

Willian Boneli de Almeida

**LIXIVIAÇÃO ÁCIDA EM REATOR IRRADIADO POR MICRO-
ONDAS PARA A PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO OBTIDO POR
REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Almeida, Willian Boneli de

Lixiviação ácida em reator irradiado por micro-ondas
para a purificação de silício obtido por redução
magnesiotérmica / Willian Boneli de Almeida ; orientador,
Humberto Gracher Riella - Florianópolis, SC, 2016.
129 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Silício. 3. Micro-ondas. 4.
Lixívia. 5. Controle de processos. I. Riella, Humberto
Gracher. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Willian Boneli de Almeida

**LIXIVIAÇÃO ÁCIDA EM REATOR IRRADIADO POR MICRO-
ONDAS PARA A PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO OBTIDO POR
REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 11 de março de 2016.

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador

Prof^ª. Cintia Soares, Dra.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof^ª. Cintia Soares, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Elídio Angioletto, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Elita F. Urano de Carvalho, Dr.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Prof. Márcio Fiori, Dr.
Universidade Comunitária Regional de Chapecó

A Deus, o criador supremo.

AGRADECIMENTOS

Deixo expressos meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições, as quais contribuíram para que eu alcançasse os objetivos desta dissertação.

Agradeço especialmente ao meu amigo e colega de curso Rodrigo Ramos Silva, que me ajudou na realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, por ter aceito ser meu orientador e por sua orientação.

Agradeço ao Prof. Dr. Elídio Angioletto, chefe do LADEBIMA – Laboratório de Biomateriais e Materiais antimicrobianos, por ter emprestado equipamentos de laboratório e ter realizado as análises de DRX e distribuição de tamanho de partícula.

Agradeço ao Ramon Silveira, Gerente do IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia, pelo espaço cedido para instalação dos equipamentos e realização da pesquisa.

Agradeço o IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por disponibilizar o pó de silício para realização da pesquisa.

Agradeço à Eletrosul pela oportunidade de trabalhar no projeto de purificação de silício.

Agradeço o Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Agradeço aos Professores Doutores Cintia Soares, Elita F. Urano de Carvalho, Marcio Fiori e Elídio Angioletto, por aceitarem avaliar este trabalho.

Agradeço a Andy Weir, autor da obra literária *The Martian*, que li durante a realização deste trabalho e que me motivou na construção do equipamento utilizando recursos limitados.

Para finalizar, agradeço à minha família, meu pai João Batista de Almeida e meu irmão Lucas Boneli de Almeida.

O curso dos acontecimentos históricos reflete o tipo de personalidade dominante em cada época, e a expressão mais clara da personalidade dominante é o estilo da vida intelectual.

(Olavo de Carvalho, 2005)

RESUMO

O silício é um material empregado industrialmente na fabricação de ligas de ferrossilício (95% de toda produção mundial de silício é utilizada nessas ligas). Além disso, o silício é utilizado na manufatura de produtos de alta tecnologia, como componentes microeletrônicos e dispositivos fotoelétricos, onde é esse material com alto grau de pureza. O mercado de silício, em 2014, movimentou cerca de 7680 mil toneladas, oriundas dos maiores produtores mundiais: China (65,14%), Rússia (9,11%), Noruega (4,81%), EUA (4,68%), Brasil (3%) e França (1,71%). O silício grau metalúrgico, produzido por meio da redução carbotérmica em escala industrial, possui cerca de 98-99,5% de pureza. Porém, há o inconveniente de consumir uma grande quantidade de energia e gerar grande quantidade de efluentes gasosos. Muitas técnicas têm sido estudadas como uma alternativa à rota carbotérmica, como é o caso da redução magnesiotérmica da sílica ($2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$), pelo fato de consumir pouca energia e não emitir poluentes gasosos. Entretanto, esse processo necessita ser acoplado a uma operação unitária de separação de sólidos-líquidos, denominada lixiviação. Essa operação geralmente necessita de longos tempos, múltiplas etapas, diferentes tipos de ácidos e diferentes temperaturas. Nesse contexto, verificou-se uma nova técnica de lixiviação assistida por micro-ondas, apresentada por diversos autores e que se mostrou eficiente na recuperação de espécies químicas de valor, com a diminuição significativa no tempo de processamento. Dessa forma, decidiu-se analisar a lixiviação ácida assistida por micro-ondas para a purificação do silício obtido por redução magnesiotérmica da sílica, utilizando um reator de escala laboratorial, construído especialmente para essa aplicação. Como resultado deste estudo, verificou-se que o efeito das micro-ondas na lixiviação apresentou índices de extração superiores aos encontrados na literatura, isto é, promoveu alta remoção de óxido de magnésio, de 50% para 0,3%, e de forsterita, de 29% para índices indetectáveis (pela técnica utilizada), além de purificar o silício contido no pó original, que possuía cerca 19,9% antes da lixiviação e foi para 99,7% após a lixiviação em uma única etapa. O reator construído apresentou um bom desempenho e segurança em sua operação, considerando que o nível de vazamento de radiação ficou dentro do limite estabelecido pela norma, assim como o sistema de refluxo (condensador/coluna) evitou de forma eficiente a emissão de vapores tóxicos para o ambiente. Em relação à malha de controle de temperatura, obteve-se função de transferência do processo e os parâmetros de ajuste

do controlador PID, a partir do que confirmou-se uma boa estabilidade e precisão no controle de temperatura do processo.

Palavras-chave: Silício. Micro-ondas. Lixívia. Controle de processos. Reatores.

ABSTRACT

Silicon is a material industrially employed in the manufacturing of ferrosilicon alloys (95% of all of the world production of silicon is used in these alloys). Besides this, silicon with levels of purity is used in the manufacturing of high technology products such as microelectronic components and photoelectric devices. The silicon market put into movement about 7680 tons of the product, which came from the world's greatest producers: China (65,14%), Russia (9,11%), Norway (4.81%), USA (4,68%), Brazil (3%) e France (1,71%). Silicon in a metallurgical level, produced by means of carbon-thermic reduction in industrial scale has about 98-99,5% of purity. However, there is the inconvenience of consuming a great quantity of gaseous effluents. Many techniques have been studied as an alternative to the carbon-thermic route, such as the case of magnesium-thermic reduction of silicon ($2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$), due to the fact that it consumes little energy and does not emit gaseous pollutants. However, this process needs to be linked to a unitarian operation of separation of solids-liquids, called leaching. This operation usually needs long periods of time, multiple phases, different types of acid and different temperatures. Within this context, a new technique of leaching assisted by microwaves was verified, presented by several diverse authors and that proved to be efficient in the recovery of valued chemical species, with a significant decrease in the processing time. In this manner, it was decided to analyze the acid leaching assisted by microwaves for the purification of the silicon obtained through magnesium-thermic reduction of silica, using a reactor of laboratory scale, built especially for this application. As a result of this study, it was verified that the effect of the microwaves in the leaching presented levels of extraction higher than the ones found in the literature, that is, it promoted a high removal of magnesium oxide, from 50% to 0,3%, and of forsterite, from 29% to undetectable levels (through the technique used), besides purifying the silicon contained in the original powder, that presented about 19,9% before the leaching and went to 99,7% after the leaching in a single step. The reactor constructed presented a good performance and security in its operation, considering that the level of leakage of radiation remained within the limit established by the norms, as well as the system of reflux (condenser/column) avoided in efficient manner the emission of toxic vapor for the environment. As to the temperature control loop, the function of transference of the process and the parameters of adjustment of the PID controller were obtained, based

on the confirmation of a good stability and precision in the control of the temperature of the process.

Keywords: Silicon. Microwaves. Leaching. Process Control. Reactors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação dos maiores produtores mundiais de silício no ano de 2014.....	34
Figura 2 - Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético.....	41
Figura 3 - Perfil de aquecimento de materiais obtidos por simulação numérica em elementos finitos, para o aquecimento por micro-ondas e para o aquecimento por banho de óleo (condução). Diferenças nos perfis de temperatura, após 1 min de irradiação por micro-ondas (a) e tratamento em banho de óleo (b). O material irradiado por micro-ondas, aumenta a temperatura de todo o volume ao mesmo tempo, enquanto que no tubo aquecido por óleo, a mistura de reação em contato com a parede do vaso é aquecida primeiramente.....	42
Figura 4 - Mecanismo de condução iônica induzido pelo campo elétrico de micro-ondas no tempo de 0,3 ns. A oscilação do campo provoca (a) atração pelo íon; (b) repulsão e (c) atração. Essas oscilações no campo provocam o movimento iônico.....	43
Figura 5 - Mecanismo de rotação dipolo induzido por um campo elétrico de micro-ondas no tempo de 0,3 ns. Nesse período pode ser observado primeiramente, no tempo de 0 ns, o alinhamento da molécula com dipolo em direção ao campo. No tempo de 0,1 ns, a mudança do sinal do campo faz a molécula girar na direção horária; e no tempo de 0,3 ns, o campo oscila novamente, fazendo a molécula girar no sentido anti-horário.....	44
Figura 6 - Interação da radiação de micro-ondas com diferentes tipos de materiais: transparente às micro-ondas, refletor, com altas perdas e matriz transparente e fases com altas perdas.....	45
Figura 7 - Esquema do equipamento de aplicação multimodo de micro-ondas. O equipamento é composto por um magnétron, onde são geradas as micro-ondas; um defletor rotativo, para espalhar a radiação no interior da cavidade; uma cavidade para reflexão e ressonância das micro-ondas; um prato giratório para acomodamento do vaso e para garantir uma homogeneidade na radiação incidida; e o vaso de reação, onde ocorrem as reações químicas.....	48
Figura 8 - Esquema do equipamento de aplicação monomodo. O equipamento é composto por um magnétron, onde é gerada a radiação de micro-ondas; um guia de onda, para direcionar as micro-ondas; uma cavidade, que não reflete as micro-ondas (função somente de conter o vazamento); e um vaso de reação para realizar as reações químicas.....	49

Figura 9 - Desenho esquemático da malha de controle de temperatura: TT – Transmissor de Temperatura; TC – Controlador de Temperatura; Transformador de tensão; e CLP – Controlador Logico Programável.	57
Figura 10 - Estrutura de aço para acomodação dos componentes do equipamento	58
Figura 11 - Chapa expandida utilizada para construir a gaiola de Faraday. As dimensões da chapa são divididas em: diagonal maior (DM), diagonal menor (DN), espessura do arame (E) e avanço (A).	59
Figura 12 - Vista superior da cavidade ressonante adaptada, com uma abertura de 5 cm de diâmetro para a passagem do tubo de vidro que faz a ligação do vaso de reação com o condensador.	59
Figura 13 - Esquema de montagem do sistema de refluxo no vaso de reação. É composto por um vaso de reação com capacidade de 600 mL e um condensador/coluna. A conexão entre os dois é realizada por uma junta de conexão paralela e um tubo, ambos de vidro. O condensador recebe água fria de um banho termostático para condensar os vapores e a água aquecida retorna para o banho. A alimentação de material líquido (solução de ácido HCl) é realizada pela junta de conexão paralela.	60
Figura 14 - Controlador Novos N1200. (a) mostra a vista frontal do controlador com o display de leitura dos dados de temperatura e botões para ajuste e (b) mostra a vista lateral, apresentando o esquema elétrico de ligação do controlador.	61
Figura 15 - Relé de estado sólido (SSR) com capacidade de 25A - 280VCA e tensão de acionamento de 4 a 32VCC.	61
Figura 16 - Magnétron. (a) vista frontal que apresenta a antena e a vedação das micro-ondas e (b) vista lateral apresentando o dissipador de calor, o ânodo, os ímãs e o filamento-cátodo.	62
Figura 17 - Sonda de temperatura tipo Pt-100. (a) camisa de proteção contra o ambiente ácido da reação de lixiviação e (b) acoplamento da sonda ao vaso de reação com o cabo de transmissão do sinal isolado por uma malha metálica, uma capa de plástico isolante e uma mangueira de silicone para proteção do campo eletromagnético.	62
Figura 18- Sistema de agitação magnética. (a) mostra o <i>cooler</i> adaptado com um ímã de neodímio inserido para movimentar uma barra magnética dentro do vaso de reação e (b) circuito eletrônico PWM para controle da velocidade de agitação composto por um transistor e um potenciômetro de 10 Ohms.	62
Figura 19 - Painel de controle composto por duas chaves de acionamento, uma para acionar o circuito de baixa tensão e outra para o circuito de alta tensão. Utiliza um potenciômetro para o controle de agitação e um display para controlar a temperatura.	63

Figura 20 - Sistema de alta voltagem que recebe uma tensão de 220 VCA, eleva a tensão para 4000 VCC e é composto por um transformador (trafo) (a) e por um capacitor de 85 μ F (b).....	64
Figura 21 - Disjuntores Bipolares 5SX C25 da marca Siemens, com tensão de 380 VCA e 220 VCC e corrente de trabalho de 25A.	64
Figura 22 - Representação da instalação dos componentes elétricos e eletrônicos no equipamento. São mostrados: o transformador, o capacitor, o cooler de resfriamento do transformador, o circuito PWM para controle do sistema de agitação, o controlador de temperatura, o relé do estado sólido e os disjuntores de segurança.	65
Figura 23 - Banho termostático que refrigera a água para o uso do condensador/coluna em circuito fechado.	66
Figura 24 - Interface gráfica de aquisição de dados em tempo real: (1) indicador do <i>setpoint</i> de temperatura [$^{\circ}$ C]; (2) indicador de temperatura [$^{\circ}$ C]; indicador da potência enviada do controlador para o atuador [%mV].	67
Figura 25 - Esquema em que são apresentados os pontos de medida do vazamento de radiação micro-ondas. Os pontos de medidas foram coletados nos eixos x, y e z.	68
Figura 26 - Potência média de aquecimento com agitação e sem agitação do meio reacional.	70
Figura 27 - A identificação da função de transferência do processo foi realizada aplicando um degrau de 50% da potência real com agitação do meio reacional na entrada do sistema P(s) e o sinal de saída em temperatura T(s) foi monitorado. Os dados de temperatura foram ajustados em uma função de transferência com (2) dois polos e tempo morto.	71
Figura 28 - Diagrama de blocos da malha de controle <i>feedback</i> . Apresentando os sinais de entrada (X (s)), saída (Y (s)) e o erro (E (s)). São mostrados os blocos: do controlador PID, do atuador, da função de transferência do processo, do tempo morto e do sensor de temperatura.	73
Figura 29 - Sintonia do controlador para operações no <i>setpoint</i> de 50 $^{\circ}$ C. ...	73
Figura 30 - Dados simulados versus dados experimentais de temperatura (<i>setpoint</i> = 50 $^{\circ}$ C).	74
Figura 31 - Sintonia do controlador para operações no <i>setpoint</i> de 75 $^{\circ}$ C. ...	75
Figura 32 - Dados simulados versus dados experimentais de temperatura (<i>setpoint</i> = 75 $^{\circ}$ C).	75
Figura 33 - Sintonia do controlador para operações no <i>setpoint</i> de 100 $^{\circ}$ C. ...	76
Figura 34 - Dados simulados versus dados experimentais de temperatura (<i>setpoint</i> = 100 $^{\circ}$ C).	76

Figura 35 - Espectro de reflexão no DRX da amostra de pó de silício não lixiviada (representado por pontos) e refinamento de Rietveld (representado por linhas).....	77
Figura 36 - Espectro de reflexão no DRX e refinamento de Rietveld da amostra de pó de silício lixiviada no ponto inferior do planejamento experimental, com os seguintes níveis dos fatores: tempo = 10 min, temperatura = 50°C e concentração de HCl = 1 M. O espectro de reflexão experimental é representado pelos pontos e o refinamento de Rietveld é representado por linhas.....	79
Figura 37 - Espectro de reflexão no DRX e refinamento de Rietveld da amostra de pó de silício lixiviada no ponto central do planejamento experimental com os seguintes níveis dos fatores: tempo = 20 min, temperatura = 75°C e concentração de HCl = 1,5 M. O espectro de reflexão experimental são representados pelos pontos e o refinamento de Rietveld é representado por linhas.....	80
Figura 38 - Espectro de reflexão no DRX e refinamento de Rietveld da amostra de pó de silício lixiviada no ponto superior do planejamento experimental com os seguintes níveis dos fatores: tempo = 30 min, temperatura = 100°C e concentração de HCl = 2 M. O espectro de reflexão experimental são representados pelos pontos e o refinamento de Rietveld é representado por linhas.....	81
Figura 39 - Superfície de resposta para a fração lixiviada (α_L) em função do tempo e a concentração em uma temperatura fixa de 75°C.....	82
Figura 40 - Superfície de resposta para a fração lixiviada (α_L) em função do tempo e a concentração em um tempo fixo de 20 min.	83
Figura 41 - Potência total média por tempo e a temperatura empregada no aquecimento do reator.	84
Figura 42 - Superfície de resposta apresentando a quantidade de silício nas amostras lixiviadas, em função do tempo, e a temperatura em uma concentração de ácido clorídrico fixa de 1,5 M.....	86
Figura 43 - Superfície de resposta apresentando a quantidade de silício nas amostras lixiviadas em função do tempo e a temperatura em um tempo fixo de 20 min.	87
Figura 44 - Superfície de resposta apresentando a quantidade de silício nas amostras lixiviadas em função do tempo e a concentração de ácido clorídrico e uma temperatura fixa de 75°C.	88
Figura 45 - Superfície de resposta para a quantidade de MgO nas amostras em função do tempo e temperatura em uma concentração de ácido clorídrico fixa de 1,5 M.	90
Figura 46 - Superfície de resposta para a quantidade da forsterita nas amostras em função da temperatura e concentração de ácido clorídrico e um tempo fixo de 20 min.	92

Figura 48 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício não lixiviado.	93
Figura 49 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício lixiviado no tempo de 10 min, na temperatura de 50°C e na concentração de ácido clorídrico de 1 M.	94
Figura 50 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício lixiviado no tempo de 20 min, na temperatura de 75°C e na concentração de ácido clorídrico de 1,5 M.	95
Figura 51 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício lixiviado no tempo de 30 min, na temperatura de 100°C e na concentração de ácido clorídrico de 2 M.	96
Figura 52 - Superfície de resposta e curva de contorno apresentando o ponto ótimo para o processo de lixívia na concentração de ácido clorídrico igual 1,91 M.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pureza do silício metalúrgico	36
Tabela 2 - Constante dielétrica (ϵ'), fator dielétricos (ϵ'') e tangente de perdas ($\tan \delta$) dos materiais mais comuns	46
Tabela 3 - Delineamento experimental	54
Tabela 4 - Resultados do planejamento experimental para as amostras lixiviadas	78
Tabela 5 - ANOVA para a resposta da fração lixiviada (α_L).....	82
Tabela 6 - ANOVA para a resposta da quantidade de Si (%)	85
Tabela 7 - ANOVA para a resposta da quantidade de MgO (%)	89
Tabela 8 - ANOVA para a resposta da quantidade de Mg_2SiO_4 (%)	91
Tabela 9 - Critérios e resultados da otimização	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

atm	Pressão atmosférica do inglês <i>standard atmosphere</i>
DCCF	Delineamento Composto Central de Face Centrada
DRX	Difratometria de raios-X
EUA	Estados Unidos da América
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MV	Variável Manipulada ou <i>Manipulated Variable</i>
PID	Proporcional Integral e Derivativo
ppm	Partes por milhão
PV	Variável Controlada do Processo ou <i>Process Variable</i>
SiGE	Silício Grau Eletrônico
SiGM	Silício Grau Metalúrgico
SiGS	Silício Grau Solar
SP	<i>Setpoint Variable</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

\dot{W}	Trabalho total
α_L	Fração lixiviada
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
μ_0	Permeabilidade do espaço livre
μ_{eff}''	Fator eficaz de perda magnética
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Mulita
c	Velocidade da luz no meio
CaO	Óxido de Cálcio
CH_3COOH	Ácido Acético
CO	Monóxido de Carbono
C_p	Capacidade calorífica média
C_{p_a}	Capacidade calorífica da água
C_{p_b}	Capacidade calorífica do material do vaso de reação
Cu_2O	Óxido de Cobre
$D_{\text{médio}}$	Diâmetro médio
D_p	Profundidade de penetração de radiação micro-ondas
E	Campo elétrico incidido no material
F	Faraday
f	Frequência
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
G_p	Função de transferência do processo
H	Força do campo magnético
H_2SiO_4	Ácido Silícico
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HNO_3	Ácido Nítrico
Hz	Hertz
K	Kelvin
K_D	Ganho derivativo
K_i	Ganho integral
K_p	Ganho proporcional
m	Massa total
M	Metal
Mg_2Si	Siliceto de Magnésio
Mg_2SiO_4	Forsterita

$MgCl_2$	Cloreto de Magnésio
mW	Miliwatts
NaCl	Cloreto de Sódio
P	Potência média
P_{Real}	Potência real do reator
$P_{teórica}$	Potência teórica do reator
R	Constante universal dos gases
$SiCl_4$	Tetracloroeto de Silício
SiO_2	Óxido de Silício
$\tan\delta$	Tangente de perdas ou fator de dissipação
T_f	Temperatura final
t_f	Tempo final
T_i	Temperatura inicial
t_i	Tempo inicial
TiO_2	Dióxido de Titânio
w	Massa
X_a	Fração mássica da água
X_b	Fração mássica do vaso de reação
Z	Número atômico
ϵ^*	Permissividade complexa
ϵ'	Constante dielétrica
ϵ''	Fator dielétrico de perdas
ϵ_0	Permissividade do espaço livre
ϵ_{eff}''	Fator eficaz de perda relativa
η	Eficiência real de aquecimento
Θ	Tempo morto
ξ	Coefficiente de amortecimento
π	Pi
τ	Constante de tempo do processo
τ_D	Constante de tempo derivativo
τ_i	Constante de tempo integral

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	30
1.1.1	Objetivo geral	30
1.1.2	Objetivos específicos	31
2	DESENVOLVIMENTO	33
2.1	SILÍCIO	33
2.1.1	Processos de produção do SiGM a partir da sílica.....	35
2.1.1.1	Redução carbotérmica	35
2.1.1.2	Redução aluminotérmica.....	36
2.1.1.3	Redução calciotérmica	37
2.1.1.4	Redução magnesiotérmica	37
2.2	LIXIVIAÇÃO	39
2.2.1	Recuperação de silício por lixívia ácida	40
2.3	MICRO-ONDAS	41
2.3.1	Apectos teóricos.....	41
2.3.2	Aquecimento por micro-ondas.....	42
2.3.3	Interação das micro-ondas com materiais	44
2.3.4	Equipamentos básicos de micro-ondas.....	47
2.3.5	Lixívia assistida por micro-ondas	49
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1	CONSTRUÇÃO E ANÁLISE TÉCNICA DO REATOR	51
3.1.1	Projeto e construção do reator	51
3.1.2	Detecção de vazamentos de micro-ondas	51
3.1.3	Determinação da potência real e eficiência do aquecimento do reator.....	52
3.1.4	Identificação da função de transferência do processo	52
3.1.5	Sintonia do controlador PID	52
3.2	LIXÍVIA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	53
3.2.1	Obtenção do silício	53
3.2.2	Planejamento experimental.....	53
3.2.3	Ensaio de lixiviação	55
3.2.4	Análises	55
3.2.4.1	Difratometria de raios-X (DRX)	55
3.2.4.2	Distribuição de tamanho de partícula a laser	55

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	ESPECIFICAÇÕES DO EQUIPAMENTO E PROCESSO...	57
4.1.1	Malha de controle	57
4.1.2	Construção do reator de lixívia irradiado por micro-ondas	58
4.1.3	Registro de dados e sistema supervisório gráfico.....	66
4.1.4	Deteção de vazamentos de micro-ondas	67
4.1.5	Determinação da potência real e eficiência do aquecimento do reator	69
4.1.6	Função de transferência do processo	71
4.1.7	Ajuste do controlador e simulações.....	72
4.2	RESULTADOS DAS LIXÍVIAS.....	77
4.2.1	Fração lixiviada (α_L)	81
4.2.2	Quantidade de silício nas amostras	85
4.2.3	Quantidade de óxido de magnésio nas amostras.....	89
4.2.4	Quantidade de forsterita nas amostras	91
4.2.5	Distribuição de tamanho de partícula.....	93
4.2.6	Otimização do processo de lixívia.....	97
5	CONCLUSÕES.....	101
	REFERÊNCIAS.....	105
	ANEXOS.....	111
	ANEXO A - BALANÇO DE ENERGIA PARA OBTENÇÃO DA POTÊNCIA DE AQUECIMENTO	111
	ANEXO B - AJUSTE DE CURVAS PARA OBTENÇÃO DA POTÊNCIA REAL DE AQUECIMENTO	115
	ANEXO C - ANÁLISE DE DRX E REFINAMENTO DE RIETVELD	117
	ANEXO D - A POTÊNCIA DE RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS ENTREGUE PARA CADA CONDIÇÃO DE LIXÍVIA	127

1 INTRODUÇÃO

O elemento químico silício (do latim *silex* ou “pedra dura”) foi descoberto por Jöns Jacob Berzelius, em 1823. O silício é um material muito requisitado para a manufatura de diversos produtos na indústria. Cerca de 95% de toda a produção mundial de silício é destinada para a fabricação de ligas de ferrossilício. E uma parcela do restante, e não menos importante, é destinada à manufatura de produtos de alto valor agregado, como componentes microeletrônicos e dispositivos fotoelétricos. Para esses produtos, é necessário o uso de um silício metálico de alta pureza.

Segundo o relatório publicado pela U.S. Geological Survey (2015), o mercado mundial, em 2014, movimentou cerca de 7680 mil toneladas de silício, tendo como maiores produtores: China, Rússia, Noruega, EUA, Brasil e França. A produção do Brasil chegou a 230 mil toneladas, representado cerca de 3% do mercado mundial.

A redução carbotérmica é a técnica mais empregada pela indústria mundial para a fabricação de silício metálico. Esta técnica consiste em reduzir a sílica (quartzo) na presença de carbono em temperaturas superiores a 1900°C, produzindo silício com pureza de 98 a 99,5% e gases poluentes.

Alternativas à tradicional rota carbotérmica têm sido extensamente estudadas por diversos pesquisadores atualmente, afim de diminuir custos operacionais, energéticos e a emissão de gases poluentes. Nessa conjuntura, a técnica de redução magnesiotérmica tem-se apresentado como uma alternativa viável, pelo fato de ser um processo que depende de uma pequena energia de ativação e por não emitir gases tóxicos. Entretanto, a reação de redução magnesiotérmica tem um rendimento de cerca de 20% de silício e o restante é óxido de magnésio, podendo apresentar pequenas frações de fases, como forsterita e sílica não reagida, dependendo das condições do processo. Para que esse processo seja competitivo, é necessário obter um silício com alto grau de pureza, extraindo-se o óxido de magnésio presente de forma que ele seja reutilizado no processo ou transformando em um produto de alto valor.

A lixiviação ácida é um processo hidrometalúrgico mais difundido na indústria para a purificação de metais e minérios contendo impurezas. O seu mecanismo envolve a dissolução de um ou mais reagentes sólidos a partir de uma matriz, utilizando-se um agente lixiviante (agente extrator), que pode ser um ácido inorgânico ou orgânicos e/ou também uma mistura. Sadique (2010) trabalhou com a redução magnesiotérmica da sílica para obtenção de silício e a posterior purificação por meio de

lixívia ácida, utilizando múltiplas lixívias com ácido clorídrico para remover óxido de magnésio, e misturas de ácidos fluorídrico e acético para remover sílica não reagida e forsterita. Economicamente, esse processo é muito atraente quando comparado a outras técnicas de purificação, como a pirometalurgia. Entretanto, sua desvantagem está no tempo de processamento para a obtenção de um metal altamente purificado.

A lixívia assistida por micro-ondas tem sido estudada por muitos autores, como: Bayca (2013), que estudou a influência das micro-ondas na lixiviação de colemanita; Onol e Saridede (2013); e Al-Harabsheh et al. (2005), que estudaram a lixiviação assistida por micro-ondas para a purificação da calcopirita. Todos esses estudos procuram melhorar o rendimento de metais extraídos e reduzir o tempo de processamento, mas nenhum tratou a respeito da lixiviação assistida por micro-ondas para purificação de silício.

Nesse contexto, decidiu-se analisar a lixiviação ácida assistida por micro-ondas para a purificação do silício obtido a partir da redução magnesiotérmica, utilizando um reator escala laboratorial construído especialmente para essa aplicação.

