

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

*Este exemplar corresponde a
redação final da Tese defendida
por Marina Rodrigues de Aguiar e
aprovada pela comissão julgadora
em 27/03/1989.*

LL LLL

PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO METALÚRGICO

POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Marina Rodrigues de Aguiar

04/89

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Campinas-UNICAMP
como parte dos requisitos
necessários para obtenção
do título de MESTRE em
Engenharia Mecânica.

-Campinas-
1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

(orientador)

CAPES

CNPq

FINEP

FAP - Fundação de Apoio à Pesquisa - UNICAMP

IPEN-CNEN/SP

Eletrometalur S/A

Prof. Dra. Ana Maria M. Nazar

Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti

Antonio Laerte Struziato

Aurélío Pires Neto

Emílício Cardoso

Lauro Oliveira Lino Júnior

Márcia Rodrigues de Aguiar

Rita Helena B. Jacon

Resumo

A lixiviação é um processo de extração sólido-líquido que sofre a influência de parâmetros como temperatura, concentração e natureza do solvente, tempo e tamanho das partículas. Com o objetivo de se avaliar o desempenho da lixiviação ácida de silício grau metalúrgico nacional, como processo de pré-purificação para solidificação unidirecional, gerando substratos para células solares, empregou-se ácidos como o clorídrico, o sulfúrico e o fluorídrico a 25 e 75°C em concentrações de 6%, 18% e a máxima concentração de cada ácido, a saber, 37%, 47% e 98%, respectivamente, por tempos de 8, 12 e 24 horas e com tamanhos de partículas de 105, 74 e $<37\mu\text{m}$. Impurezas do silício como Fe, Ni, Ti, Cu, Mn e Mg foram analisadas por espectroscopia de emissão para fornecer a eficiência do processo.

Abstract

Leaching is a solid-liquid extraction that is affected by temperature, solvent concentration, length of time and particles size. The goal of this work is to evaluate the brazilian metallurgical-grade silicon acid leaching performance. This purification is a silicon preparation for the unidirectional solidification that will produce solar cells substrate. Hydrochloric, hydrofluoric and sulfuric acids were used in this experiment at 25 and 75°C and concentrations of 6%, 18% and, 37%, 47% and 98%, respectively, for periods of time of 8, 12 and 24 hours. The particles size were 105, 74 and 37µm. In order to prove the acid leaching efficiency, impurities including Fe, Ni, Ti, Cu, Mn and Mg were analysed by emission spectroscopy.

Capítulo 1

Introdução

O silício é um dos melhores materiais para fins fotovoltaicos e as razões que o classificam tão fortemente são muitas, entre elas se encontram suas propriedades elétricas e todas as vantagens que envolvem sua facilidade para formação da camada de óxido. Esses são fatores que originaram o desenvolvimento tecnológico de dispositivos fabricados com Si. Os principais motivos hoje, entretanto, estão relacionados com os processos industriais em termos de economia, reprodutibilidade e disponibilidade, sendo este último particularmente importante, pois as fontes de óxido de silício são praticamente inesgotáveis [1], representando 25,7% da crosta da Terra [2], o segundo elemento mais abundante.

O silício é, geralmente, obtido a partir da redução de óxido de silício com carbono, produzindo o chamado silício grau metalúrgico (Si-GM), com mais de 98% de pureza [3].

A maior parte da produção de silício vai para a indústria do aço e do alumínio, seguida pela utilização no preparo de organosilanos (polímeros de silicone). A menor porcentagem fica para a manufatura de silício grau

eletrônico (Si-GE) de alta pureza (99,999% ou mais), largamente empregado na indústria eletrônica.

As células solares são, normalmente, fabricadas com o Si-GE, cujo custo de produção é bastante elevado, envolvendo etapas como:

- a) produção de silanos
- b) decomposição térmica dos silanos e deposição de Si numa haste ultrapura de Si.
- c) produção do monocristal de Si.

Dessa forma, vários processos alternativos de obtenção de Si, com pureza entre a do metalúrgico e a do eletrônico, têm sido estudados à fim de se chegar ao silício grau solar (Si-GS) [3].

Um deles, bastante atrativo, se inicia com a redução carbotérmica do quartzo para produção de Si-GM, que é ainda considerada a opção mais viável para silício de baixo custo [4]. O processo é seguido pela pré-purificação desse Si através de lixiviação ácida e, posteriormente, é submetido à solidificação unidirecional, obtendo-se lingotes policristalinos, uma das alternativas para fabricação de células solares de baixo custo [5].

Uma das vantagens desse processo é que o Brasil não só possui quartzo em abundância, como também sua qualidade é muito elevada [6]. Outra vantagem é a localização geográfica

de nosso país, garantindo uma média de 4000 horas de sol por ano, contra 2500 horas para outros países [7] fora da região tropical.

O presente trabalho trata da etapa de lixiviação ácida de Si-GM, analisando a influência na eficiência do processo de extração, de fatores como a temperatura, concentração e tipo de ácidos, tempo e tamanho das partículas de silício.

As aplicações mais imediatas de células solares confeccionadas com o Si obtido por esse processo descrito anteriormente incluem bombeamento de água e destilação, secagem de grãos, refrigeração de alimentos, estações retransmissoras em telecomunicações, bóias marítimas sinalizadoras e produção de energia elétrica em regiões de difícil acesso.

Em complementação, a título de curiosidade, a lixiviação com ácido fluorídrico é um dos processos potenciais para produção e purificação de silício do solo lunar [8].

1.1 - Referências bibliográficas

- [1] DIETL, J. et alii. Solar silicon In: *Crystals growth, properties and applications*. Berlin, Springer Verlag, 1981. p. 43-197.
- [2] BATHEY, B.R. & CRETELLA, M.C. Review of solar silicon *J. Mat. Sci.*, 17:3077-96, 1982.
- [3] PIZZINI, S. Solar grade silicon as a potencial candidate material for low-cost terrestrial solar cells. *Solar Energy Mat.*, 6:253-97, 1982.
- [4] PIZZINI, S. et alii. On the effect of impurities on photovoltaic behavior of solar grade silicon. *J. Electroch. Soc.*, 133(11):2363-73, 1986.
- [5] McLARTY, P.K. et alii. Recombination in solar-grade polycrystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, 61(7):2672-74, 1987.
- [6] HUNT, et alii. Solar silicon via the Dow Corning process. *Quarterly Report no. 2*, Dow Corning Corporation, 1978.

- [7] CORINNA, A. Células solares. In: Anais do II Simpósio sobre Energia Solar. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1981. p. 250-55.
- [8] WALDRON, R.D. Total separation and refinement of lunar soils by the HF acid leaching. In: Space Studies Inst. Report. New Jersey, 1985. p.132-149.

Capítulo 2

Conceitos de Lixiviação

Um grupo de operações para separação de componentes de misturas é baseado na transferência de material de uma fase para outra. Diferente da separação puramente mecânica, esses métodos utilizam diferenças entre pressão de vapor ou solubilidade e não densidade ou tamanho de partícula. A força motriz para a transferência é um gradiente de concentração, assim como o gradiente de temperatura fornece a força motriz para a transferência de calor. Esses métodos, sob a denominação de operações de transferência de massa, incluem técnicas como destilação, absorção gasosa, desumidificação, extração líquida, lixiviação, cristalização e outras [1].

Na maioria das operações de transferência de massa duas fases insolúveis são colocadas em contato de modo a permitir a transferência de substâncias entre elas. A taxa de difusão dentro de uma fase é dependente do gradiente de concentração nela existente. Do mesmo modo os gradientes de concentração em um sistema com duas fases são indicativos de que o sistema não está em equilíbrio [2]. Uma vez estabelecido o equilíbrio, o gradiente de concentração e também a taxa de difusão cairão para zero, sendo este o

limite para a transferência de massa. Para fins práticos que exigem taxa razoável de produção, o equilíbrio deve ser evitado. É necessário, entretanto, para descrever completamente as várias situações, considerar não só os fenômenos de difusão como os de equilíbrio [2;3].

2.1 Difusão e equilíbrio

O distanciamento do equilíbrio provocado pelo gradiente de concentração fornece a força motriz para o fenômeno de difusão. No caso do estado estacionário, devido à transferência de soluto de uma fase para outra, a concentração em cada fase muda em cada ponto do equipamento, porém em um mesmo ponto é invariável com o tempo. Similarmente, no caso do processo em batelada, a concentração em cada fase muda com o tempo. Essas mudanças produzem variações correspondentes nas forças motrizes, que podem ser seguidas através do balanço de material. Todas as concentrações fornecidas são as médias do volume do material [2;3;4].

2.1.1 Classificação de equilíbrio

Para classificar o equilíbrio e estabelecer o número de variáveis independentes ou graus de liberdade disponíveis numa situação específica, vale a seguinte regra de fase [3]:

$$F = C - P + 2$$

2.1

onde,

F = número de graus de liberdade

C = número de componentes

P = número de fases.

O número de graus de liberdade é o número de variáveis intensivas independentes (temperatura, pressão, concentração) que devem ser fixadas para definir o estado de equilíbrio de um sistema. Se um número menor que F for fixado, haverá infinitos estados que se encaixam nas condições estabelecidas; se muitos forem arbitrariamente escolhidos, haverá superespecificação e não será possível atingir o equilíbrio.

Duas situações são encontradas na lixiviação. Na primeira, o solvente disponível é mais que suficiente para dissolver todos os solutos da fase sólida, e no equilíbrio, todo soluto estará em solução. Haverá, então, duas fases: o sólido e a solução. O número de componentes é três e $F=3$. As variáveis são temperatura, pressão e concentração de soluto no líquido. Todas são variáveis independentes. Na segunda situação, o solvente disponível é insuficiente para dissolver todo o soluto, e o excesso de soluto permanece na fase sólida em equilíbrio com o líquido. Então $P=3$ e $F=3$. As variáveis são temperatura, pressão e concentração da solução

saturada. Se a pressão é fixada, a concentração depende da temperatura[3].

2.1.2 Equilíbrio sólido-líquido

Equilíbrio em sistemas envolvendo uma fase fluida (líquido ou gás) e uma sólida, frequentemente são mais complicados que os equilíbrios vapor-líquido e líquido-líquido. Não apenas a relação de distribuição depende da temperatura e natureza química do sistema de componentes, como também dependem da forma física, método de preparação, e história prévia do sólido. Sistemas que parecem virtualmente idênticos, podem dar resultados completamente diferentes [4]. Teorias são de valor limitado para descrever o equilíbrio sólido-fluido e confiança deve ser creditada em relações empíricas [5] e dados experimentais [2;3].

2.2 O processo de lixiviação ácida

A lixiviação é uma operação unitária em que há dissolução preferencial de um ou mais constituintes (soluto) de uma mistura sólida por contato com um solvente líquido, portanto, uma extração do tipo sólido-líquido [6;7]. Pode ser empregada quer para produção de uma substância concentrada valiosa (por exemplo, obtenção de óleos vegetais a partir de sementes de algodão ou de soja), quer para

libertar um sólido insolúvel de uma ou mais substâncias com as quais esteja contaminado, como é o caso da lixiviação de silício [8].

