

Rodrigo Ramos Silva

**PURIFICAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DO SILÍCIO
OBTIDO POR MAGNESIOTERMIA**

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

Silva, Rodrigo Ramos

Purificação Hidrometalúrgica do Silício Obtido por Magnesioterapia /
Rodrigo Ramos Silva ; orientador, Humberto Gracher Riella. Florianópolis.
110 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Silício grau metalúrgico. 3. Livixiação ácida. 4.
Cinética não isotérmica. I. Riella, Humberto Gracher. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Rodrigo Ramos Silva

**PURIFICAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DO SILÍCIO
OBTIDO POR MAGNESIOTERMIA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 15 de agosto de 2016.

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

Banca Examinadora:

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcio A. Fiori, Dr.
Universidade Comunitária da Região de Chapecó (Videoconferência)

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

Rozineide A. A. Boca Santa, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado a todas as
forças inerciais.

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos a uma parte minha inquieta, inventiva e inconformada, sem a qual não estaria neste momentum evolutivo consciencial, incluo a esta homenagem a todos que em algum momento mesmo que tênue ou energético contribuíram para alterar, completar ou sugerir novas perspectivas a esta trajetória.

Todavia é mais que merecido citar nomes, começado por:

- Willian Boneli de Almeida, amigo, corajoso, competente e resiliente. Capaz de encontrar soluções e buscar energia para enfrentar os momentos difíceis;
- Geraldo Jose Mayer Martins por estender a mão no momento que eu mais precisava;
- Humberto Gracher Riella, por me receber, confiar e orientar nesta empreitada chamada conhecimento;
- Elídio Angioletto pela cordialidade, bondade e esperança nas horas tumultuadas, onde forças incontroláveis dominaram o caminho.
- A todos os professores e técnicos da UFSC, IPEN e UNESC por sua contribuição direta ou indireta neste trabalho;
- Amada Cristine Kretschmer Becker, companheira de longos anos, por existir, iluminar as sombras que as vezes tornam-se mais densas e sorrir, evento que enche de alegria minha passagem terrena;
- Aos meus familiares, Pai(s), Mãe, Irmãs e especiais pessoas que comungam a felicidade de poder coexistir em fraternidade;
- Por fim aos meus queridos amigos, pelo simples fato de gostarem de mim e eu de vocês.

Nunca aceite nada cegamente, conteste tudo
e faça a sua experiência.

(Waldo Vieira, 2015)

RESUMO

A redução magnesiotérmica da sílica é uma técnica alternativa de obtenção de silício metálico, através da reação da sílica com o magnésio metálico, produzindo óxido de magnésio e silício metálico, de acordo com a equação estequiométrica do processo: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{Mg}(\text{g}) \Rightarrow 2\text{MgO}(\text{s}) + \text{Si}(\text{s})$. Esta forma de redução revelou-se interessante pelo fato de consumir menos energia e não produzir efluentes gasosos, quando comparada com a redução carbotérmica, principal forma de obtenção do silício grau metalúrgico. Todavia o produto reacional formado é um pó que está física e ou quimicamente ligado, com cerca de 75% de óxido de magnésio e cerca de 25% de silício (além de outras espécies químicas de acordo com as condições de redução). Esta grande quantidade de MgO necessita ser separada do Si, para aproveitamento na indústria mundial. De acordo com a literatura a lixiviação ácida é uma técnica eficaz e bem sedimentada, empregada na solubilização de óxidos por um solvente ácido, como no caso específico do MgO por HCl, objetivando a concentração da espécie que se quer obter, neste caso o Si. Utilizou-se nesta dissertação um planejamento experimental fatorial para estudar o efeito da variação dos seguintes fatores: concentração (ácido clorídrico (HCl) em concentrações de 1, 2 e 3M), temperatura (50, 65 e 80°C) e tempo (60, 90 e 120 min), com o intuito de obter silício metálico com purezas superiores a 94%, em uma única etapa. Além da lixiviação ácida, o material foi submetido a técnicas de caracterização (pó original e lixiviado) para conhecer suas características e quais os efeitos promovidos pela lixiviação. Os resultados foram comparados com outros estudos e especificamente o grau de pureza após a lixívia foi inter-relacionado com tabelas referenciais de silício metalúrgico e silício grau solar. As técnicas utilizadas na caracterização do material foram: determinação de fases mineralógicas por difração de Raios X, determinação da morfologia através da microscopia eletrônica de varredura – MEV, distribuição do tamanho de partículas a laser, determinação da área superficial e volume de poros por BET e análise química elementar por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP OES. Essas técnicas provaram que o material original em pó (denominado redução 26) é composto por silício metálico, óxido de magnésio e tungstênio, não foram encontrados picos referentes a sílica e ou fosterita. O pó possui morfologia com tendência a esfericidade, em uma faixa de distribuição de tamanho de partículas entre 0,04 a 110 μm , possui área superficial total de poros de 1,5061 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e uma distribuição de poros

(78%) entre 22 a 174 Å, podendo o mesmo ser considerado como um pó mesoporoso. Após os tratamentos verificou-se que a concentração é o principal fator que influi na lixiviação, havendo pequenos efeitos negativos combinados dos fatores temperatura e tempo, e efeitos positivos em menor proporção de todos os fatores combinados. Especificamente as lixívias com concentração de 1M de HCl, em todas das temperaturas e tempos não ultrapassaram 40% de fração lixiviada, evidenciando carência de reagente HCl. Com concentrações de 2M de HCl a conversão de MgO chegou no máximo a 52% de fração lixiviada, todavia com concentrações de 3M chegou-se a 76% de conversão, isto é, 99,66% de MgO extraído, resultado superior ao encontrado na literatura, em uma única etapa de lixiviação e com o mesmo material.

Palavras chave: Química; silício grau metalúrgico; lixiviação ácida; cinética não isotérmica.

ABSTRACT

The magnesiothermic reduction of silica is an alternative technique for obtaining metallic silicon by reaction of the silica with metallic magnesium to produce magnesium oxide and silicon metal, according to the procedure stoichiometric equation: $\text{SiO}_2 (\text{s}) + 2\text{Mg} (\text{g}) \rightarrow 2\text{MgO} (\text{s}) + \text{Si} (\text{s})$. This way of reducing proved interesting because of consuming less power and does not produce emissions, when compared with the carbothermal reduction of the main form to obtain metallurgical grade silicon. However, the reaction product formed is a powder that is physically and or chemically bound with about 75% MgO and about 25% silicon metal (in addition to other chemical species under reducing conditions). This large amount of MgO needs to be separated from Si, for use in the global industry. According to the literature acid leaching is an effective and well sedimented technique employed in solubilizing oxides by an acid solvent, as in the specific case of MgO, aiming at concentration of the species to be obtained in this case Si. It was used in this work factorial experimental design to study the effect of varying the following factors: concentration (HCl hydrochloric acid at concentrations of 1, 2 and 3M), temperature (50, 65 and 80 ° C) and time (60, 90 and 120 min), in order to obtain metallic silicon with purities greater than 94% by one step. In the acid leaching, the material was subjected to characterization techniques (original and powder leached) to know their characteristics and which effects caused by leaching. The results were compared with the literature and specifically the purity after the leach was interrelated with reference tables metallurgical silicon and solar grade silicon. The techniques used in the characterization of the material were: determination of mineralogical phases by X-ray diffraction, determination of morphology by scanning electron microscopy - SEM, the laser particle size distribution, determination of surface area and pore volume by BET and elemental chemical analysis by atomic emission spectrometry by inductively coupled plasma - ICP OES. These techniques have proved that the powder material (called reduction 26) consists of silicon metal, magnesium oxide and tungsten were not found concerning peaks and silica or fosterita. The powder morphology has a tendency to sphericity, in a particle size distribution range of 0.04 to 110 micrometres has total surface area of pores of 1.5061 m² g⁻¹ and a pore distribution (78%) of 22-174 Å, it may be considered as a mesoporous powder. After the treatments it was found that the concentration is the main effect of leaching within the specified levels, with little adverse effect of

combined temperature and time, and positive effects in a smaller proportion of all factors combined. Specifically the lye with a concentration of 1 M HCl in all temperatures and times did not exceed 40% of leached fraction, suggesting lack of HCl reagent. HCl 2M concentrations converting MgO already reached 52% of leached fraction, however 3M concentrations was reached at 76% conversion, ie 99.66% of MgO extracted, higher than that found in the literature.

Keywords: Chemistry; metallurgical; grade silicone; acid leaching; non-isothermal kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Silício metálico.....	34
Figura 2. Imagem de um wafer de célula solar contendo uma célula concentradora de quatro junções. ©Fraunhofer ISE	38
Figura 3. Consumo, crescimento e tendência de mercado, desde o ano 2000 até 2019 em toneladas métricas de silício. Barras vermelhas ligas de alumínio, rosas silicones, azul escuro poli silício e azul claro outros	39
Figura 4. Efeito da temperatura na fração dissolvida de MgO utilizando HCl 1M.....	46
Figura 5. Efeito da concentração de HCl na fração dissolvida de MgO.	47
Figura 6. Forno a poço usado para a redução magnetotérmica da sílica.	53
Figura 7. Diagrama de caracterização das amostras.	55
Figura 8. Conjunto de equipamento montado para lixiviação ácida.	61
Figura 9. Diagrama esquemático do experimento.....	61
Figura 10. Conjunto de equipamentos utilizados na lixívia ácida.....	61
Figura 11. Conjunto de filtração	61
Figura 12. Difratoograma de Raios x obtido da amostra Redução 26 sem o tratamento de lixiviação. Resultados experimentais e obtidos por refinamento de Rietveld.....	67
Figura 13. Difratoograma de Raios X do experimento 07 (3M, 80°C e 120 min) com refinamento de Rietveld.	70
Figura 14. Difratoograma de raios x obtido para o experimento em condições de 1M, 80° C e 120 min.	71
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura do material original “redução 26” com ampliação de 3000x.....	72
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura do material original “redução 26” com ampliação de 5000x.....	73
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 3000 vezes, combinada com mapeamento superficial obtido por microsonda EDS para identificação dos elementos contidas na amostra.....	74
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes, combinada com mapeamento superficial obtido por microsonda EDS para identificação dos elementos contidas na amostra.....	74
Figura 19. Distribuição de partículas a Laser.....	75
Figura 20. Distribuição de partículas a laser do experimento 07.	77
Figura 21. Isotherma de adsorção/dessorção do pó original “redução 26”	78
Figura 22. Gráfico da equação de BET linearizada.	81
Figura 23. Distribuição de tamanho de poros pelo método de dessorção BJH, destacando a maior frequência com diâmetro de 22 Å.	82
Figura 24. Representação dos percentuais de distribuição do tamanho dos poros, sendo que 78% dos poros estão contidos nos limites especificados a mesoporos (IUPAC), 21% de micro poros e 1% de macroporos (amostra original).	82

Figura 25. Curvas de conversão da fração lixiviada α (MgO) em diferentes concentrações de HCl e temperaturas reacionais.	88
Figura 26. Relacionamento entre $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$ por $1/T$ para a determinação da energia de ativação, fator de forma e posterior constante de velocidade aparente K , gráfico referente ao experimento 7 (3M; 80° C; 120 min).	89
Figura 27. Diagnóstico de normalidade - Curva de probabilidade da normal para os valores de resíduos.	94
Figura 28. Diagnostico de independência - Resíduos pelas corridas	95
Figura 29. Metodologia de superfície de resposta	95
Figura 30. Superfície de resposta com suas curvas de nível, geradas através do modelo estatístico considerando % MgO x concentração x temperatura.	98
Figura 31. Superfície de resposta da Fração lixiviada x temperatura x concentração.	100
Figura 32. Superfície de resposta demonstrando a variação da função desejabilidade x temperatura x concentração, no qual é possível observar em vermelho os maiores níveis da função.	103
Figura 33. Curvas de níveis apresentando o melhor ponto de predição correspondente a valor de 97,37 da função desejabilidade.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de impurezas contidas no silício metalúrgico comercial, usado em ligas de alumínio e indústrias químicas. Todos os dados estão em ppm(w).....	35
Tabela 2. Especificação das impurezas contidas no silício grau solar para produção de células solares conforme norma SEMI PV 49-0613.....	37
Tabela 3. Matriz de planejamento experimental fatorial do presente estudo. ...	59
Tabela 4. Quantidades utilizadas de MgO no experimento.....	63
Tabela 5. Cálculo das soluções de HCl.....	64
Tabela 6. Solução com concentração de 1M de HCl	64
Tabela 7. Solução com concentração de 2M de HCl	64
Tabela 8. Solução com concentração de 3M de HCl	64
Tabela 9. Percentuais das fases encontradas na redução 26.....	68
Tabela 10. Descrição da fase MgO (periclase)	68
Tabela 11. Descrição da fase Si (silício).....	69
Tabela 12. Descrição da fase W (tungstênio).....	69
Tabela 13. Percentuais das fases encontradas no experimento 7.	71
Tabela 14. Percentuais das fases encontradas no experimento 15.	72
Tabela 15. Diâmetros das partículas correspondentes ao pó original.....	75
Tabela 16. Comparação dos diâmetros do pó original com a média dos 11 experimentos (lixívias), mesmo sem explicação estatística é possível observar que os tratamentos resultaram em uma significativa diminuição dos diâmetros das partículas.	76
Tabela 17. Diâmetros das partículas correspondentes a lixívia 7.....	77
Tabela 18. Resultados da análise multipoint BET	80
Tabela 19. Dados de distribuição de tamanho de poros BJH.....	83
Tabela 20, Tabela comparativa contendo a quantidade de impurezas do experimento 07, com os níveis do SGM encontrados no mercado, os quais ficaram bem abaixo de todos os elementos, com exceção ao boro.	85
Tabela 21. Tabela contendo os valores obtidos através da análise de ICP OES do experimento 7, comparados a norma vigente para uso em células solares PV 49-0613, dividida pela natureza dos elementos.	86
Tabela 22. Dados derivados de equação cinética de lixiviação não-isotérmica, a partir dos quais é possível observar a evolução da conversão da fração lixiviada com no decorrer do tempo e temperatura.....	90
Tabela 23. Matriz de planejamento contendo níveis, fatores e respostas.....	91
Tabela 24. Análise de variância (ANOVA) para a resposta % Si (dados em vermelho apresentam valores significativos).	92
Tabela 25. Determinação do ajuste do modelo	93
Tabela 26. Análise de variância (ANOVA) para a resposta % MgO (dados em vermelho apresentam valores significativos).	96
Tabela 27. Determinação do ajuste do modelo - %MgO	97
Tabela 28. Análise de variância (ANOVA) para a resposta Fração lixiviada (dados em vermelho apresentam valores significativos).....	99

Tabela 29. Determinação do ajuste do modelo – Fração lixiviada.	99
Tabela 30. Atribuição de critérios para a otimização do experimento.	101
Tabela 31. Resultado da função desejabilidade contendo as desejabilidades individuais nos intervalos de confiança especificado na análise estatística.	102
Tabela 32. Soluções calculadas de acordo com os critérios contidos na tabela 30, determinando valores para os fatores e predição das respostas, desejabilidade	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Análise química elementar por ICP OES do experimento 07 (3M, 80° C e 120 min) com resultados em ppm (m).....	84
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD	Deposição química de vapor
DRX	Difratometria de Raios-X
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão
SGE	Silício Grau Eletrônico
SGM	Silício Grau Metalúrgico
SGS	Silício Grau Solar
SEMI	<i>Semiconductor Equipment and Materials International</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fração lixiviada
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Mulita
CaO	Óxido de Cálcio
CH_3COOH	Ácido Acético
CO	Monóxido de Carbono
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HNO_3	Ácido Nítrico
m	Massa total
M	Metal
Mg_2Si	Siliceto de Magnésio
Mg_2SiO_4	Forsterita
MgCl_2	Cloreto de Magnésio
R	Constante universal dos gases
SiCl_4	Tetracloroeto de Silício
SiO_2	Óxido de Silício

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	29
1.1 OBJETIVOS.....	31
1.1.1 Objetivo Geral.....	31
1.1.2 Objetivos Específicos.....	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.2 - REAÇÕES QUÍMICAS DO SILÍCIO.....	34
2.2.1 - Reação com Halogenetos.....	34
2.2.2 - Reação com ácidos.....	34
2.2.3 - Reação com bases.....	35
2.3 - PUREZA DO SILÍCIO.....	35
2.4 - APLICAÇÕES E MERCADO DO SILÍCIO METÁLICO.....	38
2.5 - MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO SILÍCIO METÁLICO A PARTIR DA SÍLICA.....	39
2.5.1 - Redução Carbotérmica.....	39
2.5.2 - Redução metalotérmica.....	40
2.5.2.1 - Redução Magnesiotérmica.....	41
2.6 - FORMAS DE PURIFICAÇÃO.....	42
2.6.1 - Rota Química.....	42
2.6.2 - Rota metalúrgica.....	42
2.7 - LIXIVIAÇÃO.....	44
2.7.1 - Lixiviação de MgO.....	45
2.7.2 - Lixiviação do Si.....	48
2.8 - REAÇÕES HETEROGÊNEAS.....	48
3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	53
3.1 - SÍNTESE DO MATERIAL.....	53
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54

3.2.1 - Difração de Raios X e quantificação por Rietveld.....	55
3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	55
3.2.3 - Distribuição do tamanho de partículas a Laser.....	56
3.2.4 - Determinação da Área Superficial e Volume de Poros.....	56
3.2.5 - Análise química elementar por ICP-OES.....	56
3.2.6 - Determinação do pH - Potencial Hidrognênico.....	57
3.3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	57
3.4 – Aparato de lixiviação e etapas da lixívia.....	60
3.4.1 - Preparo dos reagentes.....	62
3.4.1.1 - Quantidade de sólidos.....	62
3.4.1.2 - Solução Ácida.....	63
3.5 - DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DOS REAGENTES.....	65
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1 - DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES ATRAVÉS DA DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X.....	67
4.1.1 - Difratoograma de raios x da amostra redução 26.....	67
4.1.2 - Difratoograma de raios x do experimento 07 (3M, 80° C e 120 min).....	70
4.1.3 - Difratoograma de raios x do experimento 15 (1M, 80° C e 120 min).....	71
4.2 - AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..	72
4.3 - DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	75
4.3.1 - Análise da distribuição de tamanho de partículas da amostra redução 26.....	75
4.3.2 - Distribuição de tamanho de partículas do experimento 7 (3M, 80° C, 120 min).....	76

4.4 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS POR BET.....	78
4.4.1 – Isoterma de adsorção/dessorção.....	78
4.4.2 - Análise multipoint BET.....	79
4.4.3 - Análise BJH.....	81
4.5 - ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE – ICP OES.....	83
4.6 - DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA REACIONAL.....	87
4.7 - ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	91
4.7.1 - Análise da resposta 01 (% silício).....	92
4.7.2 - Análise da resposta 02 (% MgO).....	96
4.7.3 - Análise da resposta 03 (fração lixívia).....	98
4.8 - OTIMIZAÇÃO DA LIXÍVIA.....	100
5 - CONCLUSÃO.....	105
REFERÊNCIAS.....	107

1 - INTRODUÇÃO

Silício, do latim *silex ou silicis*, quer dizer “pedra dura”, é um elemento químico de símbolo Si, de número atômico 14, considerado por muitos como um dos elementos que mais contribuíram para o estilo de vida contemporâneo, intimamente ligado a tecnologia.

A forma tradicional de obtenção do silício metálico (comumente denominado silício grau metalúrgico) é o tratamento termoeletrônico de redução do óxido de silício, através de uma fonte de carbono em um forno elétrico de arco submerso. Processo de grandes dimensões conhecido como redução carbotérmica. Esta redução possui alguns inconvenientes como a necessidade de uma grande quantidade de energia elétrica e uma considerável produção e emissão de poluentes gasosos (CO₂). A pureza do silício grau metalúrgico obtido no final do processamento que é ofertado ao mercado, situa-se entre 98 a 99,5%.