Neste trabalho, será apresentado primeiramente um referencial teórico, contendo informações sobre o silício, o processo de produção do SiGM a partir da sílica, a purificação por lixiviação ácida, os aspectos teóricos da radiação micro-ondas e a lixiviação assistida por micro-ondas. Na segunda parte do trabalho, será mostrado o procedimento experimental utilizado. Na terceira parte serão apresentados os resultados e as discussões. Em seguida serão apresentadas as conclusões. Por fim, serão apresentadas as referências utilizadas neste estudo os anexos necessários.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Analisar o efeito das micro-ondas em uma lixívia ácida em reator irradiado por micro-ondas de escala laboratorial para purificar o silício metálico obtido a partir da redução magnesiotérmica da sílica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Construção do reator químico irradiado por micro-ondas;
- Construção de uma malha de controle de temperatura e de um sistema supervisorio para registros de dados em tempo real;
- Otimização do equipamento para obtenção dos parâmetros de controle;
- Determinação das condições ótimas de lixívia assistida por micro-ondas;
- Análise dos percentuais de extração das espécies químicas contidas no pó de silício obtido pela redução magnesiotérmica.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 SILÍCIO

O silício é classificado como um metaloide, de número atômico 14, massa atômica 28,0855u, configuração eletrônica [Ne] 3s² 3p², possui três tipos mais comuns de isótopos (92,23% de ²⁸Si, 4,67% de ²⁹Si e 3,10% de ³⁰Si) e seu ponto de fusão é 1687K. É encontrado em abundância na crosta terrestre na forma de óxidos e silicatos. O silício é classificado de acordo com seu grau de pureza e utilização (LOTTO, 2014; LEE, 2013; CAUX et al., 2011 apud MORI; SANTOS; SOBRAL, 2007):

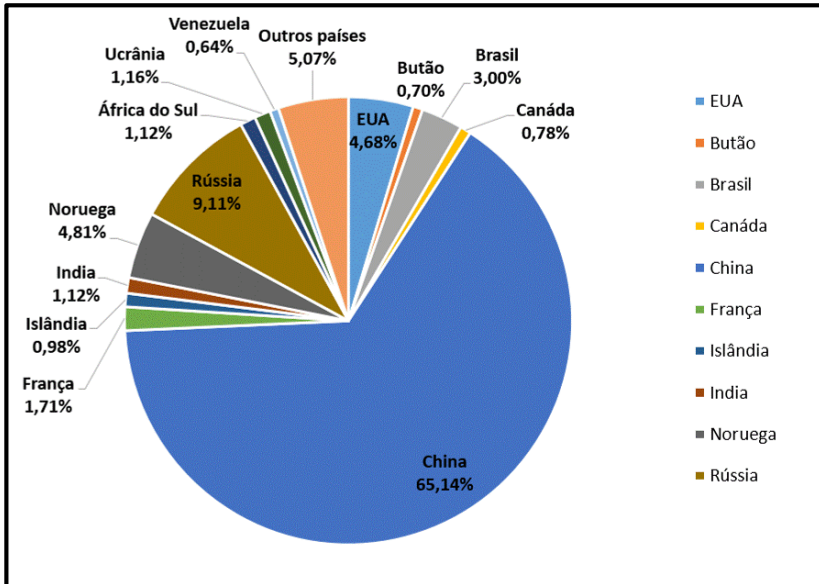
- Silício grau metalúrgico (SiGM) – entre 98 e 99,5% de Si;
- Silício grau solar (SiGS) – entre 99,999 e 99,99999% de Si;
- Silício grau solar (SiGE) –99,9999999% de Si.

O SiGM é o principal componente da fabricação de silicões e ligas metálicas, sendo utilizado na fabricação de produtos fotoelétricos, como células fotovoltaicas. Altamente purificado, o SiGE é empregado como matéria-prima na manufatura de dispositivos microeletrônicos, como semicondutores (diodos, transístores e chips) (MOODY, 1991; MOREIRA, 2009;).

De acordo com o relatório publicado pela U.S. Geological Survey (2015), a produção de Silício se dá na forma de silício grau metalúrgico que, embora tenha propriedades mecânicas pobres, é aplicado na produção de ligas metálicas. A liga de ferrossilício responde por cerca de 95% da produção de silício mundial, tendo como principais países produtores: China, Rússia, Noruega, EUA e Ucrânia. Na produção de silício grau metalúrgico os maiores produtores foram: China, EUA, Noruega, Brasil e França.

A produção de silício grau metalúrgico somada à de silício contido nas ligas de ferrossilício foi de 7680 mil toneladas em 2014 e os principais produtores foram: a China (65,14%), a Rússia (9,11%), a Noruega (4,81%), os Estados Unidos (4,68%), o Brasil (3,0%) e a França (1,71%). A Figura 1 exibe a participação dos principais produtores mundiais de silício no mercado (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2015).

Figura 1 - Participação dos maiores produtores mundiais de silício no ano de 2014



Fonte: adaptado de U.S. Geological Survey (2015).

Apesar de ser um dos maiores produtores mundiais de silício, o Brasil, em 2014, contribuiu somente com 3% da produção mundial, alcançando um valor de 230 mil toneladas (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2015).

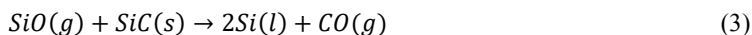
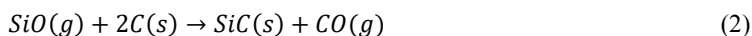
O mercado brasileiro é voltado, principalmente para a exportação. No Brasil concentram-se as maiores reservas mundiais de quartzo de alta qualidade, comercializado na faixa de US\$ 2,00/kg a US\$ 3,00/kg, que é processado para obtenção do silício, cujo preço daquele com maior pureza, o silício grau solar, gira em torno de US\$ 20,00/kg. Uma tendência dos países desenvolvidos é importar silício metalúrgico, de baixo valor agregado, purificá-lo e depois exportá-lo a um preço 50 a 100 vezes maior (BNDES, 2015).

2.1.1 Processos de produção do SiGM a partir da sílica

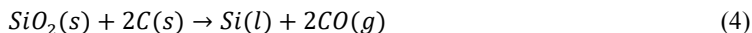
O silício grau metalúrgico é obtido por reações de oxirredução a alta temperatura a partir do SiO_2 (sílica), utilizando um dos seguintes elementos: magnésio, carbono, cálcio ou alumínio, como agentes redutores. Cada uma dessas reações de redução terá suas particularidades, que serão abordadas nos próximos tópicos deste estudo.

2.1.1.1 Redução carbotérmica

Este tipo de processo é o mais difundido comercialmente e é obtido pela da redução de sílica (quartzo) na presença de carbono a alta temperatura. A reação acontece em forno elétrico de arco submerso, onde uma corrente elétrica fornece a energia necessária para que uma série de reações químicas ocorram. Essas reações ocorrem a temperaturas maiores que 1900°C e pressão de 1 atm. Lascas de quartzo são empregadas como fonte de silício e as fontes de carbono (o agente redutor) podem ser variadas, sendo as mais comuns o coque, o semicoque, o coque de petróleo ou ainda o negro de fumo. As reações intermediárias que ocorrem na redução carbotérmica da sílica são representadas pelas Equações (1) a (3). (PAROUS; OLIVEIRA, 2013; SAFARIAN; TRANELL; TANGSTAD, 2012; BATHEY; CRETELLA, 1982 apud DOSAJ; HUNT; SCHEI, 1978).



Todas a reações intermediárias podem ser subtraídas e resumem-se na equação global do processo, (Equação (4)):



As impurezas típicas encontradas no silício metalúrgico obtido pelo processo de redução carbotérmica são mostradas na Tabela 1 (GRIBOV; ZINOV'EV, 2003).

Tabela 1 - Pureza do silício metalúrgico

Impurezas	Teor de impurezas [ppm] Grau metalúrgico	
	98-99%	99,5%
Al	1000-4000	50-600
Fe	1500-6000	100-1200
Ca	250-2200	100-300
Mg	100-400	50-70
Mn	100-400	50-100
Cr	30-300	20-50
Ti	30-300	10-50
V	50-250	<10
Zr	20-40	<10
Cu	20-40	<10
B	10-50	10-15
P	20-40	10-20
C	1000-3000	50-100

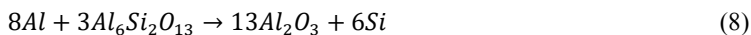
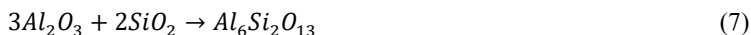
Fonte: adaptado de Gribov e Zinov'ev (2003).

A indústria brasileira de SiGM utiliza como matéria-prima o quartzo de alta qualidade e o carvão vegetal como fonte de carbono. O uso desses reagentes reflete diretamente na qualidade do SiGM brasileiro, chegando a níveis de pureza em torno de 99,88% (BRAGA et al., 2008).

2.1.1.2 Redução aluminotérmica

Reações que utilizam o alumínio como agente redutor são comumente conhecidas como redução aluminotérmica. Uma vez que o alumínio é um metal mais ativo do que o silício, ele pode reduzir o SiO_2 para produzir Si puro. Essa reação, em sua natureza, é altamente exotérmica e o calor liberado é o suficiente para manter a reação sem mais adição de calor (DAS; BANDYOPADHYAY; DAS, 2002; DEQING; ZIYUAN, 2001).

Deqing e Ziyuan (2001) publicaram um artigo no qual apresentam o resultado da realização da síntese de alumina e silício (metálico) pela redução de sílica com Alumínio (Equação (6)). No entanto, eles observaram a formação de mulita pela reação de alumina com sílica, (Equação (7)) e também a reação da mulita formada com Al (Equação (8)).



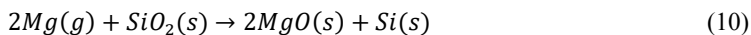
2.1.1.3 Redução calciotérmica

A redução calciotérmica é assim denominada por utilizar o cálcio como agente redutor. Mishra, Chakraverty e Banerjee (1985) realizaram a síntese de silício policristalino por meio da redução calciotérmica da sílica amorfa da casca de arroz. Eles sugeriram, com base nos resultados obtidos, que a temperatura de trabalho gira em torno de 720°C para que a reação ocorra. Em seguida, eles realizaram a purificação do silício obtido por meio de uma lixívia ácida, utilizando uma mistura de ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF), e obtiveram um silício com pureza final de 99,9%. A reação idealizada desse processo é apresentada da Equação (9):



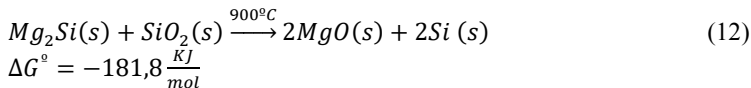
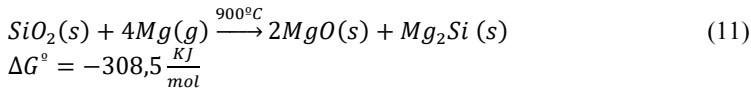
2.1.1.4 Redução magnesiotérmica

Nesse caso especial, a sílica (SiO₂) pode ser reduzida por magnésio, por meio da seguinte reação (Equação (10)) (HWAN et al., 2015; SADIQUE, 2010).



Este silício metálico produzido pela redução magnesiotérmica tem sido utilizado em uma série de aplicações, tais como sensores de gás, dispositivos ópticos, dispositivos eletrônicos e baterias Li-íon (HWAN et al., 2015).

Nas etapas iniciais da reação magnesiotérmica do SiO₂, há a formação de Mg₂Si (Equação (11)), seguida pela redução do SiO₂ pelo Mg₂Si (Equação (12)) (SADIQUE, 2010):



No entanto, a geração de silício por meio de redução magnesiotérmica tem uma limitação crítica, causada pela redução incompleta que resulta na formação de SiO_2 que não reagiu ou siliceto de magnésio (Mg_2Si). Esse fenômeno acontece pelo excesso de magnésio gasoso, que reage com o SiO_2 na superfície da partícula, resultando em um filme de silício. Esse filme cria uma resistência à difusão do magnésio no interior da partículas de sílica. Além disso, a presença de sílica que não reagiu provoca um defasamento da razão estequiométrica de magnésio e sílica, o que resulta em um reação paralela indesejada que produz Mg_2Si , (Equação (13)), uma vez que a presença de reagentes não reagidos de sílica e Mg_2Si deteriora seriamente a pureza do produto (HWAN et al., 2015; BARATI et al., 2011):



SADIQUE (2010) também observou que o aumento do tempo de retenção da reação de redução favoreceu a formação de forsterita (Mg_2SiO_4), um subproduto indesejado (Equação (14)):



Barati et al. (2011) publicaram um estudo demonstrando que foi realizada com sucesso a redução magnesiotérmica de sílica amorfa, obtendo condições ótimas de redução com base no rendimento máximo do silício metalúrgico. As condições corresponderam à razão molar de Mg/SiO_2 de 2 (dois), a um pré-aquecimento à temperatura de $750^{\circ}C$ e ao tempo de 2 h de reação. A pureza final do silício metálico, após o processo de lixívia ácida com HCl, foi superior a 99 wt%, contendo concentrações menores que 3 ppmw de B e 12 ppmw P, mostrando que o material obtido é superior ao SiGM.

Hwan et al. (2015) propuseram uma nova técnica de redução completa da sílica pelo magnésio para produção de nanopartículas de Si sem contaminação de sílica e Mg_2Si não reagidos. O novo método envolveu a redução de magnésio em canais cilíndricos de sílica mesoporosa orientados verticalmente. Esses canais proporcionam uma área superficial de cerca de $1030 \text{ m}^2/\text{g}$, condições geométricas ótimas de confinamento do magnésio gasoso e facilidade de penetração em nanoescala na sílica por força capilar. Quando o magnésio é aquecido a 650°C , a redução ocorre em um grande número de sítios reativos, promovendo a redução completa da sílica.

Além das fases citadas, existe, no produto da reação primária, uma quantidade de impurezas, como Fe, Al, Ti, B, P, entre outras, que podem estar presentes na forma elementar ou em óxidos.

Para ser utilizado como silício grau metalúrgico (SiGM), o silício obtido por esse método de redução precisa ser purificado por técnicas que possam retirar ao máximo o óxido de magnésio, bem como outras impurezas oriundas do processo e dos reagentes precursores. Uma das possíveis técnicas de extração de impurezas é conhecida como lixiviação, uma etapa da hidrometalurgia que utiliza um ácido ou uma base como solvente extrator.

2.2 LIXIVIAÇÃO

A lixiviação é um processo central na técnica hidrometalúrgica de extração de metais. Muitas vezes, a fase de lixiviação é uma das operações iniciais do processo e, como resultado, a eficiência da lixiviação tem um efeito principal sobre o sucesso técnico e econômico de uma planta industrial hidrometalúrgica (CRUNDWELL, 2013).

Em comparação com a pirometalurgia, a extração hidrometalúrgica por meio da lixiviação é mais atraente. Esta atração é motivada pelo baixo custo de processamento, por ser menos prejudicial ao meio ambiente e pela redução das emissões de gases tóxicos. Além disso, os metais podem ser obtidos diretamente de forma pura a partir da solução de lixiviação ou recuperado (Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004).

O processo de lixívia de materiais contendo impurezas envolve a dissolução de um ou mais reagentes sólidos a partir de uma matriz inerte (e muitas vezes porosa), utilizando-se um solvente, que pode ser ácido ou básico (agente lixivante) (DIXON; HENDRIX, 1993).

Uma substância inorgânica em contato com um solvente dissolve-se até o conhecido limite de saturação, que é o estado de equilíbrio dinâmico, em que a velocidade de formação de íons na solução pela dissolução do material é igual à velocidade de reprecipitação pela combinação iônica (SOHN; WADSWORTH, 2013; RASCHMAN; FEDOROCKOVÁ, 2006; GRANATO, 1986).

O método usado para a extração será determinado pela proporção de constituinte solúvel presente, pela distribuição através do sólido, pela natureza do sólido e pelo tamanho de partícula. Existem muitos métodos de lixiviação, sendo os mais conhecidos: lixívia *in situ*, *heap leaching* ou *dump leaching*, *vat leaching*, *tanques pachuca*, autoclaves e tanques agitados. Entretanto, uma série de parâmetros podem influenciar diretamente no processo de extração, interferindo na velocidade e na eficiência da técnica. Esses parâmetros são: tamanho de partícula, solvente extrator, temperatura, agitação e tempo de processamento (SOHN; WADSWORTH, 2013; RASCHMAN; FEDOROCKOVÁ, 2006; GRANATO, 1986).

2.2.1 Recuperação de silício por lixívia ácida

Barati et al. (2011) e Sadique (2010) estudaram a recuperação de silício a partir de produtos da redução magnesiotérmica da sílica e aplicaram a lixívia ácida com soluções de ácido clorídrico para remover compostos contendo magnésio, como MgO (principal produto da redução) e outras impurezas como: Mg₂Si, sílica não reagida e Mg₂SiO₄. Para essa remoção, eles empregaram uma mistura de ácido fluorídrico (HF) e ácido acético (CH₃COOH). Com essas técnicas de lixívia eles conseguiram obter SiGM com 94% de pureza.

Atualmente, a lixívia está sendo intensamente estudada, a fim de reduzir os custos da produção de um silício de alta pureza, como o SiGS, para aplicações em energia fotovoltaica. Lai et al. (2015) utilizaram uma mistura de HCl e HF para purificação do SiGM e obtiveram um excelente resultado na diminuição das impurezas presentes. Kim et al. (2015) removeram Fe, Al e Ti da superfície das partículas de SiGM com uma mistura de HNO₃, HF, HCl e CH₃COOH após 15 h, e com uma mistura de HF, HNO₃ e CH₃COOH obtiveram uma remoção eficiente de impurezas localizadas profundamente nos poros após 25 h de lixívia, aumentando a pureza do SiGM de 99,87 para 99,99%.

Todos esses estudos mostram que os fatores como temperatura, tempo, concentração, tamanho de partícula e a combinação de agentes lixivantes são os mais importantes para o sucesso ou fracasso desse método.

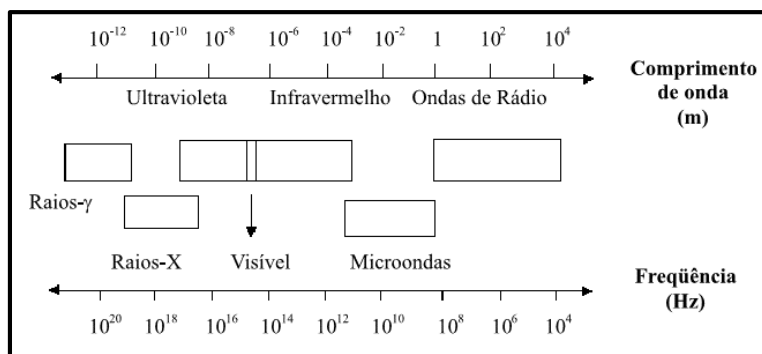
A fim de minimizar alguns desses fatores, a técnica de lixívia assistida por micro-ondas tem demonstrado muitas vantagens em relação ao método tradicional de lixívia.

2.3 MICRO-ONDAS

2.3.1 Aspectos teóricos

Micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética constituída de ondas de alta frequência. Os comprimentos de onda estão entre 1mm e 1m, com as correspondentes frequências entre 0,3 GHz e 300 GHz. A região de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e as ondas de rádio, no espectro eletromagnético (Figura 2). Uma grande fração do espectro eletromagnético de micro-ondas é reservado para aplicações em telecomunicações e tecnologia de radar (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007; SANSEVERINO, 2002).

Figura 2 - Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético



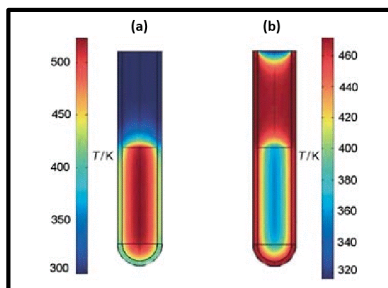
Fonte: Sanseverino (2002).

As frequências comumente utilizadas no aquecimento são de 915 MHz e 2,45 GHz, que correspondem a comprimentos de onda de 33,5 cm e 12,2 cm, respectivamente. Essas frequências foram padronizadas por um acordo internacional, para evitar a interferência com os serviços de telecomunicação (Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004).

2.3.2 Aquecimento por micro-ondas

O uso da radiação por micro-ondas como método de aquecimento em diferentes tipos de processos químicos tem crescido rapidamente, e consiste em uma alternativa às metodologias tradicionais, que se baseiam no aquecimento por condução através de uma fonte externa de calor (por exemplo, um banho de óleo). Esse é um método relativamente lento e ineficiente para a transferência de energia para o sistema, uma vez que depende da condutividade térmica de diferentes tipos de materiais que devem ser penetrados, resultando em temperaturas maiores na parede do vaso de reação do que na mistura de reação. Nesse contraste, a irradiação por micro-ondas produz um eficiente aquecimento interno (no interior do núcleo de aquecimento) por acoplamento direto de energia de micro-ondas com as moléculas que estão presentes na mistura de reação (solvente, reagente e catalisadores). Nesse processo os recipientes de reação empregados são normalmente feitos a partir de materiais (quase) transparentes à radiação micro-ondas, como vidro de borossilicato, quartzo e teflon, resultando em um gradiente de temperatura invertido em comparação com o aquecimento térmico convencional (Figura 3). Essas características levam a maiores velocidades e seletividade nas reações químicas irradiadas por micro-ondas, ao mesmo tempo em que se diminuem os custos operacionais (SOUSA; SERRA, 2015; KAPPE, 2004).

Figura 3 - Perfil de aquecimento de materiais obtidos por simulação numérica em elementos finitos, para o aquecimento por micro-ondas e para o aquecimento por banho de óleo (condução). Diferenças nos perfis de temperatura, após 1 min de irradiação por micro-ondas (a) e tratamento em banho de óleo (b). O material irradiado por micro-ondas, aumenta a temperatura de todo o volume ao mesmo tempo, enquanto que no tubo aquecido por óleo, a mistura de reação em contato com a parede do vaso é aquecida primeiramente.

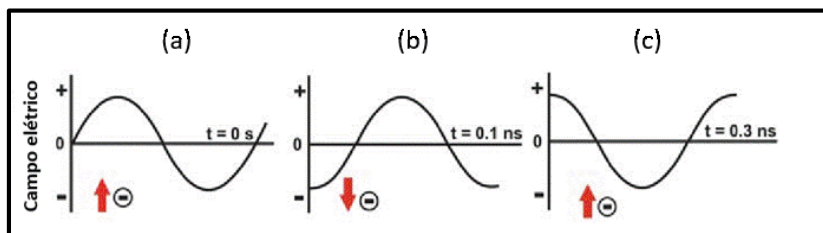


Fonte: adaptado de Kappe (2004).

O aquecimento por micro-ondas não deve ser entendido como uma forma de calor, mas como forma de energia que se manifesta na ação da onda eletromagnética sobre o material a ser processado por meio de diversos mecanismos de conversão, tais como: condução iônica, rotação dipolo, polarização, histerese ferroelétrica etc. Sendo a rotação dipolo o principal efeito pelo aquecimento, seguida pelo efeito de condução iônica (DIAS, 2013).

O mecanismo de aquecimento por condução iônica é verificado quando os íons que compõem o material são submetidos a um campo elétrico. Quando esse fenômeno ocorre, os íons adquirem movimento, energia cinética, e colidem com outros íons que estão ou não em movimento. Essas colisões geram fricção entre os íons, liberando energia na forma de calor que, por consequência, aquecem o material. Essa geração de calor depende do tamanho, da carga, da condutividade dos íons dissolvidos e da interação destes últimos com o solvente. O efeito da condução iônica sobre os íons pode ser observado na Figura 4 (DIAS, 2013; STEFANIDIS et al., 2014; PICKLES, 2009; BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; SANSEVERINO, 2002).

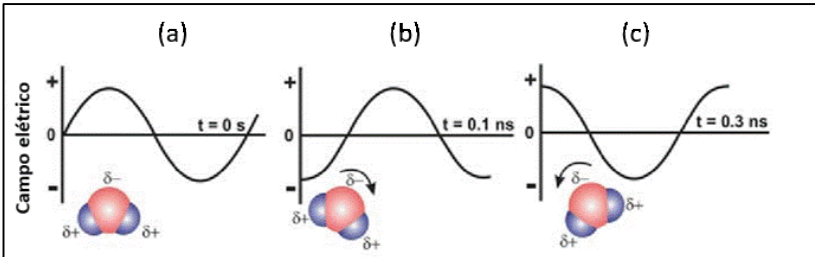
Figura 4 - Mecanismo de condução iônica induzido pelo campo elétrico de micro-ondas no tempo de 0,3 ns. A oscilação do campo provoca (a) atração pelo íon; (b) repulsão e (c) atração. Essas oscilações no campo provocam o movimento iônico.



Fonte: Bilecka e Niederberger (2010).

Segundo Sanseverino (2002), a rotação dipolo, relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para essa orientação nesses dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento dessas moléculas. A Figura 5 apresenta o mecanismo de rotação dipolo induzido por um campo eletromagnético de micro-ondas.

Figura 5 - Mecanismo de rotação dipolo induzido por um campo elétrico de micro-ondas no tempo de 0,3 ns. Nesse período pode ser observado primeiramente, no tempo de 0 ns, o alinhamento da molécula com dipolo em direção ao campo. No tempo de 0,1 ns, a mudança do sinal do campo faz a molécula girar na direção horária; e no tempo de 0,3 ns, o campo oscila novamente, fazendo a molécula girar no sentido anti-horário.

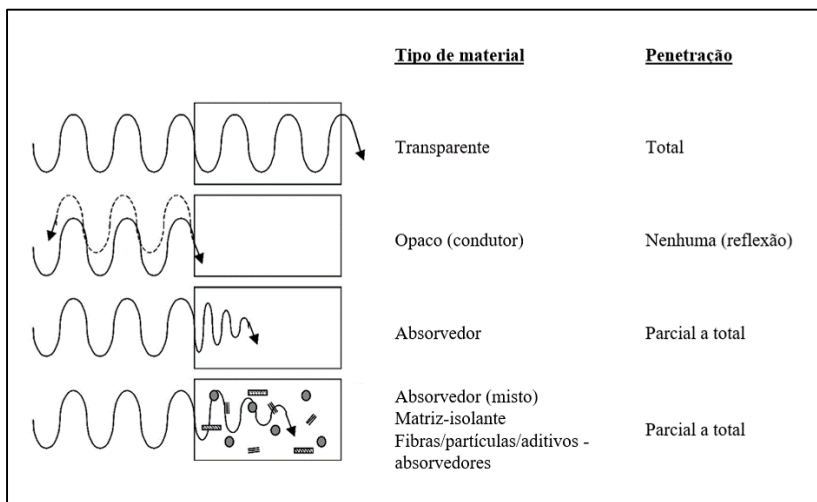


Fonte: Bilecka e Niederberger (2010).

2.3.3 Interação das micro-ondas com materiais

As micro-ondas obedecem às leis da física óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas, dependendo do tipo de material exposto, como é mostrado na Figura 6. Os materiais transparentes, como os vidros e a grande maioria das cerâmicas, permitem a passagem de micro-ondas sem relevante dissipação de energia. Os metais são materiais opacos, refletem e não permitem que as micro-ondas passem através de sua estrutura. Os materiais de absorção possuem alta perda dielétrica, absorvem a energia eletromagnética rapidamente, convertendo-a em calor. Também existem os materiais compósitos que possuem uma matriz transparente à radiação de micro-ondas e a fase dispersa é constituída por materiais com elevada perdas dielétricas (STEFANIDIS et al., 2014; THOMAZ, 2012; HAQUE, 1999).

Figura 6 - Interação da radiação de micro-ondas com diferentes tipos de materiais: transparente às micro-ondas, refletor, com altas perdas e matriz transparente e fases com altas perdas.



Fonte: adaptado de Rambo (1997).

O grau de interação (absorção) das micro-ondas com um material dielétrico está relacionado com a sua permissividade complexa (ϵ^*) (Equação (15)), que é composta por uma parte real (ϵ') e outra imaginária (ϵ''). A constante dielétrica (ϵ') e o fator dielétrico de perdas (ϵ'') são usados para expressar a resposta dielétrica dos materiais expostos às micro-ondas. A constante dielétrica indica a capacidade que um material tem de armazenar a energia das micro-ondas, ou seja, a capacidade de polarizar-se. Já a medida do fator de perda indica a capacidade que um determinado material tem de dissipar a energia armazenada em calor (STEFANIDIS et al., 2014; PICKLES, 2009; AL-HARAHSEH; KINGMAN, 2004):

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (15)$$

A tangente de perdas ou fator de dissipação ($\tan \delta$) fornece uma indicação de quão bem um material específico pode ser penetrado pelo campo eletromagnético da radiação de micro-ondas em uma determinada frequência e sua habilidade de conversão da energia eletromagnética em calor (Equação (16)).