O método usado para a extração será determinado pela proporção de constituinte solúvel presente [9], pela sua distribuição através do sólido, pela natureza do sólido (por exemplo, se ele é ou não celular, no caso de sólidos orgânicos) e pelo tamanho da partícula [8;10].

Se o soluto estiver uniformemente disperso no sólido, a substância perto da superfície será a primeira a ser dissolvida, deixando uma estrutura porosa no resíduo sólido. 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. Se o soluto constituir uma fração muito elevada do sólido, esta estrutura porosa pode quebrar-se imediatamente formando um depósito fino de resíduo insolúvel, e o acesso do solvente ao soluto não será impedido [8;10].

De modo geral, o processo pode ser dividido em três partes: primeiro, a mudança de fase do soluto quando se dissolve no solvente, em segundo, a difusão do soluto através do solvente nos poros do sólido para fora da partícula e, por último, a transferência do soluto da

solução em contato com a partícula para o volume principal da solução. Qualquer um desses processos pode ser responsável pela limitação da taxa de extração; entretanto, o primeiro, geralmente, ocorre tão rapidamente que tem efeito desprezível na taxa global [8;10;11].

A extração sólido-líquido pode ocorrer em três tipos de operação: batelada (sólido e líquido são colocados num reator sem fluxo para dentro ou para fora do mesmo), semi-contínuo ou semi-batelada (o sólido é colocado no reator e há fluxo de líquido) e contínuo (há fluxo de sólido e líquido quer em contra-corrente quer concorrentes).

Os fatores que podem influenciar a velocidade e a eficiência da extração são [8;11]:

- a) tamanho da partícula
- b) solvente
- c) temperatura
- d) agitação do banho
- e) tempo

- a) tamanho da partícula

O tamanho da partícula influencia a velocidade de extração de várias maneiras [12]. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área interfacial entre o sólido e o líquido, menor a distância em que o soluto deve

difundir-se dentro do sólido e conseqüentemente, mais elevada a taxa de transferência de material. Por outro lado partículas muito finas dificultam a sua separação do líquido e a drenagem do sólido. É geralmente desejável uma regularidade no tamanho das partículas para que o tempo de extração seja igual para todas. Em particular, material com granulometria muito fina pode se alojar nos interstícios de partículas maiores e impedir o fluxo de solvente [8;11].

b) solvente

O líquido escolhido deve ser um bom solvente seletivo e sua viscosidade deve ser suficientemente baixa para que possa circular livremente. De modo geral, um solvente relativamente puro é usado no início, mas à medida que a extração se processa a concentração de soluto aumentará e a taxa de extração diminuirá progressivamente. Primeiro porque o gradiente de concentração será reduzido e segundo, porque, geralmente, a sua viscosidade será aumentada [11]. No caso do silício deve-se dissolver o máximo possível de impurezas, de tal modo que a matriz de silício não seja atacada.

c) temperatura

Na maioria dos casos, a solubilidade do material que se quer extrair aumenta com a temperatura fornecendo uma alta taxa de extração. Também espera-se que o coeficiente de

difusão aumente com a temperatura, o que provocará uma melhora na taxa. Portanto, usualmente, é desejável para a lixiviação uma temperatura tão alta quanto possível [8]. No presente caso a temperatura está limitada pelo ponto de ebulição dos ácidos.

d) agitação do banho

A agitação do solvente é importante uma vez que aumenta a difusão do líquido e conseqüentemente eleva a transferência de material da superfície das partículas para o volume da solução. A agitação de suspensões de partículas finas evita a sedimentação, provocando um melhor uso da área superficial [8;10].

e) tempo

O tempo deve ser suficiente para que nas condições de trabalho a uma dada temperatura o máximo possível de soluto seja extraído do sólido, ou seja, até que o solvente fique saturado [11].

2.3 Aspectos termodinâmicos

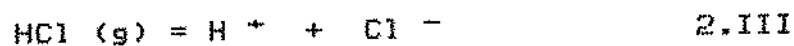
As leis da termodinâmica se aplicam às soluções aquosas com algumas características específicas. Para soluções aquosas de compostos orgânicos, tal como cana de açúcar, ou gases inorgânicos simples como oxigênio e nitrogênio, o

soluto está presente como moléculas. Em uma diluição crescente, nestes casos, o soluto seguirá a lei de Henry e o solvente a lei de Raoult. A maioria das substâncias inorgânicas, os chamados eletrólitos (ácidos, bases e sais) não obedecem à Lei de Henry, o que pode ser melhor ilustrado com o seguinte exemplo [13]:

O gás clorídrico (HCl) é solúvel em água até 41% em massa a 25 °C, significando que a pressão parcial de HCl atinge uma atmosfera naquela concentração. Medindo-se a pressão de HCl, isto é, a atividade química do HCl gasoso a 1 atm, verifica-se que há um decaimento rápido da pressão com a diminuição da concentração. Em baixas concentrações, pode-se utilizar a equação:

$$P_{\text{HCl}} = K (\text{HCl})^2 \quad 2.II$$

O parênteses fornece a concentração de HCl em uma unidade conveniente, e se aplica às soluções diatômicas de gases em metais, conduzindo ao conceito de dissociação eletrolítica:



Essa dissociação pode ser descrita pela constante de equilíbrio:

$$K = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} / P_{\text{HCl}} \quad 2.IV$$

onde a_{H^+} e a_{Cl^-} são as atividades dos íons relativas a um determinado estado de referência padrão. Em diluição infinita essas atividades são proporcionais às correspondentes concentrações iônicas e, uma vez que para a solução de HCl em água pura as concentrações de H^+ e Cl^- são iguais à concentração de HCl.

Define-se o estado padrão para íons de tal forma que as atividades são igualadas à molalidade, número de moles por quilograma de solvente na diluição infinita. Para concentrações elevadas ocorrem desvios que podem ser descritos como coeficientes de atividade:

$$a_{H^+} = m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \quad 2.V$$

$$a_{Cl^-} = m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \quad 2.VI$$

onde m é a molalidade dos íons e γ seus respectivos coeficientes de atividade. Para uma solução de HCl em água pura, tem-se que:

$$m_{H^+} = m_{HCl} = m_{Cl^-}, \text{ sendo,} \quad 2.VII$$

$$P_{HCl} = K (m_{HCl})^2 \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} \quad 2.VIII$$

Obtem-se, então, uma equação com duas incógnitas; os dois coeficientes de atividade. Em princípio é impossível avaliar-se uma das incógnitas independentemente da outra, entretanto, por convenção, pode-se usar o coeficiente médio de atividade, definido como:

$$Y_{+-} = (Y_{+} \cdot Y_{-})^{0.5} \quad 2.IX$$

o que fornece:

$$P_{HCl} = K (m_{HCl})^2 \cdot (Y_{+-})^2 \quad 2.X$$

Isso significa que não se pode calcular a atividade real das espécies iônicas individuais, mas apenas a do composto neutro. O produto $m_{H+} \cdot Y_{+-}$, expressa uma atividade puramente convencional.

Como uma segunda convenção, admite-se definir atividade química de um composto neutro em solução como o produto das atividades iônicas:

$$a_{HCl} = a_{H+} \cdot a_{Cl-} = m_{H+} \cdot m_{Cl-} \cdot (Y_{+-})^2 \quad 2.XI$$

onde para soluções em água pura,

$$m_{H+} = m_{Cl-} = m_{HCl} \quad 2.XII$$

$$\text{e,} \quad \lim Y_{+-} = 1 \quad \text{para} \quad m_{HCl} \longrightarrow 0 \quad 2.XIII$$

essa convenção não implica que a solução contenha algumas moléculas de HCl dissociado e algumas não-dissociadas, ao contrário, o HCl é conhecido como eletrólito forte, cuja dissociação é praticamente 100%.

Sumarizando esse panorama sobre termodinâmica de soluções aquosas para eletrólitos fortes, tem-se:

1) a atividade dos ions é igual à molalidade, multiplicada pelo coeficiente de atividade, sendo que o último vai a um quando a concentração tende a zero.

2) os coeficientes de atividade dos ions positivo e negativo são convencionalmente iguais, e iguais ao coeficiente médio de atividade.

3) a atividade do composto neutro é expressa como o produto das atividades dos seus ions.

Para a maioria dos eletrólitos com concentração moderada, $\gamma_{\pm}$ situa-se entre 1,0 e 0,1. Isso significa que a concentração de um dado íon pode ser dez vezes maior que sua correspondente atividade. Em altas concentrações $\gamma_{\pm}$ aumenta além da unidade.

Como mencionado anteriormente, em todos os eletrólitos fortes a concentração do composto não-dissociado é praticamente zero. Porém, esse não é o caso dos eletrólitos fracos, como ácido acético ou carbônico. Nesses casos, a concentração dos compostos não-dissociados é apreciável apesar do grau de dissociação também se tornar infinito em diluição infinita [14].

O eletrólito fraco mais importante é a água, que se dissocia de acordo com a reação:



(O fato de H^+ na água formar H_3O^+ não traz consequências para a presente discussão). A constante de dissociação é muito pequena, em torno de 10^{-14} a 25°C , significando que a concentração ou atividade de ambos H^+ e OH^- na água pura é 10^{-7} molal. Se HCl ou algum outro ácido é adicionado à água, a atividade de H^+ aumenta e a de OH^- diminui. O efeito oposto é obtido pela adição de uma base, por exemplo NaOH . Como a atividade da água é essencialmente a unidade em todos os casos, a relação entre as atividades de H^+ e OH^- é dada por $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$. Assim a atividade de H^+ pode variar entre 1 para um ácido com atividade unitária e 10^{-14} para uma base com atividade unitária, e pode exceder esses limites para soluções ácidas ou básicas fortes.

A atividade do íon hidrogênio é convenientemente expressa pelo seu logaritmo negativo que é conhecido como pH da solução. Dessa forma:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad 2.\text{XV}$$

O pH de uma solução aquosa é uma de suas propriedades mais importantes e é também de grande importância para o seu

comportamento em hidrometalurgia [13;15] (que inclui lixiviação).

2.4 Diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix são construídos com base no equilíbrio termodinâmico de reações eletroquímicas expressando diferença de potencial em função do pH. Esses diagramas são uma espécie de diagramas de fase em que para potencial igual a zero pode-se estimar o comportamento de uma reação não eletrolítica. Dessa forma, pode-se utilizá-los na avaliação do comportamento das impurezas do silício. A figura 2.1, mostra uma esquematização dos diagramas de Pourbaix para o Fe, Ni, Mn, Mg e Ti. Nota-se que os elementos se encontram na forma iônica para pH ácidos e potencial nulo [16]. Isso significa que para essa situação específica estarão favoravelmente em solução, podendo-se esperar que sejam eliminados do silício que é a matriz sólida.

