da fricção entre as moléculas.

Muitos materiais dielétricos apresentam características polares e, dentre os mais

comuns, tem-se a água, que absorve muito a energia de micro-ondas. A água pura possui uma alta resistividade em corrente contínua de aproximadamente 1×10^5 ohms/m. Entretanto, quando há dissolução de sólidos em uma solução aquosa, a resistividade cai e, a condução ionica por portadores de cargas, acaba se tornando significativa, contribuindo no processo de aquecimento.

A permeabilidade do vácuo é definida como: $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. Quando o espaço está preenchido como um material dielétrico, as características deste influenciarão o consumo de energia e a velocidade de aquecimento. A permissividade relativa (ϵ'), ou seja, a permissividade do material em relação à permissividade no vácuo ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m) é uma unidade adimensional e está relacionada aos índices de refração para materiais ópticos, para o ar atmosférico temos um $\epsilon' = 1$. Quando a energia de micro-ondas perpassa determinado material sua velocidade muda, assim como sua impedância. Para o ar, este valor de impedância é de 377Ω , conforme a Equação 6 (MEREDITH, 1998, p.14).

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \rightarrow Z_0 = \sqrt{\frac{4\pi \times 10^{-7}}{8.854 \times 10^{-12}}} = 377\Omega \quad (6)$$

O aquecimento por rádio frequência pode ser compreendido de maneira simples, utilizando-se o conceito de um capacitor. Nesse sentido, a condução elétrica entre as placas desse componente se dá através do campo magnético entre as placas. Quando há a presença de algum material dielétrico entre essas, uma corrente, chamada de corrente de deslocamento, ocasiona aquecimento neste material. Esta é formada pelo campo magnético, produzido por um campo elétrico variável: na Figura 3 temos a representação da presença de um material dielétrico no interior dessas placas.

Para a situação da Figura 3, temos que a região 1 é preenchida por ar atmosférico cujo $\epsilon' = 1$ e a região 2 por um material dielétrico que terá um valor de $\epsilon' > 1$, embora tenhamos a mesma amplitude para a corrente de deslocamento em ambas as regiões, teremos um campo elétrico menor na carga de trabalho, ou região 2, pois a relação $\frac{\epsilon_1'}{\epsilon_2'}$

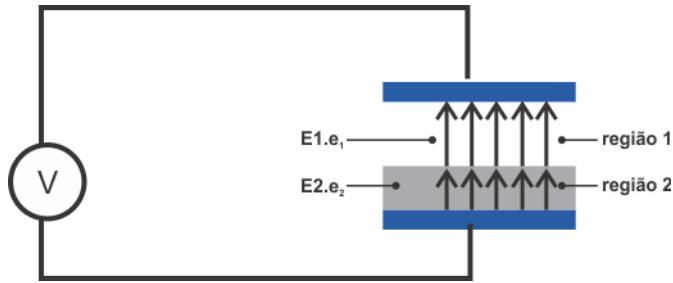


Figura 3: Capacitor com dielétrico preenchendo toda a área da placa inferior.
Fonte: Meredith (1998, p.12)

da equação 7 sempre dará um valor menor que 1 (MEREDITH, 1998, p.12).

$$D = \epsilon_0 \epsilon_1' E_1 = \epsilon_0 \epsilon_2' E_2 \rightarrow E_2 = \frac{\epsilon_1'}{\epsilon_2'} E_1 \quad (7)$$

Fontes de corrente alternada proporcionarão uma corrente em um capacitor identificada pela letra I na equação 8:

$$I = jV\omega C \quad (8)$$

Na ocorrência de vácuo entre as placas de um capacitor, o operador " j " da equação 8, terá o valor de 90° . Este valor significa que a corrente elétrica está defasada em 90° com relação a voltagem para o circuito e, portanto, não haverá dissipação de potência, ou aquecimento no espaço entre as placas.

Quando um material dielétrico é colocado no sistema, a variável " j " deixa de ter o valor de 90° e calor começará a ser dissipado.

Os demais componentes da equação estão relacionados a frequência angular identificada pela letra ω , ao valor de capacitância identificado pela letra C e logicamente a voltagem identificada pela letra V .

Nesse sentido e buscando-se a quantização da parcela da tensão e corrente que está defasada entre as placas é que subdivide-se a variável ϵ' na equação 9 da capacidade por ϵ^* , onde $\epsilon^* = (j\epsilon' + \epsilon'')$ corresponde a permissividade relativa da carga de trabalho ou dielétrico.

O primeiro termo ($j\epsilon'$), desta, corresponde à parte onde a corrente e a voltagem estão 90° defasadas e, portanto, não haverá dissipação de calor. O segundo termo ϵ'' corresponde à presença do dielétrico, ou seja, é a parte da permissividade relativa onde a corrente de deslocamento e a voltagem estão em ângulos diferentes de 90° , havendo então dissipação de calor. Temos a substituição desta variável apresentada na equação 10

$$C = \frac{A \cdot \epsilon_0 \epsilon}{d} \quad (9)$$

$$C = \frac{A \cdot \epsilon_0 \epsilon^*}{d}, \text{ onde } \epsilon^* = (j\epsilon' + \epsilon''), \text{ teremos: } C = \frac{A \cdot \epsilon_0 (j\epsilon' + \epsilon'')}{d} \quad (10)$$

Com esse conceito de ângulo e sua relação com o aquecimento, teremos uma substituição na equação 8, adicionando ϵ^* e substituindo C pelas variáveis da equação 10, assim formando a equação 11.

$$I = V \omega \frac{\epsilon_0 A}{d} (j\epsilon' + \epsilon'') \quad (11)$$

A dissipação de potência no capacitor contendo algum dielétrico em seu interior é dada pela equação 12, em que utiliza-se a relação $P = V \times I$, substituindo-se I pelos valores descritos na equação 11. Ainda neste sentido, percebe-se que ϵ'' no numerador terá grande influência no aquecimento desse dielétrico.

$$P = V^2 \omega \frac{\epsilon_0 A}{d} \epsilon'' \quad (12)$$

O primeiro termo apresentado entre parênteses na equação 11 apresenta a componente da corrente defasado 90° com a voltagem, assim como seria esperado para um capacitor sem perdas e, portanto, conforme vem sido discutido não haverá contribuição na potência por parte deste termo, sendo este o motivo de sua não presença na equação 12

Outra equação bastante usada nesta área, é o ângulo de perda dielétrica, este parâmetro quantifica a perda de um material dielétrico, em função de um ângulo de perda, calculado de acordo com a equação 13.

$$\delta = \tan^{-1} \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (13)$$

Durante o aquecimento dielétrico, a carga de trabalho diminui sua amplitude em função da absorção de energia pelo material; na ausência de ondas refletidas dentro do material, a intensidade do campo e a densidade do fluxo de energia, associada a este, caem exponencialmente com a distância em relação à superfície.

A profundidade de penetração da onda eletromagnética é um parâmetro muito importante para uma carga de trabalho, pois está intrinsecamente ligado à distribuição de calor no material. A quantificação da profundidade de penetração é dada na equação 14, em que: ϵ'' dependerá das características do dielétrico e λ_0 representará o comprimento de onda do vácuo, ou seja, a relação entre a velocidade da luz no vácuo, C (299.792,458 km/s) e a frequência da onda eletromagnética incidente.

$$Dp = \frac{\lambda_0 \sqrt{2\epsilon'}}{2\pi\epsilon''} \quad (14)$$

2.4 Sistema de controle (PID)

Sistema PID calcula um valor de atuação sobre um processo, a partir de informações relativas ao valor desejado e ao valor real medido, esse valor de atuação é transformado em um sinal, ou conjunto de sinais, de controle, que visam um equilíbrio entre o valor real e o valor teórico ou de atuação (ÅSTRÖM; HÄGGLUND, 2006, p.3).

Este equilíbrio se dá pela interpretação do tamanho do intervalo entre o valor medido e o valor almejado: quanto maior este intervalo, maior será a potência empregada. Conforme os valores vão se aproximando, o controlador PID vai reduzindo sua potência de atuação, afim de não ultrapassar o alvo; na eventualidade deste alvo ser

ultrapassado, o envio de potência cessa até que o valor medido volte a estar abaixo do valor teórico determinado (ÅSTRÖM; HÄGGLUND, 2006, p.5)..

Há, contudo, que se entender que além da variável de diferença entre os valores, o sistema PID atua, também, no controle da variável tempo, conforme a Tabela 1.

Por fim, o sistema PID, integra três variáveis, responsáveis por três ações intuitivas, melhor compreendidas na Tabela 1. Essa integração é demonstrada em detalhes na equação 15.

Tabela 1: Ações de um controlador PID

P	Correção proporcional ao erro	A correção aplicada ao processo deve ser maior quanto maior for o intervalo entre o valor real e o valor alvo, ou seja: o erro presente. Conforme as medidas se aproximam e o erro diminui, o valor de atuação dessa variável também diminui
I	Correção proporcional ao produto erro x tempo	Quanto maior o tempo levado para a correção efetivar-se mais intensa será a atuação dessa variável
D	Correção proporcional à taxa de variação do erro	Quanto mais rápida for a variação do erro menor deve ser a atuação dessa variável.

2.4.1 Equações matemáticas PID

As constantes K_p , K_i e K_d correspondem aos ganhos das ações de controle proporcional, integral e derivativa, ajustados para um determinado sistema, determinando a intensidade de atuação para cada parte do processo. Na equação 15, ainda, temos a presença de uma variável de erro, denotada pela letra E , esta variável corresponde ao intervalo entre o valor medido e o valor alvo.

$$MV(t) = K_p \times \left[E(t) + K_i \times \int E(t)dt + K_d \times \frac{dE(t)}{dt} \right] \quad (15)$$

Na equação 15 K_p tem a função de evitar excessos na aplicação de potência, fazendo com que o controle de sinal seja proporcional ao erro. A ação de controle K_i tem por função integrar o erro no tempo, ou seja, em muitos casos o sistema pode

encontrar-se em um estado estacionário, apresentando um pequeno erro, porém, persistente e cabe a essa variável corrigir essa situação. O último processo de controle, administrado pela constante Kd , tem por função evitar oscilações no sistema, caso o erro esteja variando muito rapidamente o valor numérico desta ação contribuirá atenuando o controle de sinal. Este, representado pela correlação matemática de cada uma das partes da equação 15

2.5 Componentes eletrônicos

Aqui serão melhor compreendidos os componentes usados no controlador, bem como, resumidamente, explicar-se-á seu funcionamento.

2.5.1 Diodo

Diodos de potência são dispositivos de junção “*pn*” de dois terminais: esta junção é normalmente formada por fusão, difusão e crescimento epitaxial de materiais semicondutores, normalmente silício e germânio. Quando o potencial do anodo é positivo em relação ao catodo, diz-se que o diodo está diretamente polarizado e conduz corrente elétrica; por conseguinte, quando o potencial de catodo é positivo em relação ao anodo, o diodo está reversamente polarizado e comporta-se como uma chave aberta, bloqueando passagem de corrente (ver Figura 4). (RASHID, 1999, p.23)

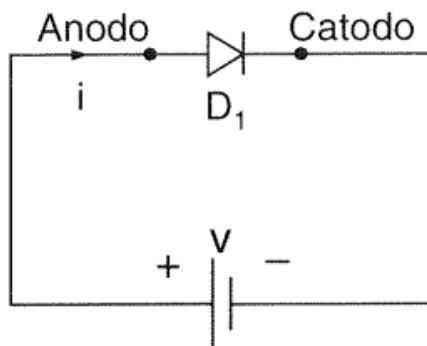


Figura 4: Esquemático de polarização direta do diodo.
Fonte: (RASHID, 1999, p.24)

A rede elétrica é uma fonte de corrente alternada, assim sendo, um diodo tem a

função de retificar a rede, permitindo a passagem de apenas um dos semiciclos da fonte, para o outro semiciclo, conforme Figura 5, o componente comporta-se como uma chave aberta, impossibilitando a passagem de corrente.