Alternativamente a esse processo, diversos pesquisadores e empresas vêm ao longo das últimas décadas buscando operações inovadoras com o objetivo de reduzir o consumo de energia elétrica e de emissões de gases poluentes. Especificamente uma operação denominada redução magnesiotérmica, revelou-se interessante do ponto de vista energético e ambiental, pelo fato de ser exotérmica e praticamente se auto sustentar, requerendo uma menor quantidade de energia, quando comparado a redução carbotérmica. Este ganho é devido ao fato de que a magnesiotermita da sílica ocorre em sistema fechado, isto é, sem emissões de gases durante o processo. Todavia o produto final da reação é um pó fino, escuro, contendo grande fração (cerca de 75%) de óxido de magnésio (MgO) e (cerca de 25%) de silício metálico (Si). Dependendo das condições termodinâmicas do processo, outras fases ainda podem ser formadas, como a fosterita (Sadique, 2010).

O grande problema deste processo está na separação das espécies químicas MgO e do Si metálico, que estão fisicamente e ou quimicamente ligadas. De acordo com a literatura atual, a principal técnica utilizada pelos centros acadêmicos e pela indústria para a separação de fases ou espécies químicas sólidas é denominada de “lixívia”. Trata-se de um processo (contida dentro da grande área da hidrometalurgia) que utiliza solventes ácidos ou básicos para a dissolução de uma ou mais frações sólidas, com o objetivo de concentrar a espécie de valor.

Autores como Rashman e Fedoročková (2004), apresentaram em seus trabalhos as taxas de dissolução do MgO, utilizando solventes

ácidos em diversas concentrações, temperaturas e tempos, entretanto utilizaram um MgO de alta pureza e ou magnesita. Não foi encontrado na leitura especializada uma extensa bibliografia sobre a magnesiotermy do óxido de silício. Somente Sarder Elius Sadique (2010) apresentou em sua dissertação de mestrado, resultados referentes a obtenção de Si metálico utilizando a redução magnesiotérmica da sílica. Neste trabalho, Sadique realizou a redução, purificação do produto reacional através de lixívia ácida e caracterização do material. Especificamente em relação as lixívia, Sadique apresentou resultados sobre a utilização de diversos ácidos, temperaturas e tempos de processamento. Os melhores resultados atingiram 94% de pureza do Si metálico, em cerca de uma hora de reação a 60° C. Mesmo apresentando um trabalho amplo e bem executado, aspectos intrínsecos a técnica ficaram suprimidos, carecendo maior esclarecimento. Considerou-se necessária a ampliação deste estudo, especificamente a lixívia em uma etapa, com o objetivo de se atingir maiores índices de puridades do Si lixiviado. Considerou-se ainda imperativo a realização de uma análise estatística para conhecer os efeitos da variação da concentração, temperatura e tempo para a maximização da operação, além da caracterização do material e comparação da pureza obtida no Si lixiviado, com o silício metalúrgico comercial e a especificação internacional de silício grau solar.

O primeiro e segundo capítulos deste trabalho tratam, respectivamente, de uma breve introdução sobre a redução carbotérmica e magnesiotérmica, lixiviação e dos objetivos desta dissertação.

No terceiro capítulo é apresentado o referencial teórico, com informações sobre o silício, possíveis reações químicas, tabelas de pureza, aplicações e mercado. Considerou-se importante também abordar brevemente a redução carbotérmica e magnesiotérmica, bem como suas formas de purificação e reações químicas heterogêneas em regime não isotérmico envolvidas no processo. O quarto capítulo apresenta a metodologia experimental utilizada na pesquisa. O quinto capítulo apresenta os resultados e discussões. O sexto e sétimo capítulos abordam as conclusões e trabalhos futuros. No oitavo e último capítulo estão listadas as referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação da lixiviação ácida em uma única etapa, como forma de purificação do silício metálico obtido pelo processo magnesiotérmico da sílica.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, podem ser citados:

1. Caracterização através de técnicas físico-químicas como DRX, BET, MEV e ICP-OES do material para determinação de sua pureza e comparação com tabelas referenciais de purezas encontradas nos produtos comerciais.
2. Determinação de parâmetros cinéticos em regime não isotérmico para conhecer a velocidade reacional e a energia de ativação envolvidas em cada experimento.
3. Estudo estatístico para a determinação do ponto ótimo de operação, isto é, determinar a melhor concentração, temperatura e tempo, com o objetivo de diminuir o percentual de MgO e aumentar o percentual de silício.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O SILÍCIO

Devido ao fato do silício somente aparecer em compostos, durante muito tempo acreditou-se que o dióxido de silício era um elemento. No século XVIII, Antoine Lavoisier (1743-1794) avançou na hipótese de que talvez se tratasse de um óxido de um elemento desconhecido. Apenas no início de 1800 que o silício foi reconhecido como um elemento. Mas os químicos tiveram grandes problemas para o isolarem de sua forte ligação com o oxigênio. Somente após a criação de um método muito bem sucedido para separação de elementos, desenvolvido pelo cientista Inglês chamado Humphry Davy (1778-1829), cuja metodologia era baseada na fusão de compostos a partir de uma corrente elétrica que fluía através dos mesmos é que foi possível a produção elementar de sódio, potássio, cálcio, entre outros. Foi através de uma readequação do método realizado em 1823 pelo químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), que o silício foi isolado pela primeira vez (NEWTON, 2010).

Silício, do latim *silix* ou *silicis*, quer dizer “pedra dura”, é um elemento químico de símbolo Si, de número atômico 14 do Grupo 14 (IVA) da tabela periódica que faz parte da família do carbono. Os outros elementos desta família incluem o carbono, germânio, estanho e o chumbo (NEWTON, 2010). Sua massa atômica é 28,0855 com cerca de $4,6638 \times 10^{-23}$ g por átomo. A sua densidade é de $2,328 \text{ g cm}^{-3}$ que corresponde a cerca de 5×10^{22} átomos cm^{-3} . É encontrado de duas formas alotrópicas diferentes uma amorfa e outra cristalina, sendo a primeira na forma de um pó pardo mais reativo que sua variante cristalina que possui a mesma estrutura cristalina do diamante. O silício cristalino de alta pureza é um material frágil com uma aparência metálica cinza conforme Figura 1.

Figura 1. Silício metálico

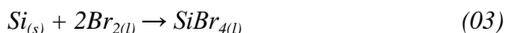
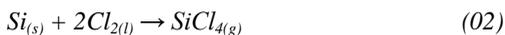


Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>

2.2 - REAÇÕES QUÍMICAS DO SILÍCIO

2.2.1 - Reação com Halogenetos

O silício reage vigorosamente com todos os halogênios para formar tetra-halogenetos de silício. Desta forma ele reage com o flúor (F_2), cloro (Cl_2), bromo (Br_2), e iodo (I_2), de modo a formar, respectivamente, fluoreto de silício (SiF_4), cloreto de silício ($SiCl_4$), brometo de silício ($SiBr_4$) e iodeto de silício (SiI_4), conforme equações correspondentes de 01 a 04, abaixo. A reação com flúor realiza-se à temperatura ambiente, entretanto as outras espécies necessitem de temperatura acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ (EBSWORTH, 1963).



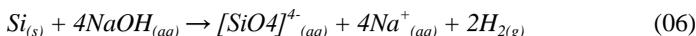
2.2.2 - Reação com ácidos

O silício não reage com a maioria dos ácidos sob condições normais, mas é dissolvido pelo ácido fluorídrico, HF, conforme reação representada pela (equação 5) que aparentemente é impulsionada pela estabilidade do complexo de fluoreto de Si $[SiF_6]^{2-}$ (EBSWORTH, 1963).



2.2.3 - Reação com bases

O silício é atacado por bases, tais como o hidróxido de sódio aquoso para formar silicatos conforme representado na equação 06, espécies complexas contendo o ânion $[SiO_4]^{4-}$ (EBSWORTH, 1963).



2.3 - PUREZA DO SILÍCIO

O silício metálico é encontrado no mercado fundamentalmente de três (03) formas diferentes, cada forma está associada com um grau de pureza, as quais são denominadas como: silício grau metalúrgico (SGM), silício grau solar (SGS) e silício grau eletrônico (SGE).

O silício metálico mais comum, denominado “silício metalúrgico” é proveniente da redução carbotérmica da sílica em fornos elétricos e é disponibilizado no mercado com uma pureza típica de 96 a 98%, podendo chegar até os níveis de 99,5% de pureza. Abaixo, encontra-se a Tabela 1 que contém as quantidades dos elementos encontrados comumente no SGM comercial (LUQUE, 2011).

Tabela 1. Quantidade de impurezas contidas no silício metalúrgico comercial, usado em ligas de alumínio e indústrias químicas. Todos os dados estão em ppm(w).

Elemento	Concentração (ppm)	
	Baixa	Alta
O	100	5000
Fe	300	25000
Al	300	5000
Ca	20	2000
C	50	1500
Ti	100	1000
Mn	10	300
V	1	300
B	5	70
P	5	100
Cu	5	100
Cr	5	150
Zr	5	300
Mo	1	10

Fonte: adaptado de Luque (2011).

Em aplicações mais avançadas, o silício que é utilizado como matéria prima básica na fabricação dos semicondutores é disponibilizado também em diferentes graus de pureza. Esses graus são obtidos a partir da purificação do SGM, utilizando-se diversas técnicas sequenciais para remoção de impurezas.

A entidade internacional que responde pela padronização do setor dos semicondutores chama-se SEMI - Semiconductor Equipment and Materials International, uma associação global da indústria que serve a cadeia de abastecimento das indústrias de micro e nano-eletrônica, a qual compila os padrões que devem ser seguidos pelo setor. A norma *SEMI PV49-0613 (Test Method for the Measurement of Elemental Impurity Concentrations in Silicon Feedstock for Silicon Solar Cells by Bulk Digestion, Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry)* é utilizada como um dos métodos de caracterização do silício usado na fabricação de células solares. A técnica de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente mede a concentração de impurezas metálicas contidas na amostra. Esta norma é dividida em 04 categorias, isto é faixas de pureza, sendo a primeira categoria (I) com maior grau de pureza e a quarta (IV) com menor pureza. As categorias são agrupadas e quantificadas de acordo com a natureza dos elementos, denominados: aceitadores, doadores, metais de transição/pós transição e alcalinos/alcalinos terrosos. Conforme é possível observar através da Tabela 2 (SEMI PV 49-0613).

Tabela 2. Especificação das impurezas contidas no silício grau solar para produção de células solares conforme norma SEMI PV 49-0613.

Características gerais						
CATEGORIA			I	II	III	IV
Método de manufatura			CVD, refinamento metalúrgico e outros			
Aceitadores			B, Al			
Doadores			P, As, Sb			
Metais de transição e pós transição			Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo			
Alcalinos e alcalinos terrosos			Na, K, Ca			
Características químicas						
CONCENTRAÇÃO			I	II	III	IV
Íons aceitadores	L	ppba	≤ 1	≤ 20	≤ 300	≤ 1000
	T			± 5	± 20	± 150
Íons doadores	L	ppba	≤ 1	≤ 20	≤ 50	≤ 720
	T			± 5	± 10	± 150
Oxigênio		ppma	NE	NE	NE	NE
Carbono		ppma	$\leq 0,3$	≤ 2	≤ 5	≤ 100
CTMT	L	ppba	≤ 10	≤ 50	≤ 100	≤ 200
CTAAT	L	ppba	≤ 10	≤ 50	≤ 100	≤ 4000

Fonte: Adaptado de Luque (2011).

Onde:

CTMT – Concentração total de metais de transição;

CTAAT – Concentração total de alcalinos e alcalinos terrosos;

L – Limite;

T – Tolerância;

NE – Não especificado.

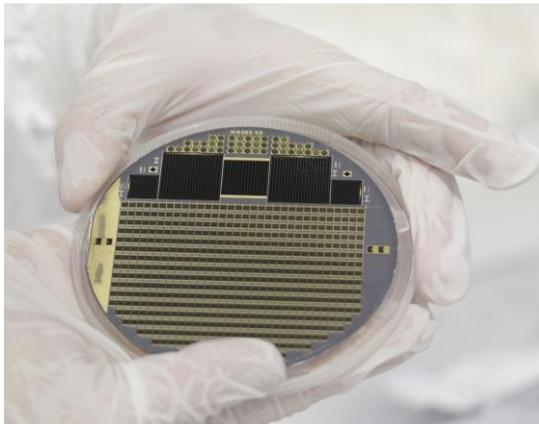
Ambas as tabelas 01 e 02 são utilizadas como referencial para caracterização de impurezas contidas no silício na atualidade (LUQUE, 2011).

2.4 - APLICAÇÕES E MERCADO DO SILÍCIO METÁLICO

O silício é um elemento utilizado por diversas indústrias na forma de areias quartzosas, argilas, ligas metálicas, compósitos, semicondutores e silicones. Formas essas de suma importância na produção de cimento de Portland, ligas metálicas de alumínio, aço, bronze e latão, bem como na fabricação de vidros e cristais, abrasivos e peças especiais de carbetos. Por ser o material semicondutor mais abundante e de maior interesse da indústria eletrônica, é empregado como material básico para a produção de transistores para chips, de células fotovoltaicas, de circuitos eletrônicos e de sensores.

Especificamente nas células fotovoltaicas é usado como principal material de conversão da energia proveniente da radiação solar em energia elétrica, “efeito fotovoltaico”. A primeira geração de células fotovoltaicas é constituída por células de silício cristalino, que consistem de uma lâmina de silício, denominado waffer. A Figura 2, apresenta uma lâmina de silício de III-V geração, contendo uma célula concentradora de quatro junções com rendimento que pode chegar a mais de 40%, na conversão de luz solar em energia elétrica.

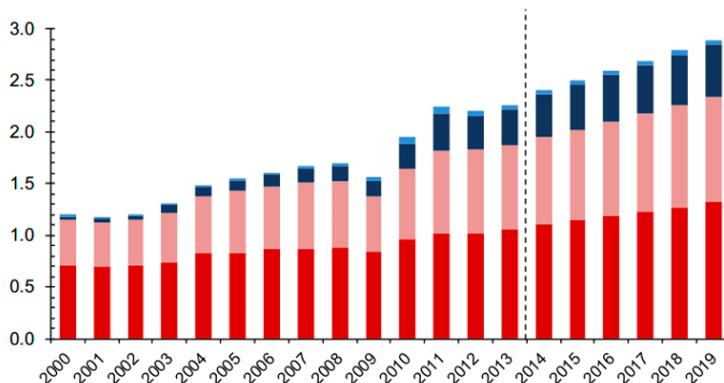
Figura 2. Imagem de um wafer de célula solar contendo uma célula concentradora de quatro junções. ©Fraunhofer ISE



Fonte: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/presseinformationen-2013/43.6-four-junction-solar-cell-under-concentrated-sunlight>

O mercado do silício vem ao longo das duas últimas décadas crescendo constantemente. No ano 2000 eram consumidas aproximadamente 1,2 milhões de toneladas métricas do insumo, o crescimento do consumo de silício apresenta-se promissor podendo praticamente triplicar até o ano de 2019, conforme é possível observar através da Figura 3. As principais formas de consumo são os mercados de ligas de alumínio, silicones e semicondutores em geral (ROSKILL, 2015).

Figura 3. Consumo, crescimento e tendência de mercado, desde o ano 2000 até 2019 em toneladas métricas de silício. Barras vermelhas ligas de alumínio, rosas silicones, azul escuro poli silício e azul claro outros



Fonte: <http://www.roskill.com/reports/steel-alloys/silicon/leaflet> 2015

2.5 - MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO SILÍCIO METÁLICO A PARTIR DA SÍLICA

2.5.1 - Redução Carbotérmica

A redução carbotérmica é conhecida como um tratamento químico de redução de uma substância mineral (quimicamente um óxido) com o emprego do gás CO, que tem origem numa substância portadora do elemento carbono, comumente encontrado nas formas de carvão, carvão vegetal, coque, coque de petróleo ou lascas de madeira (SCHEI 1998).

Neste processo, o carbono é o principal redutor dos óxidos metálicos, conforme reação apresentada na equação 07:



Sendo $aMeO_x$ (óxido de silício) e bC (carbono) como reagentes primários, e cMe (silício metalúrgico), $dMeC_z$ (carbeto de silício) e eCO (monóxido de carbono) como produtos reacionais. O gás monóxido de carbono é removido do processo através da zona de reação por correntes convectivas e desta forma proporciona a irreversibilidade reacional.

No decorrer das últimas décadas diversos pesquisadores promoveram o avanço no entendimento das operações envolvidas na redução carbotérmica, entre eles destacam-se:

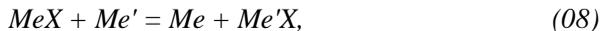
- Schei, Tuset e Tveit (1998) apresentaram estudos relevantes sobre termodinâmica, cinética, fenômenos de transporte e controle das operações. Sendo Schei o pesquisador de maior destaque.
- Uma extensa revisão das reações do sistema $SiO_2-C-SiC$ foi detalhada por Wiik (1990).
- Myrhaug (2003) publicou em sua tese estudos avançados sobre a reação entre o $SiO(g)$ e materiais carbonáceos.

A redução carbotérmica ainda hoje é o processo mais viável para a produção de silício grau metalúrgico. É realizada em fornos industriais com potências que podem variar de 1 a 40 MW, em plantas de maior ou menor complexidade. Todavia existem outras formas de redução para a obtenção do silício que serão abordadas a seguir (LUQUE 2011; SEETHARAMAN, 2014).

2.5.2 - Redução metalotérmica

É o tratamento químico de redução de uma substância mineral (óxido ou haleto) pelo emprego de um metal como agente redutor para a produção de um óxido ou outro metal de interesse (SEETHARAMAN, 2014).

A equação 08, “ideal”, descreve o processo:



Onde MeX é o óxido a ser reduzido, onde X pode ser: oxigênio, cloro ou flúor, portanto um óxido ou um haleto, Me' é o metal (agente)

reductor, Me o metal reduzido e Me'X o óxido formado através da reação (SEETHARAMAN, 2014).

Uma característica marcante desta operação é o fato do produto Me'X não se apresentar no estado físico gasoso – estado em que ele é normalmente encontrado em algumas reações de redução química (SEETHARAMAN, 2014).

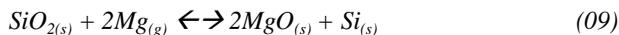
A redução metalotérmica normalmente é exotérmica. Quanto maior for a afinidade do agente reductor pelo oxigênio, mais exotérmica será a reação. Outra característica importante é o fato de que as reações podem se completar somente com uma ignição inicial. Quando o ponto de fusão do metal produzido é elevado, o produto reacional se apresenta sob a forma de um aglomerado ‘poroso’ sólido, trazendo entranhado em si todos os componentes (SEETHARAMAN, 2014).

Normalmente, a redução metalotérmica é empregada quando o metal a ser extraído apresenta uma forte tendência de formar carbonetos pela operação de redução carbotérmica.

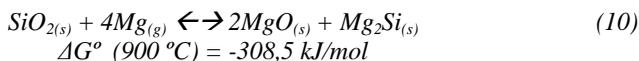
Dentre as reações metalotérmicas existentes, os metais que podem reduzir óxido de silício a silício metálico são: Ti, Al, Mg e Ca. Desses os mais indicados são o Mg e Ca pelo valor e facilidade de solubilização do óxido formado. O Al por sua vez tem o inconveniente de formar de mulita e alumina como produtos reacionais difíceis de serem lixiviados, já o Ti possui um alto valor de mercado (SEETHARAMAN, 2014).