2.5 - Partículas

A natureza das partículas individuais é uma característica importante do pó porque qualquer reação entre partículas ou partícula-ambiente inicia-se na superfície. A forma das partículas pode ser facilmente avaliada através de microscópios eletrônicos ou ópticos. Partículas com forma

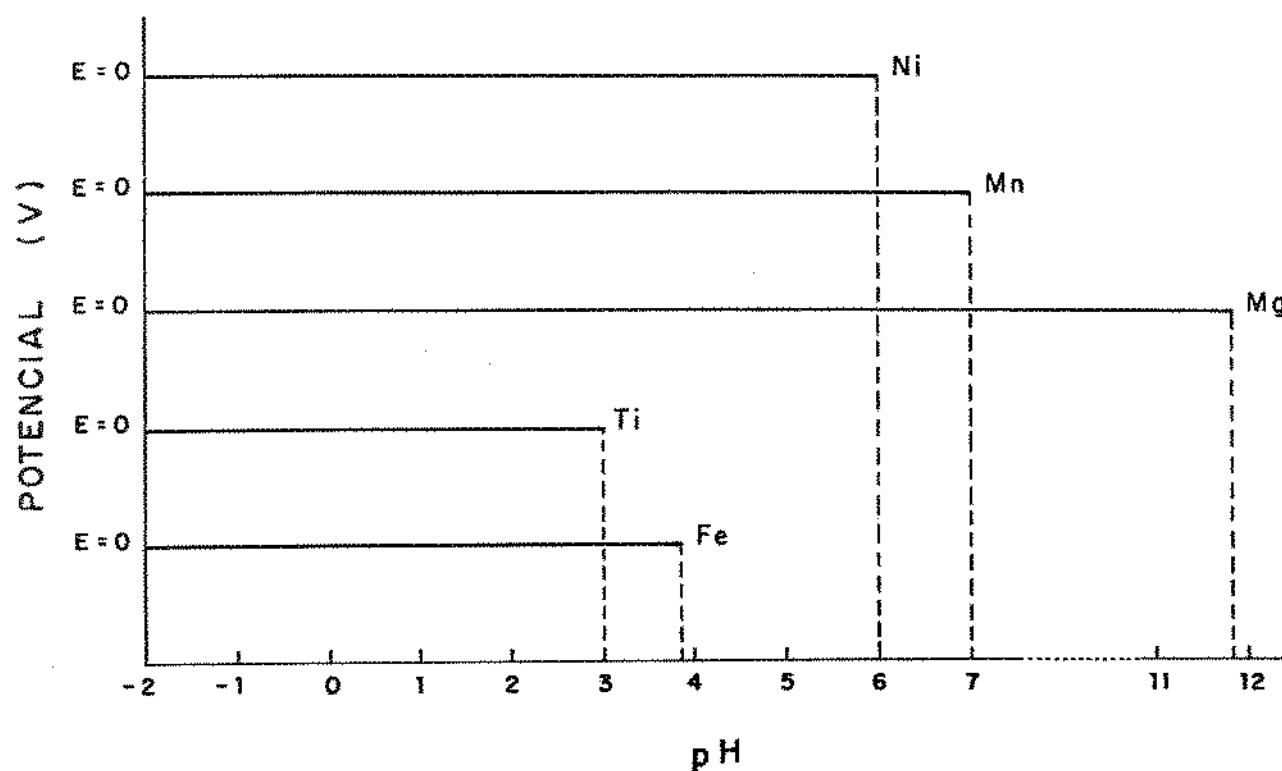


Figura 2.1 - Esquematização do diagrama de Pourbaix para potenciais nulos, que descreve, para cada elemento, a faixa de pH em que o mesmo se encontra na forma iônica [16].

irregular proporcionam maior área de contato entre si do que as esféricas e, conseqüentemente, melhores características de lixiviação [17].

A área de superfície específica é definida como a área superficial de uma determinada massa de pó, expressa em cm^2/g ou m^2/g . Pode ser determinada quer pelo tamanho médio das partículas, quando se consideram partículas esféricas, quer pela adsorção física de gases para qualquer forma de partícula. Um pó com grande área de superfície específica, isto é, tamanho pequeno de partículas, resulta em forte atrito entre as partículas, aumentando o tempo de escoabilidade [17;18].

Aglomerção é qualquer processo onde pequenas partículas são reunidas em massas maiores; partículas finas tendem à formação de aglomerados [19]. Entre os mecanismos de ligação de aglomerados estão: o entrelaçamento mecânico das partículas, que pode ocorrer durante a agitação ou a compressão do material, e, ligações por forças intermoleculares e eletrostáticas existentes entre partículas muito finas, sem a presença de fontes materiais. Estas últimas, são as ligações responsáveis pela tendência das partículas com diâmetros menores que $1\ \mu\text{m}$ de formarem, espontaneamente, aglomerados num processo de agitação. Com partículas maiores, no entanto, estas forças de curto alcance são insuficientes para contrabalancear o peso das

partículas, e não há coesão. As forças intermoleculares são decorrentes de dipolos elétricos naturais [17].

Entre os métodos de classificação granulométrica, o peneiramento é o mais frequentemente utilizado, pois tanto o equipamento, como o procedimento analítico e os conceitos básicos são mais simples [17;19]. Entretanto os resultados fornecidos nem sempre estão completamente próximos da realidade, pois esse tipo de análise apresenta dificuldades como, por exemplo, as aberturas não serem totalmente idênticas nas peneiras comerciais, as superfícies de peneiramento se danificarem facilmente com o uso e as próprias características físicas do pó, como as descritas anteriormente.

2.6 - Referências bibliográficas

- [1] McCABE, W.L. & SMITH, J.C. Unit_operations_of_chemical_engineering. 3 ed. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1976. p. 465-8.
- [2] TREYBAL, R.E. Mass_transfer_operations. 2 ed. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1968. p. 92-121.
- [3] Op. cit. [1], p. 469-508.
- [4] Op. cit. [2], p. 15-46.
- [5] MUIR, R.F. & HOWAT III, C.S. Predicting solid-liquid equilibrium data from vapor-liquid data. Chem. Eng., 82(4):89-92, 1982.
- [6] KENNER, C.T. Instrumental_and_separations_analysis. Columbus, Charles E. Merrill Publ. Co., 1973. p. 249-51.
- [7] PETERS, D.G. Chemical_separations_and_measurements. theory_and_practice_of_analytical. U.S.A., Saunders Golden Series, 1974. p. 504-5.
- [8] Op. cit. [2], p. 628-75.

- [9] CANTERFORD, J.H. Hydrometallurgy: winning metals with water. *Chem. Eng.*, 22(22):41-8, Oct. 1985.
- [10] Op. cit. [1], p. 607-19.
- [11] RICKLES, R.N. Liquid-solid extraction. *Chem. Eng.*, 22(6):157-72, 1965.
- [12] MURR, L.E. & HSU, P.C. A simple kinetic model for sulfuric acid leaching of copper from chrysocolla. *Metall. Trans. B*, 6B: 435-40, Sep. 1975.
- [13] ROSENQVIST, T. *Principles of extractive metallurgy*. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1974. p. 431-42.
- [14] BARD, A.J. *Equilibrio químico*. Madrid, Ediciones del Castillo, 1970. p. 109-20.
- [15] GILCHRIST, J.D. *Extraction metallurgy*. 2.ed. Oxford, Pergamon Press, 1980. p. 293-303.
- [16] POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2.ed. Houston, Nace-Cebelcor, 1974.

- [17] RIELLA, H.G. Nocções básicas sobre metalurgia do pó.
Publicação interna IPEN-CNEN/SP, 1985.
- [18] LAMBERT, J.B. & DROEGKAMP, D. P/M high-temperature
materials. In: Metals handbook. 9.ed., vol.7
USA, 1984. p. 765-72.
- [19] Op. cit. [15], p. 29-56.

Capítulo 3

Materiais, Equipamentos e Métodos

3.1 - Materiais

Para o processamento experimental da lixiviação do silício, utilizou-se os seguintes materiais:

(a) silício grau metalúrgico produzido pela Eletrometalur S.A., na forma de pedras com massa variável em torno de 1000 gramas (figura 3.1), cuja concentração de impurezas se encontra no anexo I.

(b) ácidos: clorídrico, sulfúrico, nítrico e fluorídrico com pureza analítica da Merck S.A..

(c) béquer em polipropileno da Biomatic para lixiviação com ácido fluorídrico e béquer em vidro Pyrex para lixiviação com outros ácidos. Capacidade de ambos: 500 ml.

(d) funis, baguetas, provetas e kitassatos em polipropileno e vidro Pyrex; balões volumétricos, pipetas e placas de Petri em vidro Pyrex; funil de Buchner em porcelana.

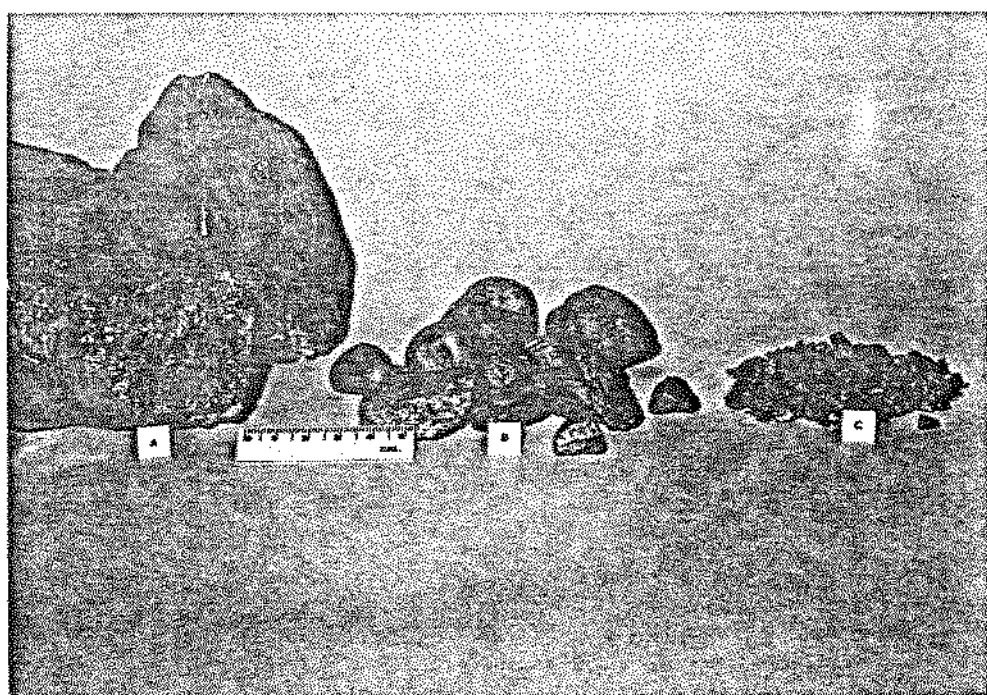


Figura 3.1 - Silício grau metalúrgico antes do processo de moagem. A=pedras com 1000g, B e C=meio de moagem.

(e) água destilada para diluição dos ácidos, lavagem de neutralização do silício lixiviado e lavagem do material.