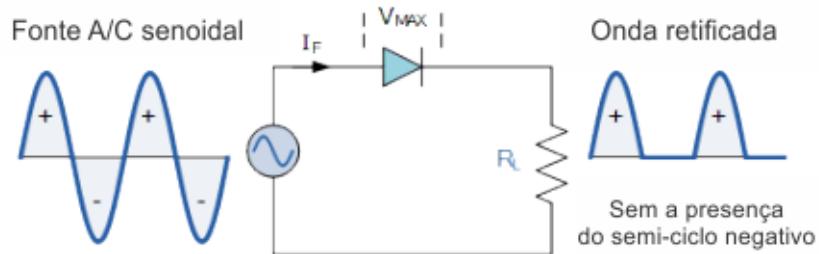


Figura 5: Diodo em retificação de meia onda (semitciclo).
Fonte: Electronics tutorials - <https://tinyurl.com/ycmvwdx>

Logicamente existem pequenas correntes de fuga e correntes máximas admitidas para cada tipo de diodo. Esses aspectos são tratados em fase de projeto a fim de evitar a queima do componente eletrônico.

Diodos podem ser usados tanto individualmente (meia onda), como em uma configuração que possibilita a ambos os semiciclos existirem, porém, nesse caso, os componentes de onda estarão no mesmo quadrante. Esta configuração é chamada de ponte, conforme Figura 6, sendo utilizada em fontes retificadoras para aparelhos eletrônicos e eletrodomésticos em geral, tendo a função de transformar uma energia elétrica alternada em contínua.

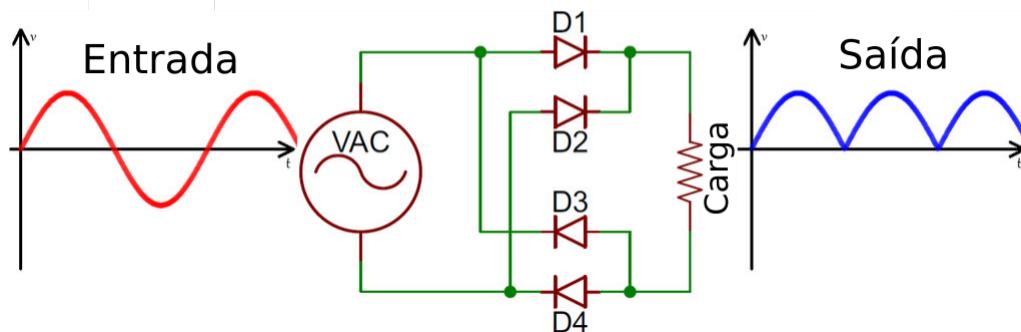


Figura 6: Ponte de diodo.
Fonte: E-Pro-Cus <https://tinyurl.com/y9mpjvpo>

2.5.2 Disparador Schmitt (Schmitt Trigger)

Um disparador Schmitt, conforme Figura 7, é um circuito comparador: quando o nível de tensão de entrada é maior que um limiar escolhido, a saída está em nível alto; quando a entrada está abaixo de outro limiar, a saída está em nível baixo; quando a entrada se encontra entre os dois limiares, a saída retém o valor anterior, até a entrada se alterar suficientemente, para mudar o estado do disparador. A ação dos dois limiares é chamada de histerese.

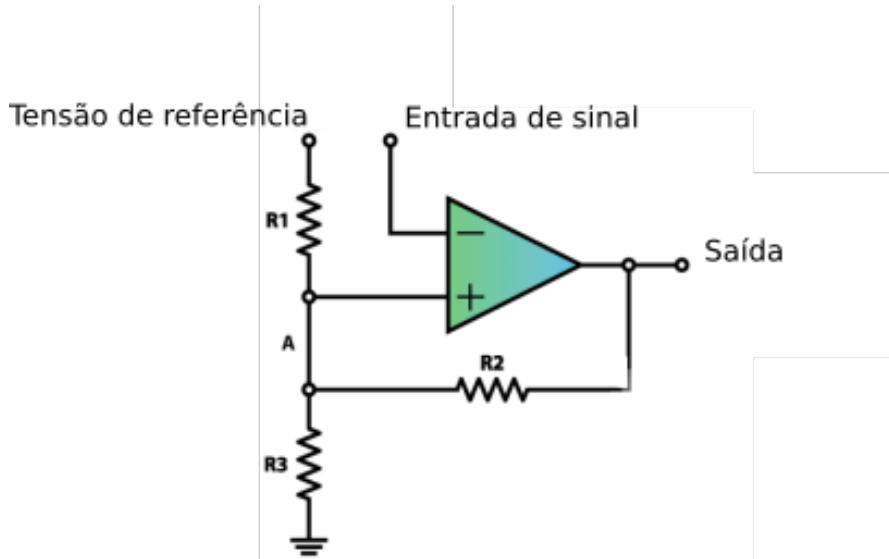


Figura 7: Representação técnica de um disparador Schmitt.

Fonte: How to Mecatronics <https://tinyurl.com/y7e73y4n>

No controlador que desenvolvemos, o disparador de Schmitt, serve para bloquear o ruído causado pelo acionamento dos *push buttons*, usados para selecionar os parâmetros de síntese.

2.5.3 Push Button

Push buttons são mecanismos simples, de comutação, para controlar processos eletrônicos. Correspondem a botões sem trava, ou seja, quando a pressão sobre si é removida ele retorna a posição inicial. Decorre da existência em sua estrutura, de uma mola, conforme Figura 8.

Esses componentes, embora simples, muitas vezes causam transtornos ao sis-



Figura 8: Corte transversal de um modelo de push button.

Fonte: Direct Industry <https://tinyurl.com/yc7axz48>

tema, pois, entre o estado ativado (quando pressionado) e o estado normal, há uma miríade de falsos sinais gerados, decorrentes da mola interna que, em seu mecanismo de ação, acaba vibrando e fazendo inúmeros contatos indesejáveis.

Para tanto há a necessidade de se criar um circuito capaz de remover esses ruídos, deixando apenas o sinal real passar: essa técnica é conhecida como *debouncing* e, utiliza-se um capacitor em paralelo com o botão, calculado para um tempo de carga que atenda às necessidades do sistema (TOKHEIM, 1980, p.127).

Em adição ao capacitor, é usado um disparador Schmitt, para maior precisão no comando, atuando como um segundo filtro de falsos disparos.

2.5.4 Circuitos *snubbers*

Snubbers são circuitos desenvolvidos para a remoção de ruídos de alta potência, conforme Figura 9, usados para prolongar a vida de relés e indispensáveis no controle de correntes reversas em tiristores. Este circuito é composto de um resistor e um capacitor em série, calculados para a frequência do ruído que deseja-se remover.

Em acionadores de cargas indutivas, a interrupção súbita do fluxo de corrente aumenta muito a tensão no circuito chaveador, especificamente para tiristores, este efeito pode ocasionar tanto a queima do componente quanto gerar ruídos capazes de acionar o componente eletrônico de forma indesejada.

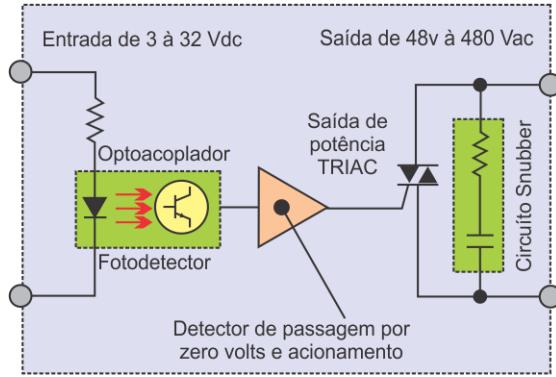


Figura 9: Circuito de proteção Snubber.
Fonte: Machine Design <https://tinyurl.com/y9tete7l>

Para este projeto, foi utilizado uma configuração conhecida de circuito snubber, constando de um capacitor de $10\mu\text{F}$ em série com um resistor de 39Ω . Esse arranjo, age como uma malha de circuito fechada para a corrente reversa formada quando o tiristor está em corte, ou seja, não está em condução. Nessa situação, a malha com o tiristor é pouparada, visto que todo excesso de energia circulará pela malha do circuito snubber em série com o indutor. Assim sendo, forma-se um oscilador harmônico, em que a corrente vai reduzindo-se a cada ciclo de carga e descarga entre capacitor e o indutor. O resistor em série serve para aumentar o tempo de carga e descarga e limitar a corrente máxima na malha a cada ciclo. Na figura 10 pode-se visualizar tal efeito, em que, em Tr1 temos a representação na escala de 50A/div e em Tr2 na escala 50V/div.

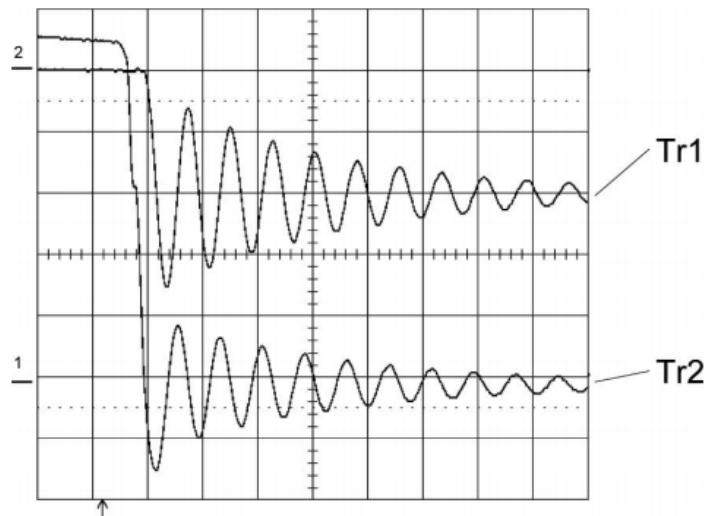


Figura 10: Oscilador harmônico.
Fonte: Ranstad e Nee (2011)

2.5.5 Tiristores

O tiristor é um dispositivo semicondutor de quatro camadas, de estrutura “*p – n – p – n*”, possui três terminais denominados de: anodo, catodo e gatilho. Este componente, somente conduz corrente quando recebe sinal em seu gatilho e é utilizado para circuitos de potência, para controle de energia sobre cargas.

Existem dois tipos comuns de tiristores, denominados SCR e Triac; o primeiro é utilizado no controle de apenas um dos semiciclos de uma onda senoidal, enquanto o segundo consegue operar tanto no semiciclo positivo quanto negativo, conforme Figura 11.

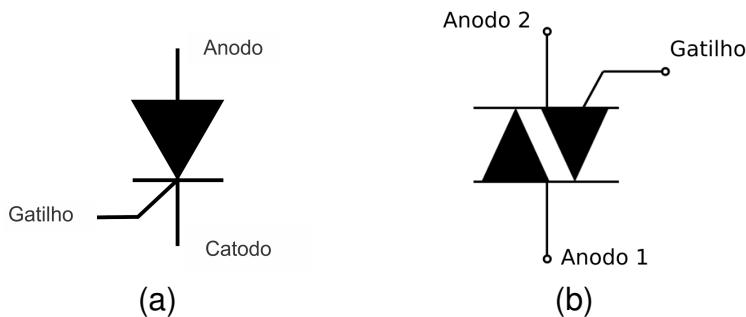
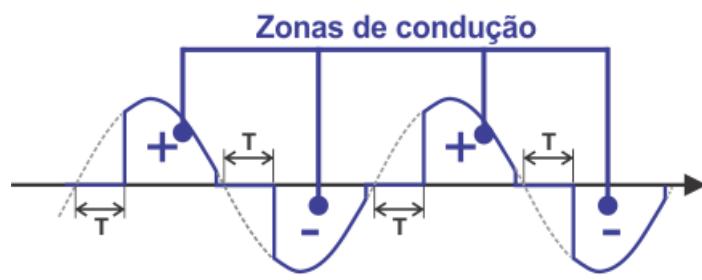


Figura 11: Representações técnicas de a) Scr, b) Triac.

A Figura 12 ilustra como Triac pode funcionar controlando circuitos de potência, conforme varia-se o atraso no disparo do gatilho do componente mais ou menos área da onda senoidal serão enviadas para os circuitos secundários.

Evolução da onda no tempo



T = defasagem de tempo entre a passagem da onda por zero e o disparo.