A Tabela 2 apresenta as constantes dielétricas de alguns materiais (STEFANIDIS et al., 2014; PICKLES, 2009; Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004):

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (16)$$

Tabela 2 - Constante dielétrica (ϵ'), fator dielétricos (ϵ'') e tangente de perdas ($\tan \delta$) dos materiais mais comuns

Material	Constante dielétrica (ϵ')	Fator dielétrico de perdas (ϵ'')	Tangente de perdas ($\tan \delta$)
Vácuo	1,00	0	0
Ar	1,0006	0	0
Água	80,4	9,89	0,123 (2,45GHz)
Gelo	3,2	0,00288	9
NaCl(aq). 0,1M	75,5	18,12	2400
NaCl(aq). 0,5M	67,0	41,875	6250
Tetracloroeto de Carbono	2,2	0,00088	4
Metanol	32,6	21,48	0,659(2,45GHz)
Etanol	24,3	22,86	0,941(2,45GHz)
Vidro (Pyrex)	4,82	0,026	0,0054(3GHz)
Isopor	1,03	0,0001	0,0001(3GHz)
Politetrafluoretileno	2,08	0,0008	0,0004(10GHz)
Dióxido de titânio	50	0,25	0,005
Zircônio	20	2	0,1
Óxido de zinco	3	3	1
Óxido de magnésio	9	0,0045	0,0005
Óxido de alumínio	9	0,0063	0,0007

Fonte: Adaptado de Stefanidis et al. (2014) e Sanseverino (2002).

A velocidade de aquecimento por micro-ondas é devida à profundidade de penetração (D_p) das micro-ondas no material (Equação (17)), e é geralmente descrita como a profundidade a que o nível de potência das micro-ondas é reduzido para 36,8% do seu valor (STEFANIDIS et al., 2014; PICKLES, 2009; Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004):

$$D_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\epsilon''} [\sqrt{1+\tan^2\delta}-1]^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

onde: f é a frequência (Hz), c é a velocidade da luz no meio (m/s) e D_p é a distância (m).

A densidade de potência média P (absorção volumétrica de energia micro-ondas) produzida no material quando exposto à energia de micro-ondas é definido na Equação (18) (STEFANIDIS et al., 2014; PICKLES, 2009; Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004):

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_{eff}'' E^2 \quad (18)$$

onde: P é a potência média (Watt/m³), ε_0 é permissividade do espaço livre (F/m), ε_{eff}'' é o fator eficaz de perda relativa e E é o campo elétrico incidido no material (Volt/m).

Se o material exibe perdas magnéticas, o efeito de campo magnético deve ser considerado. Em materiais que apresentam alta susceptibilidade magnética, a Equação (19) deve ser considerada (STEFANIDIS et al., 2014; PICKLES, 2009; Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004).

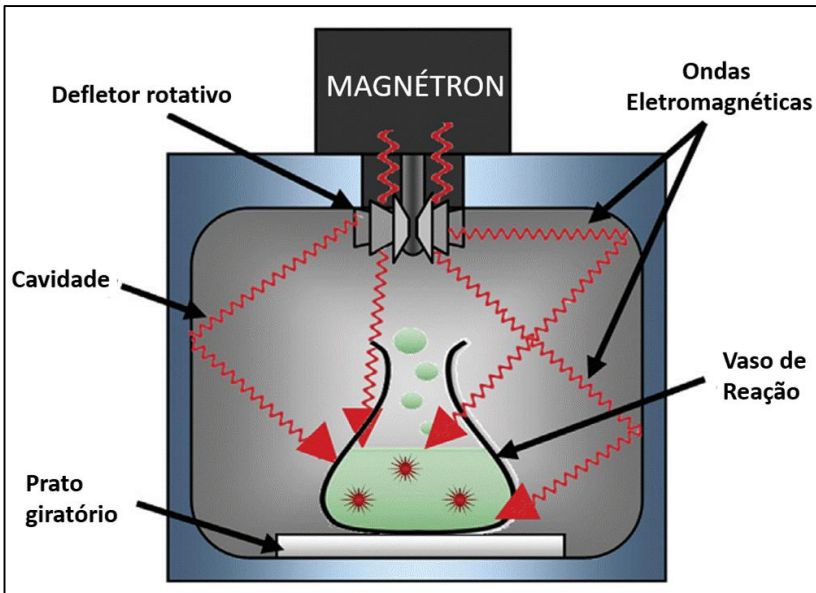
$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_{eff}'' E^2 + 2\pi f \mu_0 \mu_{eff}'' H^2 \quad (19)$$

onde: μ_0 é a permeabilidade do espaço livre (H/m), μ_{eff}'' é o fator eficaz de perda magnética e H é a força do campo magnético (Ampere/m).

2.3.4 Equipamentos básicos de micro-ondas

Os equipamentos multimodos são os mais comuns e difundidos, com aplicações que vão de fornos domésticos até secadores industriais de grande escala. Eles têm geralmente em sua estrutura uma caixa de metal (cavidade) em forma retangular fechada (gaiola de Faraday) com pelo menos duas dimensões maiores do que a metade do comprimento de ondas. No interior da cavidade existe um grande número de modos de ressonância, como as micro-ondas refletidas nas paredes da cavidade. Devido a essas reflexões, ocorrem interferências de ondas, expondo o material a ser aquecido (carga) a um campo eletromagnético não uniforme. A grande vantagem desse tipo de aplicador de micro-ondas, no entanto, é que eles podem ser feitos para acomodar grandes volumes de materiais para o processamento. A Figura 7 mostra os detalhes do equipamento de micro-ondas multimodo.

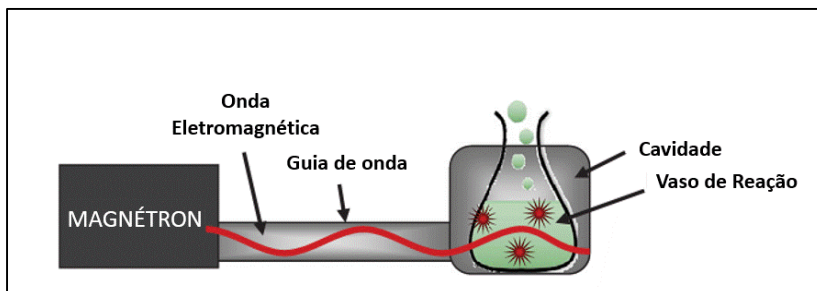
Figura 7 - Esquema do equipamento de aplicação multimodo de micro-ondas. O equipamento é composto por um magnétron, onde são geradas as micro-ondas; um defletor rotativo, para espalhar a radiação no interior da cavidade; uma cavidade para reflexão e ressonância das micro-ondas; um prato giratório para acomodamento do vaso e para garantir uma homogeneidade na radiação incidida; e o vaso de reação, onde ocorrem as reações químicas.



Fonte: Stefanidis et al. (2014).

Em contraste com o equipamento multimodo, existem os monomodos, nos quais uma única onda é gerada no interior da cavidade em uma posição determinada. A carga é irradiada e colocada em um dos máximos do campo eletromagnético. A grande vantagem é uma maior densidade de campo eletromagnético que é insidida no material. Porém, esse tipo de equipamento possui limitação no volume de carga a ser processada. A Figura 8 apresenta o esquema do equipamento monomodo.

Figura 8 - Esquema do equipamento de aplicação monomodo. O equipamento é composto por um magnétron, onde é gerada a radiação de micro-ondas; um guia de onda, para direcionar as micro-ondas; uma cavidade, que não reflete as micro-ondas (função somente de conter o vazamento); e um vaso de reação para realizar as reações químicas



Fonte: Stefanidis et al. (2014).

2.3.5 Lixívia assistida por micro-ondas

Atualmente, a lixívia assistida por micro-ondas vem sendo estudada na tentativa de melhorar o rendimento de metais extraídos, diminuir os custos operacionais e tornar o processo de lixívia industrial mais amigável ao meio ambiente (Al-HARAHSEH; KINGMAN, 2004; HAQUE, 1999).

A lixiviação assistida por micro-ondas tem como características e vantagens o aquecimento interior e dielétrico, promovendo a microexplosão de partículas sólidas e, assim, expondo a superfície das partículas. É também capaz de promover um aumento da vibração molecular de líquidos polares, resultando no aumento de colisões mútuas entre líquidos e sólidos, levando a um aumento das taxas de reação sólido-líquido (HONG-YING et al., 2010).

Bayca (2013) realizou um estudo de lixiviação da colemanita com ácido sulfúrico para a produção de ácido bórico de alta pureza, comparando o método convencional com o método de lixiviação assistida por micro-ondas. Os resultados demonstram um tempo de lixiviação de 8 min para a lixívia assistida por micro-ondas e 40 min para o método convencional. Foi obtido ácido bórico com 99,82% e 99,9% de pureza para o método convencional e por micro-ondas, respectivamente. Esses resultados demonstraram que a técnica de lixívia ácida assistida por micro-ondas foi superior ao método convencional.

Onol e Saridede (2013) estudaram a influência do aquecimento direto por micro-ondas sobre a lixiviação de minérios e concentrados de calcopirita. Os resultados mostram que a lixiviação por micro-ondas foi mais eficiente e apresentou uma diminuição significativa no tempo de processamento, quando comparada à técnica convencional de lixiviação. Al-Harashseh et al. (2005) também estudou a influência das micro-ondas na lixiviação de calcopirita e seus resultados apontaram que houve aumento da recuperação de cobre devido à seletividade no aquecimento.

Um artigo de revisão, publicado por Wang e Mujumdar (2007), aborda a lixiviação assistida por micro-ondas dos seguintes materiais: cobre, ouro, níquel, cobalto, manganês, chumbo, zinco e também da dessulfuração do carvão. Muitos estudos foram realizados, no entanto, as aplicações industriais são limitadas, devido à falta de compreensão sobre a influência de micro-ondas em um sistema de reação de lixívia particular. A principal razão por trás do mau entendimento em relação ao efeito das micro-ondas em qualquer sistema de reação, é o controle e a medição de temperatura, insuficiente ou inexistente, encontrado em quase todos os estudos publicados.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, o procedimento experimental foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foram realizadas a concepção do projeto e a construção do reator; e na segunda etapa foram realizados os experimentos de lixívia do pó de silício.

3.1 CONSTRUÇÃO E ANÁLISE TÉCNICA DO REATOR

3.1.1 Projeto e construção do reator

Primeiramente, foi projetada uma malha de controle de realimentação (*feedback*) para o controle de temperatura do reator, que, segundo Seborg et al. (2011) e Ogata (2010), tem a finalidade de comparar o sinal de saída da variável controlada (PV) com o valor de referência (SP) e gerar uma resposta proporcional ao erro, atuando sobre a variável manipulada (MV). Após isso, foram listados todos os equipamentos e materiais necessários para a concepção do projeto e iniciou-se a construção de uma base metálica de suporte e acomodamento de todos os equipamentos e materiais. Foram anexadas à estrutura metálica, telas de alumínio, com o objetivo de construir uma gaiola de Faraday contra eventuais vazamentos de radiação micro-ondas e proporcionar segurança na operação do equipamento. Na fase final desta etapa, foi construída uma interface máquina-computador, na qual implementou-se um sistema supervisor gráfico para registro dos dados de temperatura em tempo real, utilizando o software *ScadaBR*.

3.1.2 Detecção de vazamentos de micro-ondas

Para detecção de vazamentos de micro-ondas, seguiu-se as normas de segurança do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO, publicadas na Portaria n. 499, de 29 de dezembro de 2011. Essa portaria relata que a intensidade máxima de vazamento de micro-ondas não deve ultrapassar os 5 mW/cm². Para detectar o vazamento, foi utilizado um detector de micro-ondas da marca ICEL modelo MW-2020. A estrutura do equipamento foi dividida em plano cartesiano, onde foram selecionados pontos para medição da intensidade da radiação de micro-ondas.

3.1.3 Determinação da potência real e eficiência do aquecimento do reator

O ensaio para determinação da potência de aquecimento do reator foi realizado com o aquecimento de uma massa de água inserida no vaso de reação (Pyrex), onde se obteve os dados de temperatura em função do tempo. A massa da água e do vaso de reação foram de 600g e 209,1g, respectivamente. O tempo foi monitorado em 250s. Os testes de aquecimento foram realizados em triplicata, com e sem agitação magnética. Os resultados foram ajustados na equação de balanço de energia, obtida utilizando o *Toolbox Curve Fitting* do software *Matlab*. As potências obtidas dos ensaios com e sem agitação do meio líquido foram analisados estatisticamente pelo teste T para duas médias. A eficiência real do reator foi calculada e comparada com a potência teórica (1000 W) do conjunto elétrico.

3.1.4 Identificação da função de transferência do processo

Para esse ensaio, foram inseridos 600g de água no vaso de reação e aplicou-se uma perturbação degrau na entrada do sistema de magnitude igual a 50% da potência máxima de aquecimento obtida com agitação magnética. O perfil de temperatura do aquecimento foi registrado e tratado no *toolbox PID Tuner* utilizando a ferramenta *Plant Identification* do software *Matlab*. Seguindo os passos apresentados por Rouleau (2014), ajustou-se uma função de transferência adequada e obteve-se os seus coeficientes.

3.1.5 Sintonia do controlador PID

Com base na malha de controle e com a identificação da função de transferência do processo, foi possível realizar ensaios de simulação e determinar os parâmetros de ajuste do controlador PID (Equação (20)):

$$y_c(t) = y_{CS} + K_P e(t) + K_I \frac{1}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + K_D \frac{dy(t)}{dt} \quad (20)$$

sendo: K_P = ganho proporcional, K_I = ganho integral, K_D = ganho derivativo, τ_i = constante de tempo integral e τ_D = constante de tempo derivativo. $K_P = K_i$, $K_i = K_c/\tau_i$ e $K_D = K_c \cdot \tau_D$ (SEBORG et al., 2011).

Os ensaios de simulação e ajuste do controlador foram realizados no ambiente de simulação *Simulink* do software *Matlab* com auxílio do *toolbox PID Tuner*. O controlador foi ajustado para os 3 (três) *setpoints* (50°C, 75°C e 100°C) de trabalho para os testes posteriores de lixívia. Os resultados das simulações foram comparados com os dados experimentais para validação dos parâmetros do controlador.

3.2 LIXÍVIA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

3.2.1 Obtenção do silício

O pó de silício obtido por redução magnesiotérmica foi preparado e gentilmente fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

3.2.2 Planejamento experimental

Os fatores experimentais foram escolhidos com base no trabalho publicado por Sadique (2010), que estudou a influência da concentração do ácido clorídrico e temperatura em função do tempo para a lixiviação de pó de silício obtido por redução magnesiotérmica. Identificou-se neste estudo que as concentrações de 1M e 2M no tempo de 30 min tiveram um maior efeito na lixiviação em comparação a concentração de 4 M, devido à saturação do meio reacional.

Também percebeu-se que a temperatura tem influência positiva na lixiviação, levando a uma maior lixiviação do material na temperatura de 60°C em 30 min, em comparação com as menores temperaturas de 30, 40 e 50°C. Sendo que nestas temperaturas inferiores à fração lixiviada do material, não se obteve diferença estatística.

Com base nesses resultados, foi possível definir os limites inferiores e superiores para o planejamento experimental. Os limites inferiores do tempo, da temperatura e da concentração foram definidos respectivamente em $t = 10$ min, $T = 50^\circ\text{C}$ e $C = 1$ M; e os limites superiores foram definidos em $t = 30$, $T = 100^\circ\text{C}$ e $C = 2$ M. A relação de sólidos e líquido foi mantida constante.

Após a escolha destes fatores, foi aplicado o planejamento fatorial 2^3+3 (pontos centrais) com um delineamento composto central de face centrada (DCCF), com $\alpha = 1$. As respostas foram: (1) fração mássica lixiviada; (2) quantidade das fases mineralógicas presentes nas amostras de Si; MgO; Mg_2SiO_4 .

A Tabela 3 apresenta o planejamento completo. Cada resposta gerou um modelo preditivo em função das variáveis independentes. Esses modelos foram submetidos à análise de variância ANOVA para verificação da qualidade do ajuste entre a resposta experimental e a estimada pelo modelo. Gerou-se superfícies de resposta, onde analisou-se as faixas ótimas operacionais de cada variável do processo de lixívia assistida por micro-ondas.

Ao final foi realizada uma simulação para definir as condições otimizadas do processo de lixívia assistida por micro-ondas, na qual, aplicou-se a função de desejabilidade global (Equação (21)) (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009):

$$D = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (21)$$

onde: d_i é a função individual de desejabilidade e “n” é a média geométrica das desejabilidades individuais.

O planejamento, as análises estatísticas dos resultados e a sua otimização foram realizados utilizando o software *Design-Expert* versão 7.0.

Tabela 3 - Delineamento experimental

Ensaio/ Amostras	Tempo (min) [t]	Fatores			Símbolos		
		Temperatura (°C) [T]	Concentração de HCl (M) [C]				
1/AM17	10,0	50,0	1,0	-1	-1	-1	
2/AM19	30,0	50,0	1,0	+1	-1	-1	
3/AM1	10,0	100,0	1,0	-1	+1	-1	
4/AM3	30,0	100,0	1,0	+1	+1	-1	
5/AM18	10,0	50,0	2,0	-1	-1	+1	
6/AM20	30,0	50,0	2,0	+1	-1	+1	
7/AM2	10,0	100,0	2,0	-1	+1	+1	
8/AM4	30,0	100,0	2,0	+1	+1	+1	
9/AM13	10,0	75,0	1,5	-1	0	0	
10/AM9	30,0	75,0	1,5	+1	0	0	
11/AM16	20,0	50,0	1,5	0	-1	0	
12/AM15	20,0	100,0	1,5	0	+1	0	
13/AM14	20,0	75,0	1,0	0	0	-1	
14/AM11	20,0	75,0	2,0	0	0	+1	
15/AM8	20,0	75,0	1,5	0	0	0	
16/AM10	20,0	75,0	1,5	0	0	0	
17/AM12	20,0	75,0	1,5	0	0	0	

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.3 Ensaios de lixiviação

Devido à quantidade limitada de material (pó de silício), os testes de lixívia foram realizados mantendo fixa uma razão líquido/sólido de $\sim 40\times$ semelhante à utilizada no trabalho de Sadique (2010), em reator de 600 mL, contendo solução de HCl (agente lixiviante), a uma determinada temperatura e tempo. Ao final da reação, o material lixiviado foi filtrado a vácuo e o sólido presente no filtro foi pesado e analisado.

3.2.4 Análises

Para a verificação das impurezas contidas no silício, antes e depois do processo de lixívia ácida assistida por micro-ondas, foram utilizadas análise para determinar a eficiência da remoção das impurezas contidas no pó de silício.

3.2.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para determinação das fases mineralógicas das amostras de pós de silício. Para a identificação dessas fases, utilizou-se um difratômetro da marca *Shimadzu XRD 6000*, um tubo de raios-X de cobre operando com radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$), uma tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. Os testes foram realizados variando os ângulos da amostra de 5 a 80° . Os difratogramas obtidos de cada amostra foram tratadas com o método de refinamento Rietveld, para quantificar as fases presentes utilizando o programa *FullProf Suite* versão 2.05.

3.2.4.2 Distribuição de tamanho de partícula a laser

Esta técnica foi utilizada para analisar a distribuição do tamanho de partícula e obter o diâmetro médio das partículas do pó de silício. Para os testes, selecionou-se 4 (quatro) amostras, sendo: a amostra não lixiviada, a amostra lixiviada com o nível baixo dos fatores ($t = 10 \text{ min}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $C = 1 \text{ M}$), a amostra lixiviada com o nível médio dos fatores ($t = 20 \text{ min}$; $T = 75^\circ\text{C}$; $C = 1,5 \text{ M}$) e a amostra lixiviada com o nível alto dos fatores ($t = 30 \text{ min}$; $T = 100^\circ\text{C}$; $C = 2 \text{ M}$). As análises foram realizadas utilizando o analisador de partículas a laser por via úmida, modelo *CILAS 1064*, com faixa analítica de 0,04-500 μm /100 classes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

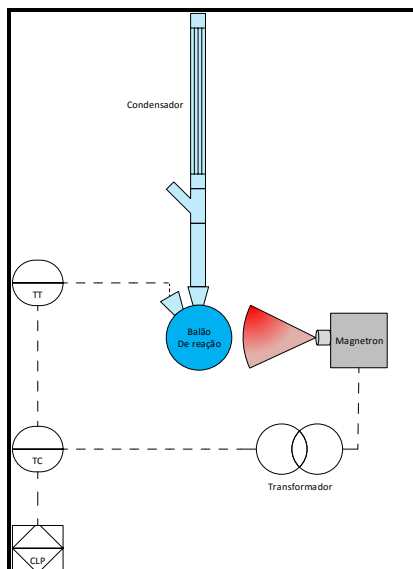
4.1 ESPECIFICAÇÕES DO EQUIPAMENTO E PROCESSO

Os resultados referentes à construção do reator serão abordados nesta seção.

4.1.1 Malha de controle

Uma malha de controle *feedback* (Figura 9) foi instalada utilizando um controlador PID (Proporcional Integrativo e Derivativo) para controlar a temperatura da reação de lixívia. A variável controlada (PV) foi a temperatura internada do líquido dentro do vaso de reação e a variável manipulada (MV) foi a emissão de micro-ondas pelo magnétron sobre o vaso reacional gerando calor. A sonda de temperatura Pt-100 transmite os sinais de temperatura para o controlador que, por sua vez, retransmite para o CLP. O CLP registra os dados de temperatura e pode programar o *setpoint* (SP) do controlador.

Figura 9 - Desenho esquemático da malha de controle de temperatura: TT – Transmissor de Temperatura; TC – Controlador de Temperatura; Transformador de tensão; e CLP – Controlador Logico Programável.



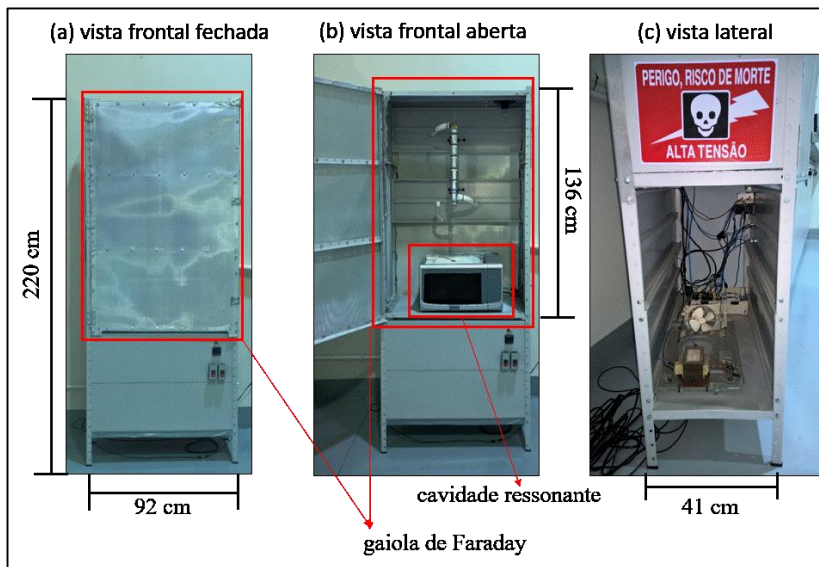
Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.2 Construção do reator de lixívia irradiado por micro-ondas

O reator de lixívia irradiado por micro-ondas tipo batelada, com capacidade de 600 mL, foi construído utilizando uma geometria de cavidade ressonante multimodo. Primeiramente foi construída uma base de aço ($220 \times 92 \times 41$ cm) para acomodar todos os componentes do equipamento.

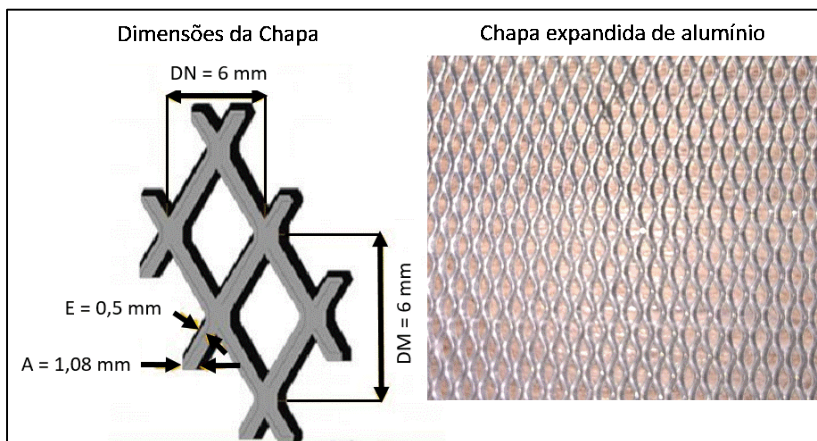
A Figura 10 mostra as dimensões da estrutura metálica. A estrutura foi separada em duas partes: a região inferior foi utilizada para instalação dos componentes elétricos e a região superior é composta por uma gaiola de Faraday ($136 \times 92 \times 41$ cm) para acomodação da cavidade ressonante. A gaiola de Faraday é recoberta por uma chapa expandida de alumínio (Figura 11) com diagonal maior (DM) igual a 6 mm, diagonal menor (DN) igual a 3 mm, espessura (E) do arame igual a 0,5 mm e avanço (A) igual a 1,08 mm.

Figura 10 - Estrutura de aço para acomodação dos componentes do equipamento



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11 - Chapa expandida utilizada para construir a gaiola de Faraday. As dimensões da chapa são divididas em: diagonal maior (DM), diagonal menor (DN), espessura do arame (E) e avanço (A).



Fonte: elaborado pelo autor.

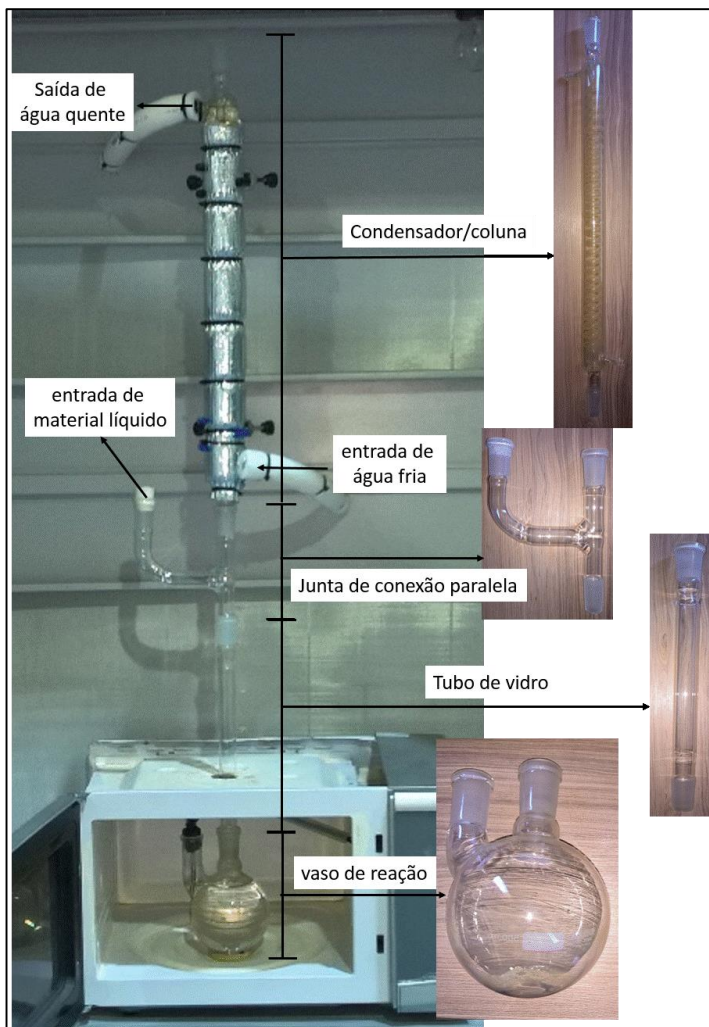
A cavidade ressonante de um forno de micro-ondas doméstico foi adaptada para acomodação do vaso de reação e do condensador/coluna de refluxo. Uma região circular medindo 5 cm de diâmetro foi aberta na parte superior da cavidade ressonante (Figura 12). O condensador/coluna foi instalado no vaso de reação para refrigerar o vapor gerado pelo aquecimento, afim de criar um sistema de refluxo de vapor-líquido dentro do reator, aumentar a extração da lixívia e impedir a fuga de vapores tóxicos (Figura 13).