(f) papel-filtro quantitativo faixa preta da Framex para lavagem do silício.

(g) detergente Extran da Merck S.A. e sulfocrômica para lavagem do material.

(h) papel indicador de pH da Merck S.A. com faixa de 0 a 10.

3.2 - Equipamentos

(a) moinho de bolas da NGK do Brasil S.A., no formato de pote, construído em aço e revestido internamente com alumina de alta pureza, com capacidade para 5500 ml.

(b) bolas de alumina da NGK do Brasil S.A. para moinho de bolas, com diâmetro variável entre 5 mm e 35 mm.

(c) motor WEG Motores S.A. para moinho de bolas, com capacidade de 1/2 CV, acoplado à bancada de sustentação do pote de moinho.

(d) peneiras Granutest em aço inoxidável 304, com diâmetro 8'' x 2'' de altura (203,2 mm x 50,8 mm) e tela também em aço inoxidável 304 com aberturas de 100, 150, 200, 325 e 400

Mesh correspondentes a 149, 105, 74, 44 e 37 μm . Tampa e fundo das peneiras também em aço 304.

(e) máquina vibratória modelo T da Telastem Peneiras para Análises Ltda., onde são ajustadas as peneiras Granutest para a separação granulométrica.

(f) banho-maria da Fanem Ltda., com controlador de temperatura.

(g) estufa de secagem e esterilização da Fanem Ltda., modelo 315 SE.

(h) balança analítica modelo H32/H33AR da Mettler Instrument AG, Suíça.

(i) capela para exaustão de gases construída em PVC rígido pela Permutation-Equipamentos e Produtos Químicos Ltda.

(j) bomba de vácuo modelo C560986 da WEG Motores S.A. com 1/2 CV.

A figura 3.2 fornece uma visão geral da montagem utilizada para o processo de lixiviação de silício.

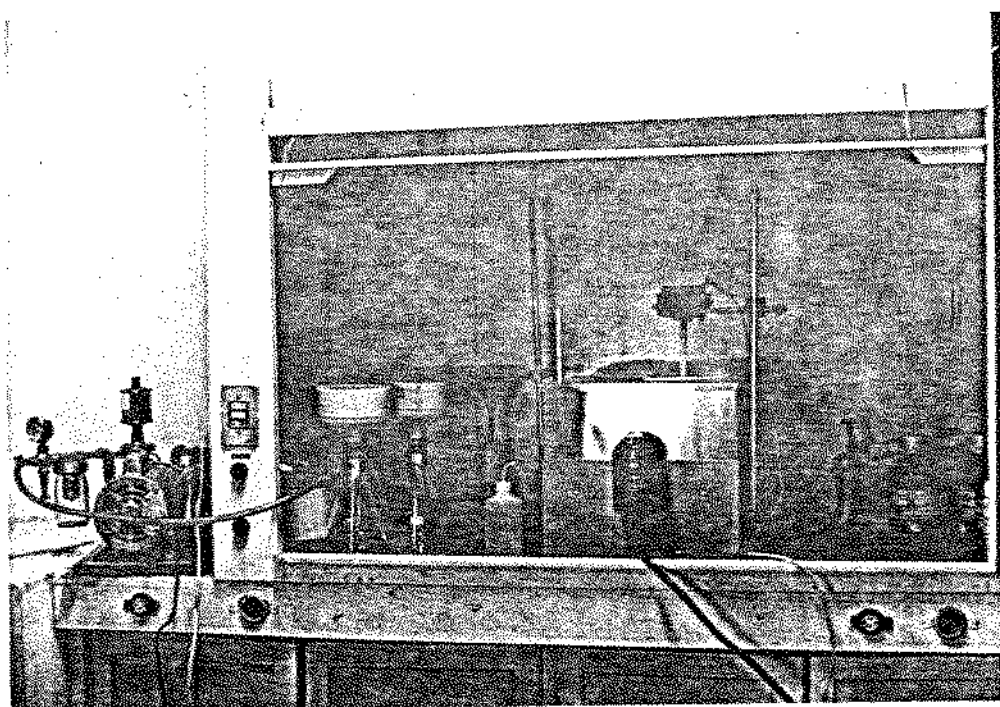


Figura 3.2 - Montagem dos equipamentos para o processo de lixiviação.

3.3 - Procedimento experimental

O silício metalúrgico disponível em forma de pedras com diâmetro aproximados de 200 mm foi quebrado em um almofariz de aço inoxidável para produzir pedras com diversos diâmetros menores que 60 mm, tornando-se compatível com o pote de 5500 ml do moinho de bolas utilizado.

Os moinhos de bolas [1] possuem uma carcaça ou tambor cilíndrico que gira num eixo horizontal. São carregados por elementos de moagem como bolas de aço, porcelana ou com o próprio material a ser triturado. Podem ser contínuos, ou seja, há carga e descarga pelas extremidades do cilindro, ou descontínuos, com apenas uma abertura, operando por batelada. Moinhos de bolas descontínuos são os convencionais de laboratório, e o tipo usado na moagem do silício. A figura 3.3 mostra o moinho carregado

Como o objetivo principal desse trabalho não foi o método de moagem, executou-se apenas alguns ensaios visando, principalmente, a obtenção de silício com 105, 74 e 37 μm , conforme figura 3.4.

Os parâmetros variados durante os experimentos de cominuição foram: massa da carga do moinho e tempo de moagem. Verificou-se, para a mesma massa de carga do moinho e para o mesmo tempo de moagem, figura 3.5, utilizando-se



Figura 3.3 - Moinho de bolas carregado.

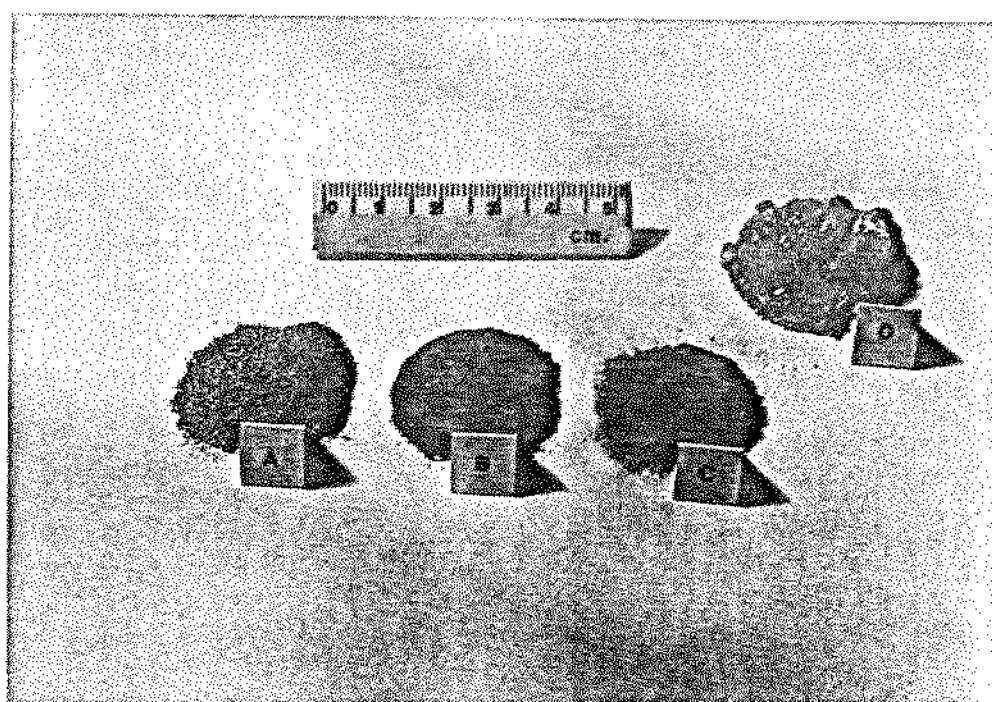


Figura 3.4 - Silício em pó após moagem. A=105 μ m, B=74 μ m
C<37 μ m e D=não classificado.

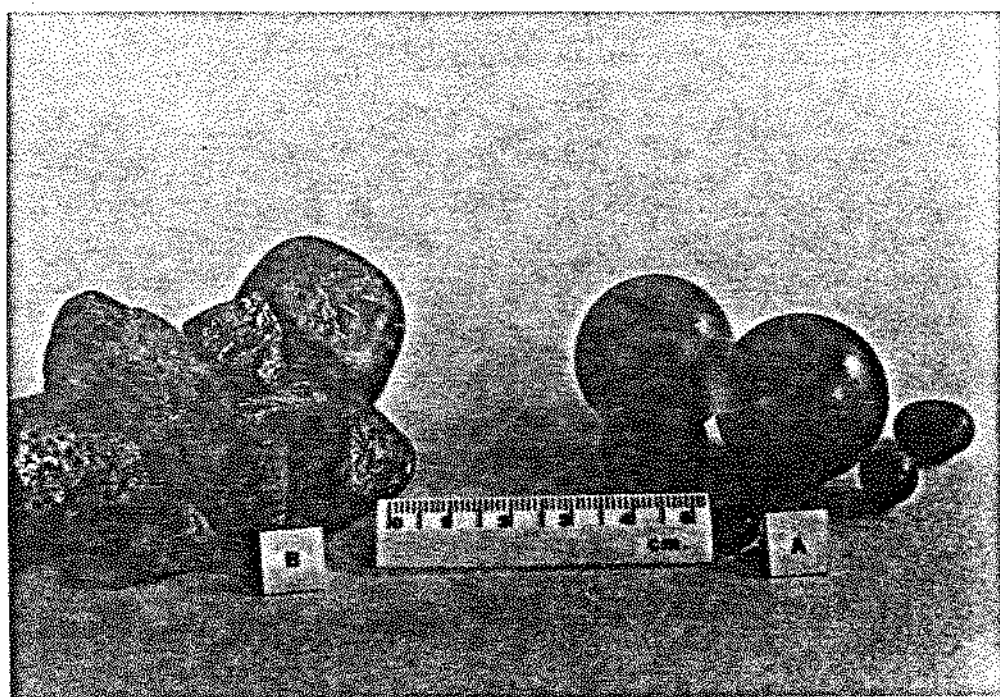


Figura 3.5 - Seixos de silício e bolas de alumina.
A=bolas de alumina e B=seixos de silício.

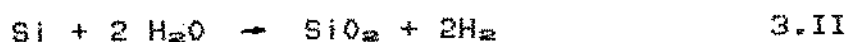
tanto silício como bolas de alumina como meio de moagem, que a porcentagem de silício moído era praticamente a mesma para ambos os experimentos, conforme indica tabela 3.A.

Dessa forma, a escolha do próprio silício como meio de moagem foi evidente, pois tornou o moinho autógeno, diminuindo a contaminação do material a ser moído, fator de relevante importância na purificação do silício.

Os ensaios de moagem foram realizados a seco. A eficiência da cominuição por via úmida é, geralmente, maior que a seco [2], entretanto, os ensaios de moagem foram realizados a seco, pois o silício reage com a água segundo as seguintes equações:



ou



podendo, em ambientes fechados como o moinho, causar explosão [3].