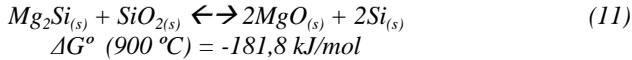
2.5.2.1 - Redução Magnesiotérmica

O processo de magnesotermia se baseia no princípio de que o Mg na forma gasosa reduz o quartzo formando Si e MgO. Essa reação ocorre entre as temperaturas de 400 e 1000 °C e é expressa pela seguinte reação representada pela equação 09, segundo SADIQUE (2010):

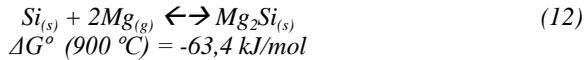


Outras reações intermediárias podem ocorrer nas etapas iniciais, promovendo a formação de Mg₂Si (Siliceto de magnésio), este subproduto por sua vez também reduz a sílica conforme as equações 10 e 11 (SADIQUE, 2010):





O excesso do reagente Mg na redução produz em maiores proporções a fase Mg_2Si através do consumo de silício elementar de acordo com a equação 12:



As informações sobre as fases formadas durante a redução magnesiotérmica apresentam-se de suma importância, devido ao fato de indicarem as possíveis espécies a serem lixiviados.

2.6 - FORMAS DE PURIFICAÇÃO

2.6.1 - Rota Química

Os processos físico-químicos de purificação do silício grau metalúrgico possibilitam a elevação da pureza ao silício grau eletrônico. Sendo este consumido pela indústria de eletrônicos (SGE – silício grau eletrônico) cujas exigências de graus de pureza estão na ordem de 9N a 11N (99,9999999 a 99,999999999% de Si) (PIZZINI, 2012; LUQUE, 2011). Na atualidade o processamento químico é a principal rota de obtenção do silício a esses elevados níveis de pureza. Todavia rigorosas etapas necessitam ser realizadas para se atingir a pureza desejada: A primeira é a purificação de um hidreto de silício volátil, a segunda condensação por destilação fracionada, a terceira esse hidreto é decomposto através de uma pirólise redutora ou deposição por vapor químico (CVD) e a quarta o tratamento dos resíduos químicos nocivos ao meio ambiente gerados pela decomposição (PIZZINI, 2012; LUQUE, 2011).

A partir dessas etapas básicas vários processos foram desenvolvidos e patenteados, sendo que os dois principais (em escala comercial) chamam-se Processo Siemens e Union Carbide.

2.6.2 - Rota metalúrgica

Com o objetivo de diminuir os custos e o consumo de energia para a obtenção do silício grau solar, surgiram diversas rotas

metalúrgicas, envolvendo menor complexidade e problemas operacionais do que a rota química, cujas operações unitárias podem contemplar: o tratamento de escória, fusão por plasma, fusão a vácuo, injeção de vários gases no silício e lixiviação ácida (PIZZINI, 2012; LUQUE, 2011; SADIQUE, 2010).

Diversas iniciativas surgiram nos últimos anos utilizando tais operações combinadas com o intuito da obtenção do silício grau solar, das quais é possível citar:

- Projeto Solsic cuja metodologia tem base na utilização de matérias-primas de alta pureza como quartzo e negro de fumo. O processo é realizado nos seguintes passos:
 - Peletização das matérias-primas;
 - Produção de SiC em um forno de plasma e;
 - Redução em forno de arco submerso do SiC para obtenção do Si;
 - Finalmente, a remoção de impurezas através da injeção de gases (GEERLIGS, 2002).
- Elkem ASA: o processo envolve o refino pirometalúrgico através da adição de cálcio no silício metalúrgico fundido. Logo após é purificado por uma lixívia ácida (CECCAROLI e FRIESTAD, 2005).
- Método Kawasaki - com o objetivo de eliminar o P, Al, e Ca do silício metalúrgico, a Corporação Japonesa de Aço Kawasaki usou a fusão por feixe de elétrons em vaso de retenção de grafite, em vez de vaso de cobre para alcançar elevada eficiência na evaporação de impurezas. O processo usa também plasma de argônio contendo vapor de água sobre o silício fundido para remoção de boro (PIRES, 2005).

O atual estudo sobre a purificação de silício grau metalúrgico, utilizará basicamente uma operação a unitária denominada “lixiviação”, para a retirada de impurezas contidas no produto obtido pela redução magnesiotérmica da sílica, conforme abordagem abaixo.

2.7 – LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação de materiais envolve a dissolução de um ou mais reagentes sólidos a partir de uma matriz ou sendo a própria matriz (muitas vezes porosa), utilizando-se um solvente que pode ser ácido ou básico, isto é, agente lixiviante (SOHN, 1979; DIXON, 1993).

Os métodos usados para a extração são determinados pela proporção do constituinte solúvel presente, pela distribuição através do sólido, pela natureza do sólido e pelo tamanho de partícula. Existem diversos métodos de lixiviação, os mais comuns são: no local da extração (*in situ*) heap leaching ou dump leaching, vat leaching, tanques pachuca, autoclaves e tanques agitados (SOHN, 1979; DIXON, 1993).

Uma série de parâmetros podem influenciar diretamente na extração, interferindo na velocidade e na eficiência da técnica, esses parâmetros são:

- **Tamanho de partícula:** a faixa de distribuição do tamanho de partículas é um fator que pode influenciar na velocidade reacional devido a área interfacial entre os reagentes sólidos e líquidos. Isto significa que quanto menor for a faixa de distribuição do tamanho das partículas, maior será a área de contato (SOHN, 1979; DIXON, 1993).
- **Porosidade do sólido:** caso o sólido seja poroso, a distribuição, volume e o tamanho de poros influenciará diretamente na taxa de difusão do reagente líquido contido no bulk para o centro da partícula sólida (SOHN, 1979; DIXON, 1993).
- **O solvente:** o reagente líquido deve possuir propriedades físico-químicas adequadas para solubilizar com o máximo de eficiência o metal de valor de acordo com o processo estipulado. Nos estágios iniciais existirão gradientes de concentração que reduzir-se-ão durante o tempo reacional até um possível equilíbrio químico (SOHN, 1979; DIXON, 1993).
- **Temperatura:** diversos estudos cinéticos demonstram que na maioria dos casos, a temperatura é um fator que promove um aumento na velocidade da solubilização dos sólidos (SOHN, 1979; DIXON, 1993).
- **Agitação:** a agitação do sistema, isto é a energia mecânica aplicada para movimentar os reagentes líquidos e sólidos em suspensão, (juntamente com o calor) promove o

transporte dos reagentes líquidos até os sítios ativos contidos nas partículas sólidas, bem como um favorecimento no processo de dessorção, onde a fração dissolvida do sólido é transportada da superfície do sólido até o seio da solução (SOHN, 1979; DIXON, 1993).

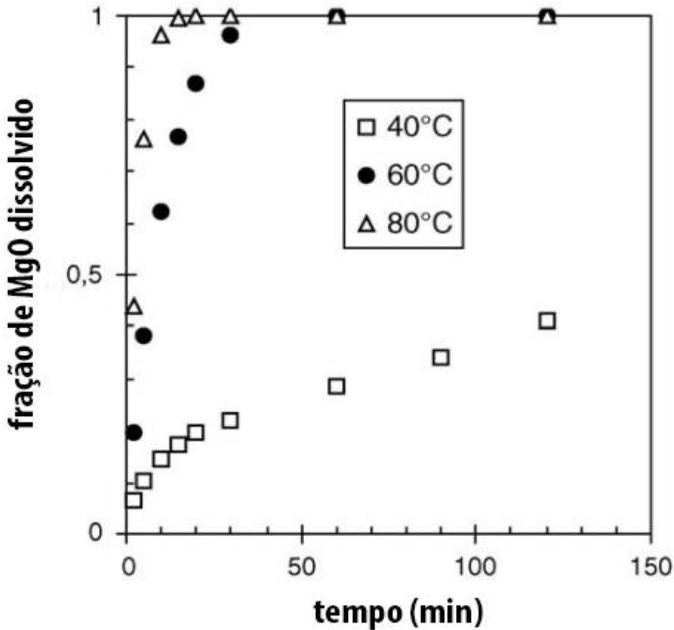
2.7.1 - Lixiviação de MgO

A compreensão dos mecanismos da dissolução química de óxidos em soluções aquosas ácidas é crucial para uma ampla variedade de processos, incluindo, por exemplo, processos geoquímicos e ambientais, hidrometalúrgicos, corrosivos, catalíticos e de entrega de fármacos.

Muitos artigos sobre este tema foram publicados nas últimas três décadas, resumindo os conceitos teóricos e evidências experimentais de como as propriedades físico-químicas, tanto do óxido, quanto das soluções afetam a taxa e o mecanismo do processo. Na dissolução química do periclásio (MgO) observou-se uma correlação muito boa entre dados experimentais e teoria.

Banerjee et al. (1982), Ikram e Akhter (1988) apresentaram estudos sobre a redução magnesiotérmica da sílica oriunda da casca de arroz e sua posterior purificação utilizando HCl em diferentes concentrações e temperaturas reacionais para retirar o MgO, chegando no máximo em 94% de Si, utilizando HCl; e 99,99% utilizando ácido fluorídrico (HF) e ácido acético (CH₃COOH). Outros autores como Rashman e Fedoročková (2004) detalharam o efeito da inibição da concentração de ácido na taxa de dissolução do óxido de magnésio e descobriram que a dissolução do MgO foi fortemente afetada pela temperatura, concentração de ácido e tamanho de partículas conforme Figura 4, enquanto que o efeito da composição do sólido não foi significativo.

Figura 4. Efeito da temperatura na fração dissolvida de MgO utilizando HCl 1M.

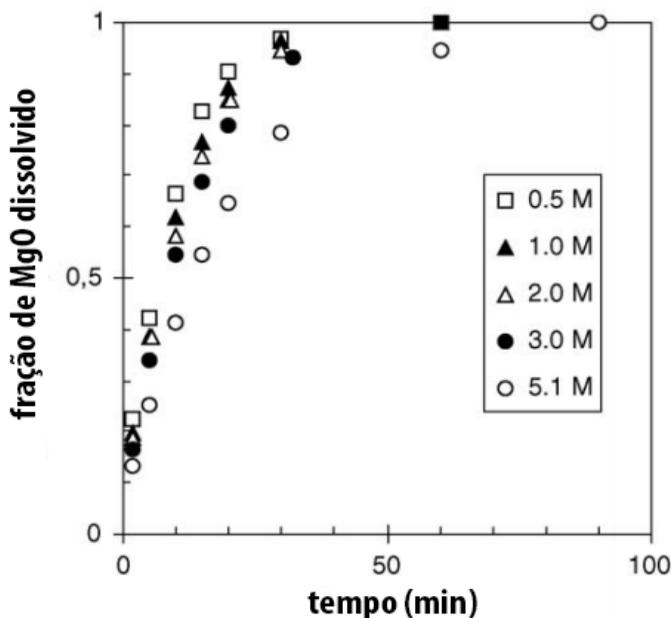


Autores: Rashman e Fedoročková (2004).

No mesmo artigo Rashman e Fedoročková (2004), demonstraram que a taxa de difusão de magnésio na solução, decresce com o aumento da concentração de HCl, conforme é possível observar através da Figura 5. A razão molar de HCl:MgO foi $\geq 40x$, para eliminar possíveis “alterações” nas concentrações de HCl durante os experimentos. Segundo os autores a taxa de difusão diminui com o aumento da concentração de HCl, pelo fato da maior concentração de H^+ na camada adjacente a superfície da partícula, dificultando a difusão de produtos formados para o seio da solução.

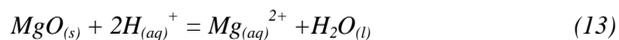
Existem diversos outros estudos que apresentam resultados promissores com a utilização HNO_3 , H_2SO_4 e HF, variando a concentração, temperatura e combinação de ácidos (RASHMAN, 2006; SADIQUE, 2010).

Figura 5. Efeito da concentração de HCl na fração dissolvida de MgO.



Autores: Rashman e Fedoročková (2004).

Segundo Raschman e Fedoročková, (2008) o processo global de dissolução é controlado pela reação química na superfície de acordo com a equação 13:



A ordem de reação para o próton H^+ não parece ser afetada pelo tipo de ácido utilizado e é controlada por diferentes reações entre ânions e cátions de superfície, criados pela dissociação de diferentes ácidos. As reações químicas de superfície envolvem a transferência de cátions de magnésio e ânions de oxigênio do sólido para a solução, nas quais os cátions serão hidratados. A transferência dos ânions envolverá reações de protonação ou hidroxilação na superfície do sólido, para formar água (FEDOROČKOVÁ e RASCHMAN, 2008).

Ikram e Akhter (1988), Banerjee et al., (1982) apresentaram estudos sobre a lixiviação de outras fases como silicato de magnésio e ou ortossilicato de magnésio utilizando HF e H₂SO₄, variando a concentração dos ácidos, temperatura, agitação e tamanho de partículas, utilizando reatores de Teflon.

2.7.2 - Lixiviação do Si

O processo de lixiviação ácida para a purificação do SGM tem sido relatado por Voos (1961), Hunt (1976) e Chu (1983) bem como por diferentes empresas de produção de silício, como por exemplo: Elkem, Union Carbide, Alcoa, Heliotropic, Siemens e outras. Destas, apenas o processo de Elkem está em operação industrial regular. VOOS patenteou um processo para o tratamento do SGM com pulverização de agentes lixivantes como a água régia, H₂SO₄, HF, entre outros, para desta forma obter silício adequado para aplicação em diodos de micro-ondas. Hunt et al. (1976) apresentaram que mais de 90% das impurezas presentes em SGM podem ser removidas pelo ataque químico em partículas menores do que 500 µm com água régia durante 12 h a 75 ° C. Chu (1983) realizou estudos exaustivos sobre a purificação parcial de SGM por refluxo com água régia, HCl e uma mistura de H₂SO₄ e HNO₃, onde a lixívia com água régia por longos períodos obteve os melhores resultados. Santos et al. (1990) relataram que é possível remover 85% das impurezas e obter-se um SGM com 99,8% de pureza utilizando somente HCl, enquanto que a lixiviação com HF conduz a 99,9% de Si. Outros investigadores recomendam que a lixívia deva ser realizada em condições de alta pressão e temperatura para um aumento nas taxas reacionais.

A compreensão dos eventos envolvidos no processo de lixiviação, requer uma extensa série conhecimentos multidisciplinares contidos em livros textos e diversos artigos, muito além do escopo dessa dissertação. Todavia considera-se importante ressaltar ainda o tipo de reações envolvidas, bem como outras características peculiares da lixívia. A modelagem matemática em regime não isotérmica será abordada logo abaixo.

2.8 – REAÇÕES HETEROGÊNEAS

As reações heterogêneas são reações químicas onde os reagentes estão presentes em duas ou mais fases distintas, que é o caso da lixiviação, onde um fluido reage com um sólido, originando produtos

reacionais. Este tipo de reação é muito comum nas áreas químicas e metalúrgicas, podendo ser representadas através das equações ideais 14 a 16 (LEVENSPIEL, 1980; FOGLER, 2002):



Em relação a interação fluido e sólido é possível afirmar que se o soluto (substância a ser dissolvida contida no sólido) estiver uniformemente disperso no sólido, a espécie química (soluto) perto da superfície será a primeira a ser dissolvida, podendo deixar uma estrutura porosa no resíduo sólido (LEVENSPIEL, 1980; FOGLER, 2002).

Caso exista essa estrutura porosa, o solvente terá então, que penetrar nesta camada porosa para poder alcançar mais soluto, e o processo tornar-se-á progressivamente mais difícil com a velocidade de extração diminuindo (LEVENSPIEL, 1980; FOGLER, 2002).

Se o soluto constituir uma fração muito elevada do sólido, esta estrutura porosa pode fragmentar-se imediatamente, onde o acesso do solvente ao soluto não será impedido e a partícula irá diminuir com o tempo até desaparecer (LEVENSPIEL, 1980; FOGLER, 2002).

De uma forma mais criteriosa para o reagente alcançar o sítio ativo onde a reação de fato ocorre, podem existir uma série de etapas: (LEVENSPIEL, 1980; FOGLER, 2002).

1. Difusão do reagente do seio do fluido para a superfície da partícula através de uma camada limite;
2. difusão do reagente da superfície da partícula pelo interior do poro (caso existam poros);
3. reação química no sítio ativo;
4. difusão do produto formado do interior do poro para a superfície da partícula;
5. difusão do produto da superfície da partícula para o seio do fluido.

Qualquer uma dessas etapas pode ser a responsável pela limitação da taxa de extração e ou ser desprezada devido as condições de processamento e ou natureza dos reagentes.

2.8.1 - Cinética não isotérmica em reações heterogêneas

Dentre as diversas formas de entendimento da velocidade de uma reação química, o presente trabalho abordará a análise térmica combinada ao balanço de massa em regime não isotérmico, como ferramenta para a obtenção dos parâmetros cinéticos envolvidos em reações que ocorrem na interface de um sólido, como é o caso da lixiviação do pó obtido pela redução magnesiotérmica da sílica em solução ácida de HCl

De acordo com artigo produzido a partir da Conferência Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (VYAZOVKIN, 2011). Neste grupo de técnicas destacam-se as seguintes: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA) e análise termomecânica (TM). Além das técnicas tradicionais citadas acima, diversos pesquisadores como PENG (1992), DEMIRBAS (1992), XIA (2010), entre outros, utilizaram a análise térmica em seus estudos sobre lixiviação de sólidos. A partir de suas análises obtiveram parâmetros cinéticos como a taxa de reação, a constante cinética, a energia de ativação, o fator pré-exponencial, bem como outros de fundamental importância para a compreensão também do mecanismo da reação.

2.8.1.1 - Modelo cinético

A velocidade da reação é definida em função da fração decomposta (α) correspondente à relação da perda de massa no tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação (equação 17):

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (17)$$

onde:

m_0 = massa inicial da amostra;

m_{∞} = massa da amostra no final do estágio em estudo;

m_t = massa da amostra no tempo, t, ou temperatura, T.

Neste tratamento, assume-se que α representa uma única etapa de decomposição. Como a decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complicado, não há, portanto, uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, segue-se duas linhas de tratamentos teóricos da decomposição: isotérmica e não-isotérmica, sendo esta última utilizada neste experimento.

2.8.1.2 - Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos

Os cálculos cinéticos são baseados na equação 18, que representa a velocidade da reação (VYAZOVKIN, 2011):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (18)$$

onde:

$\frac{d\alpha}{dt}$ = velocidade da reação;

$f(\alpha)$ = função da fração decomposta;

$k(T)$ = constante de velocidade específica.

A dependência de k com a temperatura é expressa pela Equação de Arrhenius (equação 19), que é geralmente aplicada a intervalos limitados de temperatura (SESTÁK, 1966; ZSAKÓ, 1968; VYAZOVKIN, 2011).

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19)$$

Substituindo k da equação 19 na equação 20, incluindo a taxa de aquecimento $\beta = dT/dt$ e integrando obtemos a expressão:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (20)$$

Sendo:

T = temperatura,

A = fator pré-exponencial,

E = energia de ativação,

R = constante dos gases e

β = razão de aquecimento.

Os três parâmetros cinéticos E , A e $f(\alpha)$ são importantes para a interpretação e previsão de mecanismos cinéticos, sendo estimados na análise não isotérmica a partir de um conjunto de curvas experimentais de conversão determinadas com base na variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura.

O tratamento matemático das equações não-isotérmicas é realizado de acordo com os três métodos propostos na literatura (WENDLANT, 1986; VYAZOVKIN, 2011): Diferencial; Aproximação e Integral. Para este trabalho utilizou-se o método integral Coats-Redfern (equação 21) em virtude da simplicidade e sua ampla utilização em estudos cinéticos de desidratação e decomposição de diferentes substâncias sólidas.