Figura 12 - Vista superior da cavidade ressonante adaptada, com uma abertura de 5 cm de diâmetro para a passagem do tubo de vidro que faz a ligação do vaso de reação com o condensador



Fonte: elaborado pelo autor.

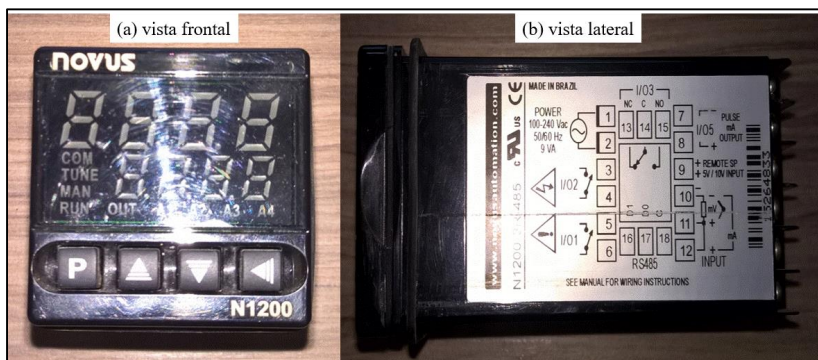
Figura 13 - Esquema de montagem do sistema de refluxo no vaso de reação. É composto por um vaso de reação com capacidade de 600 mL e um condensador/coluna. A conexão entre os dois é realizada por uma junta de conexão paralela e um tubo, ambos de vidro. O condensador recebe água fria de um banho termostático para condensar os vapores e a água aquecida retorna para o banho. A alimentação de material líquido (solução de ácido HCl) é realizada pela junta de conexão paralela



Fonte: elaborado pelo autor.

O controle de temperatura da reação lixívia foi realizado por um controlador *Novus N1200* (Figura 14). O controlador aciona um relé do estado sólido (Figura 15), que emite um sinal para ligar e desligar o magnétron (Figura 16). O sinal de temperatura foi captado por uma sonda tipo Pt-100, encamisada com teflon (Figura 17(a)), para proteger a sonda do meio ácido da reação de lixívia. A sonda acoplada no vaso de reação (Figura 17(b)). Construiu-se um sistema de agitação magnética utilizando um cooler de computador e um ímã de neodímio (Figura 18(a)), foi acoplado abaixo da cavidade ressonante para agitar a solução por meio de uma barra magnética inserida dentro do vaso de reação. O controle da agitação foi feito por um circuito eletrônico PWM utilizando um transistor e um potenciômetro (Figura 18(b)).

Figura 14 - Controlador Novus N1200. (a) mostra a vista frontal do controlador com o display de leitura dos dados de temperatura e botões para ajuste e (b) mostra a vista lateral, apresentando o esquema elétrico de ligação do controlador.



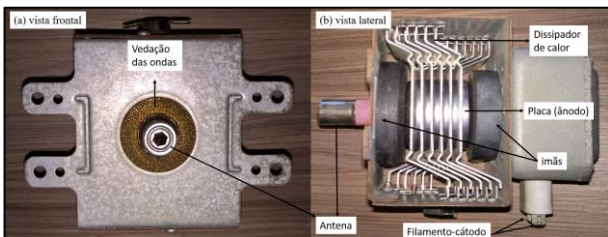
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 15 - Relé de estado sólido (SSR) com capacidade de 25A - 280VCA e tensão de acionamento de 4 a 32VCC



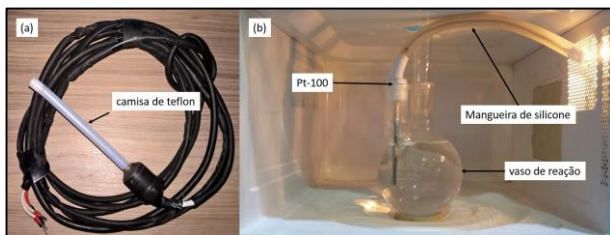
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 16 - Magnétron. (a) vista frontal que apresenta a antena e a vedação das micro-ondas e (b) vista lateral apresentando o dissipador de calor, o ânodo, os ímãs e o filamento-cátodo



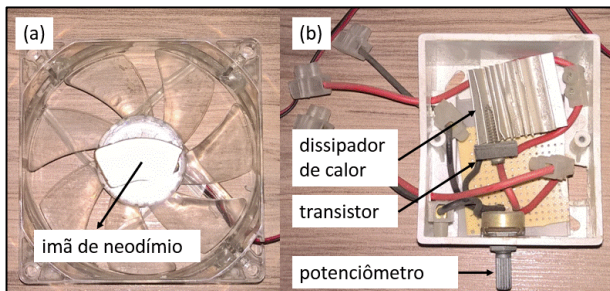
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 17 - Sonda de temperatura tipo Pt-100. (a) camisa de proteção contra o ambiente ácido da reação de lixiviação e (b) acoplamento da sonda ao vaso de reação com o cabo de transmissão do sinal isolado por uma malha metálica, uma capa de plástico isolante e uma mangueira de silicone para proteção do campo eletromagnético.



Fonte: elaborado pelo autor.

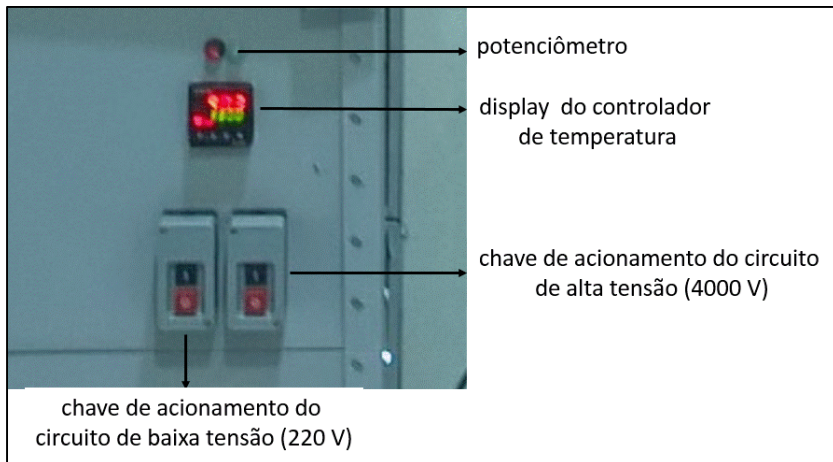
Figura 18- Sistema de agitação magnética. (a) mostra o cooler adaptado com um ímã de neodímio inserido para movimentar uma barra magnética dentro do vaso de reação e (b) circuito eletrônico PWM para controle da velocidade de agitação composto por um transistor e um potenciômetro de 10 Ohms.



Fonte: elaborado pelo autor.

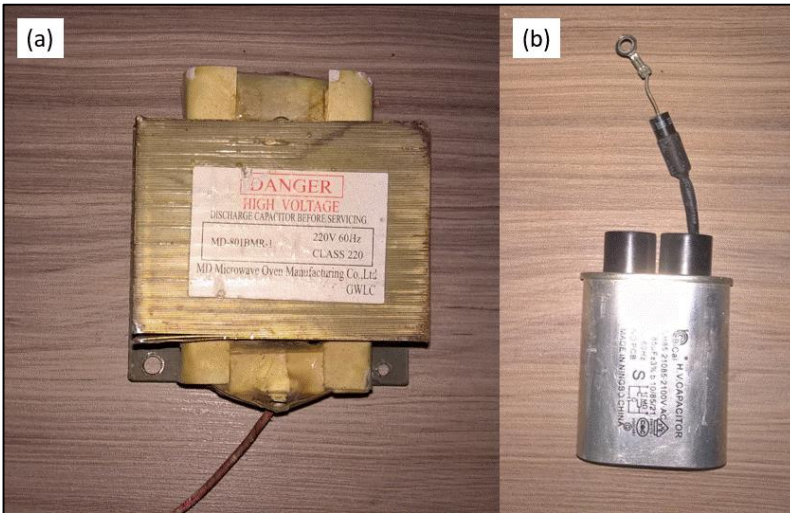
O sistema de acionamento elétrico é feito por meio de 2 (duas) chaves localizadas no painel de controle que fica na frente do equipamento (Figura 19). O sistema elétrico é dividido em 2 (dois): de baixa e de alta voltagem. O sistema de baixa voltagem (220V) compreende o sistema de agitação, de iluminação, o controlador, a refrigeração do magnétron e o transformador. O sistema de alta voltagem controla o transformador (Figura 20(a)), o capacitor (Figura 20(b)) e o magnétron; e nesse sistema a tensão de 220V é convertida para 4000V, tensão necessária para a geração das micro-ondas pelo magnétron. Esse conjunto têm uma potência nominal de 1000W. Também foram adicionados dois disjuntores bipolares (Figura 21) nos dois sistemas elétricos, a fim de proteger o equipamento contra danos causados por uma sobretensão elétrica ou contra curtos-circuitos, e também para a segurança do operador. Os componentes elétricos e eletrônicos instalados no equipamento são mostrados na Figura 22.

Figura 19 - Painel de controle composto por duas chaves de acionamento, uma para acionar o circuito de baixa tensão e outra para o circuito de alta tensão. Utiliza um potenciômetro para o controle de agitação e um display para controlar a temperatura



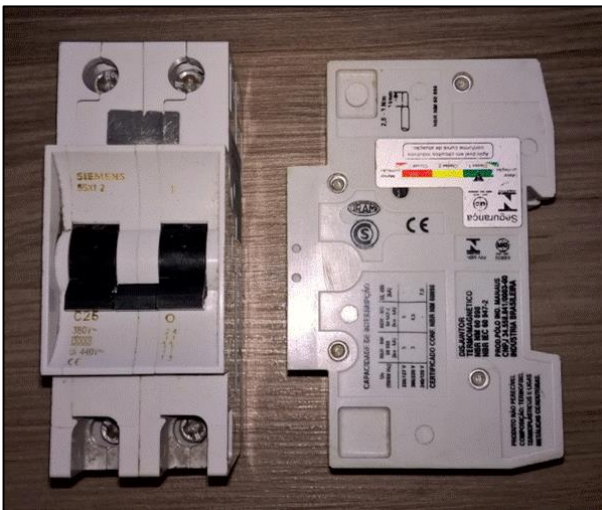
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 20 - Sistema de alta tensão que recebe uma tensão de 220 VCA, eleva a tensão para 4000 VCA e é composto por um transformador (trafo) (a) e por um capacitor de 85 μ F (b)



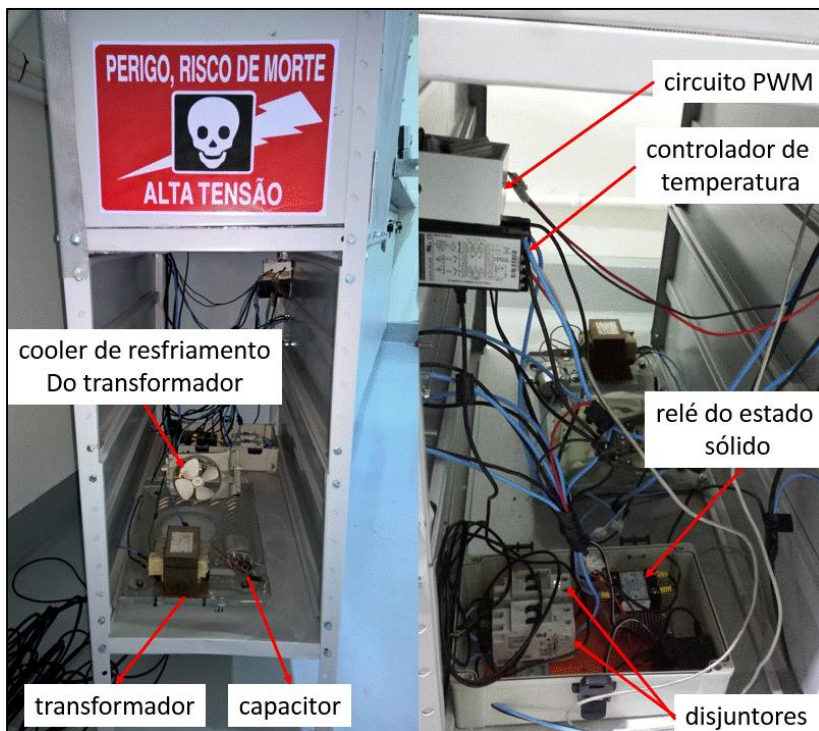
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 21 - Disjuntores bipolares 5SX C25 da marca *Siemens*, com tensão de 380VCA e 220VCA e corrente de trabalho de 25A.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 22 - Representação da instalação dos componentes elétricos e eletrônicos no equipamento. São mostrados: o transformador, o capacitor, o cooler de resfriamento do transformador, o circuito PWM para controle do sistema de agitação, o controlador de temperatura, o relé do estado sólido e os disjuntores de segurança.

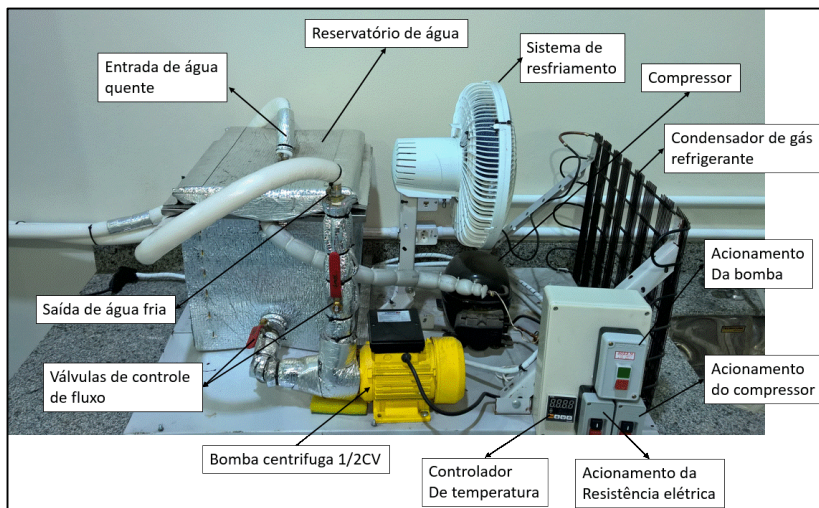


Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 23 apresenta o esquema do banho termostático construído, composto por um reservatório de água que pode ser resfriada através de um trocador de calor (*chiller*) feito de tubo de cobre enrolado em espiras e imerso no líquido contido no reservatório. O gás refrigerante passa pelo chiller, retira calor do líquido e volta para o sistema de serpentina (condensador de gás) para se resfriar e voltar bombeado por um compressor para o chiller. Há também uma resistência elétrica para o aquecimento do líquido, caso necessário. O sistema de aquecimento e refrigeração é supervisionado por um controlador de temperatura, que recebe sinal de temperatura por meio de uma sonda tipo Pt-100 inserida no reservatório de água. A água do reservatório é bombeada para o

condensador do reator por uma bomba centrífuga de $\frac{1}{2}$ CV, onde o controle de fluxo é feito por duas válvulas gaveta inseridas antes e depois da bomba.

Figura 23 - Banho termostático que refrigera a água para o uso do condensador/coluna em circuito fechado

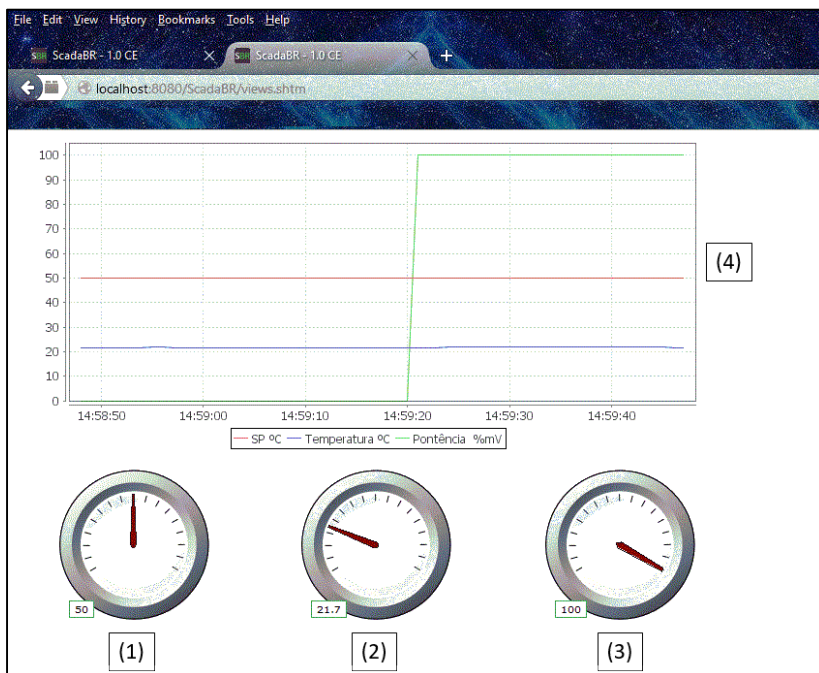


Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.3 Registro de dados e sistema supervisório gráfico

A aquisição de dados do processo foi realizada por uma comunicação de rede USB-RS485, utilizando o protocolo de comunicação *Modbus RTU*. Com o software *ScadaBR*, os dados foram transmitidos para o CLP/computador e monitorados em tempo real em uma interface gráfica construída (Figura 24). Os dados também foram registrados em um banco de dados para consulta posterior.

Figura 24 - Interface gráfica de aquisição de dados em tempo real: (1) indicador do *setpoint* de temperatura [°C]; (2) indicador de temperatura [°C]; indicador da potência enviada do controlador para o atuador [%mV]

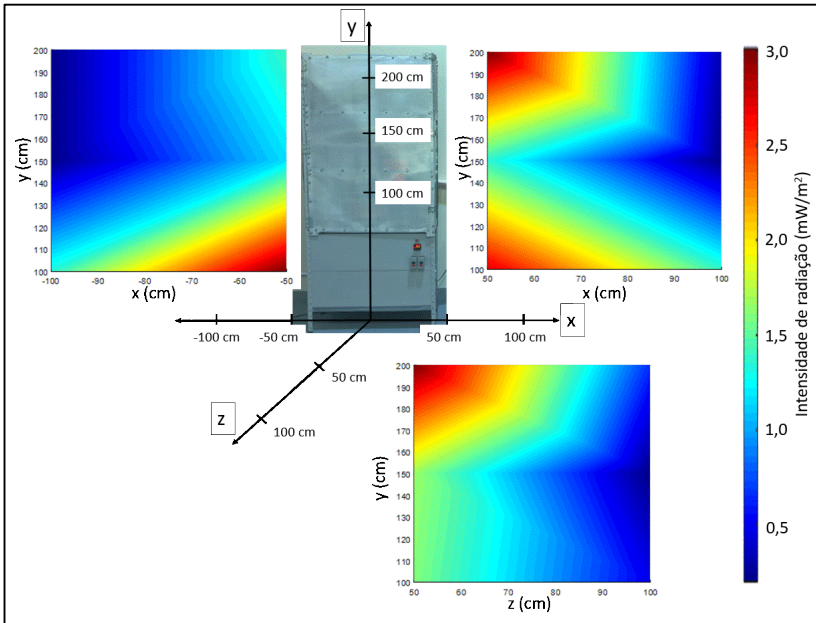


Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.4 Detecção de vazamentos de micro-ondas

Foi realizada uma divisão no equipamento em coordenadas cartesianas, de onde foram coletados os dados de intensidade de radiação micro-ondas. Os resultados das medidas de intensidade de onda em função do comprimento são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Esquema em que são apresentados os pontos de medida do vazamento de radiação micro-ondas. Os pontos de medidas foram coletados nos eixos x, y e z.



Fonte: elaborado pelo autor.

As maiores intensidades de campos são encontradas nas proximidades da gaiola de Faraday, principalmente nos extremos de altura. Esses vazamentos localizam-se principalmente na junção de chapa e da porta da gaiola de Faraday. Nota-se que a intensidade diminui significativamente com a distância. Em todas as coordenadas, nenhuma ultrapassou o limite de 5 mW/cm^2 , estabelecido pelo INMETRO. Levando em consideração esses pequenos vazamentos, e comparando-os com a legislação, eles não apresentam risco à saúde humana.

4.1.5 Determinação da potência real e eficiência do aquecimento do reator

Um balanço de energia foi realizado (ANEXO 1) visando determinar a potência de aquecimento do reator. A equação do balanço de energia em regime transiente é apresentada na Equação (22):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{W}}{mC_P(T)} \quad (22)$$

$$cp(T) = X_b C_{Pb} + X_a C_{Pa}(T) \quad (23)$$

$$C_{Pa}(T) = R(A + BT + CT^2) \quad (24)$$

sendo: T a temperatura, m a massa total, C_P a capacidade calorífica média, \dot{W} trabalho total, X_b a fração mássica do vaso de reação, C_{Pb} a capacidade calorífica do material do vaso de reação, X_a a fração mássica da água, C_{Pa} a capacidade calorífica da água. R é a constante universal dos gases e $A = 8,712$, $B = 1,25 \times 10^{-3}$, $C = -0,18 \times 10^{-6}$ são constantes para água líquida obtidas em Smith, Van Ness e Abbott (2005).

Igualando-se o termo (\dot{W}) com a Equação (18) multiplicada pelo volume (V), obtém-se a potência real do reator (P_{Real}) (Equação (25)):

$$P_{Real} = \dot{W} = P \times V \quad (25)$$

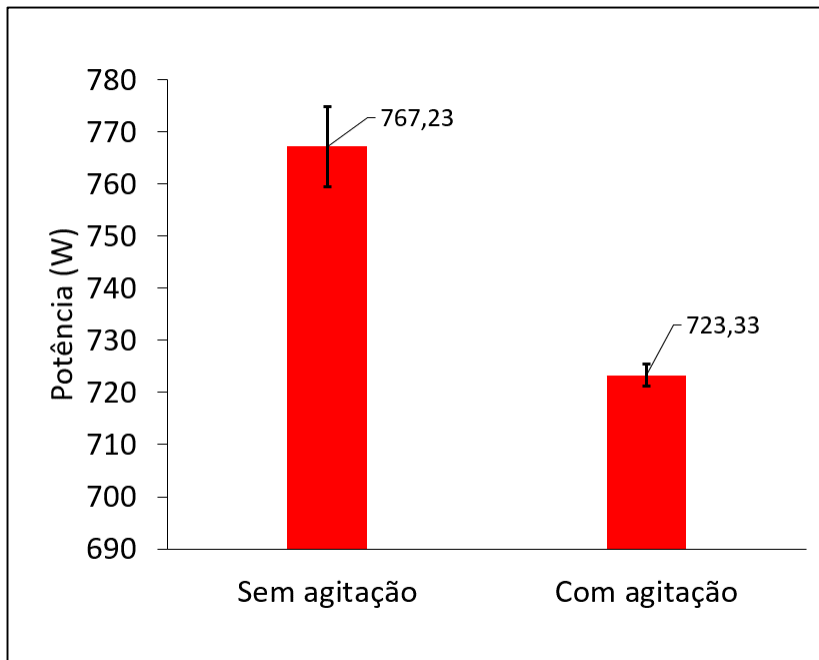
Adicionando a Equação (25) na Equação (22), ajustando e linearizando, obtém-se a Equação (26):

$$T_f - T_i = \frac{P_{Real}}{mC_P(T)} (t_f - t_i) \quad (26)$$

sendo: T_f a temperatura final, T_i a temperatura inicial, t_f o tempo final, t_i o tempo inicial e P_{Real} a potência real de aquecimento do reator.

Os dados experimentais de temperatura foram ajustados na Equação (26), por meio da qual obteve-se os valores de potência real de aquecimento (ANEXO 2). Os valores médios da potência real de aquecimento com agitação e sem agitação do meio reacional são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Potência média de aquecimento com agitação e sem agitação do meio reacional



Fonte: elaborado pelo autor.

A potência média encontrada nos testes sem agitação magnética foi de 767,23W \pm 7,65W e para o teste com agitação foi de 723,33W \pm 2,15W. Essas médias foram comparadas utilizando o teste T e apresentaram uma diferença estatisticamente significativa, com p-valor igual a 0,01 com nível de 95% de confiança.

A eficiência real de aquecimento (η) foi calculada de acordo com a Equação (27):

$$\eta = \frac{P_{Real}}{P_{teórica}} \times 100 \quad (27)$$

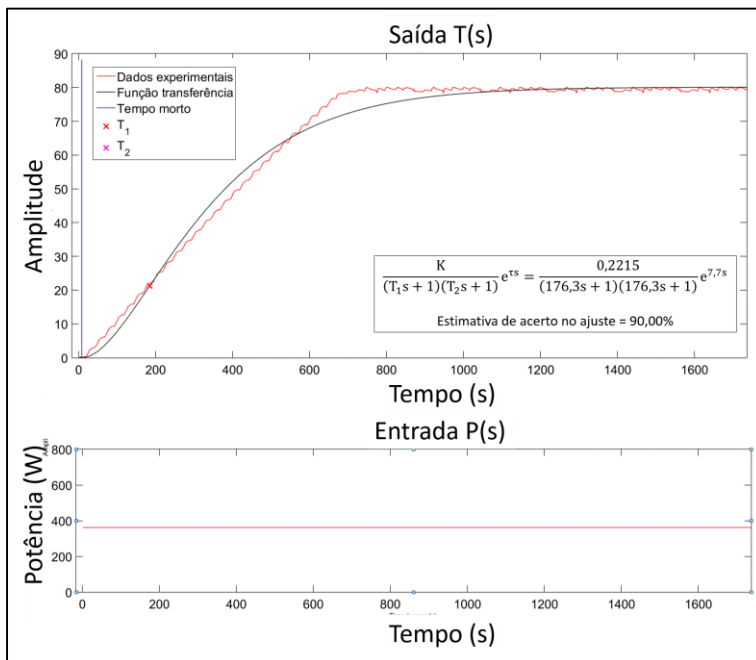
O resultado de eficiência real calculada para o aquecimento sem agitação foi de 76,72% \pm 0,76%; e para o aquecimento com agitação foi menor em comparação ao anterior, sendo a eficiência encontrada igual a 72,33% \pm 0,22%.

Uma queda de 5,72% na potência de aquecimento e na eficiência de aquecimento foi observada nos testes com agitação do meio reacional. Essa queda pode ser devido ao aumento de dissipação de calor promovido pelo aumento da velocidade do fluido e turbulência do meio, facilitando a troca térmica nas paredes do recipiente (vaso de reação) com a atmosfera dentro da cavidade ressonante.

4.1.6 Função de transferência do processo

A Figura 27 apresenta a resposta da saída do sistema sob uma perturbação degrau na entrada do sistema. Por meio desta resposta foi possível identificar os parâmetros da função de transferência do processo (Equação (28)).