O silício moído foi lixiviado a 25 ou 75 °C, sem agitação do banho e com os ácidos clorídrico, sulfúrico e fluorídrico em concentrações em volume de 6%, 18% e a máxima, 37%, 98% e 47%, para cada ácido, respectivamente. No

Tabela 3.A - Resultados da moagem de silício utilizando-se dois meios diferentes.

massa (g) meios de moagem	carga do meio	carga de silício	silício moído	porcentagem moída (%)
bolas de alumina	2516	1511,7	471,3	31,2
	2516	2118,2	666,2	31,5
seixos de silício	2412,9	2177,2	711,3	32,7
	2424,4	1325,6	431,4	32,5

o Si moído significa a massa de Si com diâmetro menor que 149 μ m.

capítulo de análise dos resultados será justificado o uso de cada uma das concentrações.

Como o objetivo da lixiviação do silício grau metalúrgico com pureza superior a 99% era a obtenção de um material ainda mais puro, tornou-se necessário bastante cuidado em sua manipulação. Toda a vidraria foi submetida a um processo de limpeza onde se empregavam detergente Extran, sulfocrômica e água destilada.

As amostras de silício com massa aproximada de 10 gramas eram pesadas em balança analítica, para controle de perda de massa, e colocadas em béquer de 500 ml, que por sua vez eram encaixados no banho-maria. Como a reação de silício com os ácidos clorídrico e sulfúrico libera hidretos que podem sofrer ignição espontânea, caso esses ácidos sejam despejados de uma só vez sobre o silício [4], tomou-se o cuidado de gotejá-los com agitação severa para evitar os efeitos danosos.

Retirou-se amostras dos ensaios após 8, 12 e 24 horas do início da lixiviação. Essas amostras foram lavadas com água destilada em papel filtro quantitativo faixa preta nos funis de Buchner. Quando a água de lavagem atingia pH próximo a sete, as amostras eram secadas em estufa a 80 °C; depois, pesadas em balança analítica. Particularmente,

quando se processou silício com HF, somente material plástico foi utilizado.

Todo trabalho de lixiviação ocorreu dentro da capela de exaustão, não só porque os ácidos empregados liberam vapores tóxicos, mas também para maior segurança de uma maneira geral.

As amostras foram, então, submetidas à análise por espectroscopia de emissão para se avaliar o grau de purificação obtido.

3.4 - Espectroscopia

Espectroscopia é a medida e interpretação da radiação eletromagnética absorvida ou emitida quando moléculas, átomos ou íons de uma amostra movem-se de um estado de energia permitido para outro [5]. Cada molécula, átomo ou íon possui um espectro característico, que o identifica [5;6].

De modo geral, a espectroscopia serve para as seguintes aplicações [7]:

- (1) determinação da concentração
 - (2) identificação de um composto desconhecido
 - (3) determinação do número de espécies numa solução,
- que ocorrem através de vários métodos.

A escolha de um determinado método depende do sistema analisado [8], incluindo parâmetros como: a natureza do material, quantidade e tipo de impurezas contidas, velocidade de obtenção dos resultados, preparo das amostras, número de amostras, disponibilidade do método, entre outros.

Dessa forma, existem vários métodos analíticos complexos capazes de determinar a quantidade das diferentes impurezas contidas no silício e dentre eles, pode-se citar: espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de massa, difração de raios-X e espectroscopia de emissão atômica.

(a) absorção atômica - É excelente para concentrações de 0,1 a 10 ppm, quando apenas poucos elementos estão presentes. Entretanto, os elementos específicos procurados devem ser conhecidos, o que geralmente requer que esse tipo de análise seja precedido pela análise por espectroscopia de emissão [9;10]. Utilizando-se forno de grafita ou sistema de hidretos pode-se analisar elementos na faixa de ppb. A preparação complexa das soluções requer um operador bem treinado, podendo ser classificado como um método lento de análise [11;12].

(b) espectroscopia de massa - A espectroscopia de massa é mais sensível que a espectroscopia de emissão, porém mais cara, podendo facilmente detectar níveis de impurezas da

ordem de 0,01 ppm. Entretanto, a precisão é dependente de bons padrões e essa técnica não é precisa na faixa de 50 a 100 ppm para alguns elementos. Geralmente, é o melhor método para verificação de pureza no nível de cinco nove e também para informação sobre todos elementos residuais da amostra. Normalmente, a pureza de um elemento é baseada na medida do total de impurezas contidas na amostra e a subtração desse número de 100%. O resultado é descrito em termos do "número de nove", por exemplo, "cinco nove", indicando que a pureza é 99,999% [12].

(c) difração de raios-X - o método de raios-X caracteriza-se pela rapidez de análise, com alta eficiência para amostras sólidas compactas, isto é, não considerando-se sólidos em pó. É sensível apenas para elementos com número atômico superior a 20 [13;14].

(d) espectroscopia de emissão - é o mais comum método analítico e o normalmente utilizado para detecção de traços de elementos com concentrações entre 10 e 1000 ppm [12;15;16]. O custo é relativamente baixo e fornece resultados para todos elementos metálicos em apenas uma análise [16;17]. É uma técnica simples, exigindo não só o mínimo preparo da amostra, como também quantidades reduzidas da mesma. Classifica-se como um método rápido de análise [18].

O presente trabalho visa a análise geral do comportamento do silício frente à lixiviação com vários ácidos. Para isso, foram necessárias numerosas experiências resultando em uma grande quantidade de amostras para serem analisadas.

O método de raios-X poderia ser utilizado, porém não havia padrões e o resultado da análise seria apenas obtido por comparação entre as alturas dos picos, conforme figura 3.6. Além do mais, o silício estava na forma em pó.

A absorção atômica, também possível, teria o grave inconveniente do preparo das amostras, pois além de serem em número muito elevado, o trabalho de dissolução do silício é bastante criterioso. Soma-se a isso o fato do controle da contaminação do próprio equipamento de absorção, uma vez que o teor das impurezas é bem baixo.

O método de espectroscopia de emissão foi o utilizado, pois não só é uma técnica simples para grande número de amostras [18], como também foi o de mais fácil acesso, através do IPEN-CNEN/SP, que já possuía padrões classificados de silício com até 1000 ppm de impurezas conhecidas.

É importante salientar que não há dados de caracterização para o silício usado na confecção de células

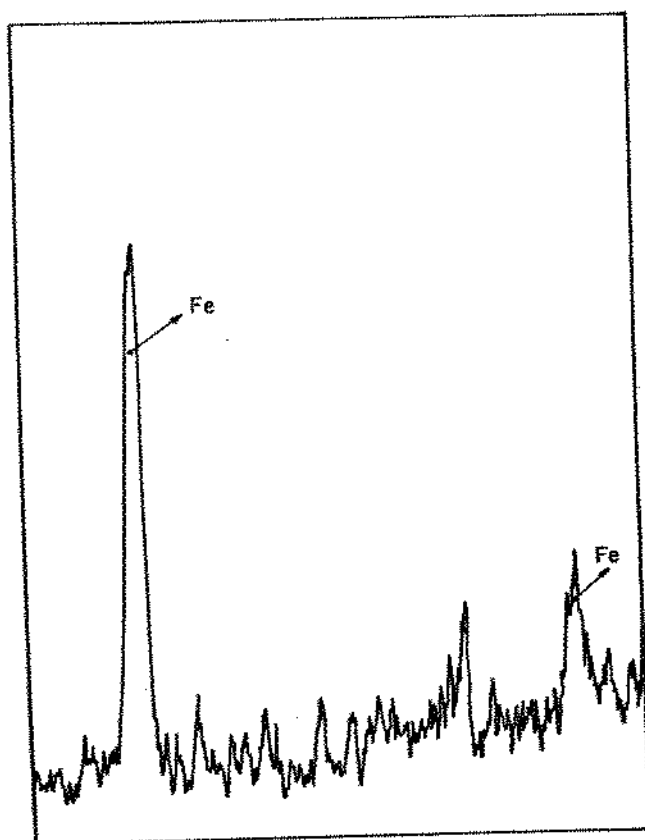


Figura 3.6 - Resultado obtido através do método de raios-X para análise do ferro no silício.

solares [19]. Pode-se dizer que a pureza do silício grau solar é a desejada quando se produz células fotovoltaicas com eficiência em torno de 10% AM1 [20]. A medida de eficiência de células solares é, em geral, dada em termos de AMX. AM significa massa de ar e X é um número. Assim, X=0 indica que a medida foi executada no início da atmosfera, isto é, sem nenhuma massa de ar. X=1 indica uma medida na superfície da Terra com raios de luz incidindo perpendicularmente à superfície. X=2 também é uma medida tomada na superfície da Terra, porém com raios de luz incidindo à 45 graus na superfície [21].

3.4.1 - Espectroscopia de emissão atômica

A espectroscopia de emissão é comumente usada em análise rotineira de metais em muitas aplicações analíticas. O princípio básico desse método pode ser descrito da seguinte maneira: uma pequena parte de uma amostra é vaporizada e excitada ao ponto de emissão de luz através de arco elétrico ou faísca, ou laser. Após a seleção da fonte, o espectro de emissão é focalizado na direção da fenda de entrada do espectrômetro. A luz derivada do material vaporizado e excitado é dispersada em suas partes componentes no espectrômetro. Espelhos ópticos móveis permitem situar os comprimentos de onda selecionados da fonte de descarga, sem necessitar mover todo o aparato de excitação do material; isso também elimina as aberrações

cromática e esférica encontradas em lentes ópticas. Na fenda de saída a luz ou é fotografada numa placa ou filme, ou registrada por um fotodetector. Uma vez que cada elemento produz uma série de linhas espectrais com comprimentos de onda específicos e característicos do próprio elemento, a identificação do mesmo é possível através de estudo das linhas de acordo com as respectivas localizações. A determinação da quantidade é feita de acordo com a intensidade das linhas [11;17].

As fontes disponíveis são por faísca elétrica e arco elétrico:

(a) faísca elétrica - a faísca de elevada voltagem fornece uma energia de excitação muito mais intensa do que o arco [16]. A energia é suficiente para ionizar os átomos e os espectros produzidos são predominantemente iônicos. A faísca se caracteriza mais pela sua reprodutibilidade do que pela sensibilidade, por isso encontra maior aplicação na análise quantitativa [15;22].

(b) arco elétrico - o arco elétrico consiste numa poderosa descarga elétrica entre dois eletrodos que podem ser duas porções da amostra ou um contra-eletrodo que não contenha os elementos que serão determinados. Caso a amostra não possa ser obtida na forma de uma haste, mas apenas como pó ou solução, será colocada num cadinho na extremidade vazada de

um eletrodo de grafita, que depois é ligado ao eletrodo inferior. O eletrodo superior pode ser uma haste pontuda de grafita, figura 3.7. A grafita, além de ser altamente refratária, é um bom condutor elétrico e não origina linhas espectrais próprias. O único problema é o carbono que reage lentamente com o nitrogênio do ar formando gás cianogênio, que se torna excitado, fornecendo bandas luminosas. Porém, isso pode ser evitado colocando-se o arco em atmosfera contendo vapor de água ou gás inerte [15;17]. Uma corrente de 5 a 30 A, a aproximadamente 230 V, escoa através do arco em série com um resistor variável. A corrente pode ser obtida através de um gerador com motor ou de um retificador de corrente alternada. A principal desvantagem do arco é que ele não é tão reprodutível quanto o desejável [15].