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}{T^2} \right] \cong \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (21)$$

Sendo $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ representa as reações na interface de um sólido tridimensional, isto é, na superfície de uma esfera (partícula) em contração.

Na sequência deste trabalho, será apresentado a metodologia experimental utilizada, bem como os resultados obtidos e suas devidas discussões.

3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a viabilidade de aplicar o processo de lixiviação ácida do produto reacional do processo de magnesiotermia da sílica, com vistas da extração do maior percentual de impurezas com a maior eficiência de extração de silício metálico com diferentes condições de concentração de HCl, temperatura e de tempo de processamento. Foi empregada a metodologia de planejamento experimental fatorial 2^3 fatores com 3 pontos centrais para definir as condições de experimentos e investigar os efeitos. As respostas foram o percentual de dissolução de MgO, a fração total lixiviada, e o percentual de silício final obtido, sendo este o indicador da concentração do elemento.

Os equipamentos utilizados para a realização dos estudos foram disponibilizados pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC (Laboratório de Materiais e Corrosão do Departamento de Engenharia Química – LabMaC), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN (localizado na Universidade de São Paulo – USP/SP) e Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais e Materiais Antimicrobianos).

3.1 - SÍNTESE DO MATERIAL

O material em pó (MgO e Si), produto reacional da magnesiotermia da sílica foi obtido em bateladas realizadas em forno tipo poço com potência de 7,0 kW, no IPEN-USP em São Paulo ilustrado na Figura 06.

Figura 6. Forno a poço usado para a redução magnesiotérmica da sílica.



Fonte: IPEN São Paulo, 2015.

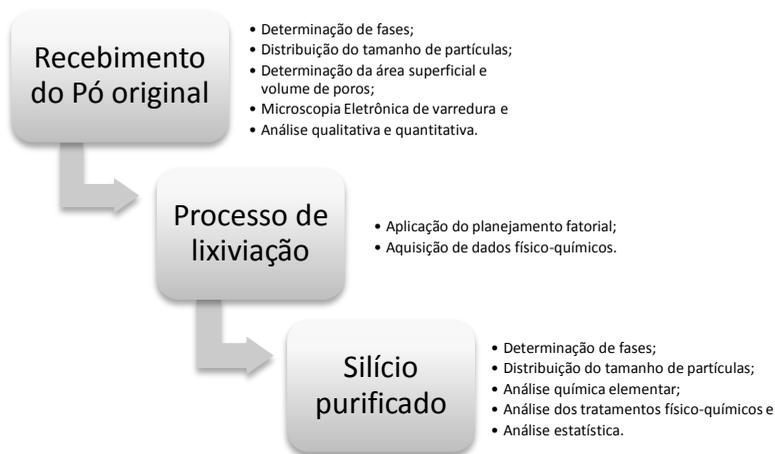
Os reagentes sólidos usados na redução foram: Sílica de elevada pureza e magnésio em flocos, carregados em camadas estratificadas dentro do cadinho e posicionados dentro do forno, onde aplicou-se o tratamento térmico necessário para promover a reação (entre 700 a 830° C). Essa faixa de temperatura é decorrente da impossibilidade de controlar pontualmente a temperatura durante a reação. Após a realização dos experimentos, uma das amostras denominada redução 26 (cerca de 500g) foi encaminhada para o estudo no LADEBIMA-UNESC, em Santa Catarina, onde foram realizados ensaios de caracterização e tratamento de purificação por lixívia ácida. Por cláusula de confidencialidade de projeto não foi possível o maior detalhamento do procedimento de redução magnesiotérmica.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O pó original denominado por redução 26 e seus tratamentos posteriores por lixiviação ácida, foram caracterizados através dos seguintes ensaios: determinação das fases mineralógicas por difratometria de raios X, distribuição do tamanho de partículas por difração a Laser, área superficial e volume de poros, morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura e da análise química elementar por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente.

De forma esquemática as técnicas empregadas nas amostras podem ser observadas através da Figura 7.

Figura 7. Diagrama de caracterização das amostras.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.1 - Difração de Raios X e quantificação por Rietveld

A determinação das fases presentes do pó original e pós lixiviados foram realizadas em um difratômetro de Raios X, marca Shimadzu, modelo LABX XRD-6000, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$), potência de 30 kV e 30mA, disponível no IDT-UNESC. As condições de análise foram: passo de $0,02^\circ$, tempo de passo de 0,6s e intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 80° .

Para identificação, interpretação e quantificação dos resultados utilizou-se o programa Toolbar FullProf Suite Program (2.05), com banco de dados livre COD - Crystallography Open Database e método quantitativo de Rietveld.

3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Neste ensaio procura-se verificar a morfologia das partículas e a existência de poros. Foi utilizado um equipamento da marca ZEISS modelo EVO MA10, em configuração de baixo vácuo, gerando imagens com ampliações de 3000x e 5000x.

3.2.3 - Distribuição do tamanho de partículas a Laser

O método permite conhecer a faixa de distribuição de tamanho de partículas antes de depois da lixiviação, podendo assim verificar a variação das partículas diante do tratamento de lixiviação. O equipamento utilizado no ensaio é da marca Cilas, modelo 106-CL com faixa de medição do equipamento entre 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes. Para evitar a precipitação do material durante o procedimento usou-se como agente dispersante poliacrilato de sódio.

3.2.4 - Determinação da Área Superficial e Volume de Poros

Através do Método BET foi possível determinar a área superficial e a distribuição do tamanho de poros dos sólidos. O equipamento usado no ensaio é da marca Quantachrome Instruments, modelo Autosorb 1 for Windows 1.54, e está localizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Nesse método, o gás passou sobre uma amostra de 0,202g resfriada à temperatura do nitrogênio líquido de 77,30 K, sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P0) inferiores a 0,3. O N₂ adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N₂ líquido com a célula de amostragem, o N₂ é dessorvido. A área dos picos (gráficos) obtidas através do ensaio é proporcional à massa de N₂ dessorvida. A partir do volume de N₂ obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determinou-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada e multicamadas infinitas.

3.2.5 - Análise química elementar por ICP-OES

O ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), em português, Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente é uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura (7.000 - 10.000 K), para produzir de uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 125 a 950 nm, característicos dos elementos nela presentes.

As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meios de detectores de radiação específicos (foto multiplicadoras -PMT- ou detectores de estado sólido - CCD ou CID) e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de Padrões Certificados de Referência.

Através desta técnica é possível obter os percentuais de cada elemento presente nas amostras – original e pós lixiviação ácida, os resultados demonstrarão o quanto foi possível retirar de impurezas através do tratamento ácido.

3.2.6 - Determinação do pH - Potencial Hidrogeniônico

Em cada um experimento foi colhida a variação do pH e da temperatura, objetivando assim conhecer o consumo dos reagentes em tempo real. Os dados foram obtidos utilizando-se pHmetro de bancada, com eletrodo padrão de vidro, previamente calibrado. O modelo matemático necessário para a conversão de leituras de pH em concentração será apresentado no decorrer da metodologia experimental.

3.3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Esse objetivo maior pode ser dividido em outros objetivos de acordo com o propósito dos ensaios:

- a. Determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados;
- b. atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados;
- c. atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e,
- d. atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis.

Neste estudo utilizou-se um planejamento experimental fatorial completo, com 3 fatores em 2 níveis com 3 pontos centrais, conforme apresentado na Tabela 3. Os experimentos foram executados aleatoriamente para evitar memória ou tendências, entre sequências dos

tratamentos. Os fatores escolhidos foram a concentração de HCl, a temperatura e tempo de lixiviação, bem como seus níveis de variação. Os níveis escolhidos para os fatores seguiram os seguintes critérios: a) as concentrações de HCl escolhidas foram inferiores (1M) e superiores (3M) a estequiométrica (2M), para confirmar a quantidade de reagente necessária para promover a completa reação. b) as temperaturas de 50, 65 e 80° C foram atribuídas através de resultados obtidos nos trabalhos de Raschman (2006) e SADIQUE (2010) os quais demonstraram limites promissores para a dissolução de MgO e C) o tempo de lixiviação foi estimado levando em consideração o referencial bibliográfico para o menor nível (60min), todavia os outros dois níveis (90 e 120min) foram selecionados para saber se com maior tempo, maiores quantidades de impurezas seriam dissolvidas.

Através da análise das respostas oriundas desta Tabela 3, será possível conhecer qual a melhor concentração, temperatura e tempo para obtenção do maior percentual de Si, menor percentual de MgO e maior fração lixiviada.

Tabela 3. Matriz de planejamento experimental fatorial do presente estudo.

		Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Níveis do fator 3			
		(-1) = 1M	(-1) = 55°C	(-1) = 60 min			
		(0) = 2M	(0) = 65°C	(0) = 90 min			
		(+1) = 3M	(+1) = 80°C	(+1) = 120 min			

Quant. Experimentos	Ordenação aleatória	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Resposta 1	Resposta 2	Resposta 3
		A: Concentração	B: Temperatura	C: Tempo	% Fração de MgO	% Fração de Si	Fração Lixiviada
		Mol	Celsius	Minutos			
1	3	-1	-1	-1			
2	14	1	-1	-1			
3	4	-1	1	-1			
4	8	1	1	-1			
5	5	-1	-1	1			
6	6	1	-1	1			
7	15	-1	1	1			
8	7	1	1	1			
9	13	0	0	0			
10	10	0	0	0			
11	11	0	0	0			

Fonte: elaborado pelo autor.

3.3.1 – OTIMIZAÇÃO DA LIXÍVIA

Segundo Montgomery (1997) e Dean (2015) existem diversas formas de se descobrir os níveis do conjunto de fatores que produzirão as respostas mais satisfatórias no problema avaliado:

- **Sobreposição** - se o número de fatores significativos avaliados permitirem a visualização dos modelos ajustados, e se o número de respostas não for grande demais, é possível a sobreposição das superfícies de respostas e localizar a melhor região por uma análise visual.
- **Programação linear** - se o objetivo for maximizar ou minimizar uma dada resposta, mantendo as outras respostas

sujeitas a determinadas restrições, é possível utilizar o método de programação linear.

- **Desejabilidade** – é o método que se baseia na definição de uma função de desejabilidade para cada resposta, com valores restritos ao intervalo entre 0 e 1. Onde zero é um valor inaceitável e um o valor mais desejável. Uma vez especificadas as funções de desejabilidade (d) para todas as respostas, uma combinação com a desejabilidade global (D), representada pela equação 22, que é normalmente obtida pela média geométrica de todas desejabilidades individuais. Através disto, a otimização das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009, onde:

$$D = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (22)$$

D = desejabilidade;

d_i = desejabilidade individuais;

Os critérios acima foram utilizados para a otimização da lixívia desta dissertação.

3.4 – Aparato de lixiviação e etapas da lixívia

O conjunto de equipamentos usados na lixívia é composto por um reator em batelada encamisado com volume útil de 500 mL, agitador mecânico com velocidade fixada em 600RPM (contendo haste de teflon), banho termostático para controle de temperatura e monitoramento do pH através de um pHmetro bancada com eletrodo padrão de vidro conforme Figuras 8, 9, 10 e 11

Figura 8. Conjunto de equipamento montado para lixiviação ácida.



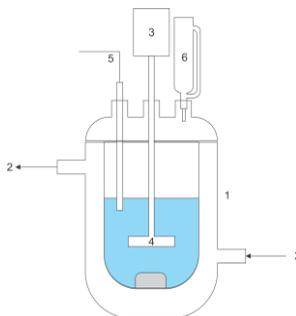
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 10. Conjunto de equipamentos utilizados na lixívia ácida



Fonte: Próprio autor.

Figura 9. Diagrama esquemático do experimento



1. Reator batelada encamisado;
2. controle de temperatura por banho termostático;
3. controle de rotação;
4. haste de teflon;
5. eletrodo de pHmetro;
6. adição de HCl.

Figura 11. Conjunto de filtração



Os reagentes sólidos (MgO e elementos traço) foram utilizados sem nenhuma classificação prévia de faixa de tamanho de grãos e a solução com HCl foi adicionada de uma só vez.

Etapas para a realização da lixívia:

- Preparo da solução ácida;
- pesagem dos sólidos;
- calibração da temperatura do banho termostático;
- adição de sólidos no reator;
- posicionamento do eletrodo do pHmetro no reator;
- calibração da agitação;
- adição da solução de HCl;
- aquisição de dados;

Após a realização do procedimento de lixívia, a solução contendo sólidos e líquidos foi filtrada utilizando água ultra pura, em um conjunto contendo: funil de buchner, filtro de celulose, kitassato, bomba a vácuo e eletrodo de pH, conforme figura 11. O procedimento foi repetido, isto é, a água foi adicionada até o líquido final contido no kitassato apresentar um valor de pH constante.

3.4.1 - Preparo dos reagentes

3.4.1.1 - Quantidade de sólidos

A quantidade de reagentes sólidos foi calculada a partir do balanço estequiométrico reacional (equação 13), cujo valor é de 1M de MgO. Porém, como existem frações mássicas no pó original, foi necessário encontrá-las a partir da análise de DRX e quantificá-las por Rietveld, desta forma foi possível recalculer a quantidade de sólidos necessários para a reação.

As equações 23 e 24, representam a concentração e massa de MgO dentro do reator, respectivamente:

$$C = \frac{N}{V} = \frac{\frac{m}{MM}}{V} = \frac{m}{MM} \times \frac{1}{V} \quad (23)$$

$$m = C \times MM \times V \quad (24)$$

Onde:

C = concentração [mol/L];

N = número de mols [mol];

V = volume reacional [L];

m = massa [g];

MM = Massa molecular [g/mol];

A Tabela 4, contém os valores das variáveis utilizadas no cálculo da massa de reagente sólido utilizado no experimento.

Tabela 4. Quantidades utilizadas de MgO no experimento

Variáveis	Unidades	Valores
C	[mol/L]	1,0000
MM	[g/mol]	40,3040
V	[L]	0,3000
m*	[g]	12,0912
m**(corrigida)	[g]	15,8677

Fonte: elaborado pelo autor.

m* = massa ideal contendo 100% MgO;

m** = massa específica contendo cerca de 76,3% de MgO.

3.4.1.2 - Solução Ácida

Para o preparo da solução ácida de HCl, foram usadas as equações 22 e 23, acrescentando-se mais uma equação denominada 25, com o intuito de conhecer os volumes de HCl utilizados nos experimentos a partir do reagente comercial.

$$\frac{V1}{C2 \times V2} \quad (25)$$

A quantidade de reagente líquido foi calculada a partir da variação do balanço estequiométrica reacional, estipulado em 1, 2 e 3 M, contido na matriz de planejamento experimental, para medir o consumo de HCl, relaciona-lo com o consumo de MgO e com a fração lixiviada. Como o ácido clorídrico disponível para o experimento possui concentração de cerca de 37%, Tabela 5, foi necessário a realização de diluições, conforme é possível observar a partir das Tabelas 6, 7 e 8. A solução de 1M foi diluída da comercial e as 2 e 3M da solução de 1M.

Tabela 5. Cálculo das soluções de HCl

Variáveis	Unidades	Valores
Pureza do HCl	%	37,250
W	[g/L]	372,500
MM	[g/mol]	36,458
C1(frasco)	[mol/L]	10,217

Fonte: elaborado pelo autor.

W = concentração mássica do soluto [g/L];

C1 = concentração molar inicial [mol/L];

Tabela 6. Solução com concentração de 1M de HCl

Variáveis	Unidades	Valores
C2(3M)	[mol/L]	1,000
V2(sol. Estoque)	L	1,000
V1(Vol. Sol. Frasco)	mL	97,874
VH ₂ O	mL	902,126

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 7. Solução com concentração de 2M de HCl

Variáveis	Unidades	Valores
C2 (3M)	[mol/L]	2,000
V2 (sol. Estoque)	L	1,000
V1(Vol. Sol. Frasco)	mL	195,748
VH ₂ O	mL	804,252

Fonte: elaborado pelo autor.

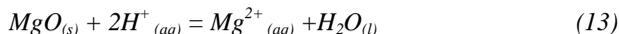
Tabela 8. Solução com concentração de 3M de HCl

Variáveis	Unidades	Valores
C2 (3M)	[mol/L]	3,000
V2 (sol. estoque)	L	1,000
V1(vol. sol. Frasco)	mL	293,621
VH ₂ O	mL	706,379

Fonte: elaborado pelo autor.

3.5 - DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DOS REAGENTES

Para ser possível conhecer a variação dos reagentes durante o tempo reacional e poder prever a fração lixiviada a dado instante, utilizou-se dos trabalhos de Segall (1978), Fruhwirth, (1985), Mejias (1999), Raschman (2006) e Sadique (2010) que a dissolução do óxido de magnésio segue a seguinte relação estequiométrica (equação 13) aqui rerepresentada:



Para a determinação da fração lixiviada (α) utilizou-se a dedução de Raschman (2006) que baseia-se na conversão da medida do pH em concentração do reagente líquido (H^+), relacionando sua variação com o consumo do reagente sólido (MgO) em todo o volume reacional (equação 26).

$$d[H^+] = -\frac{2m_{MgO}^0}{V_R M_{MgO}} d\alpha \quad (26)$$

A equação foi integrada nos limites de $[H_0^+ \text{ a } H^+]$ e de $[\alpha_0 \text{ a } \alpha]$ o que resultou na equação 27:

$$[H^+] - [H_0^+] = -\frac{2m_{MgO}^0}{V_R M_{MgO}} (\alpha - \alpha_0) \quad (27)$$

Onde:

$\alpha_0 = 0$, isto é, fração não lixiviada;

$[H_i^+] = 10^{-pH^i}$, pH no instante i.

A equação 27 rearranjada resulta na fração lixiviada α (equação 28), utilizada para a obtenção dos parâmetros cinéticos em regime não isotérmico $\frac{d\alpha}{dt}$ apresentados anteriormente neste estudo.

$$\alpha = \frac{(10^{-pH^0} - 10^{-pH})V_R M_{MgO}}{2m_{MgO}^0} \quad (28)$$

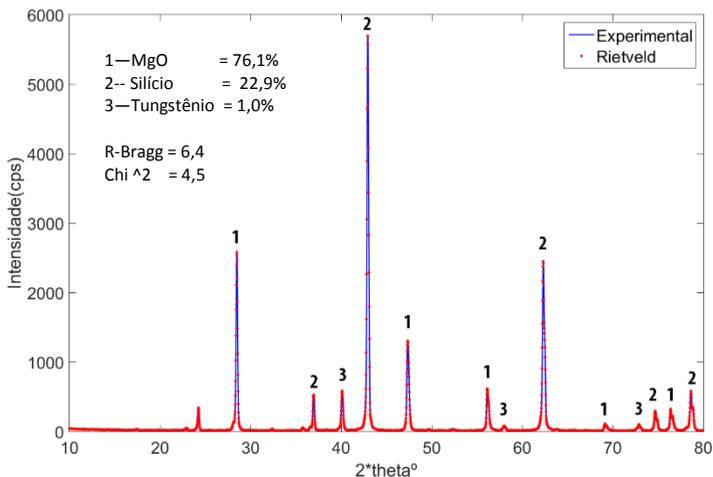
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES ATRAVÉS DA DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X

4.1.1 - Difratograma de raios x da amostra redução 26

A Figura 12 mostra o difratograma de raios-x obtido para o produto da redução sem o tratamento de lixiviação. O difratograma é típico de um material cristalino, constituído por Si metálico, MgO e W (tungstênio), sem nenhum traço aparente de SiO₂ remanescente da redução magnesiotérmica da sílica. O percentual de W sugere uma contaminação possivelmente originária das matérias primas.

Figura 12. Difratograma de Raios x obtido da amostra Redução 26 sem o tratamento de lixiviação. Resultados experimentais e obtidos por refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio autor.