Figura 12: Cortes na onda principal
Fonte: O próprio autor

2.5.6 Termopar

Termopares são sensores de temperatura, constituídos por dois metais distintos unidos, quando há uma diferença de temperatura entre a extremidade unida e a extremidade livre dos metais, uma diferença de potencial surge, conforme ilustra a Figura 13.

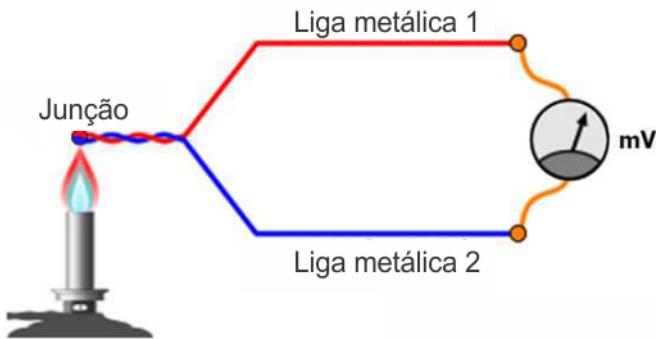


Figura 13: Ilustração básica de um termopar
Fonte: O próprio autor

Comparando-se a variação da diferença de potencial (DDP) com um padrão de medição para essas ligas, é possível se correlacionar diferentes temperaturas com diferentes voltagens, os diferentes tipos de ligas metálicas e suas temperaturas de operação são determinados pelas Normas ASTM230 e E230M. Essa relação entre temperatura e voltagem não é linear, havendo a necessidade de conversores analógico digitais, como por exemplo o Max 6675, projetado apenas para operar com Termopares do tipo K e em temperatura máxima de operação de 800 °C e que foi utilizado nesse projeto (ALLDATASHEET.COM, 2018).

2.5.7 Arduino

As placas arduino possuem funcionamento semelhante ao de um pequeno computador, no qual, pode-se programar a maneira como suas entradas e saídas devem se comportar em meio aos diversos componentes externos que podem ser conectados nas mesmas.

Arduino é uma plataforma *open-source* de prototipagem eletrônica com *hardware* e *software* flexíveis e fáceis de usar, destinado projetistas e hobbistas na criação de objetos ou ambientes interativos.

Para se programar um microcontrolador arduino há a necessidade de um computador com o software arduino IDE instalado. Esse aplicativo, possibilita que comandos baseados na linguagem de programação C++ em uma sequência lógica possam operar as portas de entrada e saída do dispositivo, assim como processarem as informações obtidas.

3 Materiais e métodos

Nesta parte do trabalho, serão apresentadas as técnicas utilizadas para a produção de um módulo de potência, para controle do campo eletromagnético, emitido por um forno de micro-ondas.

O sistema funciona com um seletor de tempo de síntese, taxa de aquecimento e temperatura de síntese, que são escolhidos pelo operador em função do tipo de síntese almejada. O aquecimento das reações é controlado através de informações fornecidas por um termopar(sinal de entrada), a um microcontrolador Arduino e trens de pulsos elétricos emitidos por um triac(sinal de saída). Este sistema de controle, utilizando uma biblioteca PID, é capaz de controlar o acionamento do equipamento a fim de que a temperatura real do sistema esteja em conformidade com a temperatura teórica para o momento.

3.1 Circuito de controle projetado

O conceito básico do controle de potência é bastante simples e pode ser visualizado na Figura 14, em que, basicamente, aplica-se potência ao circuito primário do forno de micro-ondas e compara-se a temperatura do sistema com a temperatura teórica para o momento.

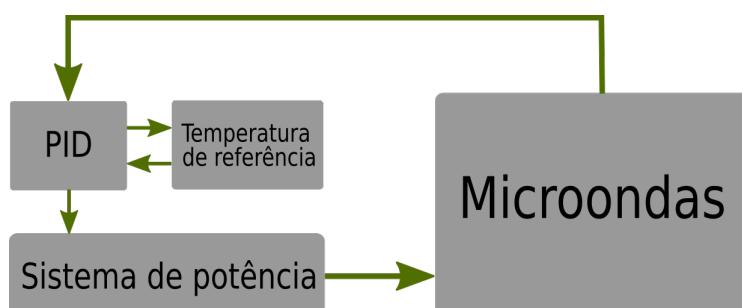


Figura 14: Atuação do controle de potência para o controle de temperatura no forno micro-ondas.

Fonte: O próprio autor.

Caso a temperatura do sistema seja menor que a temperatura teórica, potência é aplicada; de outra sorte, a potência cessa, permanecendo assim até que a temperatura do sistema caia abaixo da temperatura teórica.

Sistemas PID, conforme explicado acima, controlam a quantidade de potência administrada a fim de manterem as temperaturas, real e teórica em equilíbrio; maior potência é administrada quanto maior for o erro, ou diferença entre a temperatura real e a temperatura teórica, sendo que a potência vai reduzindo-se conforme este vai diminuindo.

3.1.1 Controle de potência com trem de ondas

A energia elétrica vem da rede em forma de onda senoidal, com a frequência de 60 Hz e período de $16,66 \times 10^{-1}$ segundos. O circuito desenvolvido, contudo, é capaz de detectar quando a onda senoidal iniciará um novo semiciclo.

Esta informação incrementa uma variável no microcontrolador arduino até um valor total de passagens da onda por “0”: no sistema projetado, temos 10 ciclos de onda como padrão; em um intervalo de tempo correspondente a 166,66 milissegundos - $10 \times (16,66 \times 10^{-1})s$. Teremos 100% de potência quando houver passagem de energia durante todo o período e, 50% de potência, quando na primeira metade do período, houver passagem de energia e na outra não, podendo haver outros percentuais de potência, compreendidos nesse intervalo.

A cada ciclo completado a biblioteca PID recalcula as variáveis, modificando o percentual de ondas que serão enviadas para o novo período; as variáveis da biblioteca se ajustam 6 vezes por segundo; ao fim de cada intervalo de 10 ciclos de onda, conferindo velocidade na correção dos valores de temperatura desejados, conforme Figura 15.

Na Figura 16, temos o diagrama esquemático, do circuito eletrônico que identifica a passagem por zero. Um optoacoplador, ou seja um circuito de proteção que isola a parte de potência da parte de controle utilizando sensores ópticos, é interligado entre o

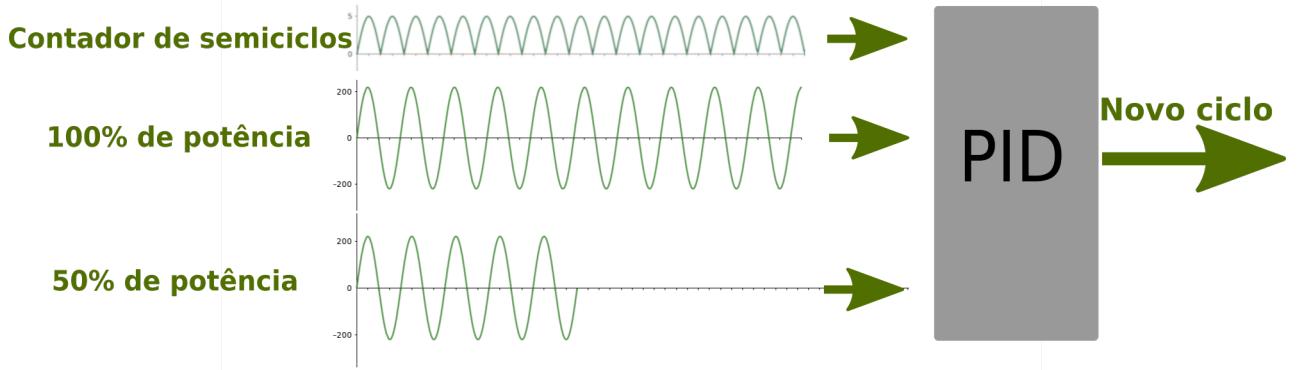


Figura 15: Intervalo de análise de ciclos de potência.
Fonte: O próprio autor

redutor de tensão da onda completa e o microcontrolador, a fim de proteger o sistema de surtos de tensão nominal. A figura ainda detalha as etapas de retificação da onda senoidal fornecida pela fonte de 220v, em que a onda senoidal com dois semiciclos, sendo um positivo e o outro negativo é retificada para que ambos estejam dispostos no mesmo quadrante, conforme o esperado para uma ponte de diodos. Ademais, a presença dos dois resistores de $47\text{K}\Omega$ em série reduz a tensão do circuito de 220v de pico para 5v de pico, sendo portanto adequada aos parâmetros para acionamento do optoacoplador.

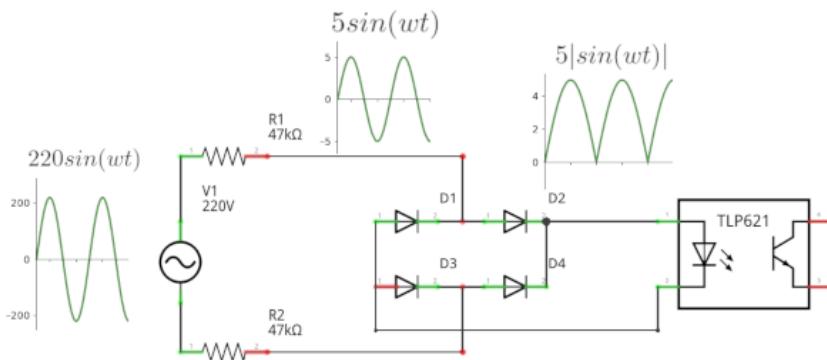


Figura 16: Esquemático de identificação de início de semi-ciclo.
Fonte: O próprio autor

3.1.2 Surto de corrente

Durante a execução do projeto, o acionamento do triac (próximo ao ponto "0") gerava um surto de corrente, produzido pela carga indutiva do transformador do aparelho de micro-ondas Electrolux, modelo Ponto Certo (utilizado como base do dispositivo).

Esse fenômeno foi muito bem apresentado em um artigo da empresa *ST Microelectronics* (©STMICROELECTRONICS, 2010), sugerindo que o acionamento deveria ser feito próximo à crista da onda senoidal, para que a corrente derivada das cargas indutivas do transformador estejam com valores dentro do esperado. No quadro a esquerda da Figura 17, temos o acionamento do triac quando a onda da fonte senoidal de tensão passa por zero, gerando um pico de corrente cerca de 10× o valor esperado de corrente para este sistema. No quadro a direita, entretanto, temos um pequeno acréscimo na amplitude do pico inicial de corrente, visto que nesta situação o acionamento ocorre na crista da onda senoidal da fonte de tensão alternada.

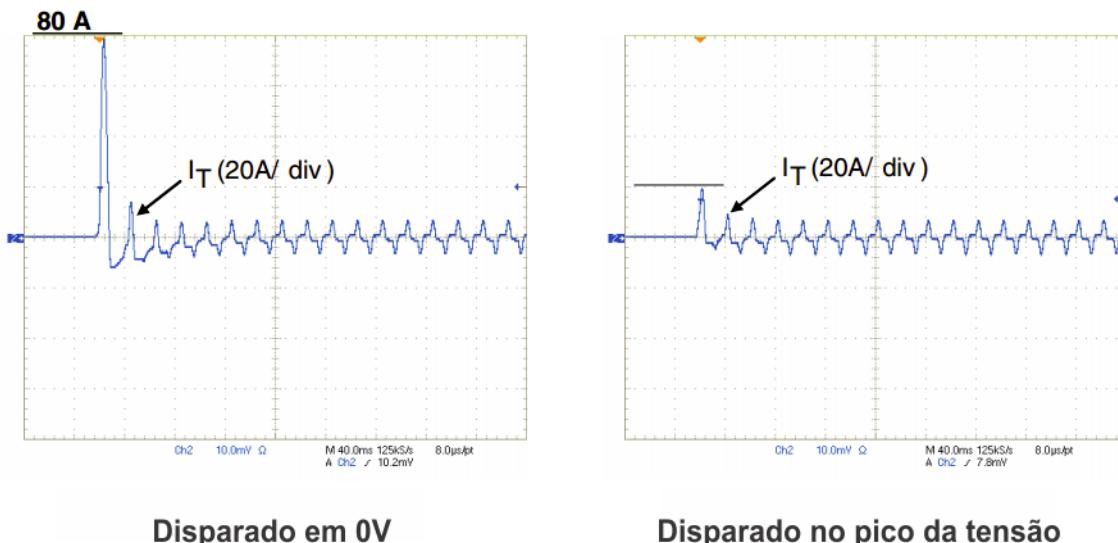


Figura 17: Surto de corrente.
Fonte: (©STMICROELECTRONICS, 2010)

Seguindo esse conceito, o acionamento da onda senoidal deveria ocorrer com defasagem de tempo de $4,16 \times 10^{-1}$ segundos em relação à passagem por zero. Na prática, o acionamento nesses patamares prejudicou muito a produção de potência e pouco resultado foi obtido. Alguns testes de performance foram feitos, buscando-se valores de defasagem menores para com os quais o aumento significativo de corrente

elétrica fosse suportado pelo fusível protetor. Nesse sentido, valores de defasagem entre $3,05 \times 10^{-1}$ s e $3,15 \times 10^{-1}$ s apresentaram excelentes resultados, tanto em relação à transferência de potência quando relacionados à correntes de operação.