O silício em pó foi analisado no espectrógrafo do IPEN-CNEN /SP, cujas características se encontram na tabela 3.8.

Um monocromatizador é um módulo do espectrógrafo que consiste de uma fenda de entrada, um componente de dispersão e uma ou mais fendas de saída, onde são feitas as medidas dos comprimentos de onda selecionados dentro da faixa espectral ou por varredura sobre a faixa. O elemento de dispersão pode ser um prisma ou uma rede de difração capaz de desviar um feixe de um ângulo que depende do comprimento de onda e abrir este feixe em forma de leque [23], figura

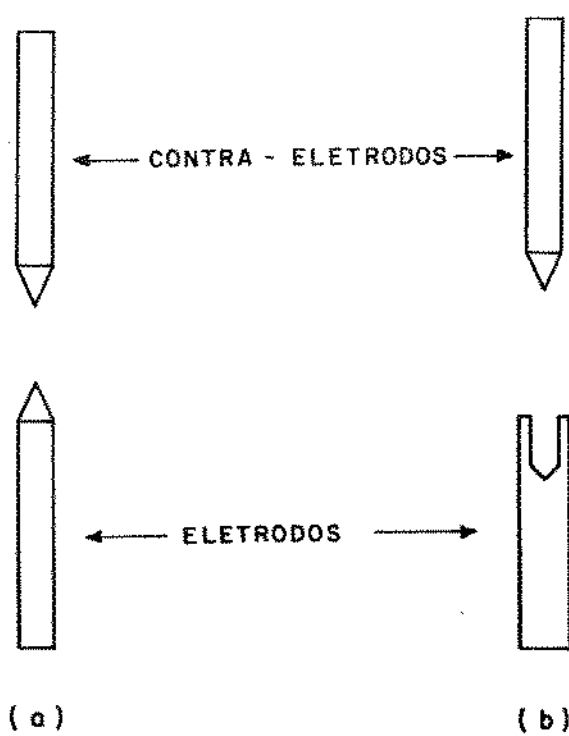


Figura 3.7 - Exemplo de eletrodos e contra-eletrodos para espectroscopia de emissão. (a) amostra sólida e (b) amostra em pó [16].

Tabela 3.B - Condições experimentais para a determinação espectrográfica de impurezas no silício [24].

espectrógrafo de emissão.....	montagem Ebert, modelo Mark IV, da Jarrel Ash Co.
rede de difração.....	590 linhas/mm
eletrodos.....	procedência: National Carbon Co. anodo: AGK SP-L4030 catodo: barra de grafita (AGK SP-L3803), com 3mm de diâmetro e 40 mm de comprimento pedestal: AGK SP-L3919
carga.....	10 mg da mistura 1:1 entre amostra contendo 8% NaF e grafita contendo 600 µg/g Pd
corrente.....	25 A, arco D-C, estabilizada em 230 V
gás.....	câmara atmosférica com gás argônio (fluxo de 2 l/min)
pré-arco.....	0 segundo
tempo de exposição.....	90 segundos
largura da fenda do espectrógrafo.....	10 µm
distância entre os eletrodos.....	4 mm
região de comprimento de onda.....	222 a 345 nm, 2a. ordem do espectro
emulsão fotográfica.....	SA-1 (Kodak)
revelação.....	3 minutos, 18 °C, revelador D-19 da Eastman Kodak
microfotômetro comparador digital.....	modelo 23-110, da Jarrel Ash Co.

3.8. A focalização da fenda de saída é tal que de cada ponto do espectro passa apenas uma banda estreita de comprimentos de onda. A montagem Ebert, vista na figura 3.9, foi a utilizada na análise do silício. A figura 3.10 mostra uma das chapas fotográficas com os espectros produzidos na análise do silício.

A medida da quantidade de cada elemento contido no silício foi executada num densitômetro que compara a intensidade das linhas da chapa fotográfica analisada com as das chapas padrões, que contém quantidades conhecidas. Fornecendo, então valores aproximados do teor das impurezas, pode-se dizer que os resultados da análise do silício, neste trabalho, foram semi-quantitativos.

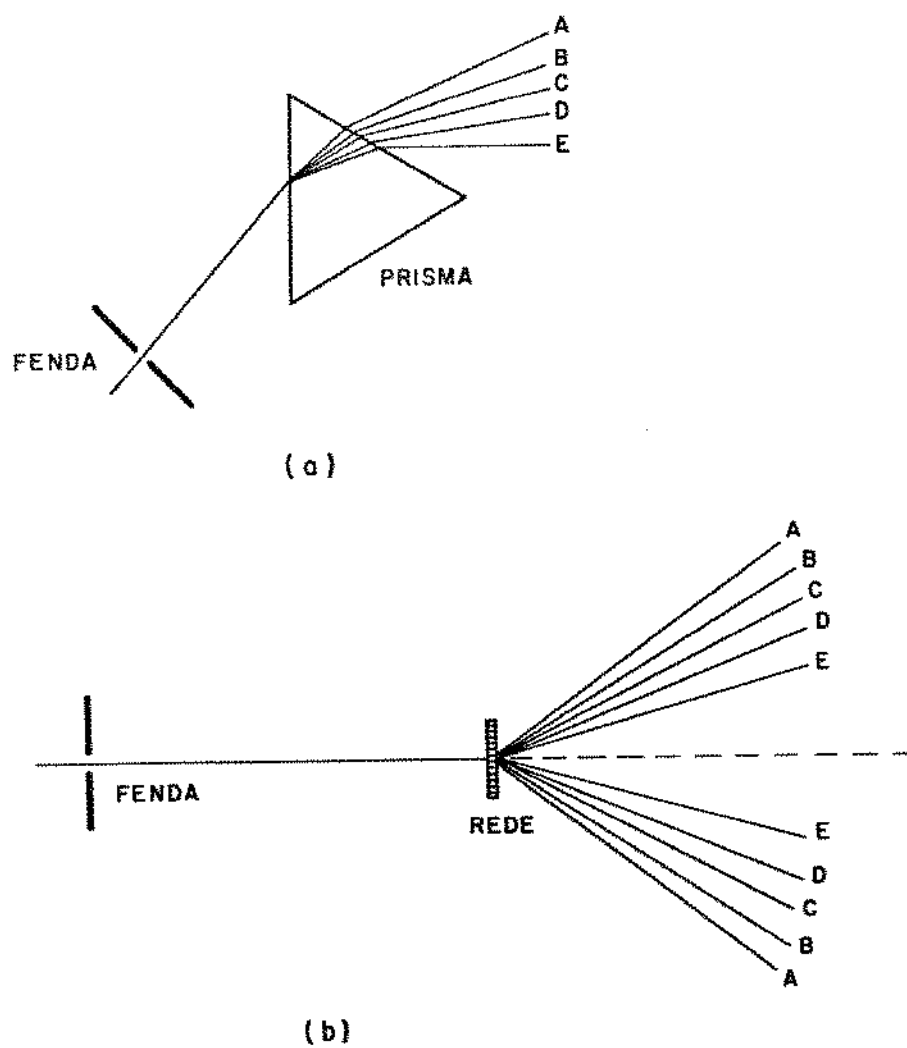


Figura 3.8 - Dispersão da luz branca. (a) por prisma e (b) por rede de difração [15].

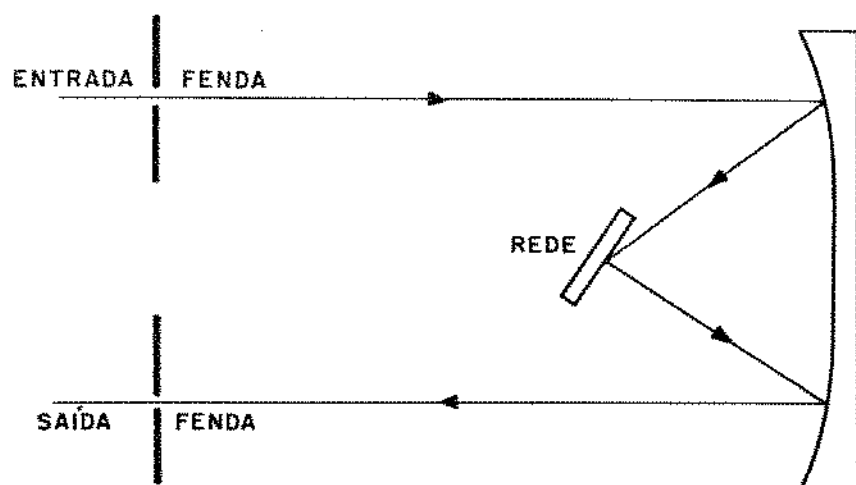


Figura 3.9 - Montagem Ebert [25].

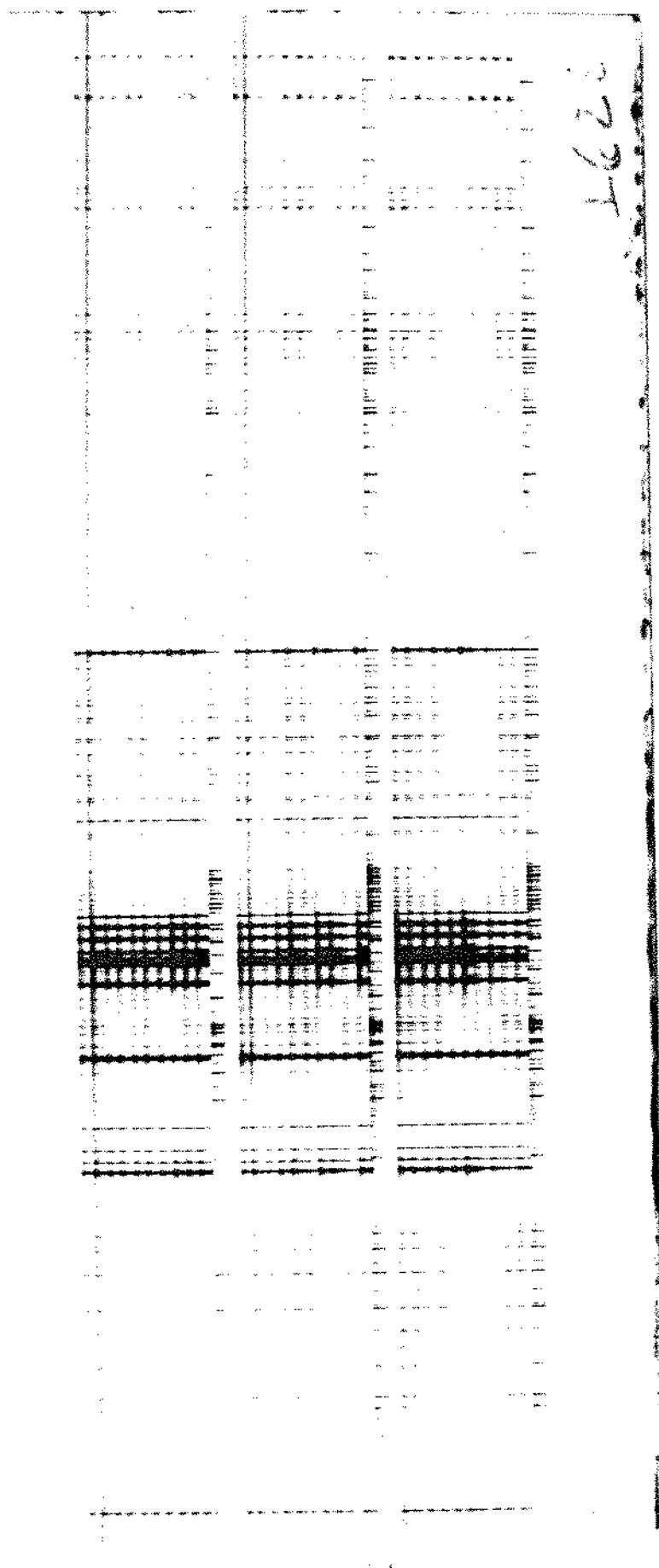


Figura 3.10 - Chapa fotográfica com os espectros produzidos na análise do silício.