A tabela 9 apresenta os percentuais das fases contidas na amostra redução 26, calculados pelo software FullProf utilizando o refinamento de Rietveld. A partir do refinamento é possível concluir que o composto é constituído por cerca de 76,2% de MgO, 22,8% de Si metálico e cerca de 1% de W.

A Tabela 10 apresenta os dados do refinamento por Rietveld do periclásio (MgO) com seu número de entrada 96-900-6796, sistema cristalino cúbico, célula unitária com aresta de 4.2128 Å e densidade calculada de 3,580 g/cm³, a Tabela 11 contém dados do silício (Si) com número de entrada 96-410-4918, sistema cristalino cúbico, célula unitária com aresta de 5,4309 Å e densidade calculada de 2,329 g/cm³ e na Tabela 13 é possível observar também número de entrada 96-900-6491, sistema cristalino cúbico, célula unitária com aresta de 3,1775 Å e densidade calculada de 19,032 g/cm³. Além destes dados já comentados nas Tabelas 10, 11 e 12 é possível também observar a quantidade de picos, a intensidade e outras informações sobre cada espécie química analisada.

Tabela 9. Percentuais das fases encontradas na redução 26.

Índice	Percentual (%)	Nome	Fórmula
A	76,1	Periclásio	Mg O
B	22,9	Silício	Si
C	1,0	Tungstênio	W

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 10. Descrição da fase MgO (periclase)

A: Periclásio	(76,1 %)
Fórmula	Mg O
Número de entrada	96-900-6796
Figura-de-mérito (FoM)	0,910871
Número total de picos	10
Range dos picos	5
Picos correspondentes	5
Fator de escala de intensidade	0,95
Grupo de escala	F m -3 m
Sistema cristalino	Cúbico
Célula unitária	a= 4.2128 Å
I/Ic	3,29
Densidade calculada	3,580 g/cm ³

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 11. Descrição da fase Si (silício)

B: Si	(22,9 %)
Fórmula	Si
Número de entrada	96-410-4918
Figura-de-mérito (FoM)	0,892145
Número total de picos	12
Range dos picos	5
Picos correspondentes	5
Fator de escala de intensidade	0,43
Grupo de escala	F d -3 m
Sistema cristalino	Cúbico
Célula unitária	a= 5,4309 Å
I/Ic	4,93
Densidade calculada	2,329 g/cm ³

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 12. Descrição da fase W (tungstênio)

C: Tungstênio	(1,0 %)
Fórmula	W
Número de entrada	96-900-6491
Figura-de-mérito (FoM)	0,800129
Número total de picos	4
Range dos picos	3
Picos correspondentes	3
Fator de escala de intensidade	0,17
Grupo de escala	I m -3 m
Sistema cristalino	Cúbico
Célula unitária	a= 3,1775 Å
I/Ic	41,88
Densidade calculada	19,032 g/cm ³

Fonte: elaborado pelo autor.

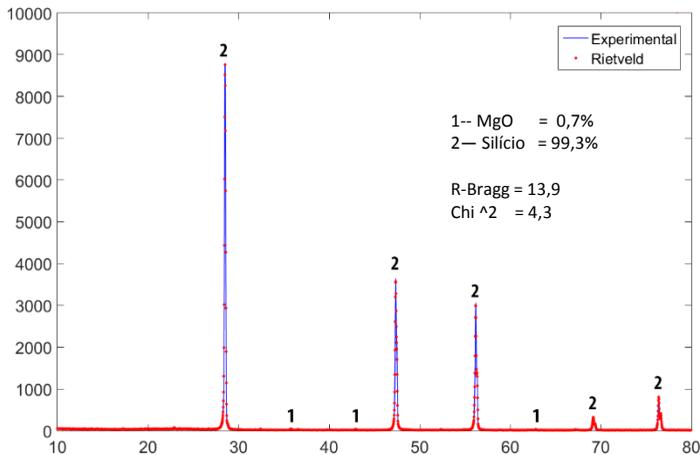
A partir dos percentuais contidos na Tabela 9, foi possível realizar os cálculos da quantidade da massa de sólidos (equação 23), utilizada neste experimento.

Além do difratograma da amostra original, foram realizadas outras 11 caracterizações por DRX, de acordo com a matriz de planejamento experimental. Todavia, são apresentados os difratogramas correspondentes aos experimentos que apresentaram maior e menor retirada de impurezas, de acordo com análise dos difratogramas pelo método de Rietveld.

4.1.2 - Difratoograma de raios x do experimento 07 (3M, 80° C e 120 min)

Conforme é possível observar na Figura 13, difratograma do experimento 07 (3M, 80° C e 120 min), com a qual aparentemente obteve-se o melhor resultado da lixívia. Os picos associados as fases de MgO reduziram drasticamente, a ponto de ser impossível observá-los no difratogramas , bem como também a ausência dos picos de W. Os picos associados ao Si metálicos são intensos e agudos. A Tabela 13 apresenta os percentuais das fases calculadas pelo refinamento de Rietveld a partir do difratograma da Figura 13. É possível observar que o produto lixiviado apresenta cerca de 99,3% de Si e 0,7% de MgO. O R-Bragg apresenta valores 13,9 abaixo de 20 o que significa uma boa qualidade no refinamento, o χ^2 (variância) que é a soma dos quadrados dos desvios dos dados experimentais em relação à média calculada, apresenta um valor de 4,3, isto significa um bom ajuste. As características físicas são as mesmas contidas nas tabelas 10 e 11.

Figura 13. Difratoograma de Raios X do experimento 07 (3M, 80°C e 120 min) com refinamento de Rietveld.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 13. Percentuais das fases encontradas no experimento 7.

Indice	Percentual (%)	Nome	Formula sum
A	0,7	Periclásio	Mg O
B	99,3	Silício	Si

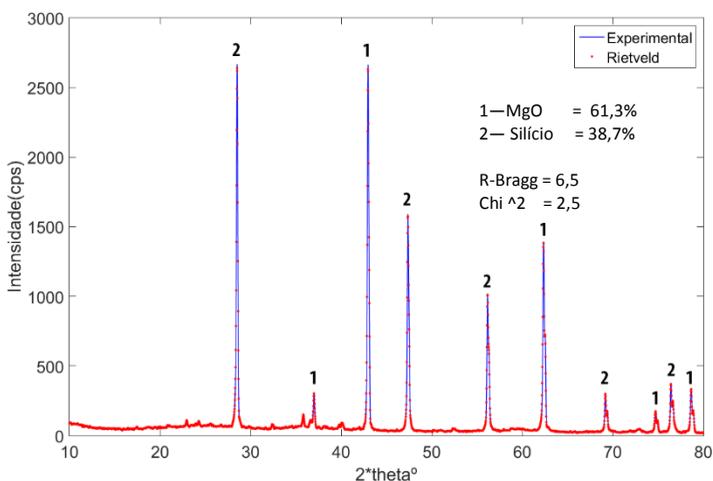
Fonte: elaborado pelo autor.

A próxima análise apresentará informações relevantes sobre o difratograma do experimento que resultou em uma menor redução de MgO, isto é, efetivamente demonstrará a ineficiência das condições de configuração do experimento.

4.1.3 - Difratograma de raios x do experimento 15 (1M, 80° C e 120 min)

A partir da Figura 14 apresenta o difratograma de raios-x do experimento em condições com 1M, 80° C e 120 min. Os resultados evidenciam a ineficiência deste tratamento. É possível observar os picos intensos de MgO e uma contribuição de fases amorfas, provavelmente constituída por MgO. O difratograma apresenta para o Si picos intensos e agudos, mostrando que a sua estrutura cristalina não é afetada pelo HCl e pela temperatura do processo de lixívia. O R-Bragg apresenta um ajuste muito bom e o χ^2 um excelente ajuste.

Figura 14. Difratograma de raios x obtido para o experimento em condições de 1M, 80° C e 120 min.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os percentuais das fases obtidas por Rietveld estão apresentados na tabela 14 e mostram 61,3% para a fase de MgO e 38,7% para a fase de Si metálico.

Tabela 14. Percentuais das fases encontradas no experimento 15.

Índice	Percentual (%)	Nome	Fórmula
A	61,3	Periclásio	Mg O
B	38,7	Silício	Si

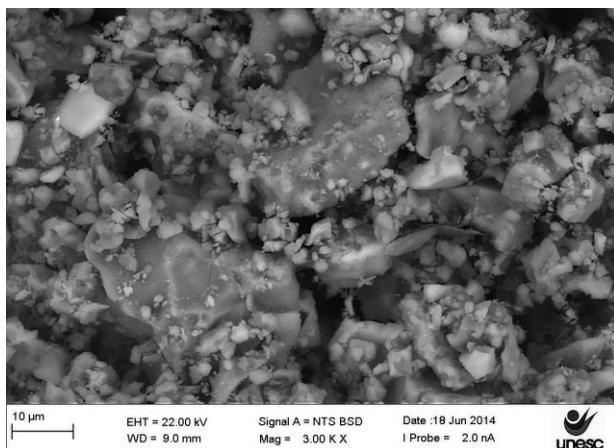
Fonte: elaborado pelo autor.

Na sequência serão abordados os resultados referentes a morfologia e distribuição dos reagentes na partícula através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.2 - AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

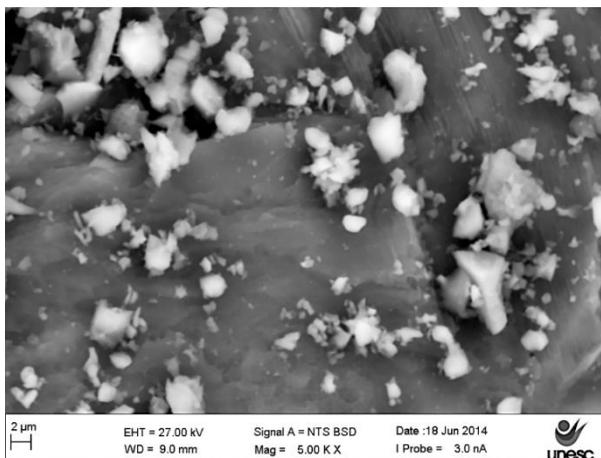
Com o objetivo de avaliar a forma e existência de poros abertos nas partículas da amostra sem tratamento por lixiviação, foram obtidas imagens através da técnica de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 3000x e de 5000x . Demonstrando através das figuras 15 e 16 que o pó possui uma ampla faixa de distribuição do tamanho de partículas, bem como heterogeneidade de formatos das partículas, entretanto com tendência a “esfericidade” e a isenção de uma estrutura porosa aparente de grandes dimensões.

Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura do material original “redução 26” com ampliação de 3000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

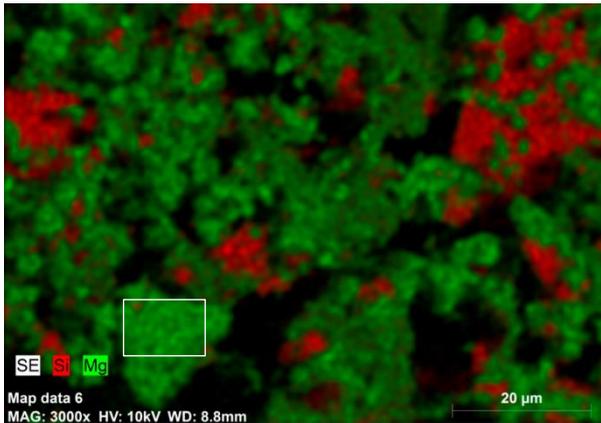
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura do material original “redução 26” com ampliação de 5000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

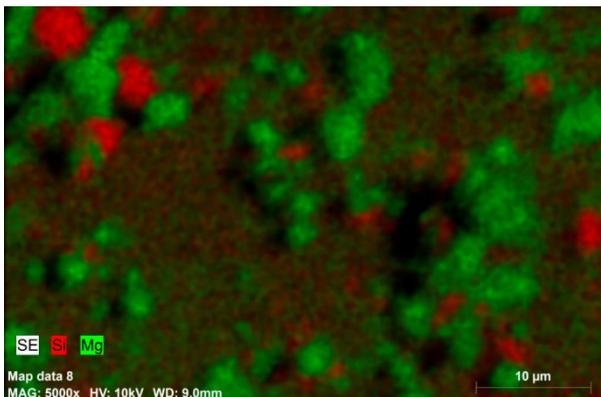
Através da Figura 17, obtida por microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 3000 vezes, combinada com o mapeamento superficial através da microsonda EDS, para identificação dos elementos contidas na amostra. É possível observar que nas áreas em verde onde está localizado o magnésio e em vermelho o silício. Por esta figura destacam-se agrupamento de cada espécie. Todavia ampliando-se em 5000x (Figura 18) numa área aparentemente constituída por magnésio, encontra-se silício intimamente arraigado na superfície da partícula. Demonstrando que as partículas são constituídas pelos dois elementos.

Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 3000 vezes, combinada com mapeamento superficial obtido por microsonda EDS para identificação dos elementos contidas na amostra.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes, combinada com mapeamento superficial obtido por microsonda EDS para identificação dos elementos contidas na amostra.



Fonte: elaborado pelo autor.

Todavia, como não foi possível a obtenção de ampliações maiores para visualizar a porosidade do material é necessário a confirmação através da análise BET, para obtenção da ocorrência, tamanho e distribuição de poros no pó original obtido por magnesioterapia.

A próxima técnica de caracterização, que será apresentada, visa conhecer a variação da distribuição do tamanho de partículas de acordo com os tratamentos realizados.

4.3 - DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

4.3.1 - Análise da distribuição de tamanho de partículas da amostra redução 26

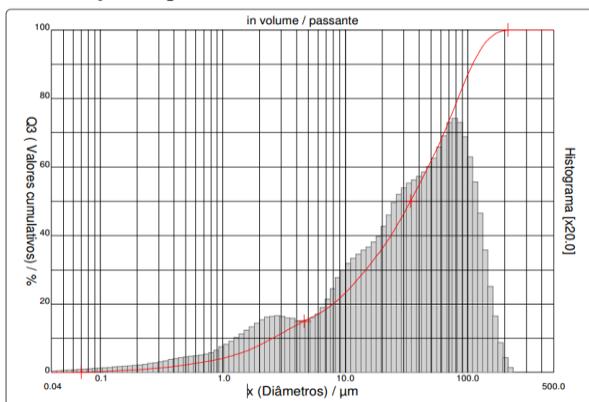
Com a técnica de medição da distribuição de tamanho de partículas por difração a laser, procurou-se conhecer a variação da distribuição do tamanho das partículas antes e após a lixívia e se existe alguma relação estatística. A Figura 19, referente a redução 26, apresenta uma faixa de distribuição de tamanho de partículas entre 0,04 (limite inferior) a 240 μm , já a tabela 15 indica que o pó possui uma distribuição de partículas com diâmetros a 90% em torno de 110 μm . O diâmetro médio 46,63 μm , será utilizando como parâmetro no cálculo de dissolução da partícula.

Tabela 15. Diâmetros das partículas correspondentes ao pó original

Diâmetros cumulativos	Valores
Diâmetro a 10%	2.54 μm
Diâmetro a 50%	34.00 μm
Diâmetro a 90%	109.46 μm
Diâmetro médio	46.63 μm

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19. Distribuição de partículas a Laser



Fonte: Próprio autor.

Em relação a este ensaio, utilizou-se 02 análises de variância (ANOVA), a primeira relacionado as variáveis escolhidas (concentração, temperatura e tempo) com os fatores de resposta usados neste estudo (Si, MgO e fração lixiviada), com a adição de tamanho médio de partículas, e a uma segunda ANOVA, especialmente realizada para este ensaio, cruzando a variação das variáveis concentração, temperatura e tempo, com o acumulado da distribuição do tamanho partículas 10%, 50%, 90% e tamanho médio. Em ambas análises não obteve-se resultados estatísticos que pudessem correlacionar a variação da concentração, temperatura e tempo, com a diminuição do tamanho de partículas, desta forma ficaram fora da análise estatística principal do trabalho. Todavia os 11 tratamentos (lixívia) efetivamente diminuíram o tamanho das partículas, porém as condições de lixívia não apresentaram efeito significativo que expliquem tal diminuição. Julgou-se ideal apresenta-los através de uma redução média dos diâmetros dos 11 experimentos, contidos na tabela 16.

Tabela 16. Comparação dos diâmetros do pó original com a média dos 11 experimentos (lixívia), mesmo sem explicação estatística é possível observar que os tratamentos resultaram em uma significativa diminuição dos diâmetros das partículas.

Diâmetros	Original	Média experimental	% redução
Diâmetro a 10%	2,54 μm	2,39 μm	6
Diâmetro a 50%	34,00 μm	10,32 μm	69
Diâmetro a 90%	109,46 μm	30,74 μm	71
Diâmetro médio	46,63 μm	13 μm	72

Fonte: elaborado pelo autor.

Mesmo optando por uma análise combinada acima, julgou-se importante também apresentar a distribuição do tamanho de partículas de somente um experimento.

4.3.2 - Distribuição de tamanho de partículas do experimento 7 (3M, 80° C, 120 min)

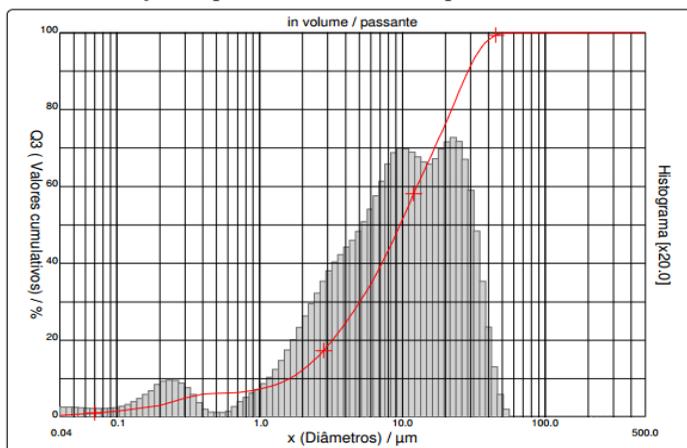
A Figura 20, correspondente ao experimento 07 (3M, 80° C, 120 min). Demonstra que após a lixívia ocorre uma sensível redução na distribuição do tamanho de partículas na faixa de 0,04 a 56 μm . A Tabela 17 exhibe mostra que após a lixívia cerca de 90% das partículas estão abaixo de 28,89 μm e o diâmetro médio passou de 46,63 para 12,74 μm .

Tabela 17. Diâmetros das partículas correspondentes a lixívia 7

Diâmetros cumulativos	Valores
Diâmetro a 10%	1.61 μm
Diâmetro a 50%	9.61 μm
Diâmetro a 90%	28.89 μm
Diâmetro médio	12.74 μm

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 20. Distribuição de partículas a laser do experimento 07.



Fonte: elaborado pelo autor.

É possível afirmar através da Figura 20 (3M, 80° C, 120 min), juntamente com o seu respectivo difratograma de DRX e a sua análise química por ICP, que esta distribuição representa as partículas de Si (com uma pequena quantidade de elementos traço). Entretanto não é verdadeiro afirmar que com uma distribuição idêntica, os percentuais de Si sejam os mesmos.