3.1.3 Projeto do controlador do circuito de potência

O controlador de potência completo, inclui 4 botões conectados a um circuito integrado com gatilhos de Schmitt e um display 16×2 seguimentos para melhor interação com o usuário. Nas Figuras 18 e 19 temos os diagramas esquemáticos do circuito e as imagens do aparelho.

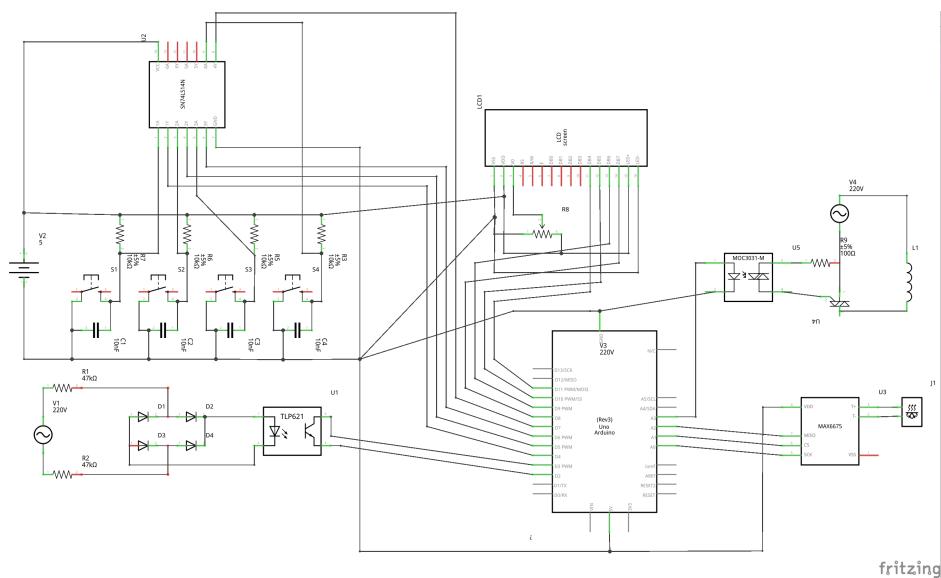


Figura 18: Circuito esquemático do Controlador de potência.
Fonte: O próprio autor.

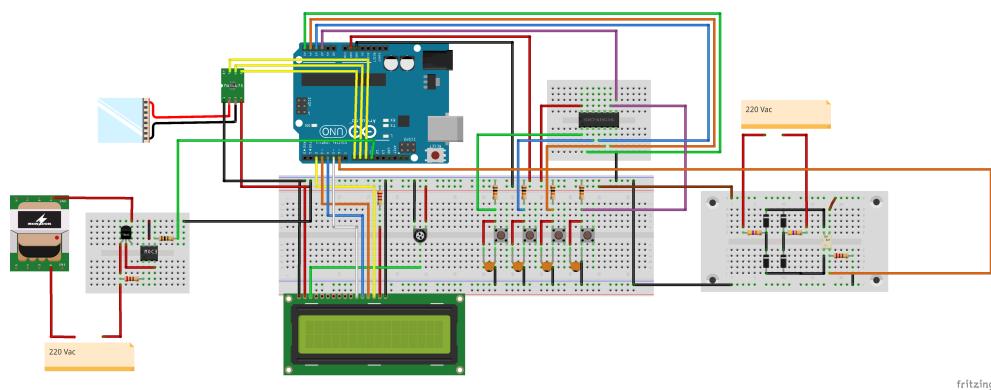


Figura 19: Desenho do Circuito de potência
Fonte: O próprio autor.

3.2 Preparação de materiais a serem sintetizados

3.2.1 Síntese do STO

Para a síntese do titanato de estrôncio (STO), aqueceu-se 100 ml de água destilada a 90 °C por 10 minutos sob fluxo de nitrogênio para retirada das moléculas de dióxido de carbono(CO_2). Para a preparação da solução final, a ser sintetizada, foram produzidas 3 soluções intermediárias, pois esta organização permitiu uma melhor dispersão das moléculas de cada reagente no solvente específico.

A seguir diluiu-se, 0,01 mol de cloreto de estrôncio (SrCl_2) em 30 ml de água (H_2O), 0,03 mol de hidróxido de potássio (KOH) em outros 30 ml de água e 0,01 mol (2,92 ml) de isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) em 10 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

As soluções individuais foram agitadas por barra magnética durante 10 minutos, uma vez concluídas, as soluções foram colocadas na célula reacional do micro-ondas para serem sintetizadas. Os parâmetros utilizados foram: temperatura de síntese de 140 °C, tempo de síntese de 30 minutos e taxa de aquecimento de 5 °C/min, por escolha deste autor.

3.2.2 Síntese do Nb_2O_5

Para a síntese de pentóxido de nióbio utilizou-se 2g de oxalato amoniacial de nióbio (cedido pela CBMM), 25 mL de água destilada e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

A solução foi agitada por barra magnética, mantendo uma temperatura de 50 °C durante 10 minutos.

A solução foi adicionada no recipiente de teflon da célula reacional e submetida posteriormente ao micro-ondas, os parâmetros para essa síntese foram: tempo de síntese de 15 minutos, temperatura de síntese de 130 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme os parâmetros para este óxido apresentados em (ÜCKER et al., 1985).

3.2.3 Síntese da espuma vítreia

Para a produção das espumas vítreas foram usados vidros proveniente de lâmpadas fluorescentes (previamente descontaminados) e casca de ovo como agente espumante. Os vidros, assim como as cascas de ovo, foram moídos em um moinho de bolas e peneirados em peneira Mesh 200, já os corpos de prova (CPs) foram confeccionados com 5% em peso de agente espumante e o restante utilizando o vidro peneirado. As formulações, então, foram homogeneizadas e umidificadas utilizando-se água e álcool polivinílico (PVA), como ligante e as massas foram conformadas em uma prensa uniaxial manual marca RIBEIRO, modelo RP0003, com pressão de 40 MPa, em uma matriz de aço de dimensões 50 x 50 mm².

Após a conformação, as peças foram secas em duas etapas: a primeira ao ar, por pelo menos 24h, e a segunda em estufa com temperatura controlada de 100 ± 5 °C, por pelo menos 24h.

Finalmente, passada a etapa de secagem, as peças foram queimadas, a temperatura de 700 °C com taxa de aquecimento de 150 °C/h e tempo de patamar de 30 minutos.

Para a deposição de Nióbio sobre a espuma vítreia foram seguidos os passos apresentados na subseção anterior, assim, a análise realizada visa demonstrar se houve ou não crescimento de pentóxido de nióbio sobre a espuma.

4 Resultados e Discussão

Uma vez que as discussões que versam sobre a qualidade e a viabilidade de produção de óxidos, dentro do âmbito acadêmico, já foram superadas ao longo desse trabalho, um aspecto segue negligenciado. Cabendo, assim, a discussão sobre a viabilidade do projeto em si.

Assim, entendemos que esse capítulo seria melhor aproveitado ao se fazer uma breve análise das vantagens e desvantagens de se construir um controlador que, possibilite a realização de sínteses hidrotérmicas assistidas por micro-ondas, usando-se para tanto aparelhos de micro-ondas convencional com algumas modificações.

4.1 Controlador Tempo-Temperatura desenvolvido

Na Figura 20 tem-se a imagem do circuito controlador e a acomodação das conexões.

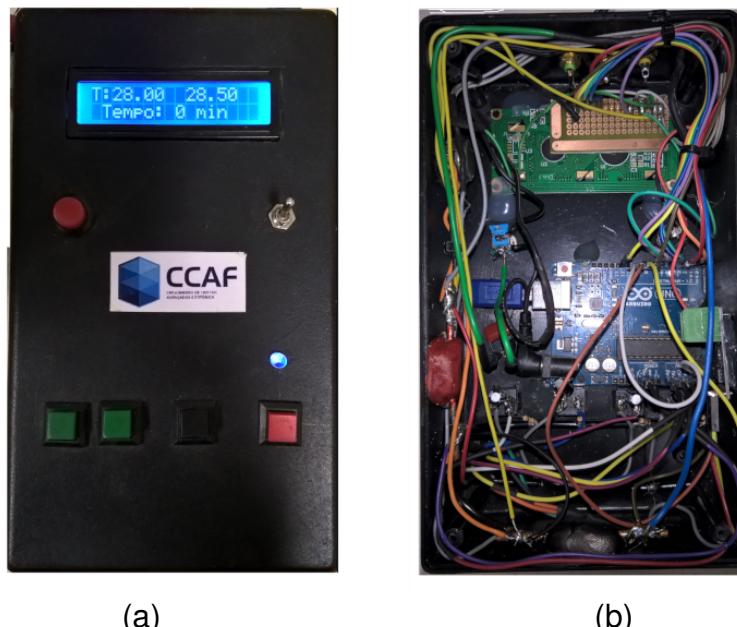


Figura 20: Controlador. a) Vista frontal, b) Circuito.
Fonte: O próprio autor.

Na Figura 21a temos a imagem do circuito composto pelo tiristor e demais circuitos relacionados a parte de potência. A conexão de sinais entre o controlador e o módulo de potência é feita através dos conectores da Figura 21b. Assim sendo há maior segurança no uso, uma vez que o usuário estará isolado de quaisquer riscos elétricos, visto que toda a etapa de potência estará localizada dentro da carcaça do aparelho.

Para a transmissão de potência, foram utilizados fios com diâmetro de 1,5mm, afim de conduzir-se uma corrente nominal de 6 amperes e para a transmissão dos sinais de controle foram utilizados cabos do tipo coaxial e conectores do tipo RCA. O circuito da etapa de potência foi colocado em uma caixa plástica em que a parte superior foi cortada para a adição de um dissipador de calor de alumínio. Este módulo foi preso com braçadeiras na parte inferior do painel do aparelho, acima do transformador.

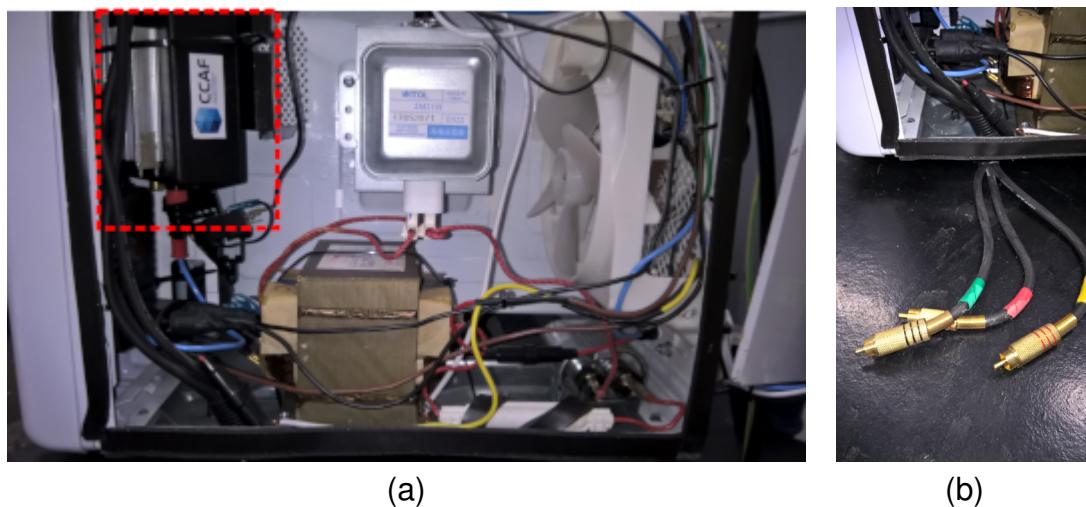


Figura 21: a) Módulo de potência, b)Conexão entre o módulo controlador e a etapa de potência.