3.5 - Referências bibliográficas

- [1] PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Manual__de__engenharia química. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980. p. 8-24.
- [2] Op. cit. [1], p. 8-11.
- [3] LAMPERT, et alii. Evidence for SiH_4 formation during the reaction of water with a silicon surface. J. Electrochem. Soc., 133(7):1472-4, July 1986.
- [4] GAMPEL, W.V. Production of pure silicon. U.S. Patent Office, no. 2.972.521, Feb. 1961.
- [5] WILLARD, H.H. et alii. Instrumental__methods__of analysis. 6.ed. New York, D. Van Nostrand Co., 1981. p. 1-18.
- [6] BARNARD, J.A. & CHAYEN, R. Métodos__modernos__de analisis__químico. Espanha, Ed. Urmo, 1970. p. 57-119.
- [7] TÖRÖK, T. et alii. Emission__spectrochemical analysis. New York, Crane Russak & Co., 1978. p. 249-60.

- [8] CAETANO, C.A. Informação verbal.
- [9] EWING, G.W. Métodos instrumentais de análise química.
vol. 1, São Paulo, Edgard Blüchner, 1972.
p. 150-65.
- [10] Op. cit. [5], p. 127-153.
- [11] ALKEMADE, C.T.J. & HERRMANN, R. Fundamentals of
analytical flame spectroscopy. New York, John
Wiley & Sons, 1979. p. 1-10.
- [12] MURRAY, G.T. Preparation and characterization of
pure metals. In: Metals handbook. 9.ed.,
vol. 2, USA, 1984. p. 709-13.
- [13] Op. cit. [9], p. 166-88.
- [14] Op. cit. [5], p. 239-88.
- [15] Op. cit. [9], p. 140-9.
- [16] Op. cit. [5], p. 154-76.
- [17] Op. cit. [7], p. 260-84.

- [18] HUNT, L.P. Compositional analysis of silicon for solar cells. *J. Electrochem. Soc.*, 131(8):1895, Aug. 1984.
- [19] Op. cit. [18], p. 1893.
- [20] PIZZINI, S. Solar grade silicon as a potential candidate material for low-cost terrestrial solar cells. *Solar Energy Mat.*, 4:271-2, 1982.
- [21] MARQUES, F.C. Informação verbal.
- [22] Op. cit. [7], p. 75-168.
- [23] Op. cit. [9], p. 5-7.
- [24] GRIGOLETTO, T. & LORDELLO, A.R. *Análise espectrográfica de silício metálico e quartzo natural*. Publicação interna IPEN-CNEN/SP, 1985.
- [25] Op. cit. [9], p. 8-40.

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

A viabilidade teórica do processo de lixiviação pode ser confirmada pela figura 2.1 do capítulo 2, onde se observa a existência da possibilidade dos metais analisados se encontrarem na forma iônica, quando em meio ácido [1].

Verificando-se os conceitos de lixiviação, encontra-se grande variedade de parâmetros capazes de influenciar na eficiência do processo [2]. Entre eles estão a temperatura, o tempo de lixiviação, a concentração dos ácidos, o tamanho das partículas, a natureza do sólido e a pressão, que, no caso é a atmosférica.

Como ponto de partida para os experimentos desse trabalho, a variação dos parâmetros foi baseada nos escassos dados sobre lixiviação ácida de silício, encontrados na literatura. A tabela 4.A resume as informações das três referências usadas como base, I [3], II [4] e III [5]. Nesses processos, a agitação do banho só é aplicada no início, quando os ácidos são gotejados sobre o silício para evitar a evolução de gases como o hidrogênio e de hidretos de silício, que possuem ignição espontânea,

Tabela 4.A - Resumo das informações disponíveis sobre lixiviação ácida de silício.

PROCESSOS PARÂMETROS	I [3]	II [4]	III [5]
TEMPERATURA	_____	75 °C	_____
TAMANHO DA PARTÍCULA	TÃO PEQUENA QUANTO POSSÍVEL OBTIDA NUM ALMOFARIZ	< 500 µm	< 75 µm
ÁCIDOS	HCl, HF, H ₂ SO ₄ ÁGUA RÉGIA	HCl, HF, H ₂ SO ₄ ÁGUA RÉGIA	HCl, HF, H ₂ SO ₄
CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS	FORTE	_____	18 % EM MASSA
TEMPO DE LIXIVIAÇÃO	~ 24 HORAS	~ 12 HORAS	DE ~ 24 a 72 HORAS
PUREZA INICIAL DO SILÍCIO	93 a 98 %	_____	96 a 98 %
PUREZA OBTIDA	99,94 %	REMOÇÃO DE + DE 90 % P/ Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti e V	MÍNIMO 99,5 % até 99,99 %

resultantes da decomposição dos silicetos de cálcio e de magnésio [3] e dos silicetos de ferro [5].

4.1 - Efeito da temperatura

Na primeira série de experiências, visando a avaliação da temperatura, utilizou-se os seguintes dados:

- a) temperaturas: 25 e 75°C
- b) tamanho da partícula: $< 37 \mu\text{m}$
- c) ácidos: clorídrico, sulfúrico e fluorídrico
- d) concentração dos ácidos: 18% em massa
- e) tempo de lixiviação: 8, 12 e 24 horas.

Na tabela 4.A, observa-se que apenas uma das referências sugere uma temperatura para lixiviação, que é de 75°C. Por se tratar de um processo envolvendo ácidos fortes, em concentrações elevadas e, com a possibilidade de produção de gases com ignição espontânea, optou-se por uma temperatura inferior a 75°C, ou seja, 25°C, para verificação da influência da temperatura. O tamanho da partícula escolhido foi o $< 37 \mu\text{m}$, uma vez que, em princípio, tamanhos menores fornecem maiores áreas superficiais [6]. A mesma tabela 4.A forneceu a opção por aqueles ácidos, bem como a concentração. O roteiro seguido para avaliação dos parâmetros de lixiviação está esquematizado na figura 4.1.

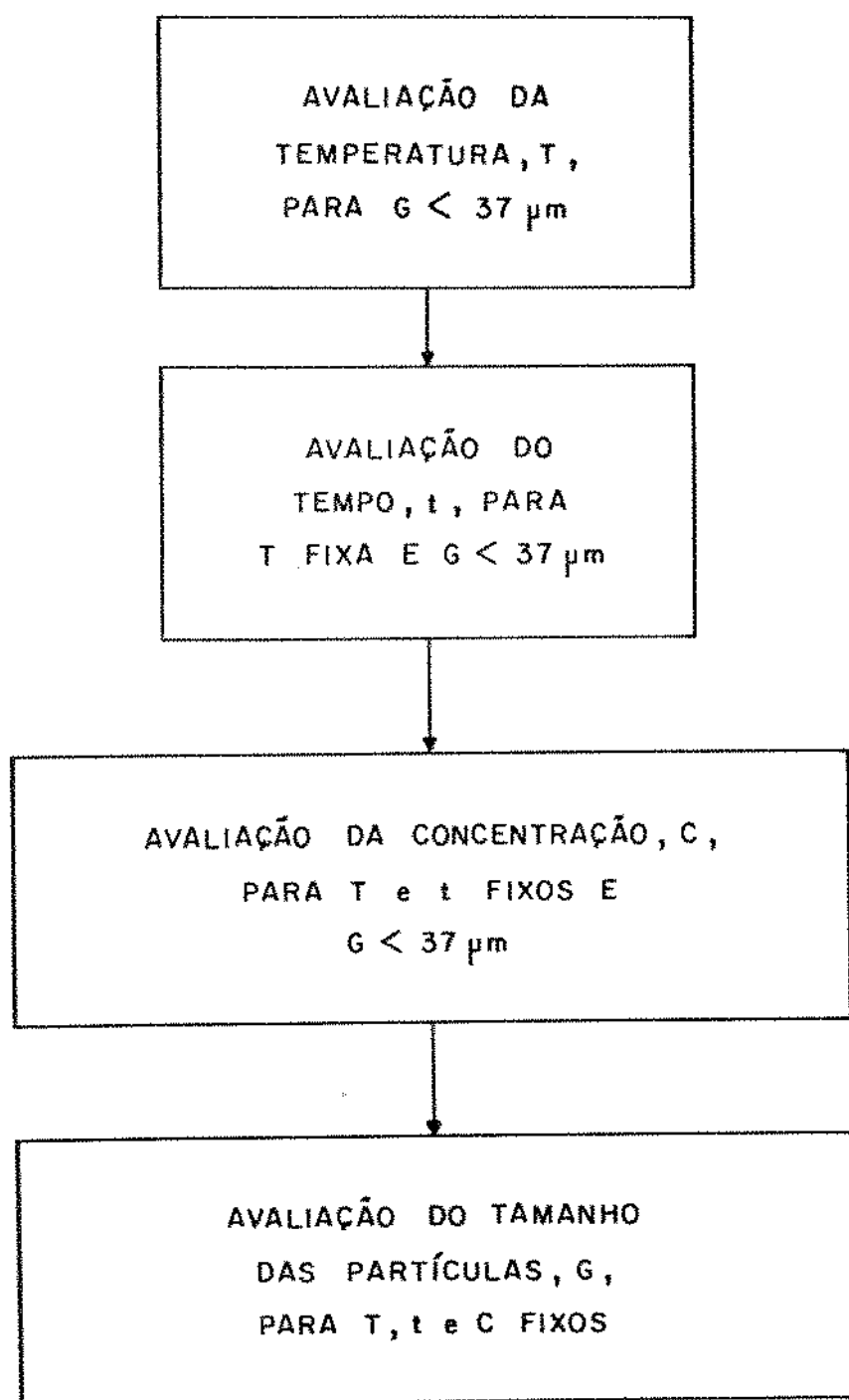


Figura 4.1 - Diagrama esquematizando o roteiro para avaliação da lixiviação do silício.