Todos os demais gráficos e resultados numéricos apontam para uma faixa de distribuição muito próxima. Isto deve ocorrer porque as partículas de MgO são de tamanhos semelhantes as partículas de Si. De uma forma geral, todos os tratamentos diminuíram o tamanho de partículas de 240 μm para abaixo de 80 μm

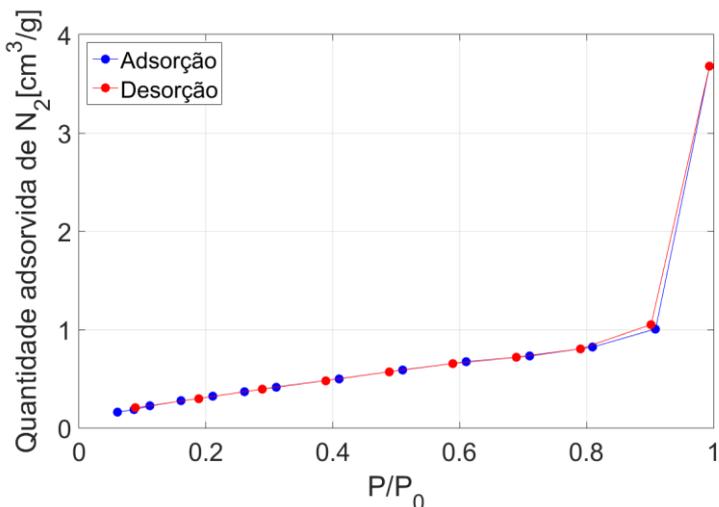
Na sequência serão apresentados os resultados do ensaio na amostra original que busca conhecer a área superficial e o volume de poros.

4.4 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS POR BET

4.4.1 – Isoterma de adsorção/dessorção

A Figura 21 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de Nitrogênio na amostra redução 26 sem tratamento de lixiviação, com a qual é possível observar uma leve concavidade relativa ao eixo da pressão relativa (P/P_0) referindo-se ao preenchimento da monocamada de gás N_2 sobre a superfície da amostra. Após o ponto de inflexão percebe-se o início da convexidade da curva em relação ao eixo P/P_0 , o qual representa o início do preenchimento de multicamadas sobre a superfície do pó. É possível observar também uma pequena histerese na dessorção do N_2 , representada pela linha vermelha do gráfico da figura 21.

Figura 21. Isoterma de adsorção/dessorção do pó original “redução 26”.



Fonte: Próprio autor.

Para a determinação do tipo de isoterma foi realizado um procedimento analítico matemático que será demonstrado a seguir.

4.4.2 - Análise multipoint BET

Para ser possível conhecer o tipo de isoterma utilizou os dados da adsorção nas respectivas equações de análise do procedimento, sendo que o melhor ajuste foi obtido através da equação linearizada de BET (equação 29). Sendo sentido, foi possível conhecer, a inclinação da reta, o coeficiente de correlação, a constante da equação e a área superficial.

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right]} = \frac{C - 1}{Wm C} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{Wm C} \quad (29)$$

W = quantidade de gás adsorvido

P/P₀ = pressão relativa

C = constante BET

W_m = é a monocamada de gás adsorvida

Cinco equações (30 a 34) complementares a 29 foram usadas para ser possível a obtenção das análises dos dados, sendo:

Inclinação

$$s = \frac{C - 1}{Wm C} \quad (30)$$

Intersecção

$$i = \frac{1}{Wm C} \quad (31)$$

Monocamada de gás

$$Wm = \frac{1}{s + 1} \quad (31)$$

Área superficial total

$$St = \frac{Wn N Acs}{MM} \quad (33)$$

N = número de Avogadro;

MM = Massa molecular da amostra;

Acs = área de seção transversal de uma molécula de adsorbato (16.2 Å² para N₂).

Área superficial específica

$$S = \frac{St}{W} \quad (34)$$

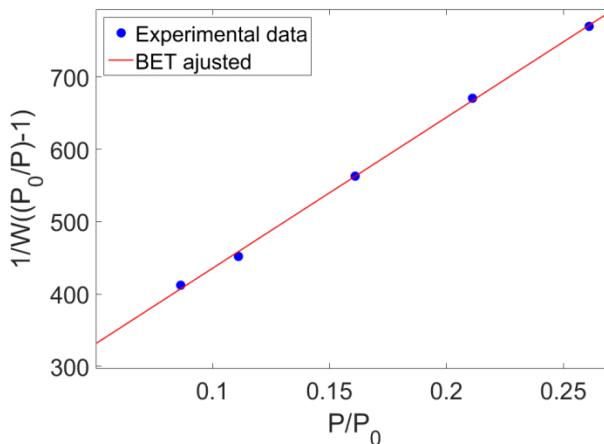
A partir dos resultados dos cálculos compilados na Tabela 18, pode-se concluir que a isoterma é do tipo II com histerese H3, pois a constante C apresenta valores superiores a 1 ($C = 1,019E+01$), bem como na primeira parte do gráfico da Figura 21, cujo os dados apresentam uma concavidade em relação ao eixo de pressão relativa (P/P_0) representativa da monocamada do gás N_2 adsorvida, cujo valor é de $4,32E-04$. A segunda parte convexa logo após o ponto de inflexão sugere o início das multicamadas muito comuns neste tipo de isoterma. Esta isoterma é adequada para materiais com sistemas não porosos ou porosos. Os cálculos resultaram em uma área superficial total de poros de $1,5061 \text{ m}^2/\text{g}$, e um excelente ajuste dos dados experimentais e calculados, através do coeficiente de correlação (R^2) de 0,9992 (superior ao da norma que determina ser igual ou superior a 0,9975), calculado a partir dos dados extraído da Figura 22.

Tabela 18. Resultados da análise multipoint BET

Resultados	Valores
C - Constante	1,019E+01
s – Inclinação	2,183E+03
i – Interseção	2,067E+02
R^2 - Coeficiente de correlação	0.9992
Wm – monocamada de gás	4,324E-04
S_t - Área superficial total	1,5061E+00 m^2/g
S - Área superficial específica	7,456E+00 m^2

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 22. Gráfico da equação de BET linearizada.



Fonte: Próprio autor.

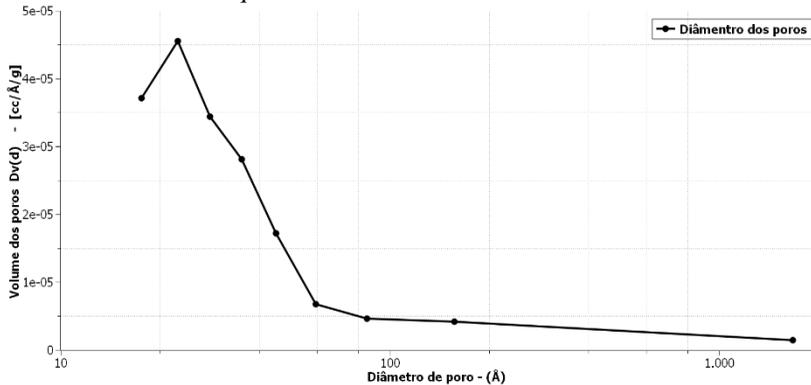
Para fundamentar os resultados supracitados foi realizada a verificação da distribuição do tamanho de poros, através da análise BJH.

4.4.3 - Análise BJH

Através da Figura 23, que representa a distribuição do tamanho de poros, é possível observar que a maior frequência de poros possui o diâmetro de 22Å e a menor frequência possui o diâmetro de 1670Å. Observa-se também que o pó original possui uma distribuição micro, meso e macro de tamanho de poros.

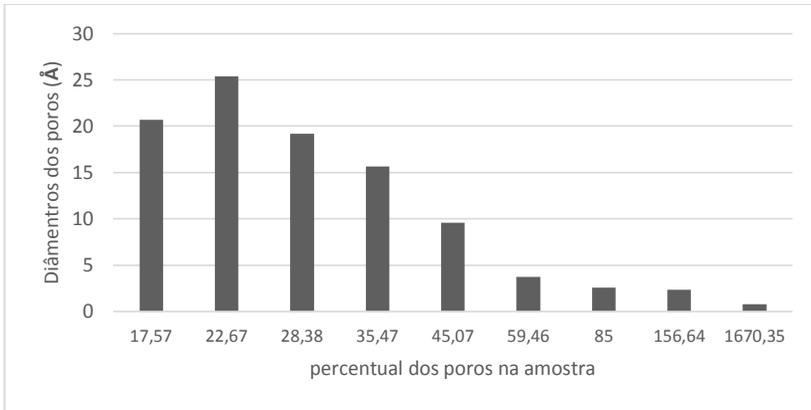
Os mesmos dados da Figura 23 foram convertidos em percentuais para uma análise mais simplificada da distribuição do tamanho de poros em relação ao total (Figura 24). Observou-se que cerca de 78% dos poros possuem diâmetros de 22 a 156Å, o que está dentro dos limites da meso porosidade de acordo com a definição da IUPAC. Então é possível sugerir que o pó é em sua maior fração “mesoporoso”. O restante corresponde, a cerca de, 21% de micro e 1% de macro poros contidos na amostra.

Figura 23. Distribuição de tamanho de poros pelo método de dessorção BJH, destacando a maior frequência com diâmetro de 22 Å.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24. Representação dos percentuais de distribuição do tamanho dos poros, sendo que 78% dos poros estão contidos nos limites especificados a mesoporos (IUPAC), 21% de microporos e 1% de macroporos (amostra original).



Fonte: Próprio autor.

Outras informações relevantes estão contidas na Tabela 19, como volume dos poros e área superficial. Desta última é possível afirmar que 81% corresponde a mesoporos, ~15,5% de macroporos e o restante ~3,5% de microporos.

Tabela 19. Dados de distribuição de tamanho de poros BJH

Diâmetro	Volume de Poros	Área superficial dos poros	Dv(d)	Ds(d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]
17,57	1,85E-04	4,21E-01	3,71E-05	8,45E-02
22,67	4,22E-04	8,40E-01	4,55E-05	8,02E-02
28,38	6,35E-04	1,14E+00	3,44E-05	4,84E-02
35,47	8,60E-04	1,39E+00	2,81E-05	3,16E-02
45,07	1,05E-03	1,56E+00	1,72E-05	1,53E-02
59,46	1,17E-03	1,64E+00	6,75E-06	4,54E-03
85	1,33E-03	1,72E+00	4,63E-06	2,18E-03
156,64	1,79E-03	1,83E+00	4,20E-06	1,07E-03
1670,35	6,00E-03	1,94E+00	1,44E-06	3,46E-05

Fonte: elaborado pelo autor.

Para cálculo mais avançados fora do escopo desta dissertação, tanto a área, quanto o volume de poros (além de uma série extensa de dados) podem ser relacionados com um balanço populacional das partículas para simulação tridimensionalmente do consumo de reagentes líquidos com as partículas sólidas dentro do reator (FOX, 2003).

Através desta análise é possível inferir que com o tamanho e o volume dos poros encontrados no material sólido (redução 26), o reagente líquido HCl aparentemente não terá dificuldade em se difundir, pelo fato da molécula possuir uma ordem de magnitude muito inferior aos dados fornecidos pela amostra.

A próxima análise apresentará de forma mais precisa o quanto os tratamentos contribuíram para a retirada de MgO e elementos traço. Bem como qual a pureza final foi obtida do Si lixiviado.

4.5 - ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE – ICP OES

As análises químicas elementares foram realizadas somente em alguns experimentos, cujo o critério de escolha foi através das massas finais e análises quantitativas utilizando o método de Rietveld dos difratogramas de DRX de cada experimento, todavia será apresentado somente a melhor pureza obtida.

A composição química referente ao experimento 07 (quadro 01), cujo os parâmetros de lixiviação foram fixados em 3M, 80° C e 120 min, revela 23 elementos distintos contidos no produto final lixiviado. As maiores frações encontradas foram a do magnésio com cerca de 2032 ppm, seguido pelo elemento boro com elevados índices de 897 ppm. O total de impurezas encontradas na amostra foi de cerca de 3389,9 ppm. Então subtraindo a quantidade de impurezas do total de amostra analisada, foi possível chegar no percentual final de pureza do silício, isto é, 99,66%. O que significa o material final obtido caracteriza-se como “Silício do grau metalúrgico”.

Quadro 1. Análise química elementar por ICP OES do experimento 07 (3M, 80° C e 120 min) com resultados em ppm (m).

4	0,5	49,5	21	239	25	6	1	5,6	2,6	1,5	2032
Zr	Li	Na	Ti	Al	K	Fe	Ba	Ca	Cr	Co	Mg

9,6	2,6	2	5,4	897	3	2	59	3,6	17	5	3389,9	0,996606
Mn	P	Sr	Sn	B	Cu	V	Ni	Zn	As	Sb	Total	% pureza

Fonte: elaborado pelo autor.

Comparando os dados contidos no quadro 01, referentes aos percentuais de elementos encontrados no experimento 07, com os percentuais comumente encontradas no SGM comercial, conclui-se que os valores estão bem abaixo dos níveis de concentração alto e baixo de referência, com exceção ao Boro que ultrapassou 179 vezes o nível baixo no nível alto cerca de 12 vezes a referência (LUQUE, 2011). Indicando que algum tratamento posterior deve ser executado, como múltiplas lixíviás (com formação de complexos), solidificação direcional, plasma, entre outras, para se reduzir a concentração do elemento Boro.

Tabela 20, Tabela comparativa contendo a quantidade de impurezas do experimento 07, com os níveis do SGM encontrados no mercado, os quais ficaram bem abaixo de todos os elementos, com exceção ao boro.

Elemento	Concentração (ppm)				% de diferença nos níveis	
	Lixívia	SGM Comercial		Baixo	Alto	
	Experimento	Baixo	Alto	Baixo	Alto	
Al	239	300	5000	0,79667	0,0478	
B	897	5	70	179,400	12,814	
Ca	5,6	20	2000	0,28	0,0028	
Cr	2,6	5	150	0,52	0,0173	
Cu	3	5	100	0,6	0,03	
Fe	6	300	25000	0,02	0,00024	
Mn	9,6	10	300	0,96	0,032	
P	2,6	5	100	0,52	0,026	
Ti	21	100	1000	0,21	0,021	
V	2	1	300	2	0,00667	
Zr	4	5	300	0,8	0,01333	

Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados contidos na Tabela 20, o pó lixiviado referente ao experimento 07, pode ser usado no mercado de ligas metálicas e silicões. Para aplicações mais nobres, como matéria prima na fabricação de semicondutores como células solares, microeletrônica e sensores, ainda se faz necessários outros processos complementares para uma redução considerável de impurezas

Para ter-se uma ideia do qual distante estaria o experimento 07 de um silício grau solar, comparou-se os resultados com a norma internacional vigente de caracterização de matérias primas, *SEMI PV49-0613*. A Tabela 21, exhibe esta comparação, a qual demonstra que em todos os casos os limites superiores foram ultrapassados de forma significativa, onde a concentração em ppba de aceitadores foi superior a 2579 vezes a norma, a concentração em ppba de doadores foi cerca de 13 vezes maior, a concentração em ppba dos metais de transição/pós transição transpôs mais 288 vezes, e a concentração dos elementos alcalinos/alcalinos terrosos ultrapassou mais 608 vezes a norma PV 49-0613. Demonstrando que o pó lixiviado correspondente ao experimento

07 não é adequado ao uso como matéria prima na fabricação de células solares devido aos altos índices de impurezas.

Tabela 21. Tabela contendo os valores obtidos através da análise de ICP OES do experimento 7, comparados a norma vigente para uso em células solares PV 49-0613, dividida pela natureza dos elementos.

Elemento	Exp. 07 (ppm)	Massa Atômica (u)	Exp. 07 (ppba)	Aceitadores (ppba)	Doadores (ppba)	Metais de transição e pós transição (ppba)	Alcalinos e alcalinos terrosos (ppba)
Si		28,09					
Zr	4,00	91,22	1.231,47			1.231,47	
Li	0,50	6,94	2.023,12				2.023,12
Na	49,50	22,99	60.470,88				60.470,88
Ti	21,00	47,87	12.321,33			12.321,33	
Al	239,00	26,98	248.774,44	248.774,44			
K	25,00	39,10	17.957,94				17.957,94
Fe	6,00	55,85	3.017,46			3.017,46	
Ba	1,00	137,33	204,51				204,51
Ca	5,60	40,08	3.924,25				3.924,25
Cr	2,60	52,00	1.404,36			1.404,36	
Co	1,50	58,93	714,84			1.404,36	
Mg	2.032,00	24,31	2.348.023,86				2.348.023,86
Mn	9,60	54,94	4.907,64			4.907,64	
P	2,60	30,97	2.357,52		2.357,52		
Sr	2,00	87,62	641,06				641,06
Sn	5,40	118,71	1.277,56			1.277,56	
B	897,00	10,81	2.330.241,88	2.330.241,88			
Cu	3,00	63,55	1.325,89			1.325,89	
V	2,00	50,94	1.102,64			1.102,64	
Ni	59,00	58,69	28.231,71			28.231,71	
Zn	3,60	65,38	1.546,44			1.546,44	
As	17,00	74,92	6.372,59		6.372,59		
Sb	5,00	121,76	1.153,29		1.153,29		
Total				2.579.016,32	9.883,40	57.770,85	2.433.245,64
Descrição da categoria IV				≤ 1000	≤ 720	≤ 200	≤ 4000
Diferença da categoria IV				2.579,02x	13,73x	288,85x	608,31 x

4.6 - DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA REACIONAL

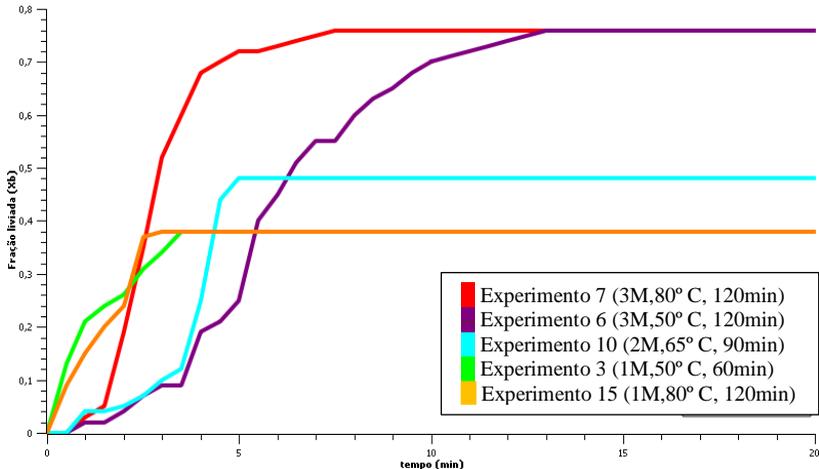
Com o intuito de medir o consumo dos reagentes ao longo do tempo de lixívia, utilizou-se os dados obtidos através das medidas de pH, as quais foram transformadas em concentração de H^+ e relacionadas a redução do reagente MgO, conforme o modelo apresentado por Raschman (2004) e adotado neste estudo (equação 27).

Através da Figura 25 que contém as principais lixívias e suas devidas curvas de frações lixiviadas no tempo reacional, percebe-se que de modo geral a conversão da massa total, nas melhores condições foi de 76% (Experimentos com concentração maior 3M), 48% no experimento representante ao ponto central (concentração de 2M) e 38% nos experimentos com concentrações menores (1M). Porém, analisado de forma mais criteriosa cada curva, tem-se:

- A linha vermelha que representa o experimento 07 (3M, 80° C e 120 min), entrou em regime estacionário em cerca de 8 min, com uma conversão de 76% (muito próximo de 100%), embora em 4 minutos cerca de 70% da massa total da amostra, isto é, 92% do MgO já haviam sido convertidos. A curva demonstra também que a energia térmica promove o aumento da velocidade da reação em comparação ao experimento 06 (3M, 50° C e 120 min).
- A linha roxa, referente ao experimento 06 (3M, 50° C e 120 min), apresenta uma conversão também muito próxima a 76%, todavia entrou em regime estacionário em cerca de 13 minutos, 5 minutos a mais que o experimento 07, essa diferença em relação a um processo industrial é insignificante, não justificando o custo energético associado a adição de energia. É importante frisar também que como o sistema foi controlado é possível que uma fração energética que tinha sido retirada proporcionando um atraso na conversão do MgO.
- A linha azul clara referente o experimento 10 (2M, 65° C e 90 min), apresenta uma conversão de cerca de 48% da massa total, o que representa cerca de 63% de MgO dissolvido. Ressalta-se que este percentual deveria ser maior de acordo com a estequiometria da reação (RASCHMAN, 2004);
- A curva verde que representa o experimento 03 (1M, 60° C e 60min) e laranja o experimento 15 (1M, 80° C e 120 min) evidenciam que a reação entrou em regime estacionário em

cerca de 3 min, isto representa não haver HCl na quantidade suficiente para a completar conversão do MgO.