Fonte: O próprio autor.

Na Figura 22 temos as imagens do forno de micro-ondas e do controlador. Na Figura 23 está a imagem dos leds indicativos de funcionamento, onde o led superior demonstra que o equipamento está ligado e o led inferior demonstra os trens de pulso em tempo real sendo aplicados na amostra.

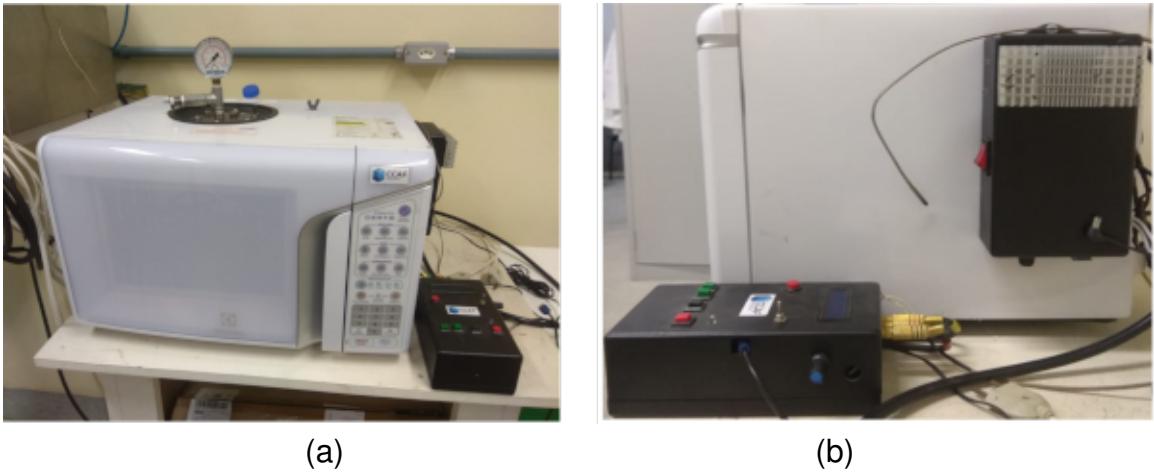


Figura 22: Imagens do micro-ondas. a) Vista frontal, b) Vista lateral.
Fonte: O próprio autor



Figura 23: Led indicativos
Fonte: O próprio autor

4.2 Aplicação em Síntese de SrTiO₃

Titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um óxido de grupo espacial Pm3m, essa perovskita possui um *Band Gap* de 3,2 eV. Durante a execução desse trabalho, 6 amostras desse óxido foram produzida, sendo uma delas de SrTiO_3 puro e, as demais, utilizando cobalto como dopante.

A Figura 24 apresenta o difratograma de Raios-X obtido, que está em conformidade com a ficha cristalográfica ICSD 4-310 para este óxido em fase cúbica de grupo espacial pm3m, ou seja uma perovskita.

O cobalto é elemento químico ferroelétrico e a sua adição pode alterar as proprie-

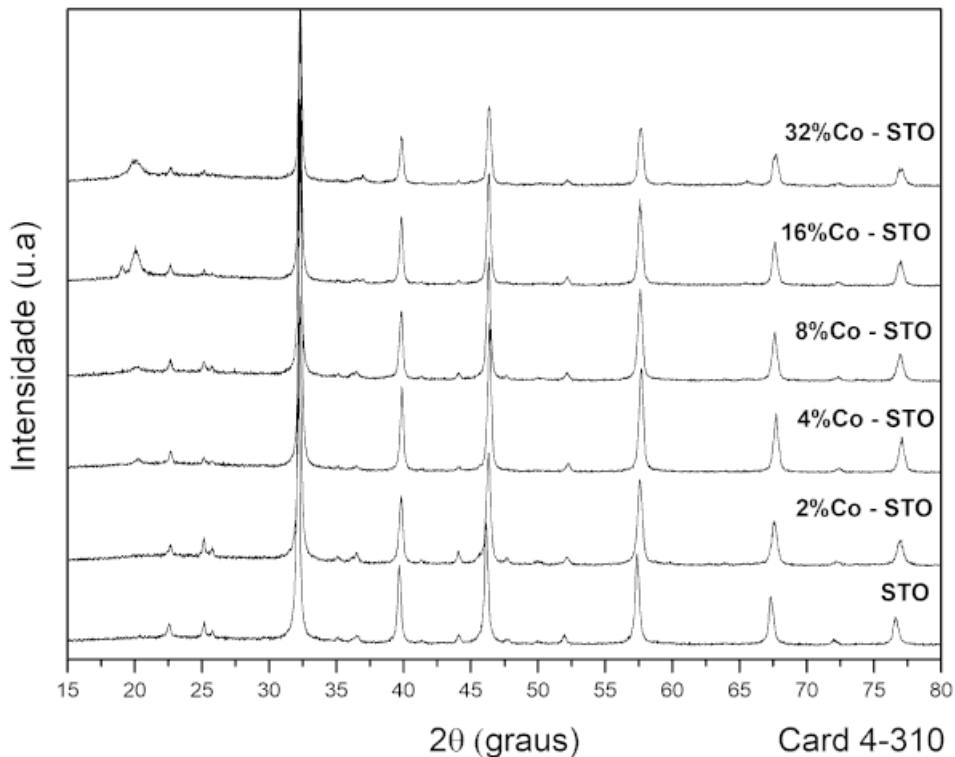


Figura 24: Difratograma de raios x para amostras de STO
Fonte: O próprio autor

dades do óxido ao qual faz dopagem, adicionando defeitos na rede que podem levar a uma maior eficiência para a aplicação desejada. O percentual das dopagens segue o conceito 2^n , ou seja, 2% de dopante para a primeira síntese, 4% para a segunda , 8%, 16% e 32% para as demais, respectivamente.

Os gráficos de aquecimento demonstrados na Figura 25 expõem uma boa adaptação dos parâmetros PID na correção de desvios. Em todos os casos, a temperatura medida esteve muito próxima da temperatura teórica, tanto em baixas temperaturas quanto na temperatura de síntese, e por fim, o tempo de resposta do microcontrolador na administração dos trens de onda, foi bastante adequado, permitindo um desvio padrão baixo entre o valor desejado e o valor real de temperatura, conforme Tabela 2.

Nas imagens MEV da Figura 26, percebe-se que o processo de síntese ocorreu dentro do esperado, com crescimento de grão homogêneo em formato circular (Da Silva et al., 2012).

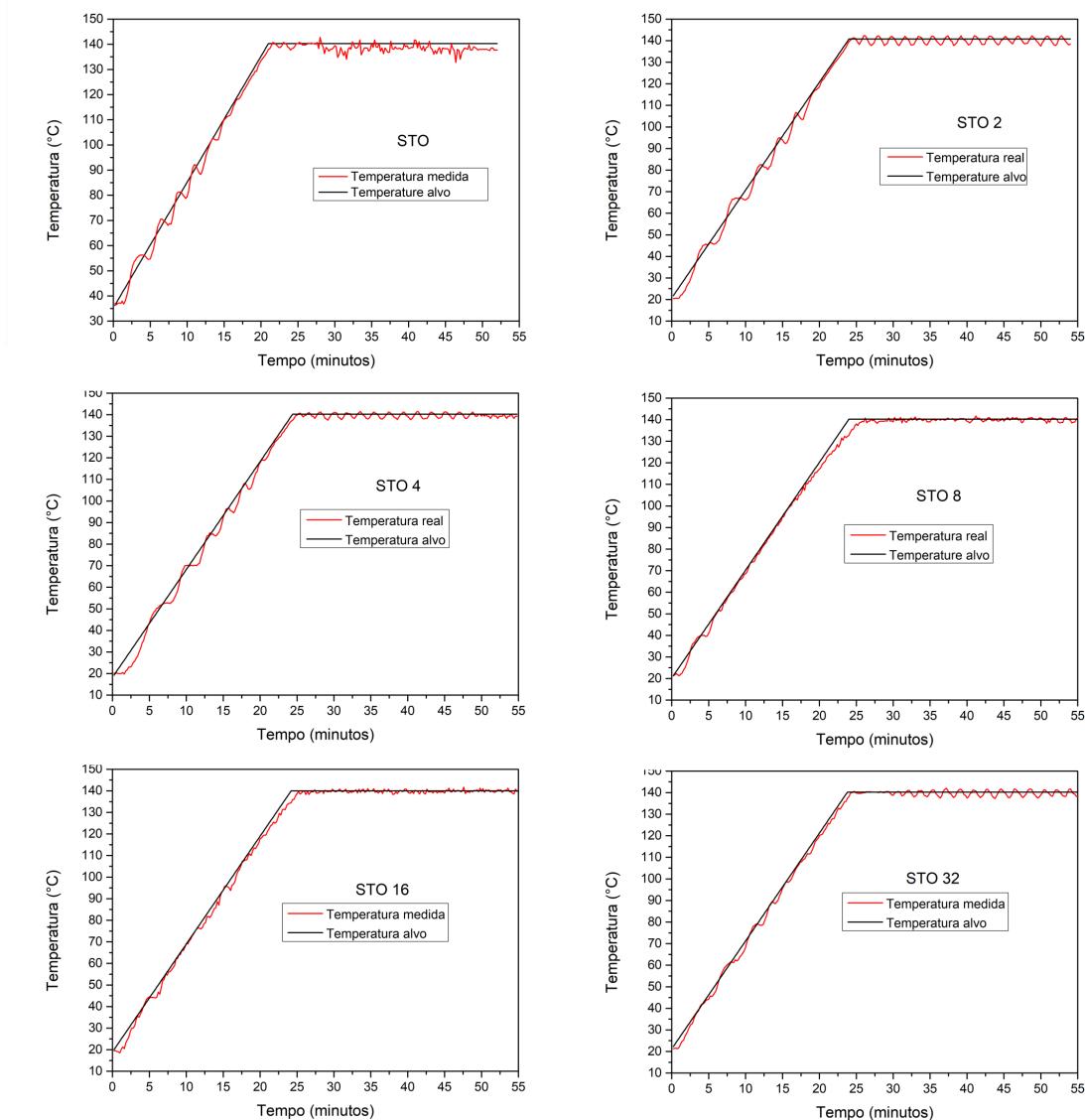


Figura 25: Gráfico de aquecimento para Síntese de STO.

Fonte: O próprio autor

Tabela 2: Análise estatística da variação do controle de temperatura para síntese de (STO)^b.

Óxido	Variação média	Desvio padrão
STO	2,0 °C	1,40 °C
STO 2	1,5 °C	1,45 °C
STO 4	1,25 °C	1,77 °C
STO 8	0,75 °C	1,38 °C
STO 16	0,75 °C	1,36 °C
STO 32	1,25 °C	1,02 °C

^aFonte: Autor.

^bFonte: Autor.