Figura 27 - A identificação da função de transferência do processo foi realizada aplicando um degrau de 50% da potência real com agitação do meio reacional na entrada do sistema $P(s)$ e o sinal de saída em temperatura $T(s)$ foi monitorado. Os dados de temperatura foram ajustados em uma função de transferência com (2) dois polos e tempo morto.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados mostram que a função de transferência do processo que melhor se ajustou aos dados experimentais é uma função de segunda ordem com tempo morto (Θ). A estimativa de acerto para o ajuste foi de 90,00%. Identificou-se um tempo morto no início do processo devido a uma demora no aquecimento do filamento do magnétron, causando um retardamento na geração de micro-ondas e um possível atraso na resposta da sonda de temperatura. Esses dois fatores somados apresentaram um tempo morto (Θ) de 7,7s. O valor do ganho do sistema (K) foi de 0,2215°C/W e um valor de 176,3s para os coeficientes τ_1 e τ_2 foi obtido. A Equação (34) apresenta a função de transferência de segunda ordem, com tempo morto e com seus parâmetros obtidos.

$$G_P = \frac{T(s)}{P(s)} = \frac{K}{(\tau_1 s + 1)(\tau_2 s + 1)} e^{-\theta s} \quad (28)$$

$$G_P = \frac{K}{(\tau_1 \tau_2 s^2 + \tau_1 s + \tau_2 s + 1)} e^{-\theta s} = \frac{K}{(\tau^2 s^2 + 2\xi \tau s + 1)} e^{-\theta s} \quad (29)$$

$$\tau^2 = \tau_1 \tau_2 = \sqrt[2]{\tau_1 \tau_2} = \sqrt[2]{176,3 \times 176,3} = 176,3[s] \quad (30)$$

$$2\xi\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (31)$$

$$\xi = \frac{(\tau_1 + \tau_2)}{2\tau} = \frac{(176,3 + 176,3)}{2 \times 176,3} = 1 \quad (32)$$

$$G_P = \frac{0,2215}{(176,3^2 s^2 + (2 \times 1 \times 176,3) s + 1)} e^{-7,7s} \quad (33)$$

$$G_P = \frac{0,2215}{(31081,69s^2 + 352,6s + 1)} e^{-7,7s} \quad (34)$$

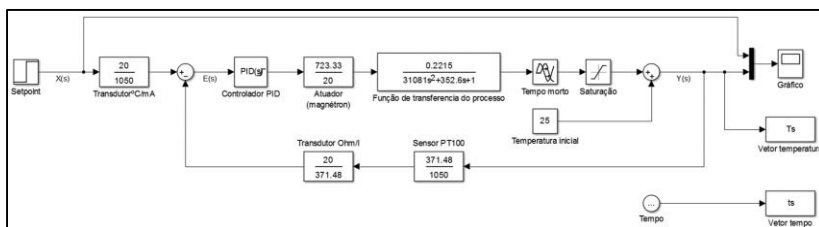
Com base nesses cálculos, foi possível determinar o valor de 176,3s para a constante de tempo (τ) do processo e o valor igual a 1 (um) para o coeficiente de amortecimento (ξ). Esse coeficiente de amortecimento indica que a função de transferência do processo é criticamente amortecida, tendo como característica uma resposta rápida sem oscilação.

4.1.7 Ajuste do controlador e simulações

Com base na malha de controle *feedback* (Figura 9) e com a identificação da função de transferência do processo obtida,

implementou-se o diagrama de blocos (Figura 28) no *Simulink*, no qual foram realizadas as simulações para identificação dos parâmetros do controlador PID. Esse diagrama de blocos apresenta os sinais de entrada e de saída e os componentes de controle que puderam ser monitorados. Os seus resultados serão comentados a seguir.

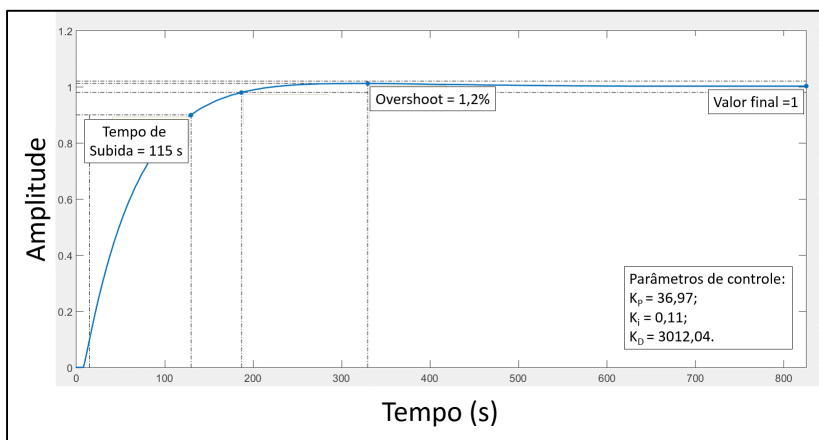
Figura 28 - Diagrama de blocos da malha de controle feedback. Apresentando os sinais de entrada ($X(s)$), saída ($Y(s)$) e o erro ($E(s)$). São mostrados os blocos: do controlador PID, do atuador, da função de transferência do processo, do tempo morto e do sensor de temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os parâmetros do controlador PID e a resposta da ação de controle para o *setpoint* de 50°C são mostrados na Figura 29. Analisando os parâmetros obtidos, observa-se um tempo de subida de 115s e um *overshoot* (sobressinal) de 1,2%. Os parâmetros de controle obtidos foram: $K_P = 36,97$; $K_I = 0,11$ e $K_D = 3012,04$.

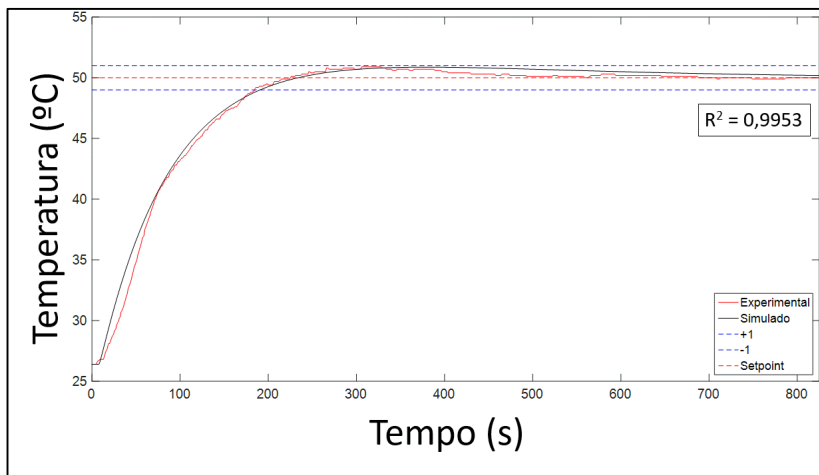
Figura 29 - Sintonia do controlador para operações no *setpoint* de 50°C



Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 30, observa-se que os dados experimentais de temperatura apresentaram comportamento semelhante aos dados simulados. O ajuste apresentou um coeficiente de regressão linear igual a 0,9953, indicando um bom ajuste dos parâmetros do controlador. Os perfis de temperatura, tanto simulado quanto experimental estabilizaram dentro da faixa de $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$, o que é aceitável para o processo de lixívia.

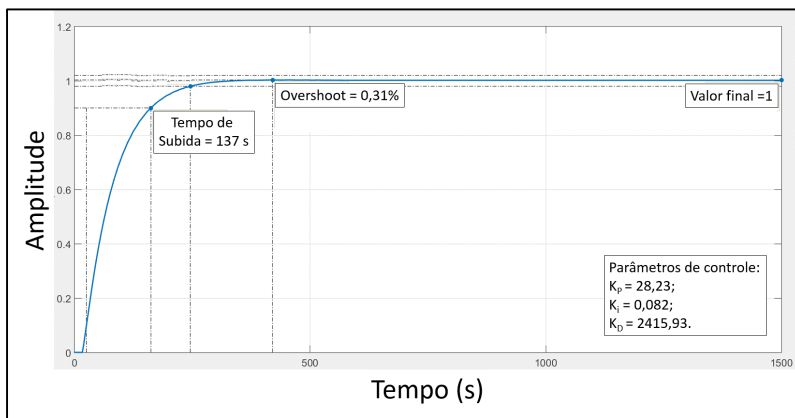
Figura 30 - Dados simulados versus dados experimentais de temperatura (*setpoint* = 50°C)



Fonte: elaborado pelo autor.

As constantes do controlador para o *setpoint* de 75°C são: $K_P = 28,23$; $K_i = 0,082$ e $K_D = 2415,93$. A resposta do sistema do controlador é apresentada na Figura 31. Observa-se uma *overshoot* de 0,31% e um tempo de subida de 137s.

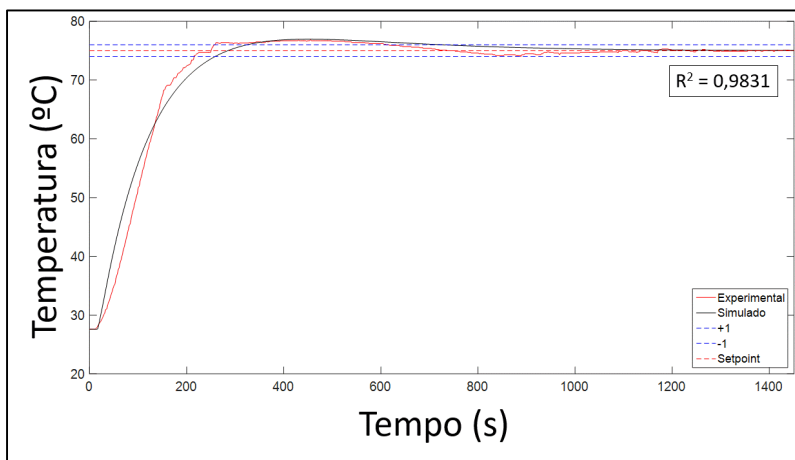
Figura 31 - Sintonia do controlador para operações no *setpoint* de 75°C



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 32 apresenta o perfil simulado para o *setpoint* de 75°C, em que obteve-se um ajuste com coeficiente de regressão linear igual a 0,9831, indicando um bom ajuste dos dados simulados com os dados experimentais. Os perfis de temperatura, tanto simulado quanto experimental estabilizaram dentro da faixa de $\pm 1,0^\circ\text{C}$, aceitável para o processo de lixívia.

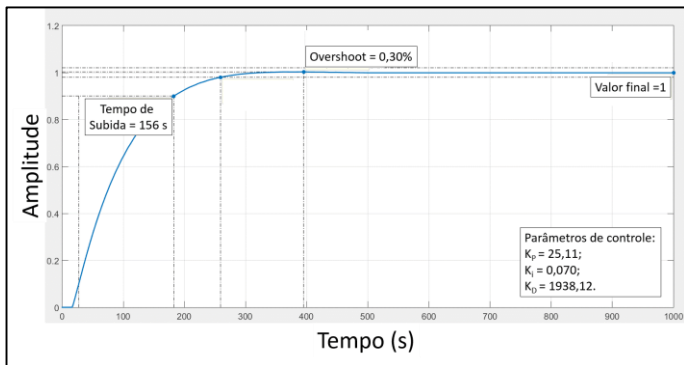
Figura 32 - Dados simulados versus dados experimentais de temperatura (*setpoint* = 75°C).



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta os parâmetros do controlador PID e a resposta da ação de controle para o *setpoint* de 100°C. O ajuste mostrou um tempo de subida de 156 s e um overshoot de 0,3%. Os parâmetros de controle obtidos foram: $K_p = 25,11$; $K_i = 0,070$ e $K_D = 1938,12$.

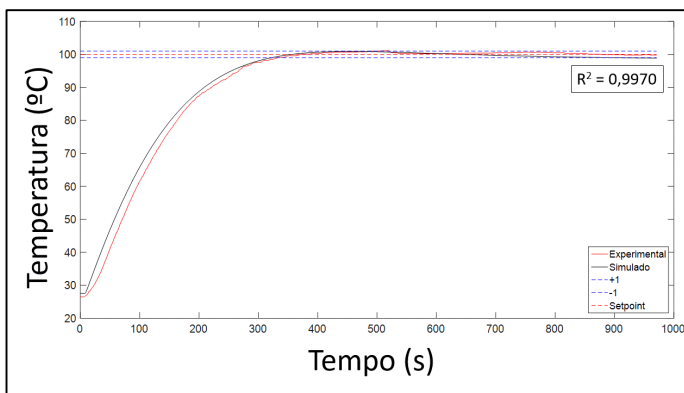
Figura 33 - Sintonia do controlador para operações no *setpoint* de 100°C



Fonte: elaborado pelo autor.

O perfil simulado para o *setpoint* de 100°C obteve um R^2 de 0,9970 (Figura 34), indicando um bom ajuste quando comparado com os dados experimentais. O sistema estabilizou-se na faixa de $\pm 1^\circ\text{C}$ do seu valor de *setpoint*.

Figura 34 - Dados simulados versus dados experimentais de temperatura (*setpoint* = 100°C)

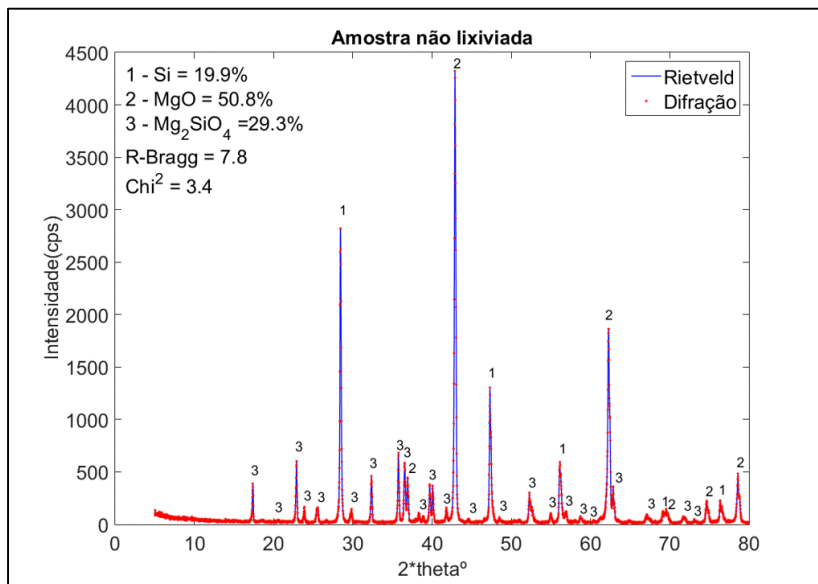


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 RESULTADOS DAS LIXÍVIAS

Primeiramente, foi realizada uma análise de DRX e a posterior quantificação das fases pelo refinamento de Rietveld do pó de silício obtido por redução magnesiotérmica (Figura 35).

Figura 35 - Espectro de reflexão no DRX da amostra de pó de silício não lixiviada (representado por pontos) e refinamento de Rietveld (representado por linhas)



Fonte: elaborado pelo autor.

A quantificação das fases presentes no pó de silício não lixiviado apresentou os seguintes valores: 19,9% de Si, 50,8% de MgO e 29,3% de Mg₂SiO₄. A partir dessa quantificação, pode-se perceber um percentual baixo de silício na amostra, indicando a necessidade de lixiviação do material, afim aumentar sua pureza, removendo os contaminantes com o óxido de magnésio e a forsterita, ambos oriundos do processo de redução magnesiotérmica.

Conforme as condições utilizadas no processo de lixívia, obtiveram-se os resultados para as amostras lixiviadas, sendo os seguintes valores mínimos e máximos: $\alpha_L = 36,2-80,1\%$; fase Si = 27,5-99,7%; fase MgO = 0,10-20,60% e a fase Mg₂SiO₄ = 0,00-51,90%. Os resultados obtidos nos testes de lixiviação assistida por micro-ondas, de acordo com

a matriz de planejamento experimental, são mostrados de forma organizada na Tabela 4.

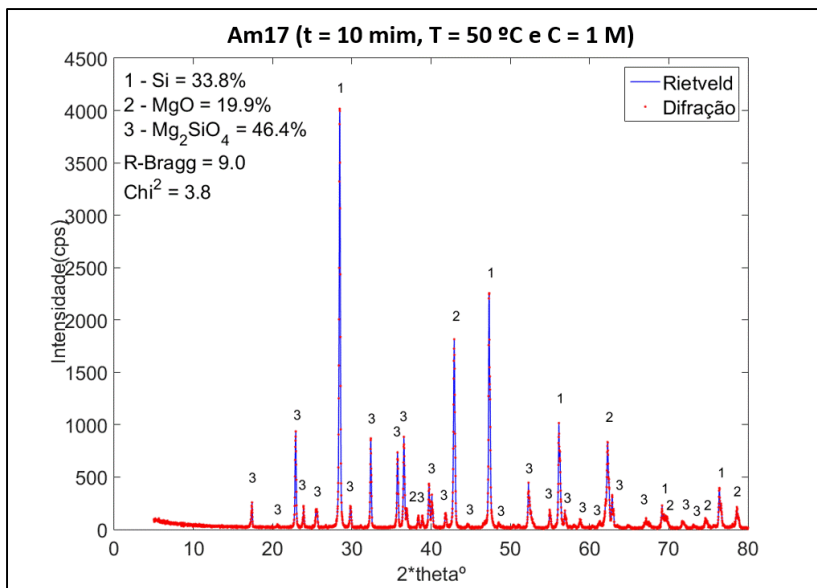
Tabela 4 - Resultados do planejamento experimental para as amostras lixiviadas

Ensaio/ Amostras	Fatores			Respostas			
	t	T	C	α_L (%)	Si (%)	MgO (%)	Mg ₂ SiO ₄ (%)
1/AM17	-1	-1	-1	36,8	33,8	19,8	46,4
2/AM19	+1	-1	-1	57,9	46,7	2,8	50,5
3/AM1	-1	+1	-1	76,6	76,0	3,6	20,4
4/AM3	+1	+1	-1	79,8	99,6	0,4	0,0
5/AM18	-1	-1	+1	53,1	38,0	10,2	51,8
6/AM20	+1	-1	+1	62,2	51,2	1,8	47,0
7/AM2	-1	+1	+1	78,6	97,8	2,2	0,0
8/AM4	+1	+1	+1	80,1	99,7	0,3	0,0
9/AM13	-1	0	0	67,3	55,2	0,3	44,5
10/AM9	+1	0	0	74,6	68,4	0,4	31,2
11/AM16	0	-1	0	36,2	27,5	20,6	51,9
12/AM15	0	+1	0	79,6	98,5	1,5	0,0
13/AM14	0	0	-1	69,0	54,0	0,2	45,8
14/AM11	0	0	+1	73,9	79,8	0,1	20,2
15/AM8	0	0	0	71,4	58,7	0,9	40,5
16/AM10	0	0	0	71,1	62,0	0,8	37,2
17/AM12	0	0	0	70,9	65,5	1,1	33,4

Fonte: elaborado pelo autor.

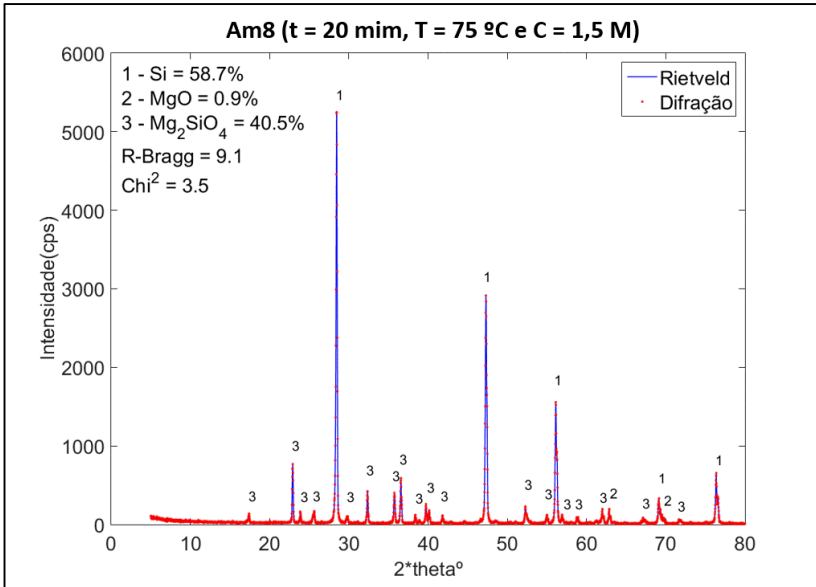
As Figuras 36-38 mostram os pontos inferior, central e superior do planejamento experimental e apresentam os principais resultados de DRX e refinamento de Rietveld dos testes de lixívia assistida por micro-ondas. Afim de verificar a influência dos fatores tempo, temperatura e concentração de HCl nas fases de Si, MgO e Mg₂SiO₄ presentes nas amostras lixiviadas.

Figura 36 - Espectro de reflexão no DRX e refinamento de Rietveld da amostra de pó de silício lixiviada no ponto inferior do planejamento experimental, com os seguintes níveis dos fatores: tempo = 10 min, temperatura = 50°C e concentração de HCl = 1 M. O espectro de reflexão experimental é representado pelos pontos e o refinamento de Rietveld é representado por linhas.



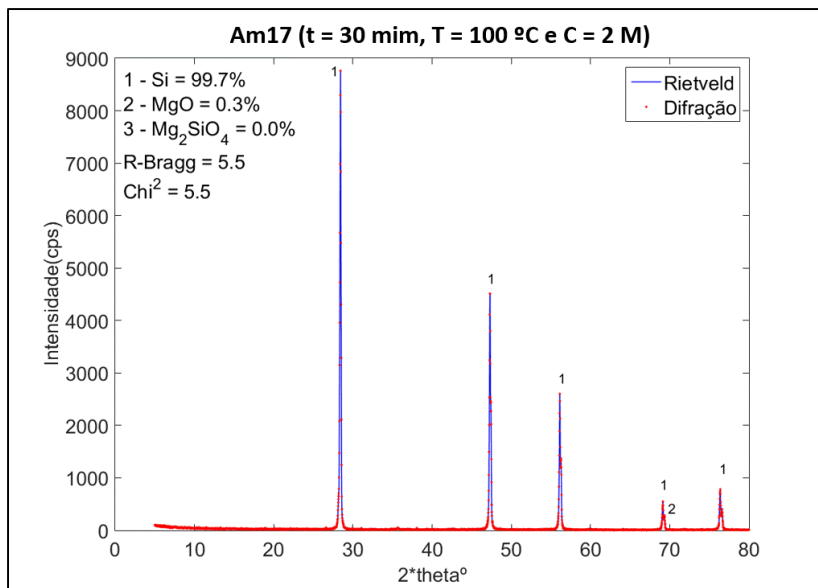
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37 - Espectro de reflexão no DRX e refinamento de Rietveld da amostra de pó de silício lixiviada no ponto central do planejamento experimental com os seguintes níveis dos fatores: tempo = 20 min, temperatura = 75°C e concentração de HCl = 1,5 M. O espectro de reflexão experimental são representados pelos pontos e o refinamento de Rietveld é representado por linhas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38 - Espectro de reflexão no DRX e refinamento de Rietveld da amostra de pó de silício lixiviada no ponto superior do planejamento experimental com os seguintes níveis dos fatores: tempo = 30 min, temperatura = 100°C e concentração de HCl = 2 M. O espectro de reflexão experimental são representados pelos pontos e o refinamento de Rietveld é representado por linhas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Percebe-se, nessas análises de DRX, que a quantidade e intensidade dos picos de MgO e Mg₂SiO₄ diminuem, e os picos referente ao silício aumentam, à medida que os níveis dos fatores testados aumentam. Esse aumento na intensidade dos picos para o silício indica uma maior cristalinidade, o que sugere maior pureza do pó de silício. O Anexo 3 deste estudo contém o restante das análises de DRX e refinamento de Rietveld utilizados nas análises estatísticas do planejamento experimental.

4.2.1 Fração lixiviada (α_L)

Por meio dos resultados obtidos, foram calculados os coeficientes de regressão do modelo que representa a fração lixiviada em porcentagem (Equação (35)). A análise de variância (ANOVA) (Tabela 5),

considerando apenas os termos significativos do modelo, indicou um nível de significância alto $p < 0,001$, uma variação explicada $R^2 = 92,35\%$ e um F calculado superior ao tabelado. Esses resultados indicam que o modelo é adequado para prever o comportamento da fração lixiviada.

$$\alpha_L = -73,9 - 0,187t + 3,32T - 13,3C - 0,344tC - 0,182TC + 0,0281t^2 - 0,0163T^2 + 13,2C^2 [\%] \quad (35)$$

Tabela 5 - ANOVA para a resposta da fração lixiviada (α_L)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	p-valor
Regressão	2807,00	8	350,87	12,07	<0,001
Resíduos	232,55	8	29,07		
Total	3039,55	16			

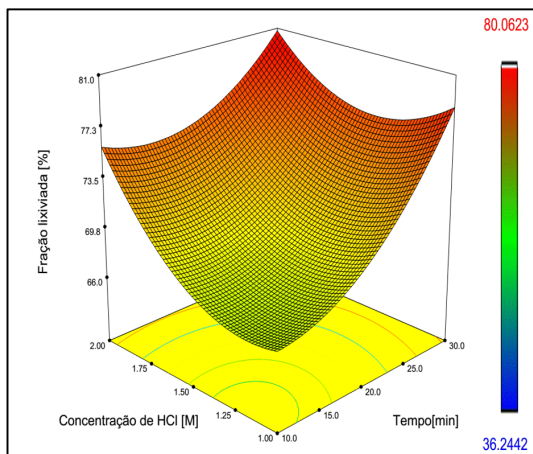
%variação explicada (R^2) = 92,35%; $F_{8; 8; 0,1} = 2,59$.

Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando o modelo de regressão obtido, percebe-se que os fatores responsáveis pela mudança da fração lixiviada são o tempo (t), temperatura (T) e concentração (C).

A Figura 39 apresenta a superfície de resposta para a fração lixiviada em função do tempo e concentração.

Figura 39 - Superfície de resposta para a fração lixiviada (α_L) em função do tempo e a concentração em uma temperatura fixa de 75°C

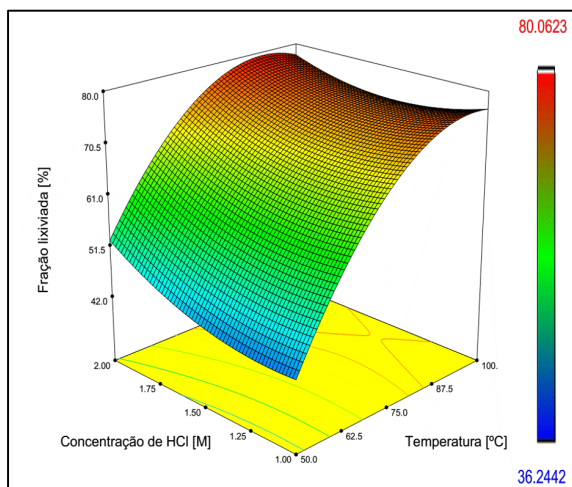


Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando a superfície de resposta percebe-se uma influência negativa na fração lixiviada quando o tempo de lixiviação e a concentração de ácido clorídrico são baixos, provocando índices de fração lixiviada menores. Em contrapartida, quando o tempo de lixiviação e a concentração de ácido clorídrico aumentam, proporcionam uma maior lixiviação do material. Porém, quando, fixa-se o tempo de lixiviação em 10 min na superfície de resposta e aumenta-se a concentração de ácido clorídrico, os índices das frações lixiviadas são menores, quando comparados com maiores tempos de lixiviação e concentração de ácido clorídrico. Diante desse efeito observado, percebe-se que o tempo de lixiviação possui maior influência na lixiviação do material em comparação com a concentração de ácido.

A Figura 40 apresenta a superfície de resposta para a fração lixiviada em função da temperatura e concentração.

Figura 40 - Superfície de resposta para a fração lixiviada (α_L) em função do tempo e a concentração em um tempo fixo de 20 min



Fonte: elaborado pelo autor.

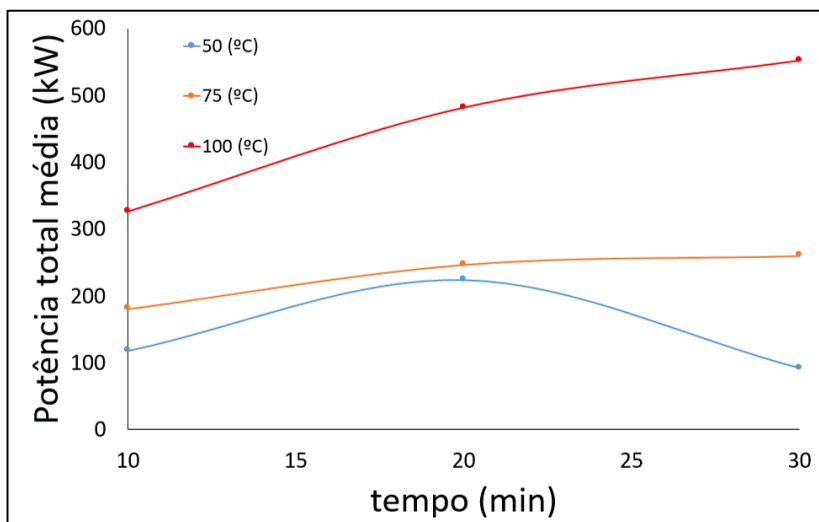
A superfície de resposta mostra que, em baixas concentrações de ácido clorídrico e baixas temperaturas, há menores índices de fração lixiviada do material. Quando aumenta-se a temperatura e a concentração de ácido clorídrico, percebe-se um aumento da lixiviação do material. Fixando a temperatura 50°C e aumentando a concentração de ácido clorídrico na superfície de resposta, nota-se baixos índices de lixiviação

do material. Esses resultados indicam que a temperatura tem maior influência na lixiviação do que a concentração de ácido clorídrico.