Figura 25. Curvas de conversão da fração lixiviada α (MgO) em diferentes concentrações de HCl e temperaturas reacionais.

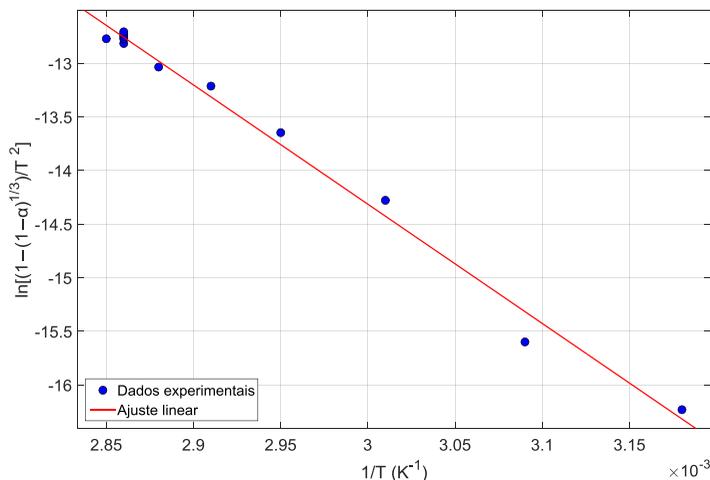


Fonte: elaborado pelo autor.

Fez-se uma comparação dos resultados deste estudo com as publicações de autores como Raschman (2006) que utilizou concentrações de 0,5 a 5,1 M (com razão molar superior a 40x de HCl:MgO) em temperaturas de até 60° C, sendo necessário tempos de conversão de MgO (próximas a 100%) entre 20 a 60 min. Sadique (2010), lixiviou um material semelhante ao deste estudo com concentrações de 1 a 4M em temperaturas de até 60° C e converteu na melhor dos experimentos 94% de MgO, em cerca de 15min. Os resultados deste estudo foram ligeiramente superiores, pelo fato de apresentarem uma conversão da fração lixiviada próxima a 76%, isto é 99% de MgO, utilizando-se concentração de 3M (razão molar 3:1 de HCl:MgO), temperatura de 80° C, em cerca de 8 minutos, bem como, com concentração de 3M, temperatura de 50° C, em cerca de 14 minutos. Todavia é impreterível ressaltar que a razão de líquidos-sólidos deste estudo foi de 20x, proporcionando assim uma considerável diminuição no volume reacional, quando comparado aos trabalhos acima citados.

A segunda análise cinética, representada pela Figura 26, referente o experimento 07 (3M, 80° C e 120 min), que apresenta o relacionamento entre $1/T$ e $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$, método integral não isotérmico de Coats e Redfern (1964) (equação 21) para obtenção de parâmetros cinéticos, a partir do qual foi possível a determinação da energia de ativação (E) com um valor de 101,18 [KJ/mol], o coeficiente de correlação linear (R^2) do ajuste dos dados foi de 99,26. Demonstrando um excelente ajuste, evidenciando que o HCl é um solvente adequado para a promoção da dissolução de MgO. O fator pré-exponencial (A) encontrado apresentou um valor de 3,29E+16. A partir dos valores da E e A utilizando a equação clássica de Arrhenius ($\ln kc = -Ea/R * 1/T + \ln A$) chegou-se na constante cinética aparente (K) cujo valor foi de 21,28 min^{-1} .

Figura 26. Relacionamento entre $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$ por $1/T$ para a determinação da energia de ativação, fator de forma e posterior constante de velocidade aparente K , gráfico referente ao experimento 7 (3M; 80° C; 120 min).



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 22 contém dos dados de conversão referentes ao experimento 07, em regime não isotérmico nos primeiros 7,5 min, em intervalo de 30s a fração lixiviada em relação a elevação da temperatura do meio reacional.

Tabela 22. Dados derivados de equação cinética de lixiviação não-isotérmica, a partir dos quais é possível observar a evolução da conversão da fração lixiviada com no decorrer do tempo e temperatura.

t(mim)	Xb	T(K)	LN((1-(1-Xb) ^{1/3})/T ²)
1,0	0,03	314,20	-16,232
1,5	0,05	323,46	-15,600
2,0	0,19	331,72	-14,279
2,5	0,35	338,96	-13,648
3,0	0,52	344,02	-13,214
3,5	0,60	347,32	-13,036
4,0	0,68	349,11	-12,859
4,5	0,70	349,94	-12,816
5,0	0,72	350,20	-12,772
5,5	0,72	350,27	-12,772
6,0	0,73	350,20	-12,750
6,5	0,74	350,14	-12,728
7,0	0,75	350,07	-12,707
7,5	0,76	350,07	-12,686

Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores dos parâmetros cinéticos dos outros experimentos foram calculados, entretanto não foram anexados neste estudo, pela grande extensão dos dados, decidiu-se apenas apresentar o resultado da melhor conversão.

Finalizando a análise cinética julga-se importante comentar sobre o mecanismo da reação, o que é algo um tanto quanto complicado de se constatar, pelo motivo de não existir na literatura uma teoria completa que consiga representar fielmente os fenômenos que ocorrem em regime não isotérmico, todavia através velocidade de reação (curva), energia de ativação alta e um coeficiente de correlação bem ajustado, acredita-se que o mecanismo principal de controle seja a reação química na superfície do sólido em contração de raio.

O próximo tópico abordará a análise estatística dos dados experimentais, propondo em sua conclusão o ponto ótimo de trabalho.

4.7 - ANÁLISE ESTATÍSTICA

Nesta etapa de análise estatística reuniu-se os dados experimentais, para estudar, o efeito conjunto de vários fatores sobre as variáveis resposta, conforme planejamento experimental fatorial, delineado no item 3.3 desta dissertação.

A Tabela 23 apresenta a matriz de planejamento experimental completa, contendo os fatores, níveis e respostas obtidas no experimento. Como o planejamento foi delineado em $2^3 + 3$ pontos centrais, a tabela contém 11 experimentos.

Diante dos valores das respostas (Tabela 23) é possível perceber que de uma forma geral os percentuais de Si e MgO variaram de 38 a 99,7% e 0,1 a 61%, respectivamente. Em relação a fração lixiviada os dados revelam que foi possível retirar até 76% de impurezas do pó original, no experimento 07. Os piores níveis de pureza do silício ocorreram no experimento 15, onde os níveis eram de 1M, 80° C e 120 min. Neste experimento ocorreu a formação de um gel, dificultando a passagem do material pelo filtro.

Tabela 23. Matriz de planejamento contendo níveis, fatores e respostas.

Std	Experi- mento	Fatores			Respostas		
		C	T	t	% Si	% MgO	Fração Lixiviada
1	3	-1	-1	-1	0,421	0,548	0,356715
2	14	1	-1	-1	0,978	0,022	0,719634
3	4	-1	1	-1	0,549	0,451	0,376797
4	8	1	1	-1	0,951	0,049	0,761091
5	5	-1	-1	1	0,6	0,4	0,394358
6	6	1	-1	1	0,997	0,003	0,739256
7	15	-1	1	1	0,387	0,613	0,284536
8	7	1	1	1	0,993	0,007	0,769471
9	13	0	0	0	0,649	0,351	0,484144
10	10	0	0	0	0,652	0,348	0,470084
11	11	0	0	0	0,757	0,243	0,524501

Fonte: elaborado pelo autor.

Como o experimento possui 03 respostas, a análise estatística foi realizada separadamente, iniciando pela % de Si, % MgO e por último a fração lixiviada.

4.7.1 - Análise da resposta 01 (% silício)

Através da análise de variância (tabela 24 - ANOVA) refuta-se a hipótese nula, relevando que o modelo possui significância estatística através do valor do teste $F_{\text{(tabelado)}}$ de $3,29 < F_{\text{(calculado)}}$ de 95,5. Existe apenas uma possibilidade de 0,01% de ocorrer algum resultado divergente do valor do teste $F_{\text{(calculado)}}$. O efeito preponderante é a concentração de HCl, cujo valor do teste F é 270 (calculado) e em menores graus de importância a interação da concentração com o tempo resultou no valor do teste $F_{\text{(calculado)}}$ é 7,6 e a interação de todos os fatores com valor do teste $F_{\text{(calculado)}}$ é 8,8. Os termos com resultados superiores 0,1 do valor de p, que não possuem significância estatística foram excluídos da equação matemática final do modelo e da tabela ANOVA. A curvatura não possui significância estatística e o modelo é bem ajustado cujos valores encontram-se na tabela 25.

Tabela 24. Análise de variância (ANOVA) para a resposta % Si (dados em vermelho apresentam valores significativos).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Modelo	0,50685	3	0,16895	95,50320	< 0,0001
Concentração	0,47775	1	0,47775	270,05687	< 0,0001
BC	0,01353	1	0,01353	7,64809	0,0326
ABC	0,01557	1	0,01557	8,80463	0,0250
Curvatura	0,00494	1	0,00494	2,79730	0,1455
Resíduos	0,01061	6	0,00176		
Falta de ajuste	0,00304	4	0,00076	0,20146	0,9175
Erro puro	0,00756	2	0,003783		
Total	0,52242	10			

Fonte: elaborado pelo autor.

Configurado com nível de significância de 0,1%, o modelo possui uma variação explicada $R^2_{\text{adj}} = 96,96\%$. É possível observar também que pode prever uma variação de cerca de 94,4% através do R^2 predito e a medida de adequação da precisão é 5 vezes maior do que o valor indicado (Tabela 25).

Tabela 25. Determinação do ajuste do modelo

Desvio padrão	0,04206	R ²	0,979488
Média	0,720636	R ² ajustado	0,969232
C.V. %	5,836574	R ² predito	0,944073
PRESS	0,029218	Precisão da adequação	20,34759

Fonte: elaborado pelo autor.

Equação final dos termos

$$Si = 0,73 + 0,24 * A - 0,041 * B * C + 0,044 * A * B * C \quad (35)$$

Ou seja:

$$\begin{aligned} Si &= \\ &+0,73 \\ &+0,24 * \text{concentração} \\ &-0,041 * \text{temperatura} * \text{tempo} \\ &+0,044 * \text{concentração} * \text{temperatura} * \text{tempo} \end{aligned}$$

Todavia para afirmar que o modelo é realmente adequado para explicar a fração de Si, é necessário ainda a análise de mais alguns resultados.

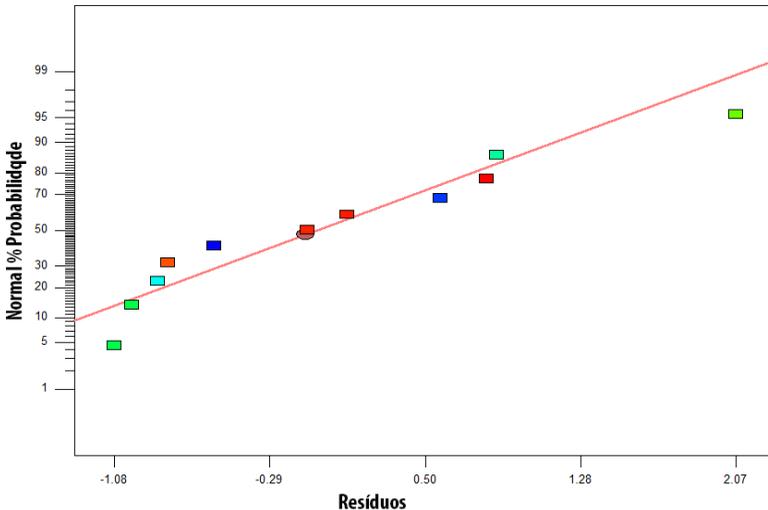
Diagnóstico de normalidade – através da Figura 27 que apresenta a curva de probabilidade da normal para os valores dos resíduos, revelando que os pontos seguem um comportamento de reta, do qual tem-se fortes indícios que o modelo segue uma distribuição normal.

Diagnóstico de independência – analisando a Figura 28 é possível observar que os pontos não possuem uma tendência e por isso não se tem indícios de violação da suposição de independência.

Os dados estatísticos indicaram que a concentração é o fator de maior importância para a obtenção da maior fração de Si, enquanto que a temperatura e o tempo não são significativos. A cinética demonstrou que com 3M de concentração, tanto 50° C, quanto 80° C, tendem a 76% de conversão. O tempo de 4 minutos entre ambas as temperaturas é irrelevante, todavia, quando se observa os valores de 60 a 120 min, os teores de Si possuem diferença. Essa correlação será abordada na otimização da operação mais adiante.

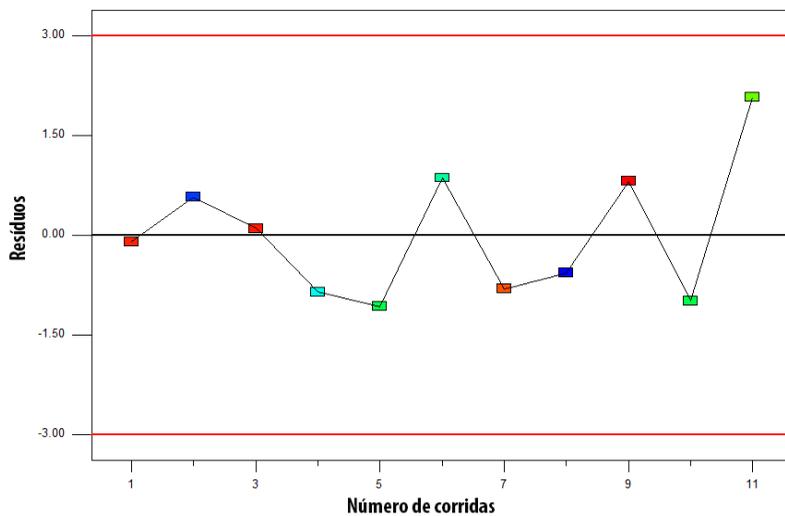
A Figura 29, que é a superfície de resposta da variável Si corrobora com essas afirmações, para a maior obtenção de Si é necessária uma concentração de 3M e temperaturas de 50° C.

Figura 27. Diagnóstico de normalidade - Curva de probabilidade da normal para os valores de resíduos.



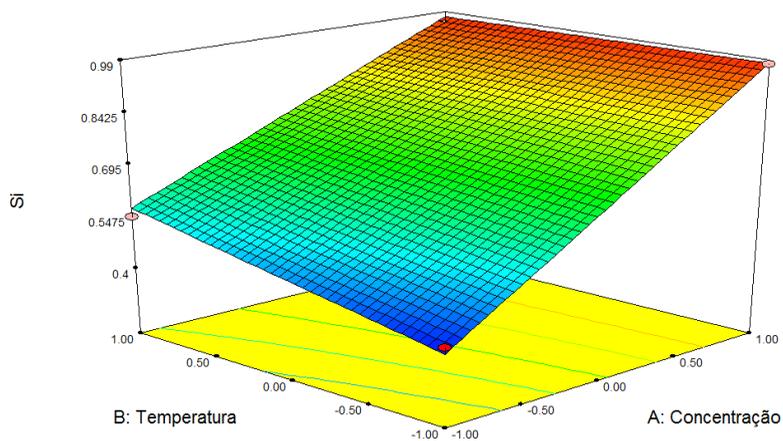
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 28. Diagnostico de independência - Resíduos pelas corridas



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29. Metodologia de superfície de resposta



Fonte: elaborado pelo autor.

4.7.2 - Análise da resposta 02 (% MgO)

Nesta segunda parte da análise estatística, referente a resposta 2 (%MgO), continuou-se com a avaliação dos efeitos dos fatores na dissolução do MgO. Através da análise de variância (Tabela 26 - ANOVA) refuta-se a nulidade dos efeitos, relevando-se que o modelo possui significância estatística através do valor do teste $F_{(tabelado)}$ de $3,29 < F_{(calculado)}$ 80,1, com uma probabilidade de 0,01% de ocorrer algum resultado diferente do calculado. O efeito principal continua sendo é a concentração de HCl, cujo valor do teste $F_{(calculado)}$ é de 228,5. A análise revela que existem interações dos efeitos dos fatores temperatura com o tempo, através do valor de 5,4 do teste $F_{(calculado)}$ e a interação de todos os fatores com valor de 6,4 do teste $F_{(calculado)}$. Os termos com valores superiores 0,1 do valor p, foram suprimidos da equação matemática final do modelo e da tabela ANOVA. A curvatura não possui significância estatística e o modelo apresenta também um bom ajuste (Tabela 27).

Tabela 26. Análise de variância (ANOVA) para a resposta % MgO (dados em vermelho apresentam valores significativos).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{calculado}$	p-valor
Modelo	0,48678	3	0,16226	80,13548	< 0,0001
Concentração	0,46272	1	0,46272	228,52349	< 0,0001
BC	0,01110	1	0,01110	5,48217	0,0577
ABC	0,01296	1	0,01296	6,40077	0,0447
Curvatura	0,00578	1	0,00578	2,85787	0,1419
Resíduos	0,01214	6	0,00202		
Falta de ajuste	0,00458	4	0,00114	0,30286	0,8577
Erro puro	0,00756	2	0,00378		
Total	0,504717	10			

Fonte: elaborado pelo autor.

O nível de significância da análise foi determinado 0,1%, a partir da compilação dos resultados revelou-se que o modelo possui uma variação explicada $R^2_{adj} = 96,34\%$. É possível observar também que pode prever uma variação de cerca de 94,4%, através do R^2 predito e a

medida de adequação da precisão é 5 vezes maior do que o valor indicado (Tabela 27).

Tabela 27. Determinação do ajuste do modelo - %MgO

Desvio padrão	0,044998	R ²	0,97565
Média	0,276545	R ² ajustado	0,963475
C.V. %	16,27152	R ² predito	0,92995
PRESS	0,035356	Precisão da adequação	18,5083

Fonte: elaborado pelo autor.

Equação final dos termos

$$MgO = 0.26 - 0.24 * A + 0.037 * B * C - 0.040 * A * B * C \quad (36)$$

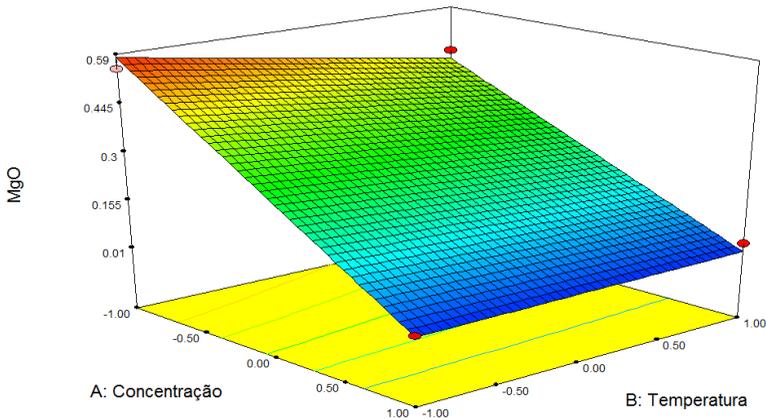
Ou seja:

$$\begin{aligned} MgO &= \\ &+0.26 \\ &-0.24 * \text{concentração} \\ &+0.037 * \text{temperatura} * \text{tempo} \\ &-0.040 * \text{concentração} * \text{temperatura} * \text{tempo} \end{aligned}$$

Diante da Figura 30 que representa a superfície de resposta da lixívia em relação a fração de MgO, fica evidente afirmar que com o aumento da concentração de HCl, uma maior fração de MgO é dissolvida, a temperatura aparentemente não influi, bem como também não o tempo.