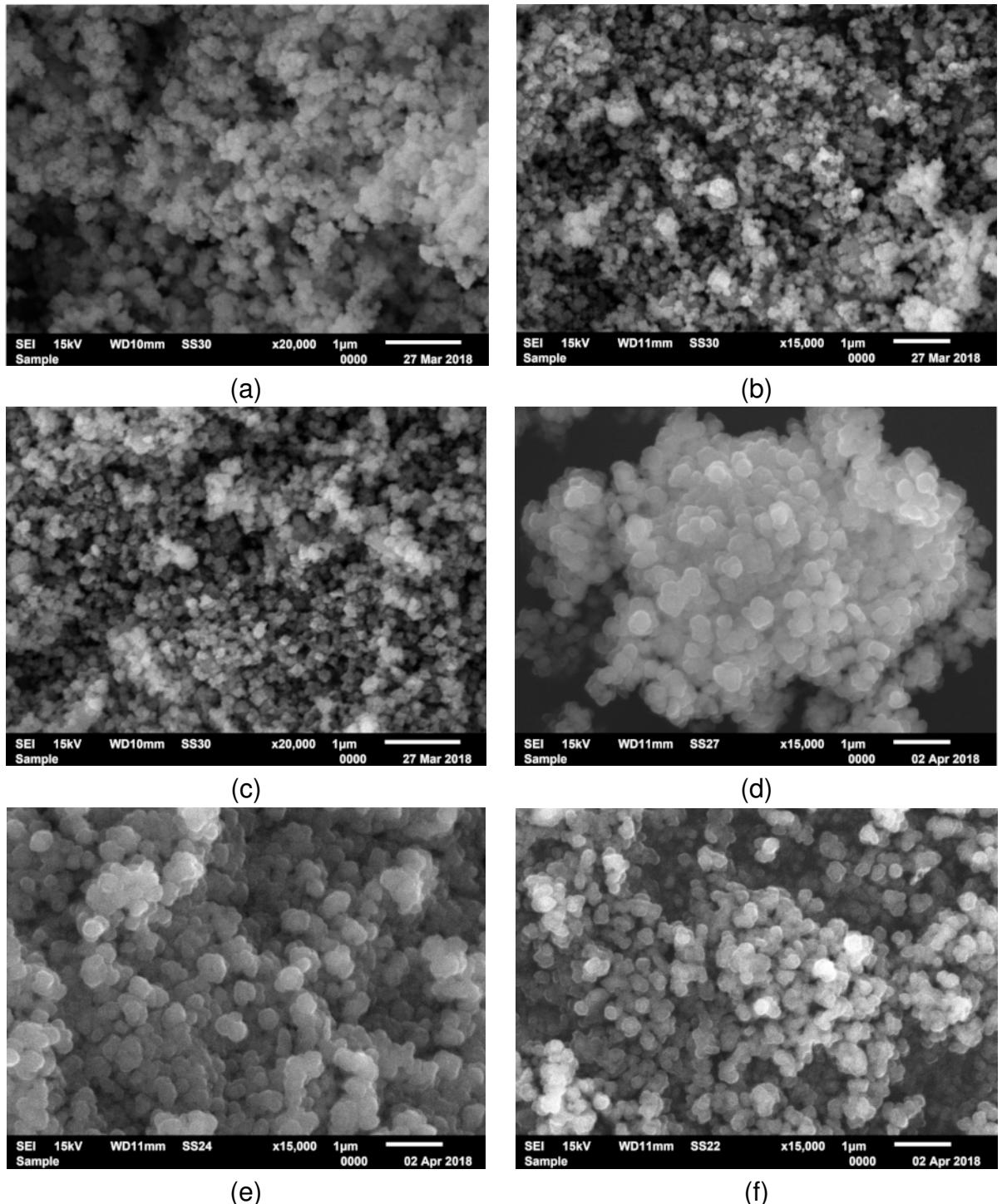


Figura 26: Imagens MEV das sínteses de STO. a) STO, b) STO:2%Co, c) STO:4%Co, d) STO:8%Co, e) STO:16%Co, f) STO:32%Co.

Fonte: O próprio autor

4.3 Resultados obtidos em Síntese de Nb₂O₅

O nióbio é um minério de grande importância no desenvolvimento de materiais de engenharia, pois é o metal refratário de menor densidade, é resistente à corrosão, possui altíssima resistência a elevadas temperaturas e é supercondutor (SILVA; SOUZA, 2018).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é um óxido com alto potencial ,que permite diferentes fases estruturais. O (Nb₂O₅) nanoestruturado apresenta importantes efeitos quânticos que permitem interações físicas e químicas únicas.

Este material é bastante apropriado para o desenvolvimento de células solares, uma vez que possui um limite de banda de condução maior que o TiO₂ e alta estabilidade química, o que possibilita voltagens de circuito aberto maiores. (ÜCKER et al., 1985)

A Figura 27 apresenta o Difratograma de Raios-X obtido, que está em conformidade com a ficha cristalográfica JCPDS 28-0317 para este óxido em fase pseudoexagonal.

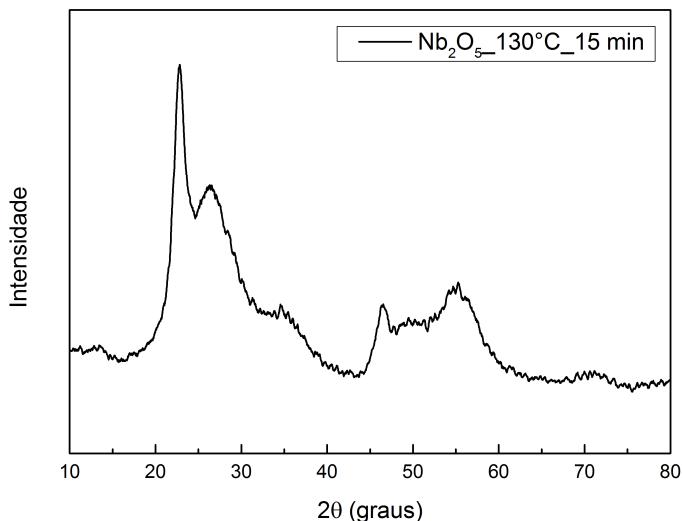


Figura 27: Difratograma de raios x para amostras de Nb₂O₅
Fonte: O próprio autor

Os gráficos de aquecimento, demonstrados na Figura 28, expõem uma boa adap-

tação dos parâmetros PID na correção de desvios. Por fim, o tempo de resposta do microcontrolador na administração dos trens de onda, foi bastante acurado, permitindo também um desvio padrão baixo entre o valor desejado e o valor real de temperatura, conforme Tabela 3.

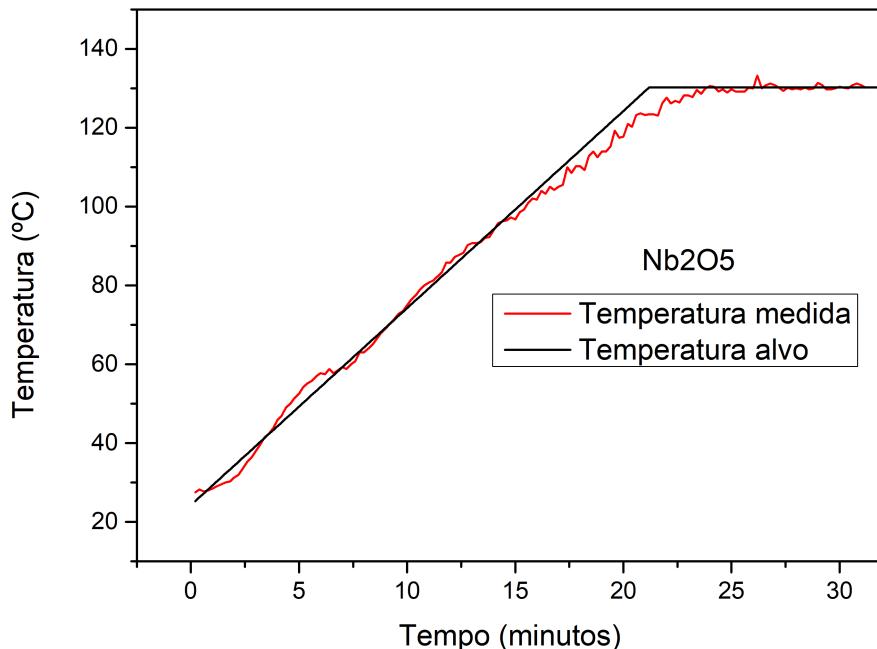


Figura 28: Gráfico de aquecimento para Síntese de Nb_2O_5
Fonte: O próprio autor

Tabela 3: Análise estatística para síntese de Nb_2O_5^a

Óxido	Variação média	Desvio padrão
Nb_2O_5	1,25 °C	1,250 °C

^aFonte: Autor.

Nas imagens MEV da Figura 29, percebe-se que o processo de síntese ocorreu da forma desejada, com crescimento de grão em conformidade com o previsto para esse óxido (ÜCKER et al., 1985).

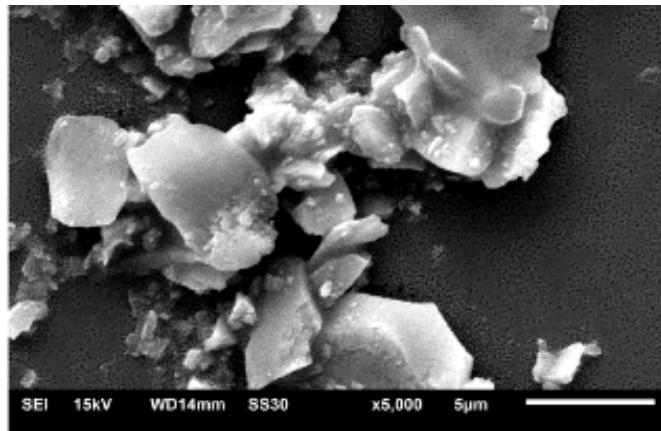


Figura 29: Imagens MEV da síntese de Nb_2O_5
Fonte: O próprio autor

4.4 Resultados no recobrimento de espumas vítreas

O crescimento populacional aliado ao consumo elevado tem aumentado consideravelmente a geração de resíduos sólidos. Diversos são os impactos negativos gerados pela destinação incorreta desses rejeitos. Logo, a utilização de resíduos é cada vez mais atraente tanto no âmbito econômico quanto no ambiental. Neste sentido, no presente trabalho é demonstrada a produção de espumas vítreas, com baixo impacto ambiental. (RANGEL et al., 2018)

As espumas vítreas do artigo acima são formadas por carbonato de cálcio e sílica, obtidos através de resíduos ambientais como casca de ovo e vidro de lâmpadas fluorescentes. O efeito fotocatalítico do recobrimento desse material sólido poroso com Nb_2O_5 em síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, poderá ser utilizado na despoluição de rios e afluentes.

Os parâmetros utilizados para o recobrimento da espuma com Nb_2O_5 foram: temperatura de síntese de 130 °C, tempo de síntese de 10 min e rampa aquecimento de 5 °C/min, baseados nos parâmetros utilizados por Ücker et al. (1985) em seu artigo.

Nas imagens MEV das Figuras 30, pode-se comparar a espuma vítreia sem o recobrimento e com recobrimento de Nb_2O_5 respectivamente.

Na análise EDX da Figura 31, temos a confirmação de que a estrutura presente na superfície da espuma vítreia corresponde a Nb_2O_5 , comprovando que a aplicação de energia, por parte do micro-ondas, está de acordo com o esperado.