Como os fatores tempo, temperatura e concentração de ácido clorídrico possuíram influência na fração lixiviada do material, observou-se que nos limites superiores destes fatores, isto é, 30 min, 100°C e 2 M, respectivamente, foi obtida uma fração de lixiviação igual a 80,1%. Entretanto, para os limites inferiores, com tempo de 10 min, temperatura de 50°C e concentração de ácido clorídrico de 1 M, o índice obtido para a fração lixiviada do material foi de 36,8%.

Observando todos os resultados, intui-se que o tempo e a temperatura são, evidentemente, os principais fatores que influenciam na fração lixiviada do material. A temperatura pode aumentar as taxas de reação, considerando que o tempo está envolvido na exposição do material a ser lixiviado, no que diz respeito aos reagentes químicos envolvidos nas reações de lixiviação. É importante salientar que o tempo e a temperatura de reação também estão envolvidos na potência das micro-ondas entregues no reator, conforme a Figura 41. A potência de radiação de micro-ondas entregue para cada amostra lixiviada é mostrada no Anexo 4 deste estudo.

Figura 41 - Potência total média por tempo e a temperatura empregada no aquecimento do reator



Fonte: elaborado pelo autor.

Pode-se inferir que, em maiores tempos de reação e maiores temperaturas, a potência média empregada sobre a reação é maior, proporcionando maiores índices de fração lixiviada do pó de silício. Esse efeito está relacionado pelo efeito micro-ondas, de promover um aquecimento rápido no material, promovendo rupturas na partícula e aumentando as taxas de reação sólido-líquido. Outro motivo é a polarização do meio potencializando as reações químicas.

4.2.2 Quantidade de silício nas amostras

Por meio das análises de DRX e da aplicação do método de Rietveld, foi possível quantificar a porcentagem de silício nas amostras lixiviadas. Com esses resultados obtidos calculou-se os coeficientes de regressão do modelo. Aplicando-se a análise variância (ANOVA), foi obtido um nível de significância alto $p < 0,0001$, com uma variação explicada (R^2) igual a 93,44%, e um F calculado superior ao tabelado, conforme apresentado na Tabela 6. Esses resultados indicam que o modelo é adequado para prever o comportamento da quantidade de silício nas amostras. O modelo de regressão apenas com os termos significativos para a quantidade de silício em porcentagem nas amostras é apresentado na Equação (36).

$$Si = -46,8 + 0,648t + 1,1T + 11,3C \text{ [%]} \quad (36)$$

Tabela 6 - ANOVA para a resposta da quantidade de Si (%)

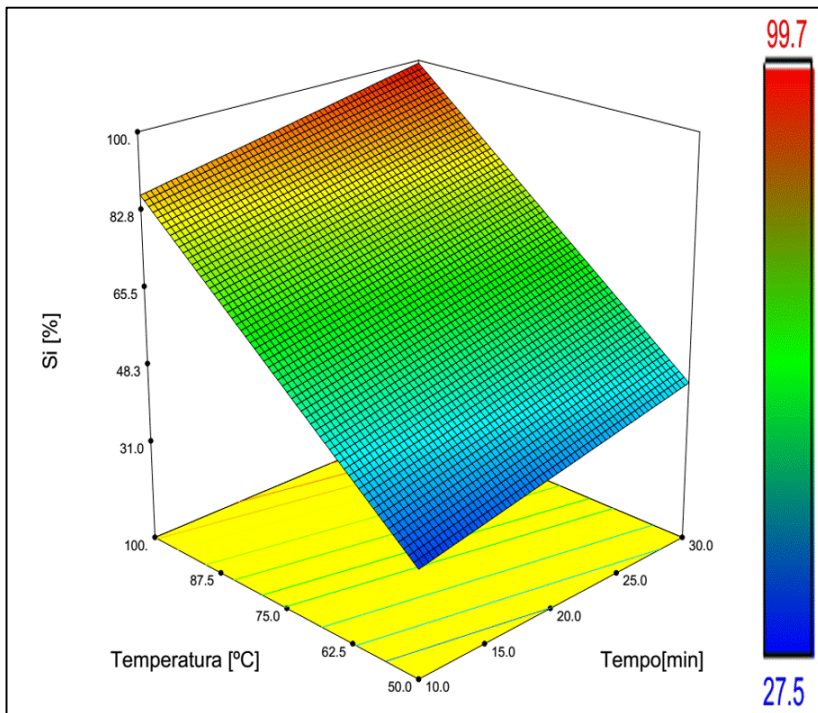
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	8267,54	3	2755,85	61,75	<0,0001
Resíduos	580,18	13	44,63		
Total	8847,72	16			

%variação explicada (R^2) = 93,44%; $F_{3; 13; 0,1} = 2,56$.

Fonte: elaborado pelo autor.

A superfície de resposta derivada do modelo e apresentando a variação da quantidade de silício nas amostras lixiviadas em função do tempo e da temperatura é mostrado na Figura 42.

Figura 42 - Superfície de resposta apresentando a quantidade de silício nas amostras lixiviadas em função do tempo e da temperatura em uma concentração de ácido clorídrico fixa de 1,5 M

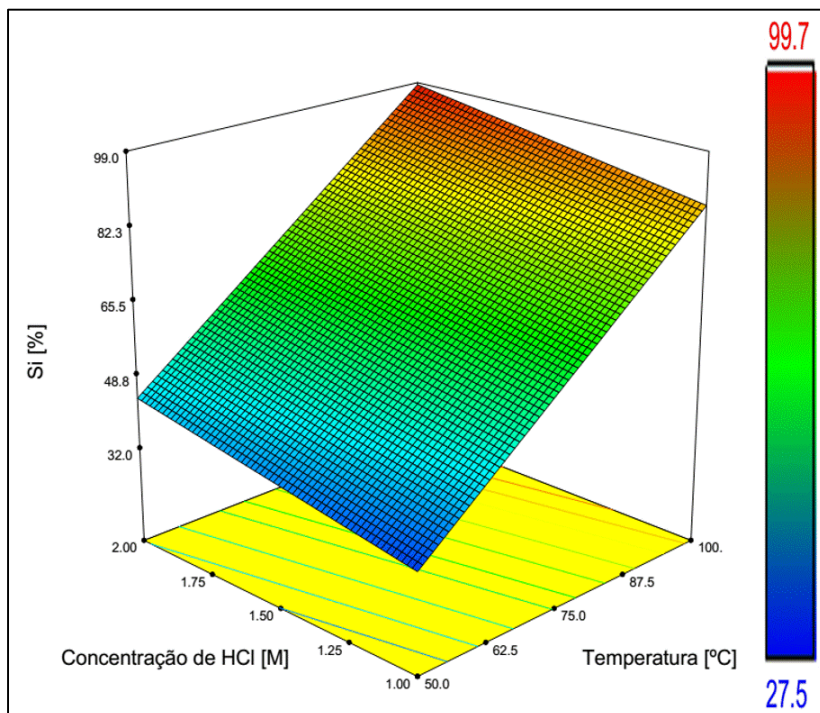


Fonte: elaborado pelo autor.

A superfície de resposta mostra que a quantidade da fase de silício aumenta linearmente em função do tempo e da temperatura. Percebe-se que o aumento do tempo de lixiviação desempenha pequena influência em aumentar a quantidade de silício na amostra. Porém, o aumento da temperatura aumenta significativamente a quantidade de silício nas amostras.

A Figura 43 mostra a superfície de resposta para a quantidade de silício nas amostras em função da temperatura e da concentração de ácido clorídrico.

Figura 43 - Superfície de resposta apresentando a quantidade de silício nas amostras lixiviadas em função do tempo e da temperatura em um tempo fixo de 20 min

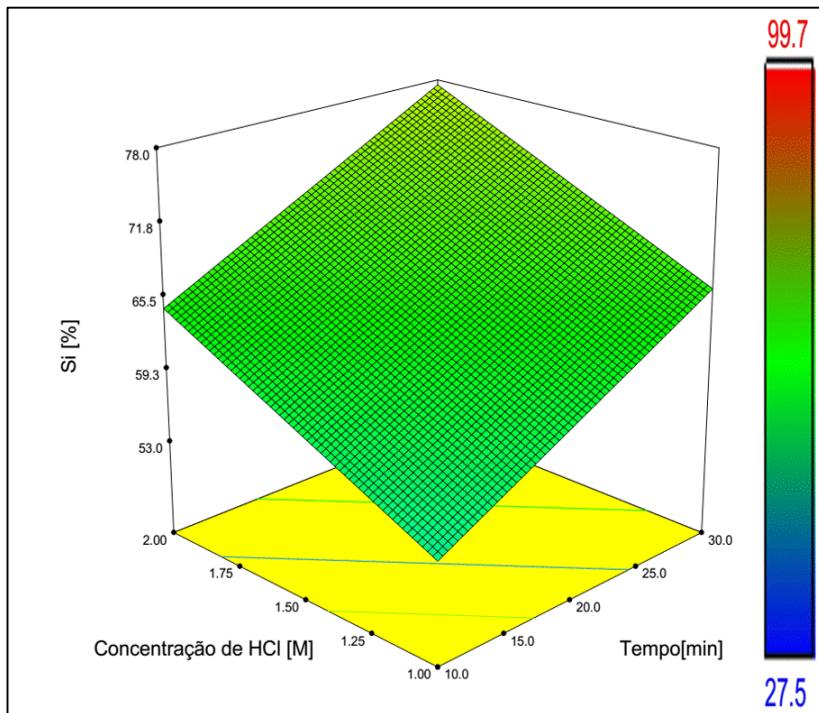


Fonte: elaborado pelo autor.

A superfície de resposta mostra que, em temperaturas e concentrações de ácido clorídrico baixas, obtém-se um material com baixa pureza de silício. Quando aumentam-se simultaneamente a temperatura e a concentração de ácido clorídrico, são obtidos melhores níveis de pureza do material. Esses resultados mostram que o aumento da temperatura influencia de maneira mais acentuada na quantidade de silício, do que a concentração de ácido clorídrico.

A superfície de resposta para a quantidade de silício nas amostras em função do tempo e da concentração de ácido clorídrico é apresentada na Figura 44.

Figura 44 - Superfície de resposta apresentando a quantidade de silício nas amostras lixiviadas em função do tempo e a concentração de ácido clorídrico em uma temperatura fixa de 75°C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando os resultados, pode-se perceber que o aumento do tempo e a concentração de ácido clorídrico em uma temperatura fixa de 75°C não tiveram uma grande influência em proporcionar níveis altos de quantidade de silício nas amostras, quando comparado aos resultados em temperatura maiores. Diante desses resultados, há indicação clara de que a temperatura é o principal fator responsável em aumentar a quantidade de silício nas amostras.

É importante salientar que o silício não reage com o ácido clorídrico, e a tendência é obter, após a lixívia, um material com maior porcentagem de silício e menor porcentagem de contaminantes. O melhor resultado obtido, após a lixívia da amostra, foi de 99,7% de silício, utilizando um tempo de 30 min, uma temperatura de 100°C e uma concentração de ácido clorídrico de 2 M.

4.2.3 Quantidade de óxido de magnésio nas amostras

Analisando os resultados das análises de DRX e do refinamento de Rietveld, quantificou-se a fase MgO presente em todas as amostras lixiviadas. Obteve-se um modelo de regressão e seus respectivos coeficientes (Equação (37)). A análise de variância (ANOVA) identificou um nível de significância $p < 0,05$ com variação explicada (R^2) igual a 94,25% e um F_{calc} superior ao tabelado, mostrando que o modelo é adequado para prever o comportamento (Tabela 7).

$$MgO = 88,7 + 3,96t - 3,47T + 28,5C + 0,00625tT - 0,205t^2 + 0,0257T^2 - 10,3C^2 + 0,00242t^2T - 0,000618tT^2 \quad [\%] \quad (37)$$

Tabela 7 - ANOVA para a resposta da quantidade de MgO (%)

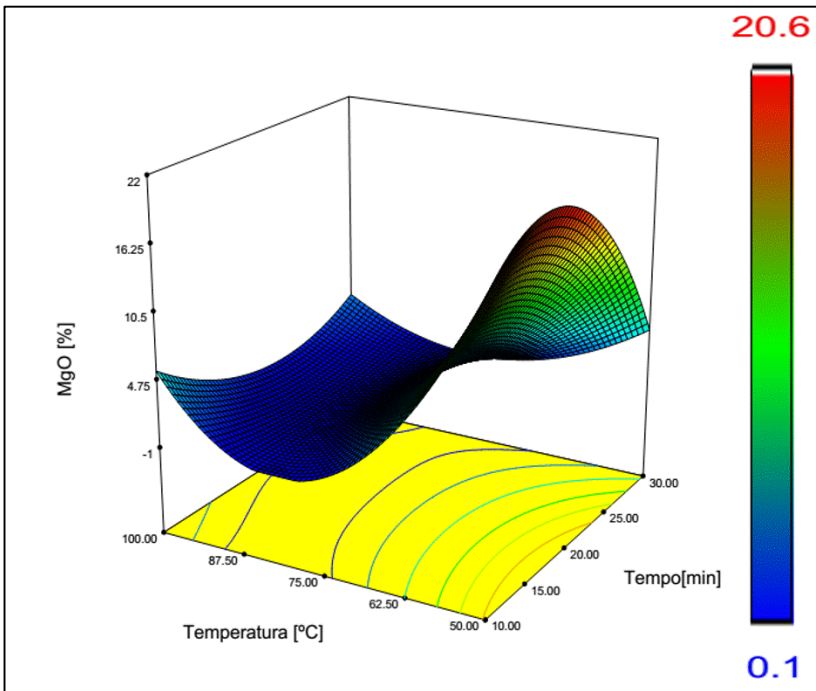
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor
Regressão	651,00	9	72,33	12,75	<0,05
Resíduos	39,72	7	5,67		
Total	690,72	16			

%variação explicada (R^2) = 94,25%; $F_{9, 7, 0,05} = 3,68$.

Fonte: elaborado pelo autor.

A superfície de resposta derivada do modelo apresentando da variação da quantidade de MgO nas amostras lixiviadas em função do tempo e temperatura é apresentada na Figura 45.

Figura 45 - Superfície de resposta para a quantidade de MgO nas amostras em função do tempo e a temperatura em uma concentração de ácido clorídrico fixa de 1,5 M



Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando os resultados, percebe-se uma diminuição de óxido de magnésio presente nas amostras lixiviadas, impulsionada pelo aumento do tempo e da temperatura. Temperaturas mais altas e maior tempo de exposição as micro-ondas, conforme mencionado anteriormente na Figura 41, podem favorecer a reação química entre o ácido clorídrico e o óxido de magnésio (Equação (38)):



Os produtos desta reação são solúveis em meio aquoso, o que possibilitou a recuperação do pó de silício lixiviado por filtração a vácuo.

4.2.4 Quantidade de forsterita nas amostras

Os resultados das análises de DRX e do método de Rietveld possibilitaram a quantificação da forsterita (Mg_2SiO_4) nas amostras lixiviadas e a obtenção de um modelo de regressão (Equação (39)). A análise de variância (ANOVA) mostrou um nível de significância $p < 0,0001$ com variação explicada (R^2) igual a 94,26% e F_{calc} maior que o tabelado, mostrando que o modelo é estatisticamente adequado para previsão do comportamento da resposta (Tabela 8).

$$Mg_2SiO_4 = -355,0 + 10,4T + 343,0C - 7,19TC - 0,0640T^2 - 54,4C^2 + 0,0336T^2C + 0,646TC^2 \quad [\%] \quad (39)$$

Tabela 8 - ANOVA para a resposta da quantidade de Mg_2SiO_4 (%)

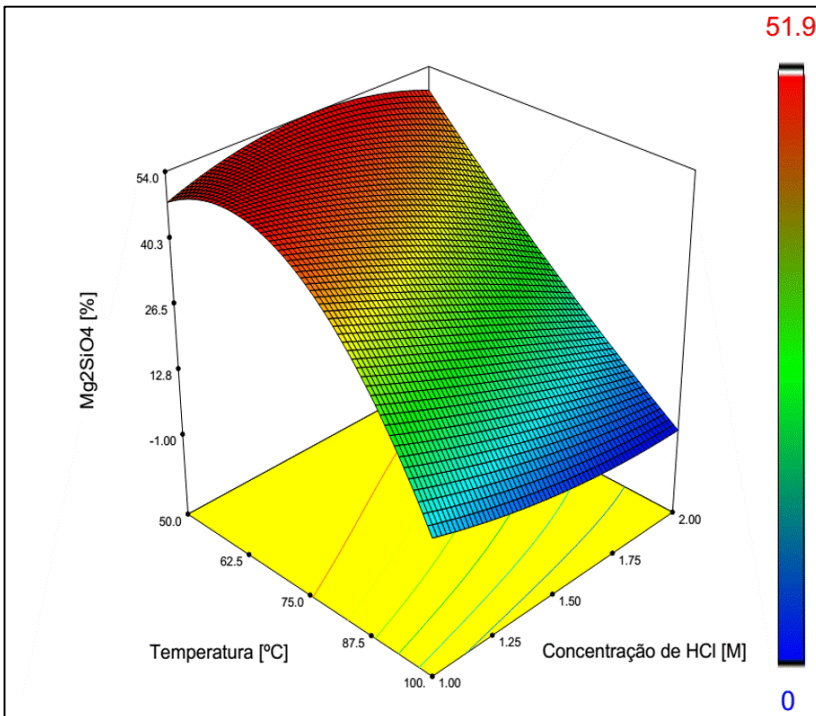
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor
Regressão	5784,69	7	854,96	21,15	<0,0001
Resíduos	364,69	9	40,52		
Total	6349,38	16			

%variação explicada (R^2) = 94,26%; $F_{7; 9; 0,1} = 2,51$.

Fonte: elaborado pelo autor.

A superfície de resposta derivada do modelo apresentando da variação da quantidade da forsterita nas amostras lixiviadas em função da temperatura e concentração de ácido clorídrico é apresentada na Figura 46.

Figura 46 - Superfície de resposta para a quantidade da forsterita nas amostras em função da temperatura e da concentração de ácido clorídrico em um tempo fixo de 20 min

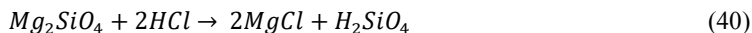


Fonte: elaborado pelo autor.

Ao analisar os resultados mostrados na Figura 46, nota-se que há uma influência na remoção de forsterita pela temperatura e pela concentração de ácido clorídrico. Em temperaturas e concentrações baixas a extração de forsterita foi prejudicada. Quando analisa-se a remoção de forsterita em temperatura e concentrações altas observa-se uma diminuição da quantidade presente nas amostras lixiviadas. Fixando a temperatura em 50°C e aumentando a concentração de ácido clorídrico até 2 M, observa-se que não houve melhora no processo de extração de forsterita. Diante desses resultados, é evidente que a temperatura proporciona um efeito mais acentuado na remoção de forsterita.

Como já comentado anteriormente, as micro-ondas provocam um aquecimento rápido e interno nas partículas do material. Com uma maior potência empregada, pode haver uma ruptura das partículas, aumentando

sua área superficial e também influenciando nas taxas de reações químicas. Somada a uma concentração de ácido clorídrico mais alta, pode-se estar favorecendo as taxas de reação sólido-líquido, promovendo a remoção de forsterita pela reação química (Equação (40)).



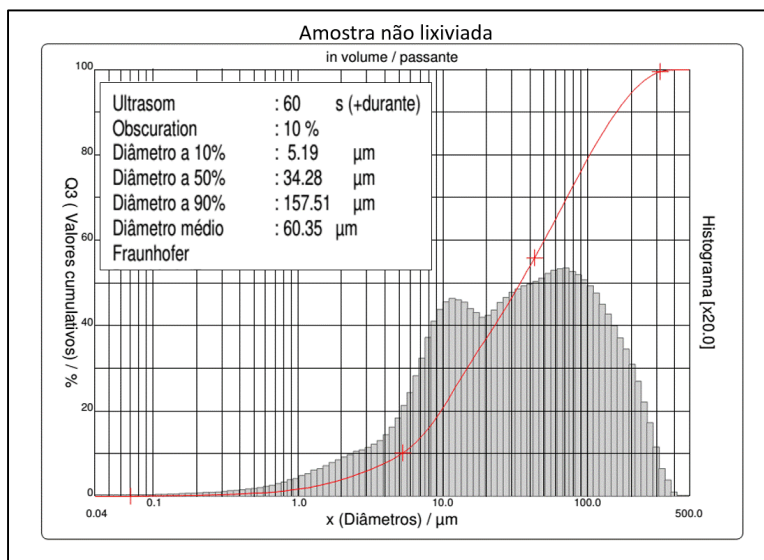
Os produtos da reação da forsterita com o ácido clorídrico são solúveis em meio aquoso, facilitando a retirada destes contaminantes por filtração a vácuo.

4.2.5 Distribuição de tamanho de partícula

Nesta seção serão apresentados os resultados para a distribuição do tamanho de partícula da amostra não lixiviada e dos pontos inferior ($t = 10$ min; $T = 50^\circ\text{C}$ e $C = 1$ M de HCl), médio ($t = 20$ min; $T = 75^\circ\text{C}$ e $C = 1,5$ M de HCl) e superior ($t = 30$ min; $T = 100^\circ\text{C}$ e $C = 2$ M de HCl) do planejamento experimental.

A Figura 47 apresenta a distribuição do tamanho de partícula para a amostra não lixiviada.

Figura 47 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício não lixiviado

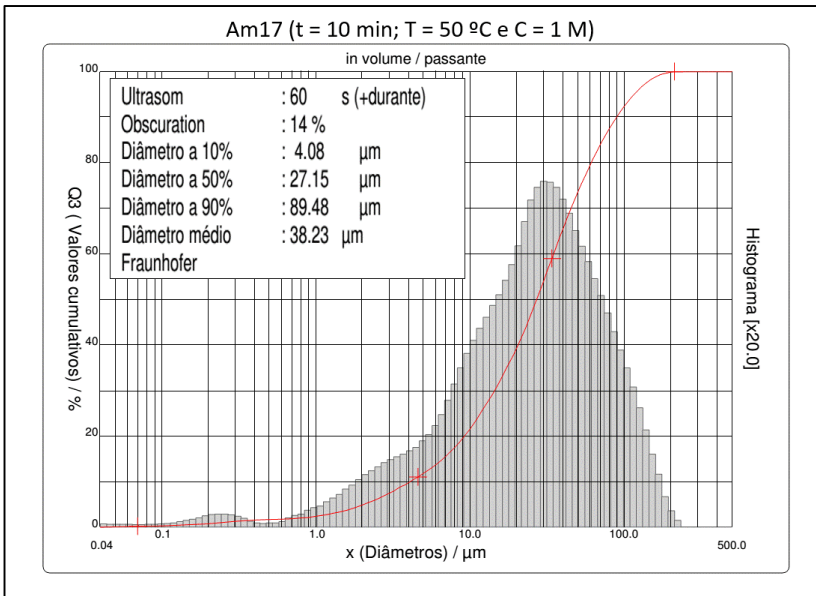


Fonte: elaborado pelo autor.

A análise de distribuição mostrou que: 90% das partículas têm um diâmetro abaixo de 157,51 μm , 50% destas estão abaixo de 34,28 μm e 10% estão na região mais fina com diâmetros inferiores a 5,19 μm . O diâmetro médio obtido para a amostra não lixiviada foi de 60,35 μm .

A distribuição do tamanho de partícula para o ponto inferior do planejamento experimental é mostrada na Figura 48.

Figura 48 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício lixiviado no tempo de 10 min, na temperatura de 50°C e na concentração de ácido clorídrico de 1 M.

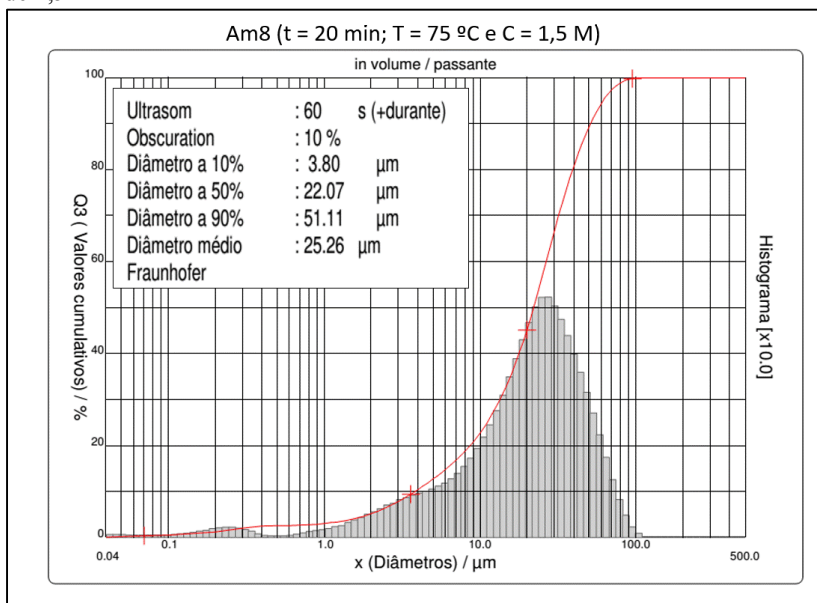


Fonte: elaborado pelo autor.

A distribuição do tamanho de partícula da amostra lixiviada por 10 min, a uma temperatura de 50°C e com uma concentração de ácido clorídrico de 1 M, apresentou 90% de partículas com diâmetros inferiores a 89,48 μm , 50% com diâmetros inferiores a 27,15 μm e 10% com diâmetros inferiores a 4,08 μm . O diâmetro médio obtido para essa distribuição foi de 38,23 μm . Observando esses resultados e comprando com a amostra não lixiviada, nota-se uma redução no diâmetro das faixas analisadas da distribuição e no diâmetro médio de partícula.

A Figura 49 apresenta a análise de distribuição do tamanho de partícula para a amostra lixiviada no ponto médio do planejamento experimental.

Figura 49 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício lixiviado no tempo de 20 min, na temperatura de 75°C e na concentração de ácido clorídrico de 1,5 M

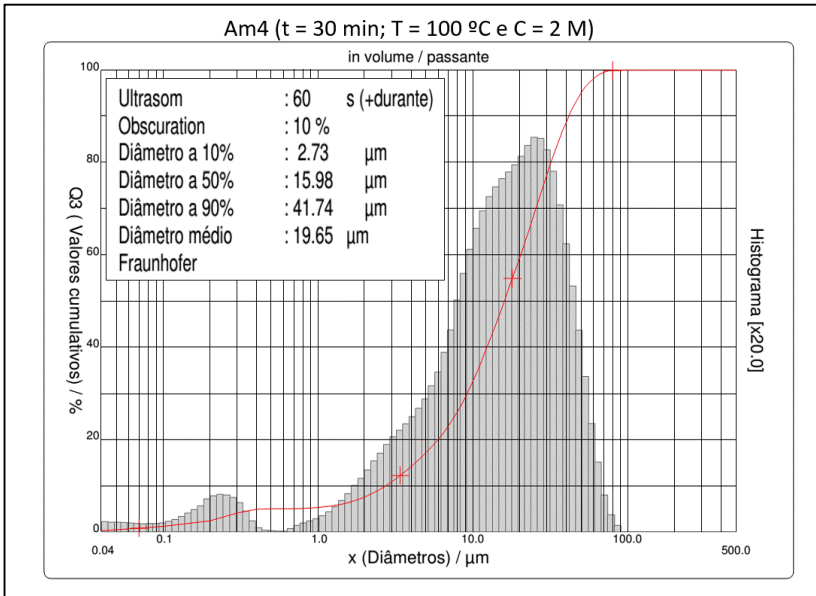


Fonte: elaborado pelo autor.

Aumentando-se o tempo de lixívia para 20 min, a temperatura para 75°C e a concentração de ácido clorídrico para 1,5 M, obteve-se 90% das partículas com diâmetros inferiores a 51,11 µm, 50% com diâmetros inferiores a 22,07 µm e 10% com diâmetros com 3,8 µm. O valor do diâmetro obtido para essa amostra foi de 25,26 µm. Comparando com a amostra não lixiviada e com a amostra lixiviada no ponto inferior do planejamento, os valores obtidos foram menores, indicando maior lixiviação do material.

A Figura 50 apresenta a análise de distribuição do tamanho de partícula para a amostra lixiviada no ponto superior do planejamento experimental.

Figura 50 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de silício lixiviado no tempo de 30 min, na temperatura de 100°C e na concentração de ácido clorídrico de 2 M



Fonte: elaborado pelo autor.