Conforme já exposto o tempo da dissolução do MgO, ocorre fora dos limites especificados neste experimento, sendo comparado a MgO puros (RASHMAN, 2006), em períodos menores que 20 minutos. Porém, como já mencionado para uma pureza maior, maiores períodos são necessários.

Figura 30. Superfície de resposta com suas curvas de nível, geradas através do modelo estatístico considerando % MgO x concentração x temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor.

A próxima resposta a ser analisada é a fração lixiviada, isto é, os valores de massa após as lixívia em relação a massa total.

4.7.3 - Análise da resposta 03 (fração lixívia)

Esta análise avaliou a eficiência de extração de todas as espécies químicas após o tratamento ácido nos experimentos, em relação a massa original contida no pó obtido pela magnesiotermia. Isto é, não levando em consideração somente o MgO, mas também todos os outros elementos. A Tabela 28, contém a análise de variância (ANOVA), revelando que o modelo é significativo através do teste $F_{(tabelado)}$ de $3,46 < F_{(calculado)}$ de 246, com uma pequena possibilidade de 0,01% de ocorrer algum resultado divergente. O efeito da variável “concentração de HCl ou seja (H^+)” também é significativo no mesmo valor do modelo. As outras variáveis estudadas não apresentaram significância estatística e foram retiradas da Tabela 28, bem como da equação final correspondente do processo. Em relação a falta de ajuste e ao erro puro os valores contidos na tabela são adequados e o modelo é bem ajustado.

Tabela 28. Análise de variância (ANOVA) para a resposta Fração lixiviada (dados em vermelho apresentam valores significativos).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	p-valor
Modelo	0,31088	1	0,31088	246,59743	< 0,0001
Concentração	0,31088	1	0,31088	246,59743	< 0,0001
Curvatura	0,00716	1	0,00716	5,68669	0,0442
Resíduos	0,01008	8	0,00126		
Falta de ajuste	0,00848	6	0,00141	1,77327	0,4035
Erro puro	0,00159	2	0,00079		
Total	0,32813	10			

Com mesmo nível de significância determinado 0,1%, os cálculos resultaram em uma explicação da variação do modelo através do $R^2_{\text{adj}} = 96,64\%$. O R^2 predito corresponde a 94,3% e a medida de adequação da precisão é maior que 5 vezes maior do que o valor indicado (Tabela 29).

Tabela 29. Determinação do ajuste do modelo – Fração lixiviada.

Desvio padrão	0,035506	R2	0,968578
Média	0,534599	R2 ajustado	0,96465
C.V. %	6,641667	R2 predito	0,943062
PRESS	0,018683	Precisão da adequação	21,26253

Fonte: elaborado pelo autor.

Equação final dos termos

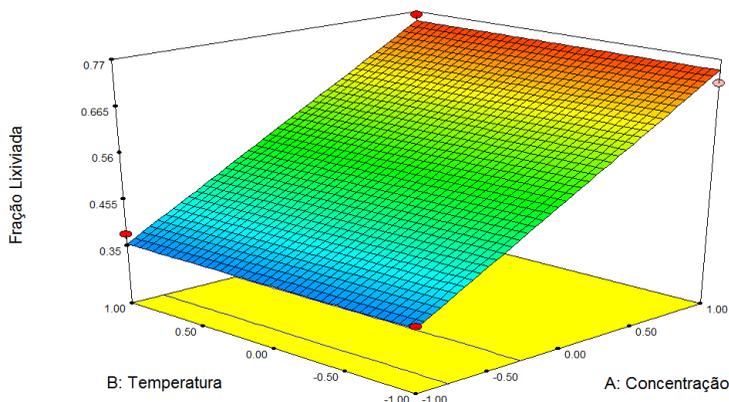
$$\text{Fração Lixiviada} = + 0.55 + 0.20 * A \quad (37)$$

Ou seja:

$$\begin{aligned} \text{Fração Lixiviada} &= \\ &+ 0.55023 \\ &+ 0.19713 * \text{Concentração} \end{aligned}$$

A Figura 31 indica que para ocorrer o maior percentual de retirada de impurezas do pó original (redução 26) é necessário realizar lixívia com a maior concentração de HCl (3M), na menor temperatura (50° C). O tempo ótimo de lixiviação será apresentado logo abaixo onde apresentar-se-á a otimização da lixívia.

Figura 31. Superfície de resposta da Fração lixiviada x temperatura x concentração.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.8 - OTIMIZAÇÃO DA LIXÍVIA

Para a cálculo da otimização deste experimento foi determinado uma série de critérios restritivos, conforme é possível observar através da tabela 30, com o objetivo de se encontrar a desejabilidade global. As duas primeiras atribuições da tabela 30 são correspondentes aos fatores concentração (HCl) e temperatura, cuja determinação corresponde ao range de possíveis respostas, na qual entende-se que podem existir em qualquer ponto dentro dos níveis delineados no experimento, o quesito peso e importância atribuiu-se os maiores valores.

Em relação ao fator tempo o objetivo foi a minimização do tempo do experimento, os critérios peso e importância também foram os mais altos. Em relação a resposta Si atribuiu-se o alvo de 0,997 isto é a maior pureza obtida. Os critérios peso e importância seguem os valores dos fatores. A resposta % de MgO que representa a maior impureza contida do pó original, atribuiu-se o menor valor, objetivando assim sua maior remoção, os critérios peso e importância possuem atribuição máxima e

por último a fração lixiviada que corresponde a terceira resposta, possui objetivo da maximização o que representa a maior conversão, possuindo também os critérios peso e importância iguais aos demais anteriores. Com isso pretende-se encontrar a melhor concentração, temperatura e tempo.

Tabela 30. Atribuição de critérios para a otimização do experimento.

Nome	Objetivo	Limite	Limite	Peso	Peso	Impor- tância
		Inferior	Superior	Inferior	Superior	
Concentração	No range	-1	1	1	1	3
Temperatura	No range	-1	1	1	1	3
Tempo	Minimizado	-1	1	1	1	3
Si	Alvo = 0,999	0,387	0,997	1	1	3
MgO	Alvo = 0,001	0,001	0,613	1	1	3
Fração Lix.	Maximizado	0,2845	0,7694	1	1	3

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 31 os valores preditos das variáveis dependentes (respostas) no intervalo de confiança estipulado de 90%. Os valores evidentemente são ligeiramente inferiores ao melhor resultado obtido pela melhor experimento, devido ao fato do modelo não responder a 100% do processo. Todavia os valores preditos são bastante altos e próximos dos obtidos experimentalmente.

A Tabela 32 apresenta possíveis resultados calculados para a otimização da operação, conforme os fatores (variáveis independentes) e resposta (dependentes), além da função desejabilidade global estimada para cada uma das opções. A todo foram encontradas 08 variações com as quais é possível (estatisticamente) a obtenção de Si metálico com teores de pureza acima de 97%.

Tabela 31. Resultado da função desejabilidade contendo as desejabilidades individuais nos intervalos de confiança especificado na análise estatística.

Respost a	Predição	SE Média	Intervalo de confiança		SE Predito	Intervalo de predição	
			90% baixo	90% alto		90% baixo	90% alto
Si	0,981	0,0287	0,9252	1,0367	0,0509	0,8820	1,0799
MgO	0,019	0,0307	-0,0406	0,0786	0,0544	-0,0868	0,1248
Fração Lix.	0,7473	0,0164	0,7166	0,7780	0,0391	0,6745	0,8201

Fonte: elaborado pelo autor.

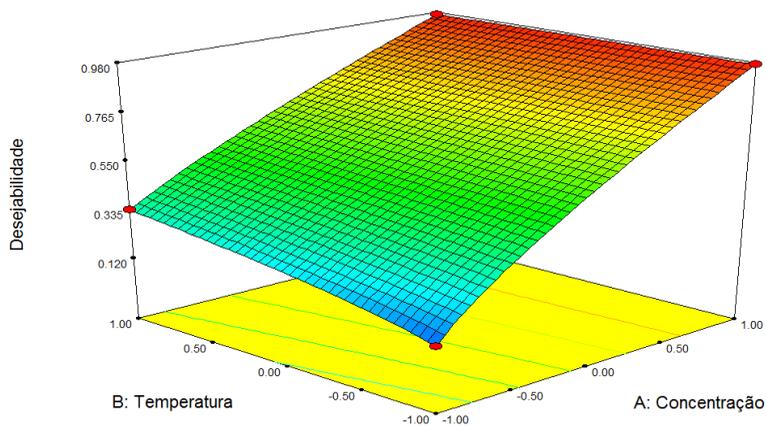
Tabela 32. Soluções calculadas de acordo com os critérios contidos na tabela 30, determinando valores para os fatores e predição das respostas, desejabilidade

Nº	C	T	t	Si	MgO	Fração Lixiviada	Desejabilidade
1	1	-1	-1	0,981	0,019	0,747363	0,97375
2	1	-0,95	-1	0,980863	0,019136	0,7473624	0,97364
3	1	-0,8	-1	0,980405	0,01959	0,7473627	0,97327
4	1	-0,47	-1	0,979422	0,020577	0,7473628	0,97246
5	1	0,12	-1	0,977514	0,022483	0,747253	0,97084
6	1	0,37	-1	0,97688	0,02311	0,7473621	0,97038
7	1	0,9	-1	0,975312	0,024687	0,7473628	0,96908
8	1	1	-0,96	0,97512	0,02487	0,7473626	0,96379

Fonte: elaborado pelo autor.

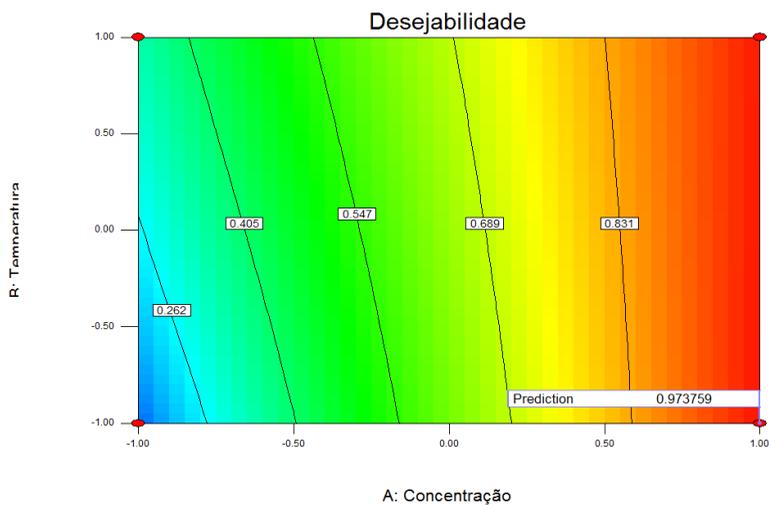
As Figuras 32 e 33 apresentam graficamente os resultados contidos nas Tabelas 31 e 32, referentes a otimização do processo. Na Figura 33 é possível observar que os maiores valores de desejabilidade são encontrados com a maior concentração e em todo range de temperatura. A Figura 33 apresenta o ponto de predição da maior desejabilidade (97,37), isto é o ponto de máxima eficiência do processo. Onde a concentração encontra-se no máximo (3M) e temperatura no mínimo (50° C), o tempo relativo a esse ponto corresponde ao menor nível do experimento que é de 60 minutos.

Figura 32. Superfície de resposta demonstrando a variação da função desejeabilidade x temperatura x concentração, no qual é possível observar em vermelho os maiores níveis da função.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33. Curvas de níveis apresentando o melhor ponto de predição correspondente a valor de 97,37 da função desejeabilidade.



Fonte: elaborado pelo autor.

5 - CONCLUSÃO

Após a realização da purificação hidrometalúrgica do silício obtido por magnesiotermy da sílica, na qual utilizou-se como método um planejamento experimental fatorial (completo) $2^3 + 3$ centrais, bem como, subseqüentes técnicas de caracterização físico-químicas no pó original e nas amostras lixiviadas que resultaram em uma compreensão mais abrangente da natureza do objeto de estudo, como a obtenção de parâmetros cinéticos em regime não isotérmico e no ponto ótimo de trabalho, conclui-se:

1. A técnica hidrometalúrgica denominada lixiviação ácida, a qual foi avaliada nesta dissertação, atingiu seus objetivos como método válido para purificação de silício, pelo fato de obter um Si metálico com 99,66% de pureza (ICP-OES), a partir de um pó original contendo cerca de 22% de Si (DRX), segundo análises físico-químicas de caracterização. O pó final obtido pode ser considerado silício grau metalúrgico e aplicado em diversas áreas industriais. Todos os elementos contidos na amostra apresentaram índices menores que a tabela referencial de SGM, encontrados comumente no mercado. Com exceção do elemento Boro que ainda apresenta um percentual (ppm) cerca de 12x maior que a tabela. Em relação a norma SEMI PV49-0613, relativa a impurezas contidas na matriz de silício utilizado como matéria prima na fabricação de células solares, o material obtido está a muitas ordens de grandeza acima da norma, isto é, em relação aos aceitadores está 2.579x acima do limite que é ≤ 1000 ppba, aos doadores está 13x acima do limite que é ≤ 720 ppba, aos metais de transição e pós transição está 288x acima do limite que é ≤ 200 ppba e finalmente aos alcalinos e alcalinos terrosos está cerca de 608x acima do limite que é ≤ 4000 ppba. Não sendo assim um material adequado para fabricação de células solares sem a utilização posterior de outras técnicas complementares que reduzam esses percentuais.
2. A cinética reacional em modelo não isotérmico utilizada neste trabalho, mostrou-se uma técnica interessante pelo fato de que em apenas um experimento é possível a obtenção dos parâmetros cinéticos. Em relação ao melhor resultado

utilizando-se o método de aproximação integral não isotérmico de Coats e Redfern obteve-se um valor de 101,18 KJ/mol para a energia de ativação, com coeficiente de correlação linear de 99,18. O fator pré-exponencial (A) apresentou um valor de $3,29E+16$. A partir dos valores da E e A utilizando-se a equação clássica de Arrhenius ($\ln k_c = -E_a/R * 1/T + \ln A$) chegou-se na constante cinética aparente (K) cujo valor foi de $21,28 \text{ min}^{-1}$.

3. A análise estatística apresentou que a concentração é o fator que produz um efeito significativo na lixiviação em estudo. Nem o tempo, nem a temperatura surtiram efeitos significativos, somente quando combinados surtiram pequenos efeitos, perante as respostas obtidas.
4. Em relação a otimização do experimento utilizando a função desejabilidade chegou-se ao ponto ótimo de trabalho que é 3M, 50° C e 60min, o qual estatisticamente proporcionará a obtenção de silício metálico com pureza igual ou superior a 98%.

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

- Melhorar a adição de HCl através do uso de bombas peristálticas dosadoras.
- Utilizar outros agentes lixivantes para a lixiviação seletiva de elementos traço, através da formação de complexos.
- 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 magnetotermia e/ou outras aplicações a serem definidas;

REFERÊNCIAS

BANERJEE, H.D., SEN S.; Investigations on the production of silicon from rice husks by the magnesium method. In: **Mat. Sci. and Eng.**, 52 (1982) 173 - 179.

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

CECCAROLI B.; FRIESTAD, K.; Refining of metallurgical grade silicon. **US Patent 6.861.040** (2005).

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. ; Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, In: **Nature** 201 1, 1964

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

DEAN, A.; **Design and Analysis of Experiments**. Springer, 1999

DEMIRBAS, A; Non-isothermal leaching kinetics of braunite in water saturated with sulphur dioxide. In: **Resources conservation and recycling** 26, 35 - 42, 1999.

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.

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

EBSWORTH, E. A. V. ; **Volatile Silicon Compounds**. Pergamon Press, London, 1963.

FARIAS, R.F.; AIROLDI, C.; SCATENA JR., H. Empirical correlations involving calorimetric, thermogravimetric and infrared data for zinc halides adducts. In: **Polyhedron**, 00 (2002) 1-5.

FOGLER, H. S.; **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, 2002.

FRUHWIRTH, O; HERZOG, G.W; Dissolution and hydration kinetics of MgO; Institute of Inorganic Technology, Technical University of Graz, 1984.

GEERLIGS, L.J.; Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology. **NTNU**, 2002

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.

IKRAM, N.; AKHTER, M.; X-ray diffraction analysis of silicon prepared from rice husk ash. In: **Journal of Materials Science**, 23 (1988) 2379-2381.

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.

L. P. Hunt, V. D. Dosaj, J. R. McCormick, L. D. Crossman; Production of solargrade silicon from purified metallurgical silicon; In: **Record of the 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 1976, pp. 125-129.

LEVENSPIEL, O.; **Engenharia das reações químicas – cinética aplicada**, Edgar Blücher, São Paulo, 1980.

LUQUE A.; HEGEDNS, S.; **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**; John Wiley & Sons Ltd.; p. 157-179, 2003

MAITRA, S.; MUKHERJEE, S.; Non-isothermal decomposition kinetics of magnesite. In: **Cerâmica**, v. 53, p. 284-287, 2007

MEJIAS, J. A; BERRY, A.J.; The kinetics and mechanism of MgO dissolution. In: **Chemical Physics Letters**, 1999.

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.

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

MYRHAUG, E.H. ; Tveit H.; Material balances of trace elements in the ferrosilicon and silicon processes. In: **Electric Furnace Conference Proceedings AIST 58**, 591- 604, 2000.

NEWTON, D. E.; **The Chemical Elements**, 2nd Edition. Cengage Learning, 2010.

PENG J. H.; LIU C. P.; Kinetics of sphalerite leached by FeCl₃ in microwave field [J]. In: **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**, 2(1): 46–49, 1992.

PIRES, J.C.S., OTUBO, J.; The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. In: **J. Mater. Process. Technol.**, 169, 16-20, 2005.

PIZZINI, S.; **Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications**. Wiley, 2012.

RASCHMAN, P.; FEDOROČKOVÁ, A.; Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite. In: **Hydrometallurgy**, 71, 403-412, 2004

RASCHMAN, P.; FEDOROČKOVÁ, 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.

FOX, R, O. **Computational Models for Turbulent Reacting Flows**. Cambridge University Press (2003).

ROSKILL - A report - **Silicon and Ferrosilicon: Global Industry Markets & Outlook**, acesso em: <http://www.roskill.com/reports/steel-alloys/silicon/leaflet>, 2015

SADIQUE, S. E.. **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.

SANTOS, I.C.; GONÇALVES, A.P.; Purification of Metallurgical Grade Silicon by Acid Leaching. In: **Hydrometallurgy**, v 23, 237-246, 1990.

SCHEI, A.; TUSET, J. Kr. ; TVEIT H.; **Production of high silicon alloys**. (Trondheim, Norway: Tapir), 61 (1998).

SEETHARAMAN, S; **TREATISE ON PROCESS METALLURGY**. Elsevier Ltd. 2014

SEGALL, R.L.; Ionic oxides: distinction between mechanisms and surface roughening effects in the dissolution of magnesium oxide. In: **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 74/1 (1978) 2907-2912.

SESTÁK, J.; Errors of kinetic data obtained from thermogravimetric curves at increasing temperature. In: **Talanta**, 13 (1966) 567-579

SAFARIAN, J.; TRANELL, G., TANGSTAD, M.. Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon. In: **Energy Procedia**, v. 20, p. 88-97, 2012.

SOHN, H. Y.; WADSWORTH, M. E.; **Rate processes of extractive metallurgy**. Berlim, Alemanha; Springer Science & Business, 2013. 484p.

CHU, T. L.; Partial purification of metallurgical silicon by acid extraction; In: **J. Electrochem. Soc.**, 130 455-457, 1983.

VYAZOVKIN, S., BURNHAM, A. K.; ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. In: **Thermochimica Acta** 520, 2011

VOOS, W.; **U.S. Patent 2,972,521**, 1961.

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.