Os gráficos de aquecimento demonstrados na Figura 32 expõe uma boa adapta-

Espuma sem revestimento Espuma com revestimento

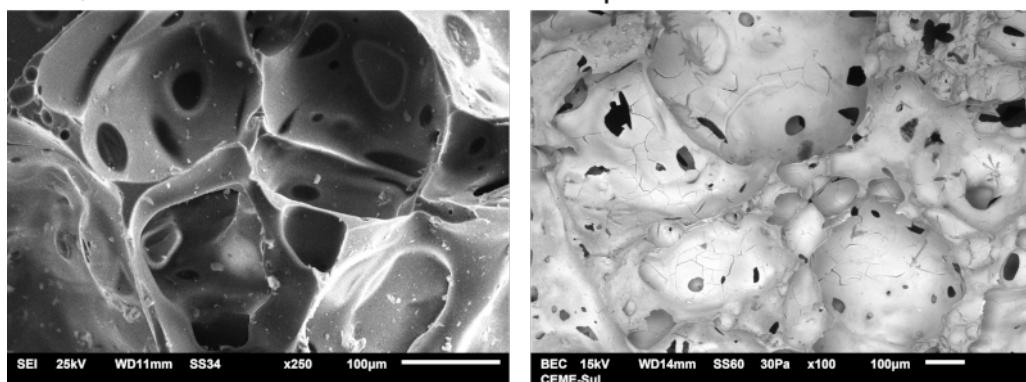


Figura 30: Imagens MEV da espuma vítreia recoberta com Nb_2O_5
Fonte: O próprio autor

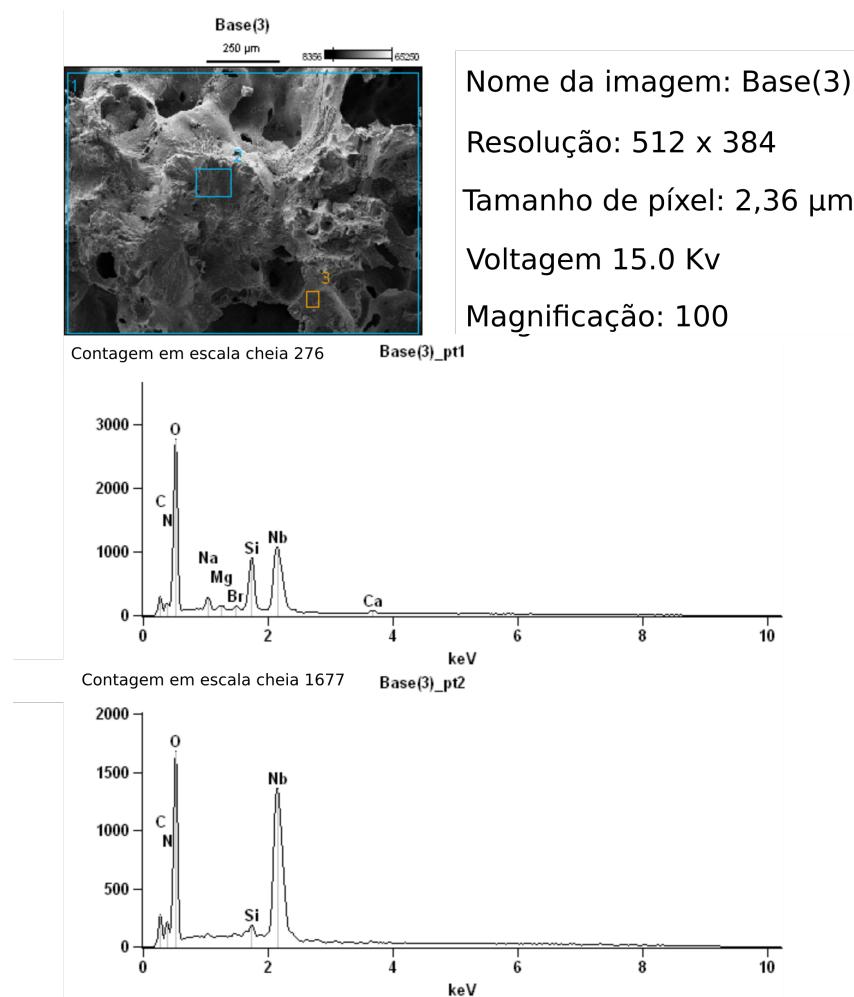


Figura 31: Análise EDX da espuma vítreia recoberta com Nb_2O_5
Fonte: O próprio autor

ção dos parâmetros PID na correção de desvios. Por fim, o tempo de resposta do microcontrolador na administração dos trens de onda, foi também bastante acurado, permitindo assim, como nas sínteses acima, um desvio padrão baixo entre o valor desejado e o valor real de temperatura, conforme Tabela 4.

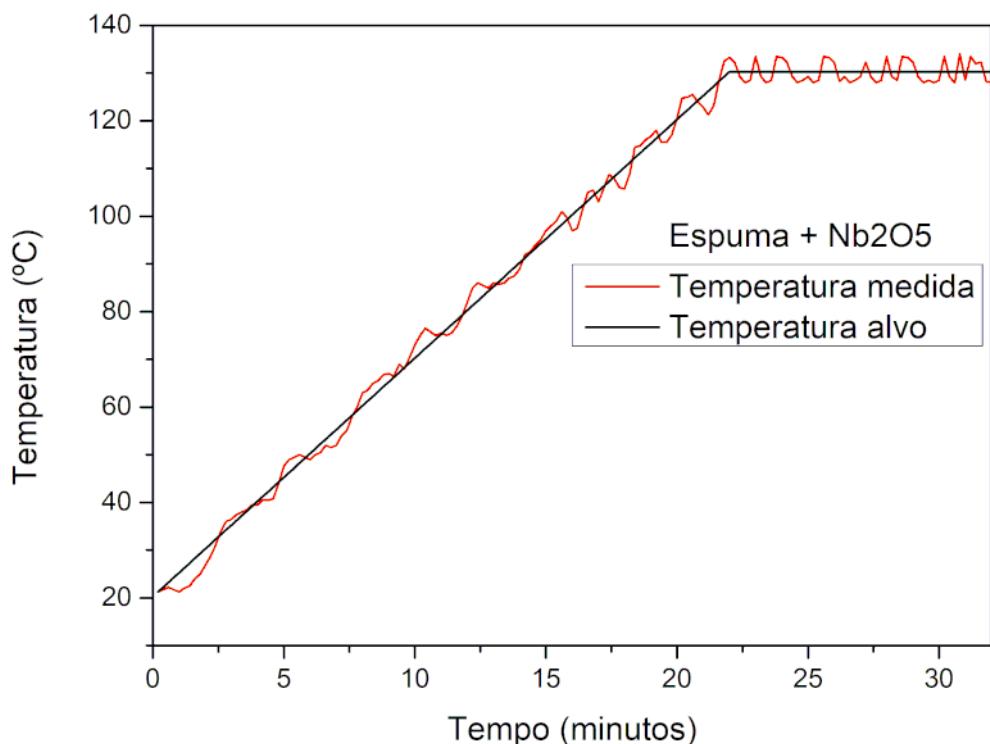


Figura 32: Gráfico de aquecimento para recobrimento com Nb_2O_5
Fonte: O próprio autor

Tabela 4: Análise estatística para espuma recoberta com Nb_2O_5 ^a

Óxido	Variação média	Desvio padrão
Nb_2O_5	1,25 $^{\circ}\text{C}$	1,93 $^{\circ}\text{C}$

^aFonte: Autor.

4.5 Discussão

4.5.1 Viabilidade do projeto em relação a equipamentos comerciais

Equipamentos de micro-ondas para a realização das sínteses apresentadas possuem altos valores para aquisição, dentre os principais fabricantes temos: CEM, Biotage e Sineo. Na tabela 5 estão relacionados os modelos de equipamento mais usados para o processo de síntese hidrotérmica oferecidos por essas empresas, os preços, contudo, são de equipamentos usados. Conseguir a tabela de preços atualizada não foi possível, visto que há a necessidade de cadastro como empresa jurídica junto a estes fabricantes, inviabilizando a solicitação de orçamento.

Tabela 5: Preços dos principais modelos de fornos de micro-ondas para sínteses (HAM)^b.

Fabricante	Modelo	Características	Preço
CEM	Mars 5	Frequência de operação de 2,45 GHz; Temperatura máxima: 300 °C; Pressão máxima: 20 Bar	U\$\$ 10.000,00 + Frete (eq. usado)
Biotage	Biotage 355301	Frequência de operação de 2,45 GHz; Temperatura máxima: 300 °C; Pressão máxima: 30 Bar	U\$\$ 9.350,00 + Frete (eq. usado)
Sineo	UWave-2000	Frequência de operação de 2,45 GHz; Temperatura máxima: 300 °C; Pressão máxima: 20 Bar	U\$\$ 4207,00 + Frete (eq. usado)

^aFonte: Ebay - <https://tinyurl.com/yb63p9pc>

^bFonte: Ebay - <https://tinyurl.com/yb63p9pc>

Embora os equipamentos comerciais ofereçam uma miríade de possibilidades, conforme Figura 33 como agitação magnética, células reacionais com volumes variados, altas pressões, altas temperaturas de síntese, entre outras, que agregam valor aos equipamentos, inviabilizam também, a aquisição, dos mesmos, por centros de pesquisa de países em desenvolvimento.

Assim, o projeto desenvolvido, primeiramente, serve para suprir a necessidade de um aparelho de micro-ondas para se realizarem sínteses hidrotérmicas, durante o curso de trabalhos de graduação e outras pesquisas. Na Tabela 6 são apresentados os materiais necessários para a produção do circuito de potência apresentado neste

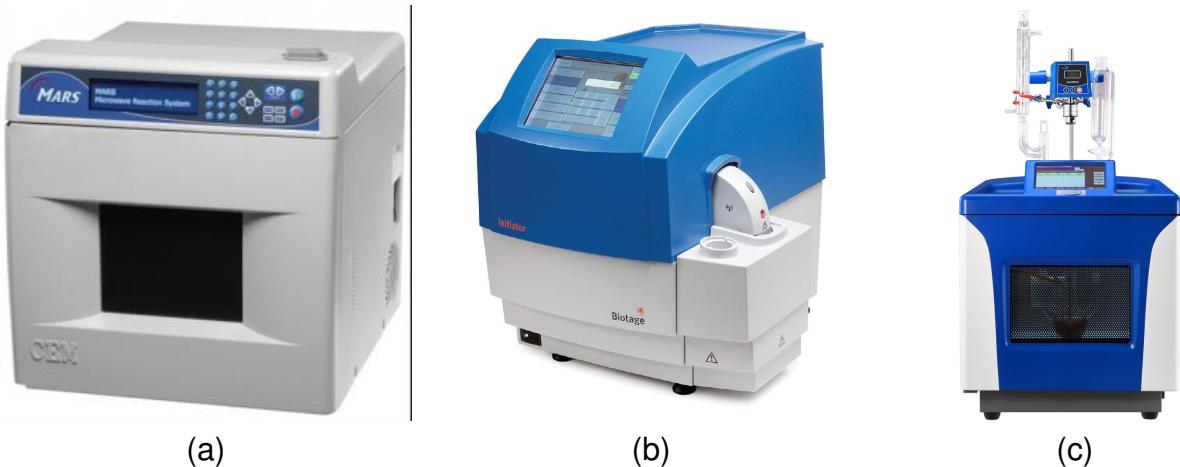


Figura 33: Micro-ondas comerciais. a) CEM Mars 5, b)Biotage 355301 c)Sineo UWave 2000.

Fonte: CEM Corp. - <http://cem.com/> ; Biotage - <https://www.biotage.com/> ; Sineo - <http://www.sineomicrowave.com/>

trabalho.

Cabe ressaltar que, muito embora existam controladores PID comerciais como o da Figura 34 , estes não tem a mesma possibilidade de ajustes de potência diferenciados, a principal vantagem do controlador produzido, em relação a sistemas PID comerciais, fora o custo de aquisição (cerca de R\$ 500,00 menor), é o fato de que, mediante mudanças no código de programação, o sistema pode ser adaptado a novas necessidades do centro de pesquisa.