A distribuição do tamanho de partícula para o tempo de 30 min de lixiviação a uma temperatura de 100°C e concentração de ácido clorídrico de 2 M mostrou que 90% das partículas possuem diâmetros inferiores a 41,74 μm, 50% com diâmetro inferiores a 15,98 μm e 10% com diâmetros inferiores a 2,73. O diâmetro médio obtido foi igual a 19,65 μm. Esses resultados mostraram valores menores para os diâmetros em comparação a amostra não lixiviada e as amostras lixiviadas nos pontos inferior e médio.

É evidente perceber uma ordem decrescente dos diâmetros de cada faixa analisada e dos diâmetros médios das partículas, à medida em que se aumenta o tempo, a temperatura e a concentração de ácido clorídrico na lixívia.

4.2.6 Otimização do processo de lixívia

Nesta seção, os resultados da otimização do processo de lixívia assistida por micro-ondas serão apresentados. Foram simuladas as melhores condições dos fatores tempo (t), temperatura (T) e concentração de HCl (C) a partir dos modelos matemáticos obtidos utilizando a função de desejabilidade global (Equação (21)). A Tabela 9 apresenta os critérios para a otimização do processo e os resultados obtidos.

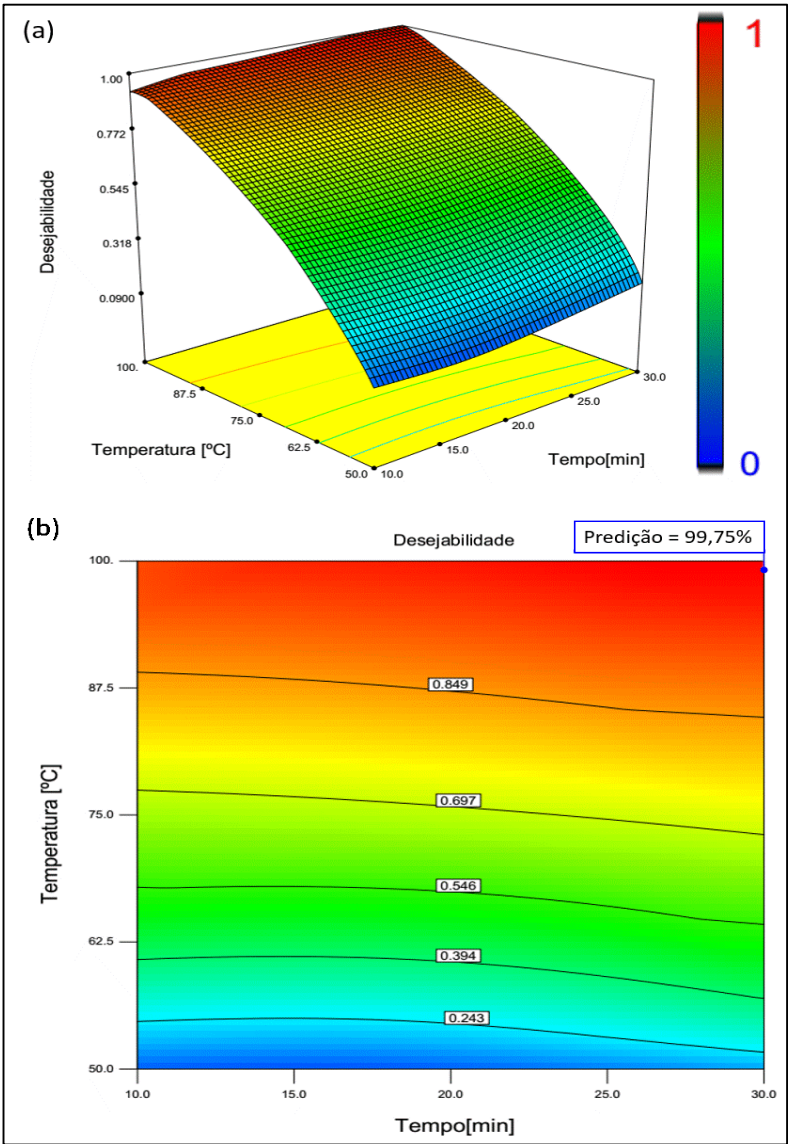
Tabela 9 - Critérios e resultados da otimização

Variáveis	Objetivo	Limite inferior	Limite superior	Obtido
Tempo (min)	Minimizar	10	30	30
Temperatura (°C)	Minimizar	50	100	99,2
Concentração de HCl (M)	Minimizar	1	2	1,91
α_L (%)	Maximizar	36,2	80,1	82,56
Si (%)	Maximizar	27,2	99,7	99,90
MgO (%)	Minimizar	0,10	20,6	0,1
Mg_2SiO_4	Minimizar	0,0	51,9	0,0

Valor da função de Desejabilidade = 99,75%.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 51 - Superfície de resposta e curva de contorno apresentando o ponto ótimo para o processo de lixívia na concentração de ácido clorídrico igual a 1,91 M



Fonte: elaborado pelo autor.

Interpretando os resultados obtidos da otimização (Figura 51), e comparando com o melhor ponto experimental, é possível chegar a novas condições de operação. O melhor resultado experimental foi obtido no tempo de 30 min de lixívia na temperatura de 100°C e com a concentração de ácido clorídrico de 2 M: $\alpha_L = 80,1\%$, Si = 99,7%, MgO = 0,3%, e $Mg_2SiO_4 = 0,0\%$. A otimização sugeriu que o tempo de lixiviação seja mantido em 30 min, a uma temperatura de 99,2°C e concentração de ácido clorídrico igual a 1,91 M, para se conseguir um ponto de desejabilidade de 99,75% e obter os seguintes resultados: $\alpha_L = 82,56\%$, Si = 99,90%, MgO = 0,1%, e $Mg_2SiO_4 = 0,0\%$.

5 CONCLUSÕES

A lixiviação assistida por micro-ondas é uma técnica muito nova no processamento de materiais que possui a vantagem de transportar energia irradiada no sistema de estudo mais facilmente, rapidamente e uniformemente, quando comparada ao transporte de energia condutiva dos processos convencionais.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que todos os objetivos foram atingidos, desde a análise do efeito das micro-ondas, passando pela construção e otimização do reator irradiado por micro-ondas e pela determinação das condições ótimas de lixívia, até chegar às análises da lixiviação das espécies químicas contidas no material de estudo.

O efeito da técnica de micro-ondas apresentou-se adequado para a lixiviação do pó obtido pela redução magnesiotérmica da sílica, promovendo a alta remoção de óxido de magnésio de aproximadamente 50% para 0,3%, e forsterita com 29% para índices indetectáveis.

O percentual de silício, que no início correspondia a 19,9%, atingiu o índice de 99,7%. Com altas taxas de aquecimento volumétrico, a técnica apresentou rápida elevação e estabilização da temperatura (cerca de 3 minutos) até o patamar de 100° C, diminuindo assim a fase transiente, o que, acredita-se que possa promover taxas máximas e constantes de reação.

Em relação aos reagentes não ocorreram explosões, nem formação de plasmas ou anomalias durante a operação. O melhor tempo de reação foi de 30 minutos, a uma concentração de 2 M de HCl. Em comparação ao trabalho de Sadique (2010), é possível afirmar que foi superada a pureza de 94% do Si; o tempo de 60 minutos; e as múltiplas lixívias HCl e misturas de HF e ácido acético utilizadas pelo autor, que não conseguiu retirar toda a forsterita contida em sua amostra original.

O reator irradiado por micro-ondas desenvolvido, construído e otimizado se mostrou seguro e de fácil controle de operação. O sistema de refluxo de vapor-líquido, composto por um condensador/coluna ligado ao vaso de reação, mostrou-se efetivo em impedir a fuga de vapores tóxicos gerados pelo aquecimento da solução ácida de lixívia, por meio do qual foi possível eliminar a utilização de um sistema de exaustão de gases.

A gaiola de Faraday, instalada na parte externa do reator foi capaz de conter os vazamentos de micro-ondas causadas pela abertura da cavidade ressonante. Os níveis de intensidade de radiação medidos em

todos os pontos do equipamento foram menores que $5\text{mW}/\text{cm}^2$, valor estabelecido pelo INMETRO, mostrando segurança em sua operação.

Em relação ao consumo da energia utilizada para o aquecimento do reator com sistema de agitação magnética da solução de lixívia, obteve-se uma potência de $723\pm 2,15\text{W}$, valor $5,722\%$ menor do que o aquecimento sem agitação. Mesmo com essa pequena redução na potência, promovida pela dissipação de calor, o reator mostrou-se eficiente em sua operação.

O sistema de medição de temperatura em tempo real apresentou um correto funcionamento. Um dos pontos mais importantes na construção do equipamento foi a escolha do sensor de temperatura, pelo fato de que diversos sensores apresentarem problemas como: interferência devido ao campo eletromagnético, derretimento do cabo e corrosão da haste metálica do sensor. Para a resolução do problema utilizou-se uma malha blindada, mangueira de silicone, camisa de teflon e aterramento sonda. A sonda foi calibrada e seu funcionamento foi considerado adequado em todas as temperaturas utilizadas no experimento.

Por meio dos testes de aquecimento, foi possível determinar a função de transferência do processo e implementar uma malha de controle *feedback* de temperatura, utilizando um controlador PID, a partir do qual simulou-se o aquecimento do reator e obteve-se os parâmetros de controle do processo para ajustar o controlador em diferentes temperaturas. Esse refinamento promoveu uma rápida chegada na temperatura de operação (*setpoint*) sem apresentar oscilações, mostrando estabilidade no controle de temperatura e uma precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Quanto à determinação das condições ótimas de lixívia e análises da lixiviação das espécies químicas, as análises estatísticas mostraram que a melhor condição experimental do processo de lixívia foi obtida utilizando o tempo de 30 min, a uma temperatura de 100°C e com uma concentração de ácido clorídrico igual a 2 M. Nessas condições alcançou-se uma pureza no silício de $99,7\%$. É importante ressaltar que a extração de MgO e forsterita foi impulsionada pelo aumento do tempo e temperatura na lixiviação, e nessas condições há maior potência de aquecimento e exposição das micro-ondas nos reagentes, o que favoreceu, aparentemente, as reações químicas do processo de lixívia.

Os modelos matemáticos obtidos por meio das análises estáticas foram significativos e representativos, a partir deles foi possível realizar simulações utilizando uma função de desejabilidade global, com o objetivo de obter-se um ponto ótimo de processo. Essas simulações sugeriram que o ponto ótimo de processo será obtido quando forem

utilizadas as seguintes condições: $t = 30$ min, $T = 99,2^{\circ}\text{C}$ e $C = 1,91$ M, para alcançar um silício metálico com 99,90% de pureza.

Para finalizar, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros, que podem dar continuidade a este estudo, por meio de algumas ações, tais como:

- Melhorar o sistema de agitação para promover o aumento do conteúdo de sólidos e sua devida suspensão, bem como diminuir as perdas por dissipação de calor;
- Utilizar outras técnicas de caracterização que determinem com maior precisão a pureza do silício e seus elementos traços, bem como analisar os produtos reacionais solubilizados pela lixiviação, para posterior tratamento e reutilização na magnesiotermia e/ou outras aplicações a serem definidas;
- Realizar novos ensaios de lixívia, para a determinação dos parâmetros cinéticos.

REFERÊNCIAS

AL-HARAHSEH, M. et al. The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite. In: **Minerals Engineering**, v. 18, p. 1259-1268, 2005.

AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.W. Microwave-assisted leaching-a review. In: **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 3-4, p. 189-203, 2004.

BARATI, M. et al. Recovery of silicon from silica fume. In: **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 1, p. 18-23, 2011.

BAYCA, Salih U. Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions. In: **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 24-32, 2013.

BILECKA, Idalia; NIEDERBERGER, Markus. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. In: **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1269-1528, 2010.

BNDES. **Setorial nº 40**. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2015. 482p.

BRAGA, A. F. B., et al. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicone: a review. In: **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 4, p. 418-424, 2008.

CAUX, Aline Cristina P. Sousa de et al. Análise de Silício metálico em escória por deslocamento de coluna de mercúrio. In: **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 64, n. 3, p. 313-318, jul. 2011. Trimestral.

CRUNDWELL, F. K. The dissolution and leaching of mineral: mechanisms, myths and misunderstandings. In: **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 132-148, 2013.

DAS, K.; BANDYOPADHYAY, T. K.; DAS, S. A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites. In: **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 18, p. 3881-3892, 2002.

DEQING, Wang; ZIYUAN, Shi. Aluminothermic reduction of silica for the synthesis of alumina-aluminum-silicon composite. In: **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9, n. 5, p. 241-246, 2001.

DIAS, Leandro Gonçalves. **Estudo do processo de secagem em estufa e por micro-ondas de compósitos cerâmicos de argila e resíduos de esteatito**. 2013. 98f. Dissertação (Mestrado)– Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Mecânica, Departamento de Ciências Térmicas e dos Fluidos, Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei-MG, 2013.

DIXON, D. G.; HENDRIX, J. L. A general model for leaching of one or more solid reactants from porous ore particles. In: **Metallurgical Transactions B**, v. 24, n. 1, p. 157-169, 1993.

DORF, Richard C.; BISHOP, Robert H. **Modern control systems**. 12. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2010. 1104p.

DOSAJ, Vishu D.; HUNT, Lee P.; SCHEI, Anders. High-purity silicon for solar cell applications. In: **Journal of Metals**, v. 30, n. 6, p. 8-13, 1978.

GRANATO, M. **Metalurgia extrativa do ouro**. Série Tecnologia Mineral, n. 37, Seção Metalurgia Extrativa, n. 14. Brasília, DNPM-CETEM, 1986. 79p.

GRIBOV, B. G; ZINOV'EV, K. V. Preparation of high-purity silicon for solar Cells. In: **Inorganic Materials**, v. 39, n. 7, p. 653-662, 2003.

HAQUE, Kazi E. Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review. In: **International Journal of Mineral Processing**, n. 57, p. 1-24, 1999.

HONG-YING et al. Non-isothermal microwave leaching kinetics and absorption characteristics of primary titanium-rich materials. In: **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 721-726, 2010.

HWAN, Kyoung Kim et al. Complete magnesiothermic reduction reaction of vertically aligned mesoporous silica channels to form pure silicon nanoparticles. In: **Scientific Reports**, v. 5, n. 9014, p. 1-7, 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. INMETRO. **Portaria n. 499, de 29 de dezembro de 2011.** Regulamento Técnico da Qualidade para Fornos de Micro-ondas. Rio de Janeiro: 2011.

KAPPE, Oliver C. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. In: **Angeandte Chemie**, v. 43, p. 6250-6284, 2004.

KIM, Joonsoo et al. Effects of a new acid mixture on extraction of the main impurities from metallurgical grade silicon. In: **Hydrometallurgy**, v. 157, p. 234-238, 2015.

LAI, Huixian et al. Leaching behavior of impurities in Ca-alloyed metallurgical grade silicone. In: **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 173-181, 2015.

LEE, John David. **Química inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527p.

LOTTO, André Alexandrino. **Remoção de fósforo de silício por fusão a vácuo.** 2015. 145f. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2014.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. In: **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

MISHRA, P.; CHAKRAVERTY, A.; BANERJEE, H. D. Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash. In: **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 12, p. 4387-4391, 1985.

MOODY, Bernard. **Comparative inorganic chemistry.** 3. ed. New York: Routledge, Chapman and Hall Inc., 1991. 546p.

MOREIRA, Simone de Paula. **Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons.** 2009. 291f. Tese (Doutorado)- Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.

MORI, Vania; SANTOS, Ronaldo Luiz Correa dos; SOBRAL, Luiz Gonzaga Santos. **Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais**. Rio de Janeiro: Cetem/Mct, 2007. 23p. (STA-41). Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sta/sta-41.pdf>. Acesso em: 8 abr. 2015.

MYERS, Raymond H.; MONTGOMERY, Douglas C.; ANDERSON-COOK, Christine M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. 704p.

OGATA, Katsuhiko. **Modern control engineering**. 5 ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2010. 912p.

ONOL, Kubra; SARIDEDE, Muhlis Nezihi. Investigation on microwave heating for direct leaching of chalcopyrite ores and concentrates. In: **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 20, n. 3, p. 228-233, 2013.

PAROUS, Louis, OLIVEIRA, Valdiney Domingos. Metallurgical silicon from high purity sand - critical issues and potential development. In: **INFACON XIII - Thirteenth International Ferroalloys Congress. Efficient technologies in ferroalloy industry: proceedings to the Karaganda**, 2 v., p. 1061-1068, June 2013. Disponível em: <<http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXIII/1061-Parous.pdf>>. Acesso em: 8 maio 2015.

PEIXOTO, Eduardo Motta Alves. Silício. In: **Química nova na escola**, v. 14, 2001.

PICKLES, C.A. Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 - Review of fundamentals. In: **Minerals Engineering**, v. 22, p. 1102-1111, 2009.

RASCHMAN, Pavel; FEDOROCKOVÁ, Alena. Dissolution of periclases in excess of hydrochloric acid: study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate. In: **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 3, p. 205-211, 2006.

ROULEAU, Guy. **Plant identification using the PID tuner**. 2014.

Disponível em:

<<http://blogs.mathworks.com/simulink/2014/05/30/plant-identification-using-the-pid-tuner/#>>. Acesso em: 3 abr. 2015.

RUSSELL, John Blair; VICENTINI, Geraldo; ZINNER, Lea Barbieri.

Química geral. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982. 897p.

SADIQUE, Sarder Elius. **Production and purification of silicon by magnesiothermic reduction of silica fume**. 2010. 67f. Tese

(Doutorado)- Department of Materials Science and Engineering
University of Toronto, Toronto-Canadá, 2010.

SAFARIAN, Jafar; TRANELL, Gabriella, TANGSTAD, Merete.

Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon. In: **Energy Procedia**, v. 20, p. 88-97, 2012.

SANSEVERINO, Antonio Manzollilo. Micro-ondas em síntese orgânica. In: **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SEBORG, Dale E; EDGAR, Thomas F; MELLICHAMP, Duncan A;

DOYLE III, Francis J. **Process dynamics and control**. 3. ed. New York: J. Wiley, 2011. 514p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, Hendrick C.; ABBOTT, M. M.

Introduction to chemical engineering thermodynamics. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005. 817p.

SOHN, Hong Young; WADSWORTH, Milton E. **Rate processes of**

extractive metallurgy. Berlim, Alemanha; Springer Science & Business, 2013. 484p.

SOUSA, Paulo C. Filho; SERRA, Osvaldo. Metodologias de síntese em

fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. In: **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.

STEFANIDIS, Georgios D. et al. A helicopter view of microwave

application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts. In: **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 233-259, 2014.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. U.S. Department of Interior. **Mineral commodity summaries 2015**. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2015. 196p. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2015.

WANG, Xiang-Qi; MUJUMDAR, Arum. **Report on microwave for leaching**. Singapore: M3TC, 2007. 7p. Disponível em: <http://www.eng.nus.edu.sg/m3tc/M3TC_Technical_Reports/M3TC-TRR-07004.pdf>. Acesso em: 7 out. 2015.

6 ANEXOS

ANEXO A - BALANÇO DE ENERGIA PARA OBTENÇÃO DA POTÊNCIA DE AQUECIMENTO

Realizou-se um balanço de energia para determinar a potência do reator. A Equação (1) representa o balanço geral de energia em regime transiente.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo de} \\ \text{energia} \\ \text{no sistema} \end{array} \right\} = \{ \text{Energia que entra} \} - \{ \text{Energia que sai} \} \quad (1)$$

Sendo a variação da energia total do sistema (E) em função do tempo, a soma das variações das energias interna (U), cinética (E_C) e potencial (E_P), tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo de} \\ \text{energia} \\ \text{no sistema} \end{array} \right\} = E = \frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} \quad (2)$$

$$\{ \text{Energia que entra} \} = \dot{E}_e = \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \left(\widehat{H}_i + \frac{v_i^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_i \right)}_{\text{entra}} + \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (3)$$

$$\{ \text{Energia que sai} \} = \dot{E}_s = \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \left(\widehat{H}_j + \frac{v_j^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_j \right)}_{\text{sai}} \quad (4)$$

Substituindo as equações (2), (3) e (4) na Equação (1) tem-se:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \left(\widehat{H}_i + \frac{v_i^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_i \right)}_{\text{entra}} + \dot{Q} + \dot{W}_e - \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \left(\widehat{H}_j + \frac{v_j^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_j \right)}_{\text{sai}} \quad (5)$$

Aplicando algumas hipóteses para resolver a Equação (5), considerando que não variações de energia cinética e potencial com o tempo, tem-se:

$$\frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} = 0 \quad (6)$$

Como o sistema é fechado, não há corrente de entrada e saída, ambas as vazões mássicas são nulas, anulando os termos de entrada e saída de energia, como:

$$\underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \left(\widehat{H}_i + \frac{v_i^2}{2g_C} + \frac{g}{g_C} z_i \right)}_{entra} - \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \left(\widehat{H}_j + \frac{v_j^2}{2g_C} + \frac{g}{g_C} z_j \right)}_{sai} = 0 \quad (7)$$

Colocando as simplificações dos termos (6) e (7) na Equação (5), tem-se a Equação (8):

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (8)$$

Aplicando-se a regra da cadeia na Equação (8):

$$\frac{dU}{dT} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (9)$$

Simplificando os termos da Equação (9):

$$\frac{dU}{dT} = m \frac{d\bar{U}}{dT} \quad (10)$$

$$\frac{d\bar{U}}{dT} = C_v(T) \quad (11)$$

Substituindo os termos (10) e (11) na Equação (9), obtém-se a variação de temperatura com o tempo de uma substância conhecida (C_v) e massa (m), Equação (12):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} + \dot{W}_e}{m C_v(T)} \quad (12)$$

No caso do sistema fechado, o termo de trabalho de eixo (\dot{W}_e) é substituído pelo termo de trabalho total (\dot{W}). No entanto, como o aquecimento do processo é devido às propriedades do líquido dielétrico sob irradiação micro-ondas, o aquecimento se dá internamente, nesse caso tem-se ($\dot{Q} = 0$) e ($\dot{W} \neq 0$). Como ($C_v \cong C_p$), a Equação (12) se resume na Equação (13):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{W}}{m C_p(T)} \quad (13)$$

Onde: (T) é a temperatura; (m) é a massa da substancia; (C_p) é a capacidade calorifica; e (\dot{W}) é trabalho total.

Igualando-se o termo (\dot{W}) com a Equação (18) multiplicada pelo volume (V), obtém-se a potência real do reator (P_{Real}), (Equação (14)):

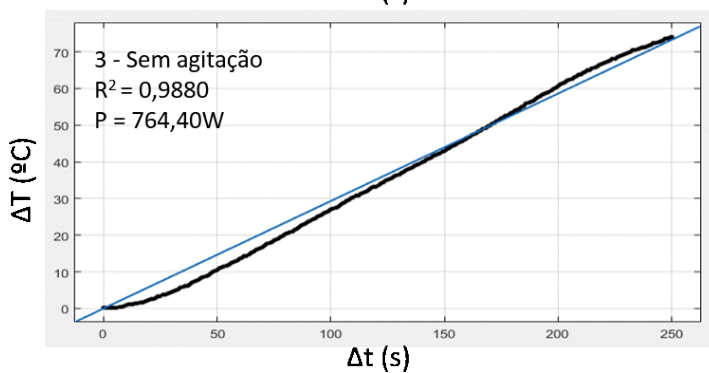
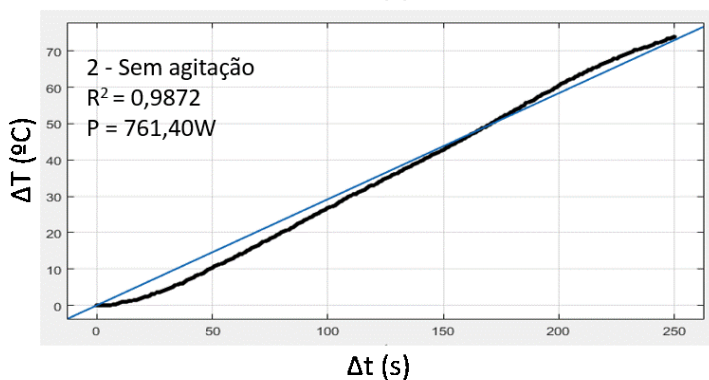
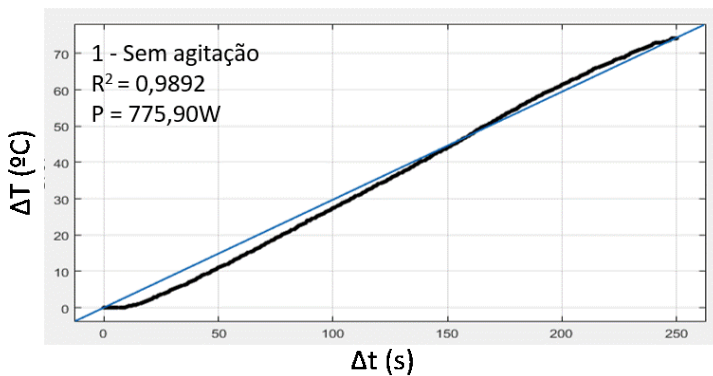
$$P_{Real} = \dot{W} = P \times V \quad (14)$$

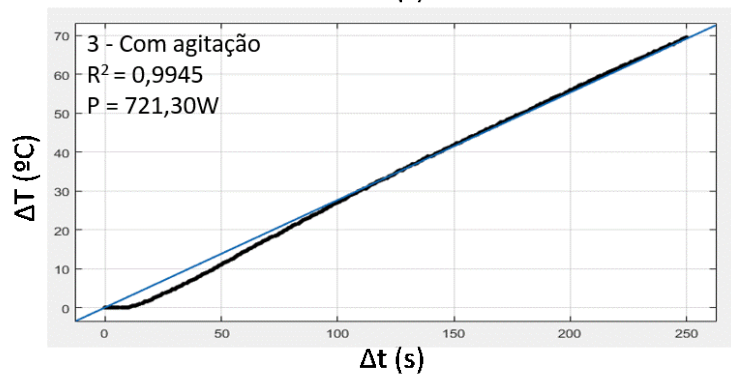
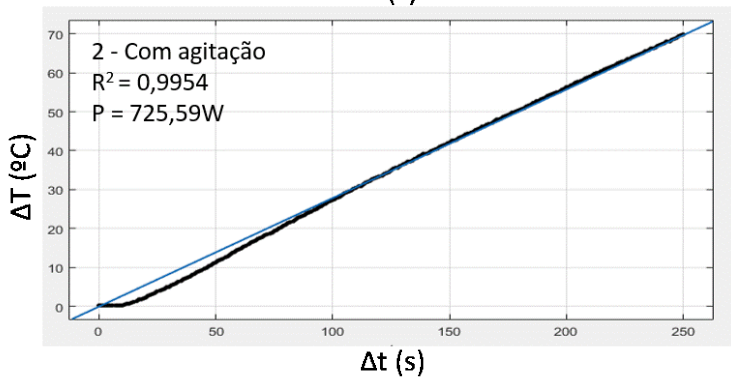
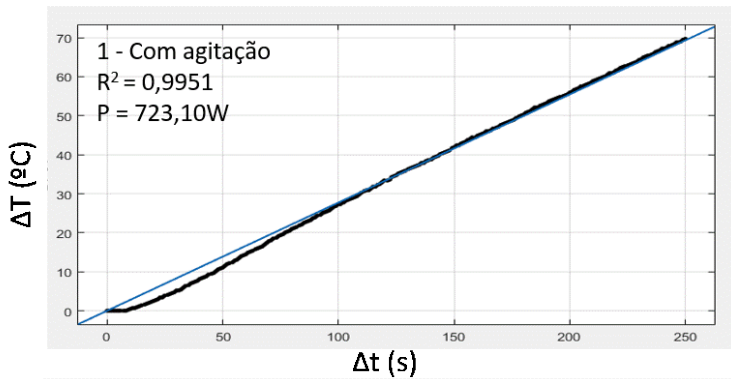
Adicionando a Equação (14) na Equação (13), ajustando e linearizando, obtém-se a Equação (15):

$$T_f - T_i = \frac{P_{Real}}{mC_p(T)}(t_f - t_i) \quad (15)$$

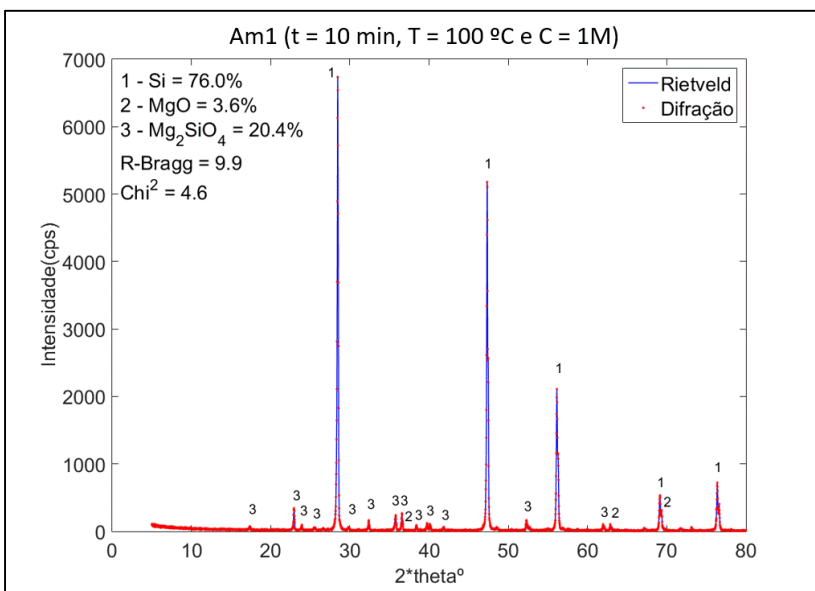
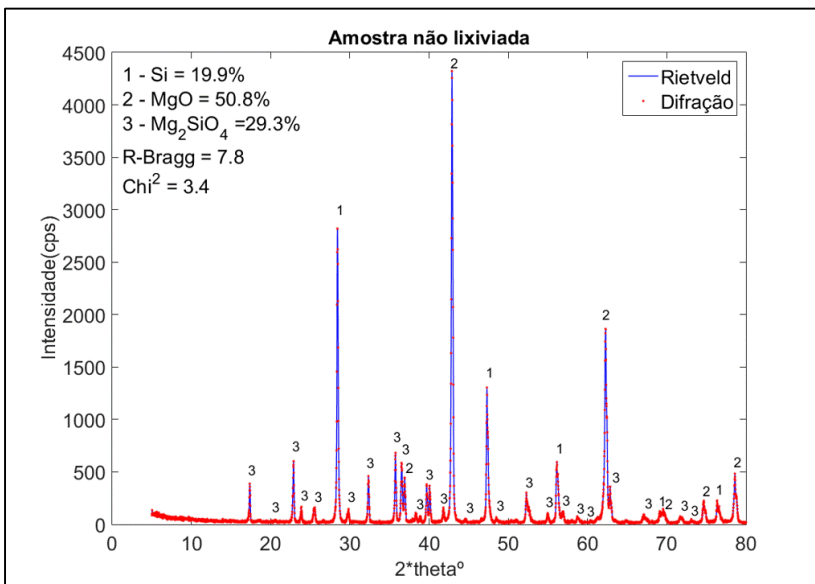
Onde: (T_f) temperatura final; (T_i) temperatura inicial; (t_f) tempo final; (t_i) tempo inicial; (P) é a potência real do reator.