Figura 34: Controlador PID comercial
Fonte: Direct Industry - <https://tinyurl.com/y7ordew6>

Para fins de comparação com os equipamentos laboratoriais para síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, há de ser adicionado ao valor do controlador de potência um equipamento de micro-ondas doméstico e uma célula reacional, resultando em um valor final para o equipamento produzido na faixa de R\$ 2000,00 a R\$ 2500,00,

Tabela 6: Preços dos componentes necessários para a produção do Controlador ^a

Componente	Quantidade	Custo unitário	Custo total
Arduino Uno R3 – Compatível + Cabo USB 2.0 AB	1	R\$ 41,90	R\$ 41,90
Modulo de temperatura MAX6675 + termopar tipo K	1	R\$ 35,99	R\$ 35,99
Display LCD 16X2	1	R\$ 9,90	R\$ 9,90
Triac BTA24	1	R\$ 8,38	R\$ 8,38
Caixa plástica 100 mm x 160 mm	1	R\$ 25,00	R\$ 25,00
Caixa plástica 24 mm x 60 mm	1	R\$ 4,64	R\$ 4,64
Diodo 1N4007	4	R\$ 0,07	R\$ 0,28
CI 74HC14 – Inversor de schmitt	1	R\$ 1,36	R\$ 1,36
Resistor 47 KΩ 1/4 W	2	R\$ 0,14	R\$ 0,28
Resistor 10 KΩ 1/4 W	4	R\$ 0,14	R\$ 0,56
Resistor 1 KΩ 1/4 W	2	R\$ 0,14	R\$ 0,28
Resistor 220Ω 1/4 W	3	R\$ 0,14	R\$ 0,42
Resistor 100Ω 1/4 W	1	R\$ 0,14	R\$ 0,14
Opto acoplador MOC 3020	1	R\$ 1,53	R\$ 1,53
Opto acoplador 4N25	1	R\$ 0,77	R\$ 0,77
Botão tipo Push Button	4	R\$ 0,81	R\$ 3,24
Potenciometro linear 10 KΩ	1	R\$ 1,38	R\$ 1,38
Capacitor cerâmico 10nF / 50v	4	R\$ 0,05	R\$ 0,20
Plug RCA macho	6	R\$ 2,61	R\$ 15,66
Plug RCA fêmea	6	R\$ 2,61	R\$ 15,66
Cabo coaxial mono	2	R\$ 3,88	R\$ 7,76
Fios e cabos diversos	1	R\$ 25,00	R\$ 25,00
Transistor NPN BC548	2	R\$ 0,18	R\$ 0,36
Led alto brilho 3 mm azul	2	R\$ 0,23	R\$ 0,46
Led alto brilho 3 mm verde	1	R\$ 0,23	R\$ 0,23
Chave HH Alavanca	1	R\$ 2,96	R\$ 2,96
		Total:	R\$ 204,34

^aFonte: Baú da Eletrônica - <https://tinyurl.com/y9bqntdc>

ou para a cotação de 04/12/2018, U\$\$ 519,00 e U\$\$ 650,00, respectivamente, valores esses muito inferiores aos equipamentos profissionais.

4.5.2 Viabilidade do projeto em relação a sistemas de controle proprietários

Vários sistemas de controle podem ser encontrados no mercado, dentre eles temos os microcontroladores PIC e software Labview. Microcontroladores PIC como diferencial, possibilitam um baixo custo de aquisição e estão presentes na maioria das aplicações industriais, o microchip PIC modelo 6f628a mostrado na Figura 35 pode ser

encontrado no mercado por cerca de R\$ 15,00, para que esse componente funcione há necessidade de uma placa de circuito com osciladores de clock e diversos outros periféricos, o que torna essa tecnologia bastante customizável.



Figura 35: Microcontrolador PIC modelo 6f628a
Fonte: Alexnld.com - <https://tinyurl.com/y7g7yxq2>

Entretanto a complexidade na programação em código Assembly (código de máquina) e a necessidade de um projeto para a placa de circuito adequado tornam esse sistema inviável para pequenos projetos. Outra solução de controle que vem ganhando espaço no mercado é a plataforma Labview, mostrada na Figura 36.



Figura 36: Implementação de projeto na suíte Labview
Fonte: Alexnld.com - <https://tinyurl.com/y7g7yxq2>

Oferecida pela empresa *National Instruments*, Labview é um ambiente de desenvolvimento de *software* que contém diversos componentes para interpretação de sinalis oriundos de equipamentos externos, adequados à sua linguagem. No mercado, o sistema Labview oferece a possibilidade de programação dos comandos de forma rápida e eficiente, sem a necessidade de conhecimento profundo de informática por parte do programador.

No entanto, o custo de aquisição do pacote básico de software é bastante elevado,

na data em que este documento está sendo redigido o fabricante oferece o produto por R\$ 16.850,00¹. Deve somar-se a este valor as interfaces de *hardware* necessárias para o acionamento e leitura dos sinais do forno de micro-ondas, tornando essa suíte de aplicativos e *hardwares* inviável para o projeto realizado.

¹ <http://www.ni.com/pt-br/shop/labview/select-edition.html>

5 Conclusões

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, utilizando o sistema de potência que produzimos, se mostrou bastante adequada na síntese de óxidos cerâmicos. Assim, o microcontrolador arduíno foi capaz de administrar os sinais de controle e acionamento dos trens de onda, com velocidade e precisão.

A sincronização do ponto de disparo do tiristor, utilizando como referencial o ponto de inflexão da onda senoidal da rede elétrica, se mostrou bastante consistente e robusta, possibilitando uma redução nas correntes reversas do circuito indutivo do forno de micro-ondas. Nesse sentido, a defasagem observada para o disparo na faixa de $3,05 \times 10^{-1}$ e $3,15 \times 10^{-1}$ s ofereceram potência suficiente para os processos de sínteses realizados.

A implementação da biblioteca PID e o ajuste de suas variáveis, foi uma tarefa importante para a acurácia do sistema. Por outro lado, o sistema se manteve estável, com um desvio padrão, menor que 2°C entre as sínteses e, mesmo que na literatura não haja referência à um desvio padrão aceitável, as caracterizações dos óxidos produzidos, evidenciam que estes estão compatíveis com o esperado.

A interface de comunicação de dados, proporcionada pelo controlador arduíno, produziu informações em tempo real que foram indispensáveis para o entendimento das relações de consumo de energia entre a carga de trabalho e o campo eletromagnético. A partir dos dados coletados, foi possível a determinação do intervalo do trem de ondas, bem como possibilitou ajustar a defasagem do ponto de disparo do triac.

A execução desse projeto, provou que, a utilização de *hardware* com código aberto, formam ótimos controladores de equipamentos laboratoriais, mas, mais importante ainda, oportuniza que outros projetos de automatização possam ser desenvolvidos.

No que tange à viabilidade econômica, deste e de futuros projetos, a tecnologia

de hardware com código aberto, em comparação com as tecnologias proprietárias, provou-se bem mais acessível à centros de pesquisa periféricos, bem como, facilita a reposição de componentes.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

- melhorar o grau de potência, através da implementação de sistemas de controle de corrente que possibilitem o uso do semiciclo completo;
- implementação de sensores e dispositivos de aquisição de dados capazes de fornecer informações sobre outras variáveis do sistema além da temperatura, tais como pressão, medição de variação de ph e aplicação de feixe luminoso para identificação dos modos vibracionais;
- implementação de duas bibliotecas PID simultâneas, uma controlando os trens de pulsos e outra controlando a defasagem de disparo, afim de aumentar a precisão em uma faixa maior de temperaturas;

Referências Bibliográficas

- ALLDATASHEET.COM. *Electronic Components Datasheet Search Max6675*. 2018. Disponível em: <<http://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/73692/MAXIM-MAX6675.html>>.
- ÅSTRÖM, K.; HÄGGLUND, T. *Advanced PID Control*. [S.I.]: ISA-The Instrumentation, Systems, and Automation Society, 2006. ISBN 9781556179426.
- BOWEN, N. L. The behavior of inclusions in igneous magmas. *The Journal of Geology*, University of Chicago Press, v. 30, n. S6, p. 513–570, 1922.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L.; OTHERS. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A*, The Royal Society, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913.
- BRITTAIN, J. E. The magnetron and the beginnings of the microwave age. *Physics Today*, v. 38, p. 60–67, 1985.
- BRUHNS, W. W. : Beiträge zur Mineralsynthese. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie*, v. 1889, p. 62–65, 1889.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*. [S.I.]: Elsevier Science, 2012. (Materials Science and Process Technology). ISBN 9781437778366.
- CAPUS, J. 100 Years of Stainless Steel. *Metal Powder Report*, Elsevier, v. 68, n. 5, p. 12, 2013.
- Da Silva, L. F. et al. Relationship between crystal shape, photoluminescence, and local structure in SrTiO₃ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corp., v. 2012, p. 5, 2012.
- Dr. H. C. SORBY W RAMSAY, W. J. S. The purpose of investigating the conditions under which ordinary Sedimentary Materials may be converted into metamorphic rocks. *Fifty-second meeting of the British Association for the Advance of Science*, British Association for the Advance of Science, v. 52, n. 1, p. 5, 1882.
- FANG, Z. *Rapid Production of Micro- and Nano-particles Using Supercritical Water*. [S.I.]: Springer Berlin Heidelberg, 2010. (Engineering Materials). ISBN 9783642129872.
- FORENING, N. G. *Norsk Geologisk Tidsskrift*. [S.I.]: Universitetsforlaget, 1955.
- FRENZEL, H.; SCHULTES, H. Luminescenz im ultraschallbeschickten Wasser. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, De Gruyter Oldenbourg, v. 27, n. 1, p. 421–424, 1934.
- GIGUERE, R. J. et al. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron letters*, Elsevier, v. 27, n. 41, p. 4945–4948, 1986.

- HULL, A. W. The Effect of A Uniform Magnetic Field on the Motion of Electrons Between Coaxial Cylinders. *Physical Review*, APS, v. 18, n. 1, p. 31, 1921.
- KENNEDY, G. C. A portion of the system silica-water. *Economic Geology*, Society of Economic Geologists, v. 45, n. 7, p. 629–653, 1950.
- KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.
- MEREDITH, R. J. *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. [S.I.]: Iet, 1998.
- MOREIRA, M. L. et al. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO₃ nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 46, p. 24792–24808, 2012.
- MOREY, G. W.; HESSELGESSE, J. M. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. *Economic Geology*, Society of Economic Geologists, v. 46, n. 8, p. 821–835, 1951.
- PRASAD, R.; JHA, A. K.; PRASAD, K. *Exploring the Realms of Nature for Nanosynthesis*. [S.I.]: Springer, 2018. (Nanotechnology in the life sciences). ISBN 9783319995700.
- RANGEL, E. M. et al. Synthesis and characterization of foam glass from solid waste. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 23, n. 1, 2018.
- RANSTAD, P.; NEE, H.-P. On dynamic effects influencing igt losses in soft-switching converters. *IEEE Transactions on Power Electronics*, IEEE, v. 26, n. 1, p. 260–271, 2011.
- RASHID, M. H. *Eletrônica de potência: circuitos, dispositivos e aplicações*. [S.I.]: Makron, 1999.
- RHODES, R. *Energy: A Human History*. [S.I.]: Simon and Schuster, 2018.
- SCHAFTHAUL, K. F. E. Gelehrte Anzeigen Bayer. *Akad*, v. 20, n. 557, p. 593, 1845.
- SILVA, A. G. da; SOUZA, R. d. C. M. de. Mineração no Roteiro da Missão Cruls: ressignificação da fronteira no Planalto Central do Brasil. *Confins. Revue franco-brésilienne de géographie/Revista franco-brasileira de geografia*, Théry, Hervé, n. 35, 2018.
- SMYTH, F. H.; ADAMS, L. H. The system, calcium oxide-carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 45, n. 5, p. 1167–1184, 1923.
- ©STMICROELECTRONICS. *Inductive load control with AC switches*. [S.I.]: STMicroelectronics, 2010.
- STUERGA, D. et al. Microwaves in organic synthesis. Wiley Online Library, 2006.
- SUSLICK, K. S.; NYBORG, W. L. *Ultrasound: its chemical, physical and biological effects*. [S.I.]: ASA, 1990.

- TOKHEIM, R. *Schaum's Outline of Theory and Problems of Digital Principles*. [S.I.]: McGraw-Hill, 1980. (Schaum's Outline Series). ISBN 9780070649286.
- TSUBOI. *Proceedings of the First International Symposium on Hydrothermal Reactions : March 22-26, 1982, Japan*. [S.I.]: Association for Science Documents Information, 1982.
- TUTTLE, O. F.; ENGLAND, J. L. Preliminary report on the system SiO₂-H₂O. *Geological Society of America Bulletin*, Geological Society of America, v. 66, n. 1, p. 149–152, 1955.
- ÜCKER, C. L. et al. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, 1985.
- WEITKAMP, J.; PUPPE, L. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. [S.I.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- WÖHLER, F. *Grundriss der Chemie: Grundriß der Organischen Chemie*. [S.I.]: Duncker und Humblot, 1848.