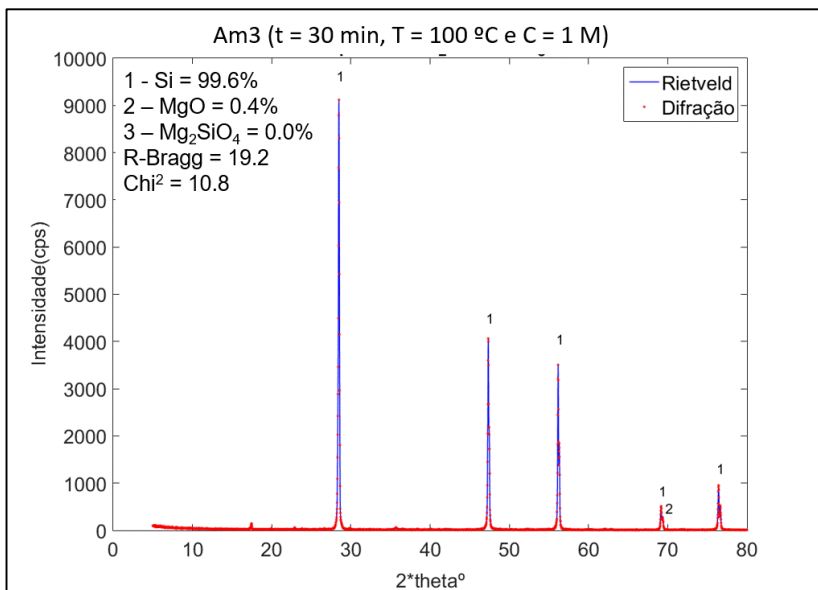
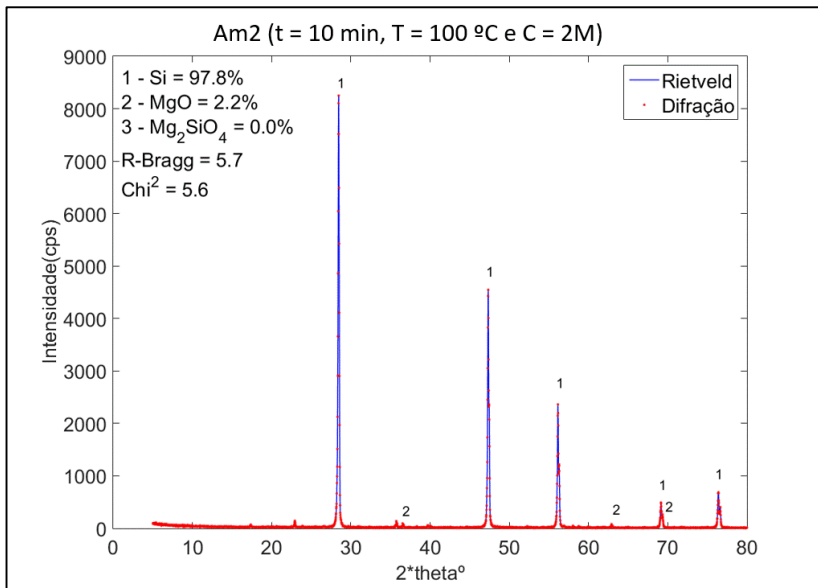
ANEXO B - AJUSTE DE CURVAS PARA OBTENÇÃO DA POTÊNCIA REAL DE AQUECIMENTO

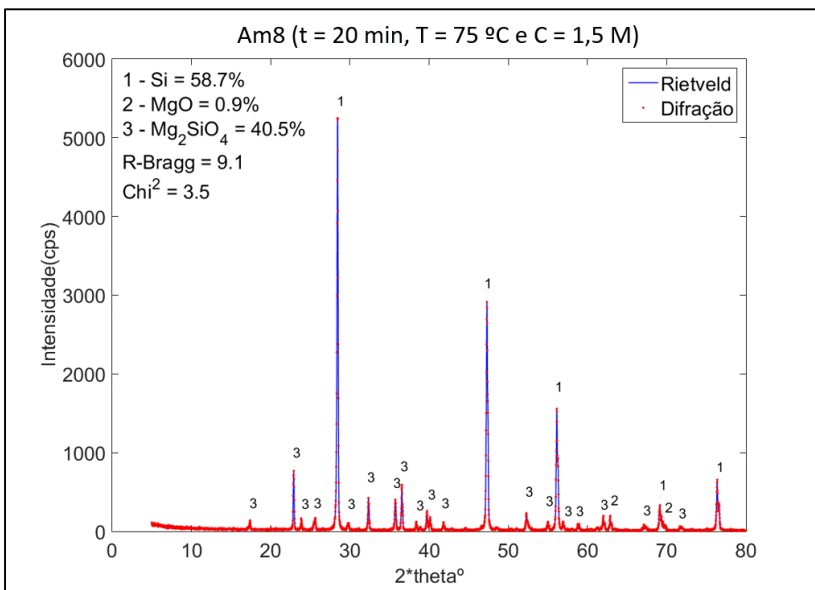
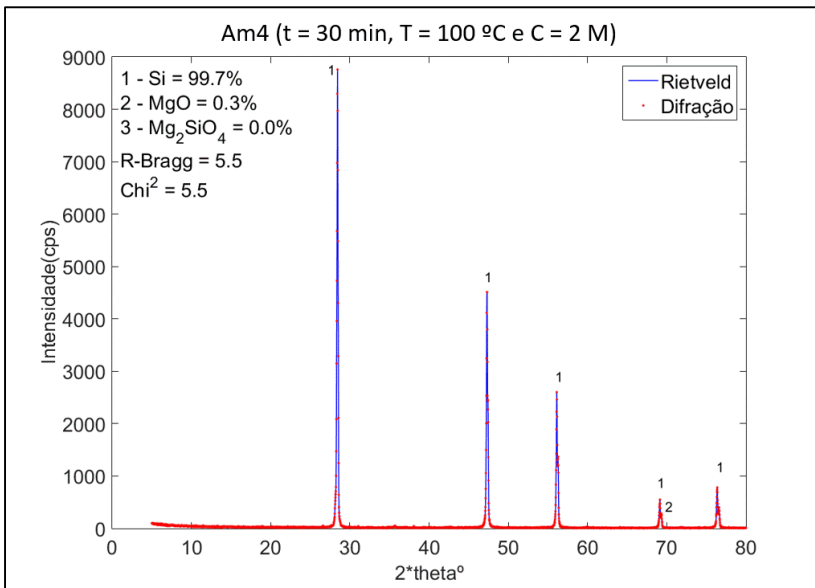


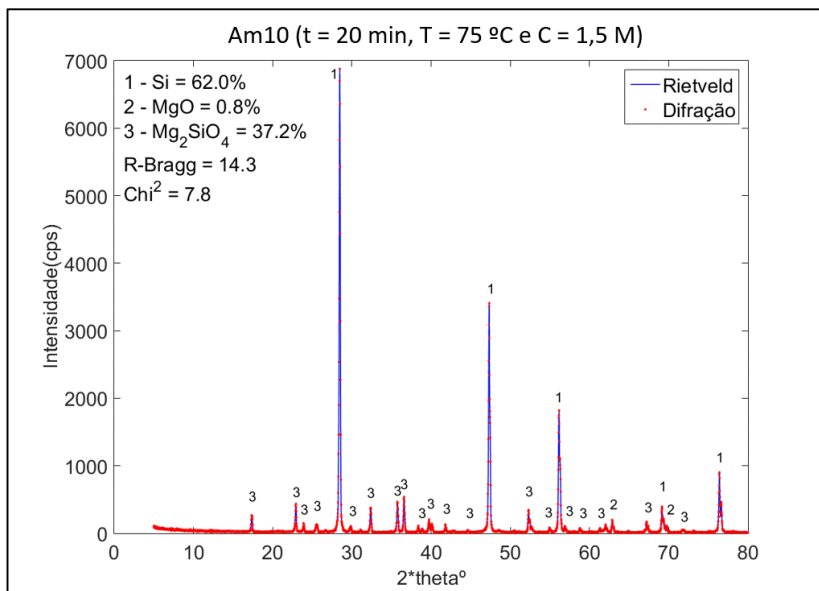
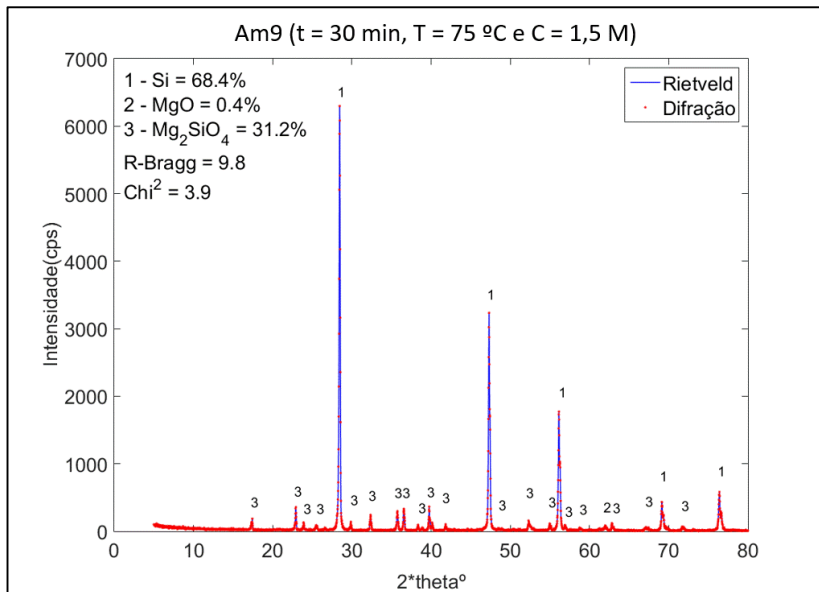


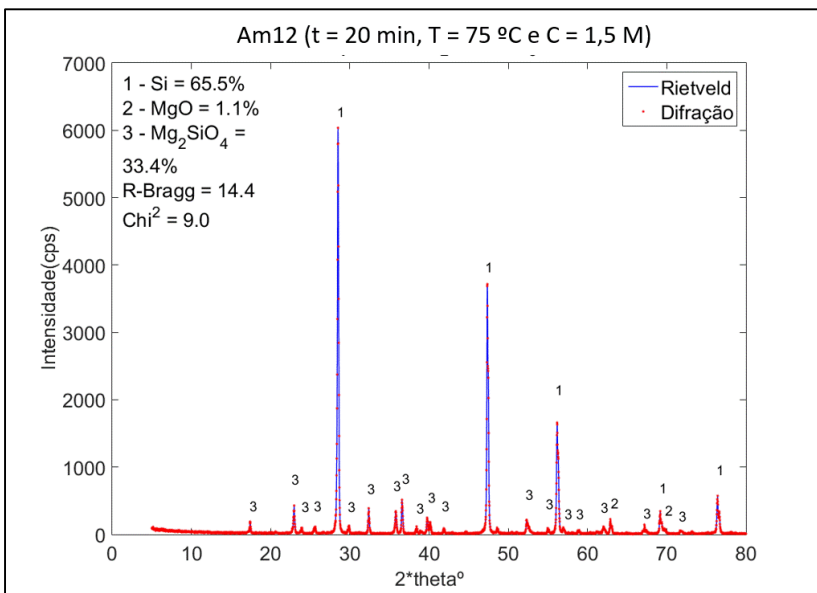
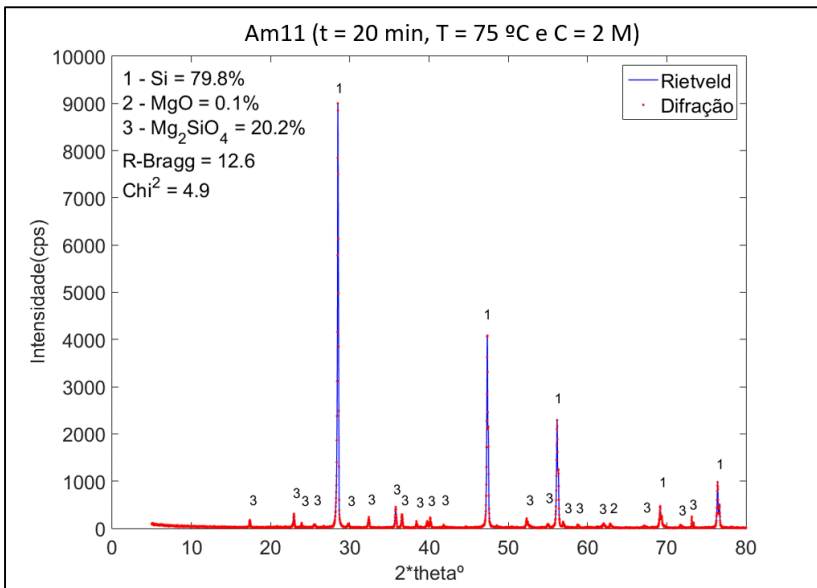
ANEXO C - Análise de DRX e refinamento de Rietveld

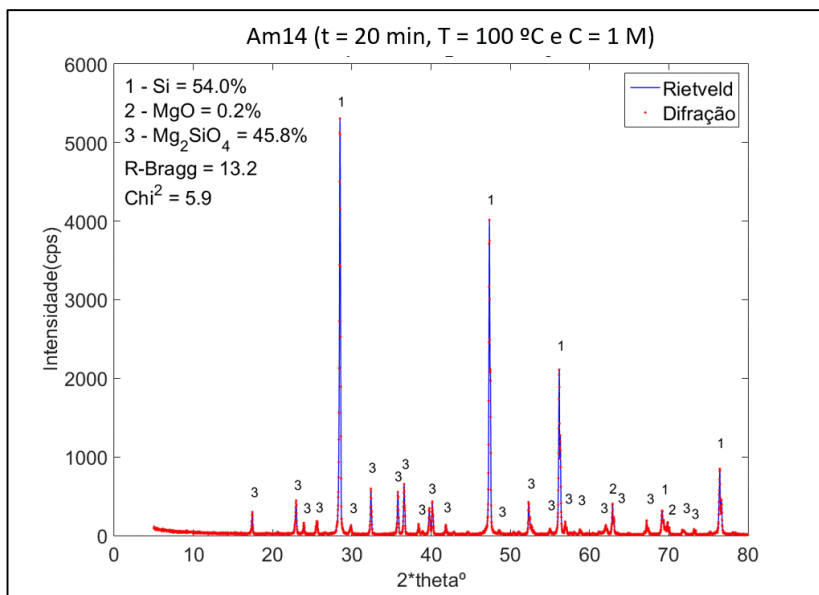
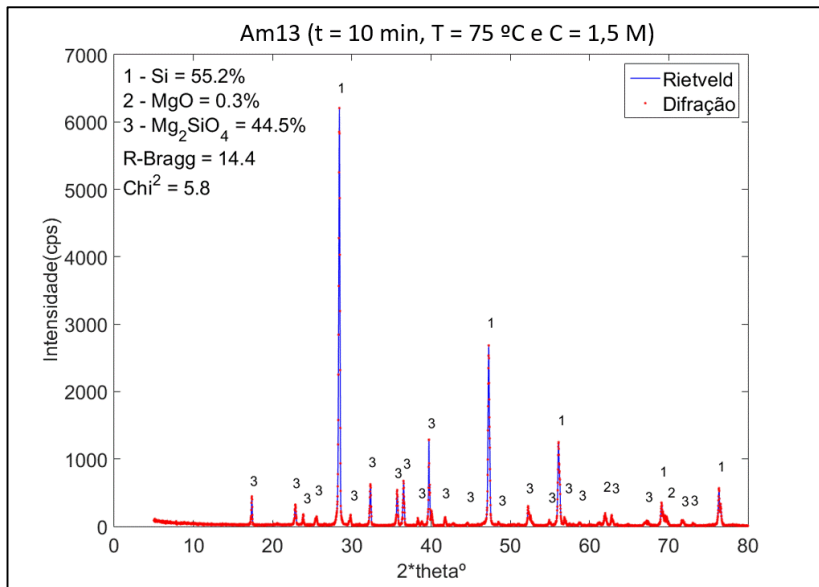


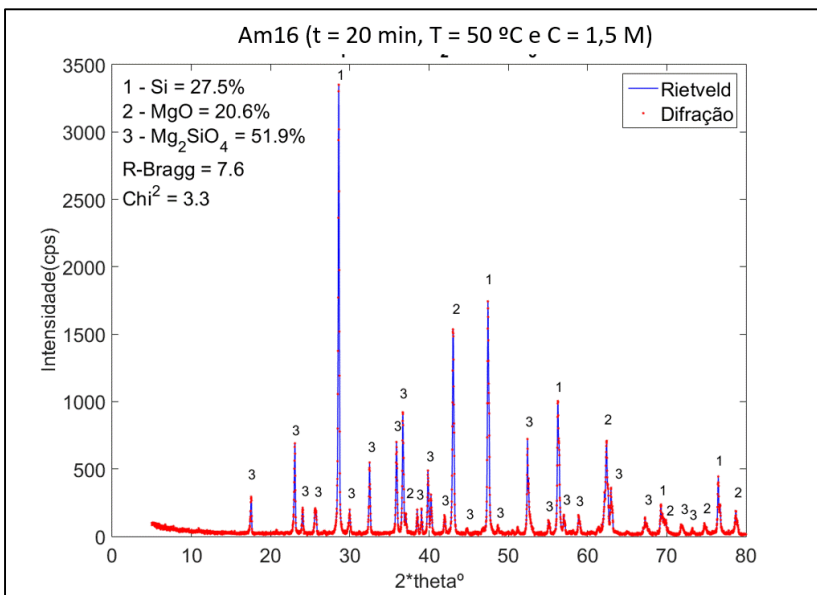
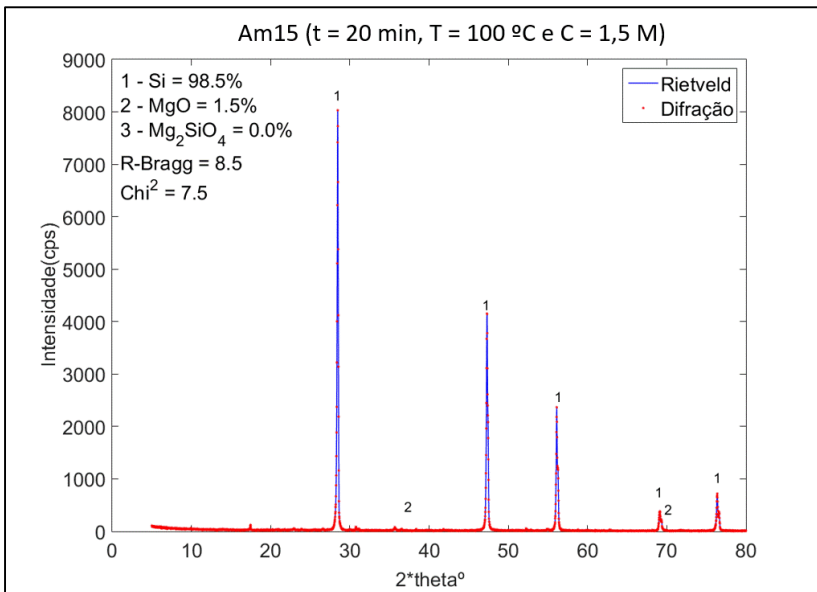


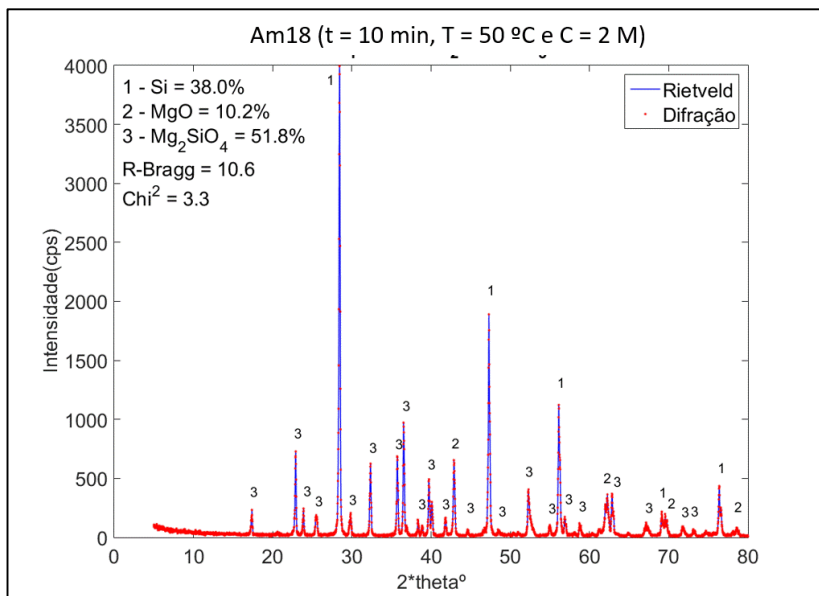
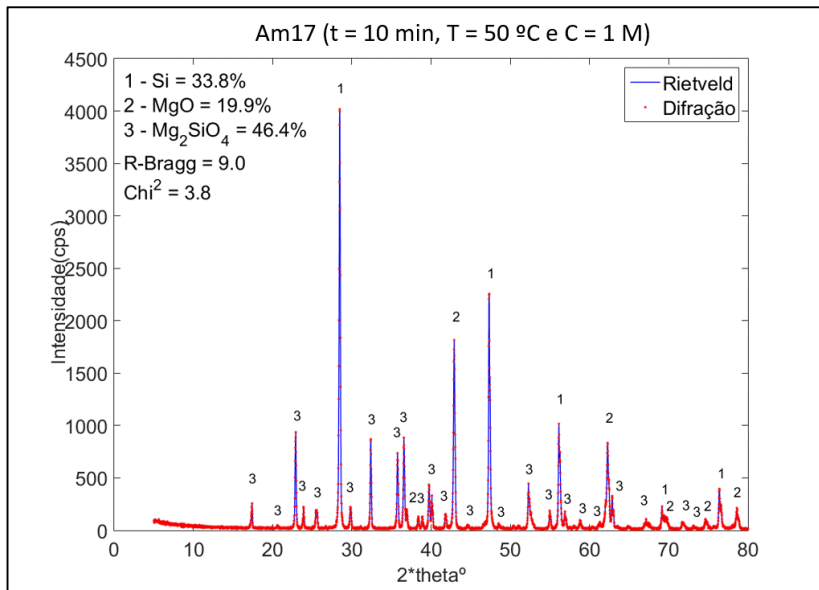


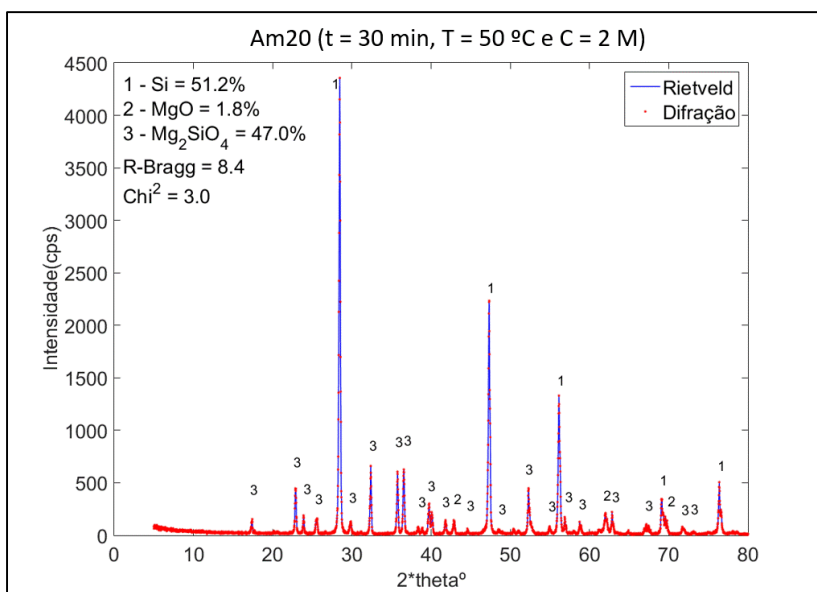
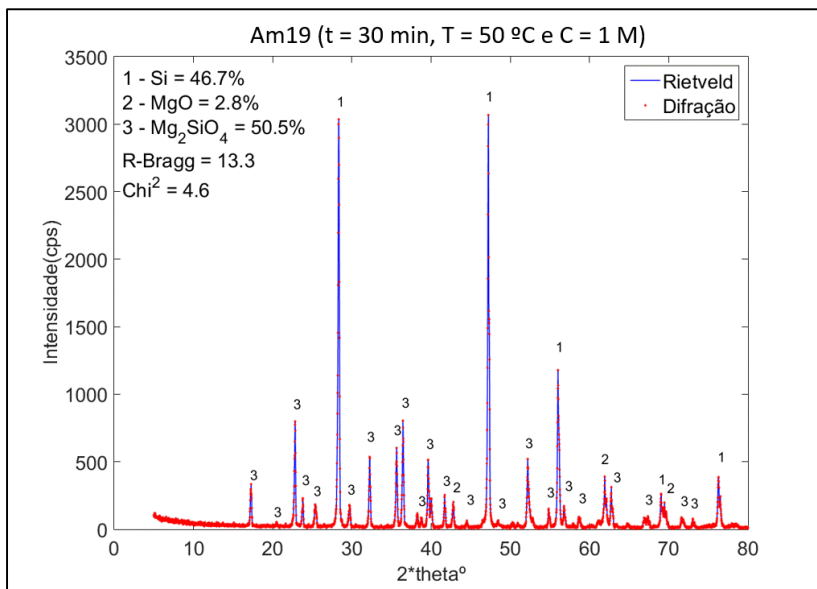












ANEXO D - A POTÊNCIA DE RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS ENTREGUE PARA CADA CONDIÇÃO DE LIXÍVIA