O quadro formado para verificação da influência da temperatura é composto por três tabelas, 4.B, 4.C e 4.D, acompanhadas pelos respectivos gráficos mostrados pelas figuras 4.2, 4.3 e 4.4, onde as abscissas são as temperaturas 25 e 75°C e as ordenadas são as concentrações das impurezas contidas no silício após a lixiviação por 8, 12 e 24 horas, respectivamente. O ferro é considerado separadamente, em relação aos outros elementos, devido ao seu alto teor. O valor fornecido pela análise por espectroscopia de emissão é função dos padrões existentes [7]. Como o valor máximo disponível, no presente caso, era de 1000 ppm, tornou-se impossível saber corretamente, qual o teor de ferro no silício, quando a amostra apresentava valores maiores que esse. Assim, a amostra tanto poderia conter 1100 como 2000 ppm de ferro. Para facilitar a visualização no gráfico, foi atribuído o valor de >1000 ppm para teores de ferro maiores que 1000 ppm. Portanto, o ferro foi sempre graficado separadamente, porém, analisado em conjunto. Essas figuras mostram que, embora apenas ligeiramente, a temperatura de 75°C produz maior eficiência de lixiviação que a de 25°C, e a mesma foi fixada em 75°C, para se avaliar as outras variáveis. Esse resultado está de acordo com a teoria, pois ao aumentar-se a temperatura, geralmente, diminui-se a viscosidade do solvente, facilitando a solubilização do soluto e aumentando a taxa de lixiviação[8].

Tabela 4.B - Efeito da temperatura na lixiviação de partículas de Si
(37 μ m com ácidos a 18% em massa por 8 horas.

tempo (horas) = 8		concentração de impurezas (ppm)					
concentração (%) = 18		Ni	Mn	Hg	Cu	Ti	Fe
ácidos	temperatura (°C)						
HCl	25	15	250	25	25	500	>1000
HCl	75	9	250	20	20	500	>1000
H ₂ SO ₄	25	20	350	40	50	500	>1000
H ₂ SO ₄	75	9	250	25	25	500	>1000
HF	25	15	5	15	200	18	60
HF	75	9	5	15	200	18	60

Figura 4.2 - Efeito da temperatura na lixiviação de partículas de Si <37µm com ácidos a 18% em massa por 8 horas.

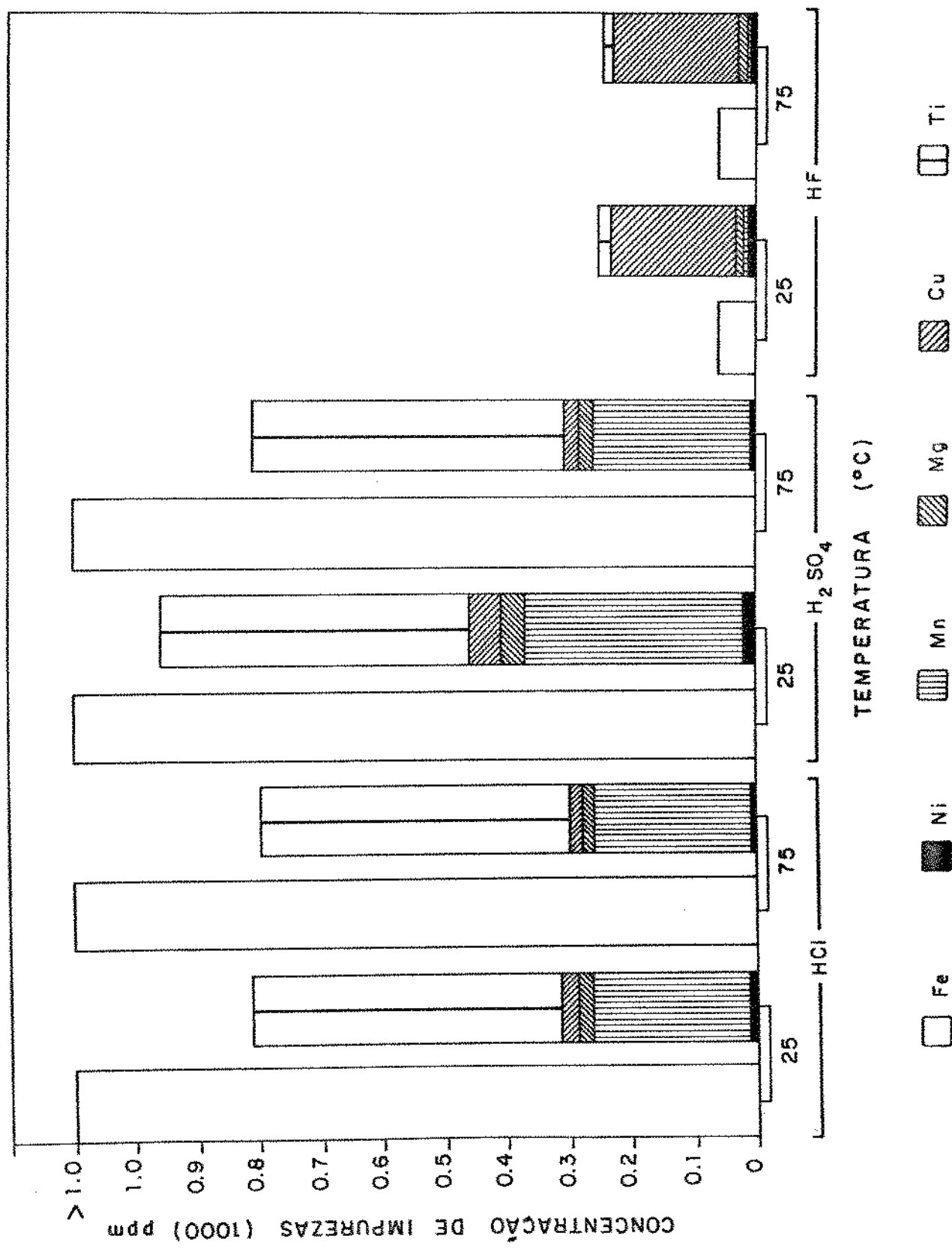


Tabela 4.C - Efeito da temperatura na lixiviação de partículas de Si
(37 μ m com ácidos a 18% em massa por 12 horas.

tempo (horas) = 12		concentração de impurezas (ppm)					
concentração (%) = 18		Ni	Mn	Mg	Cu	Ti	Fe
ácidos	temperatura (°C)						
HCl	25	15	250	25	25	500	>1000
HCl	75	9	250	20	20	500	>1000
H ₂ SO ₄	25	20	250	30	30	500	>1000
H ₂ SO ₄	75	9	250	20	25	500	>1000
HF	25	15	5	15	20	18	80
HF	75	9	5	12	15	18	36

Figura 4.3 - Efeito da temperatura na lixiviação de partículas de Si (<37µm com ácidos a 18% em massa por 12 horas.

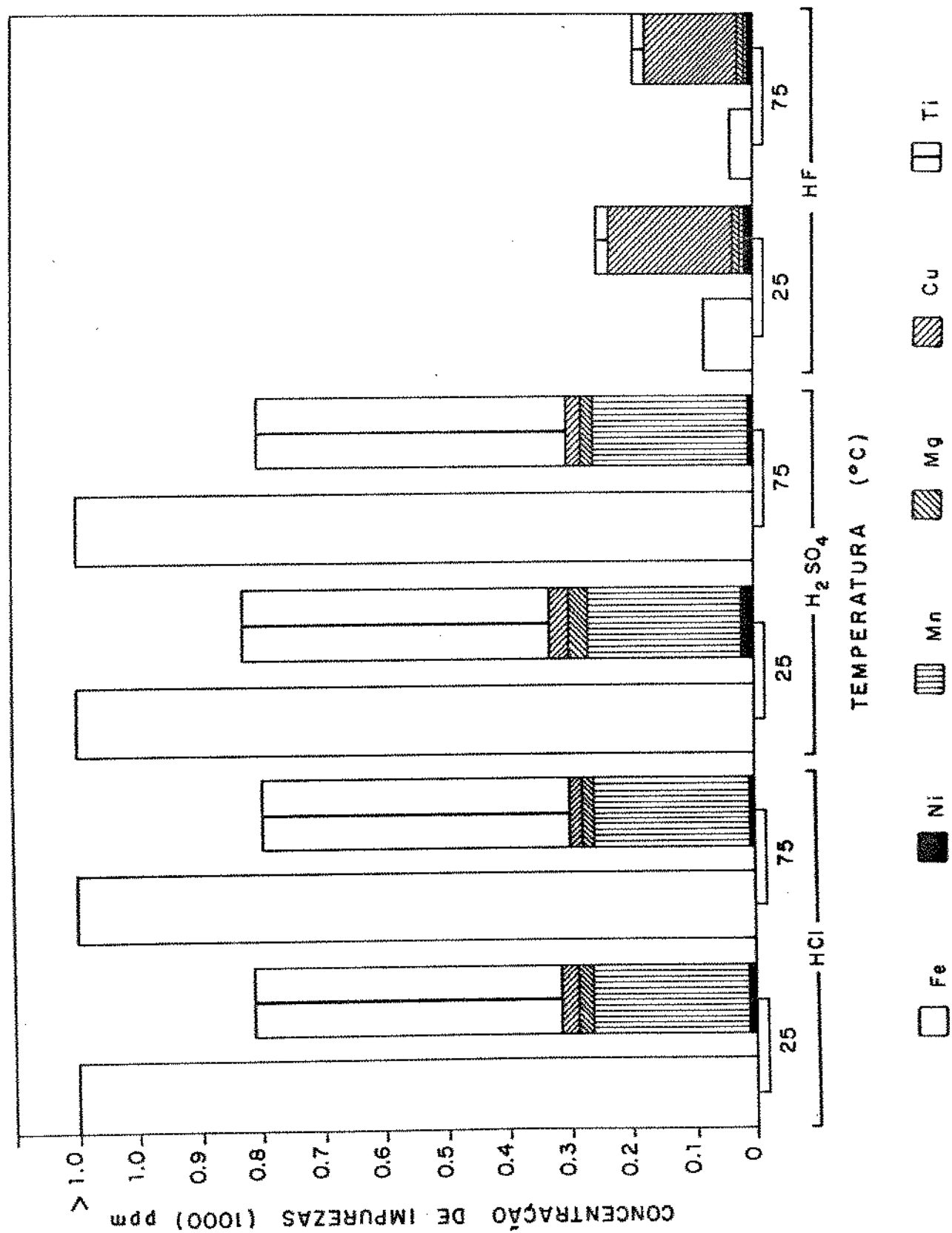
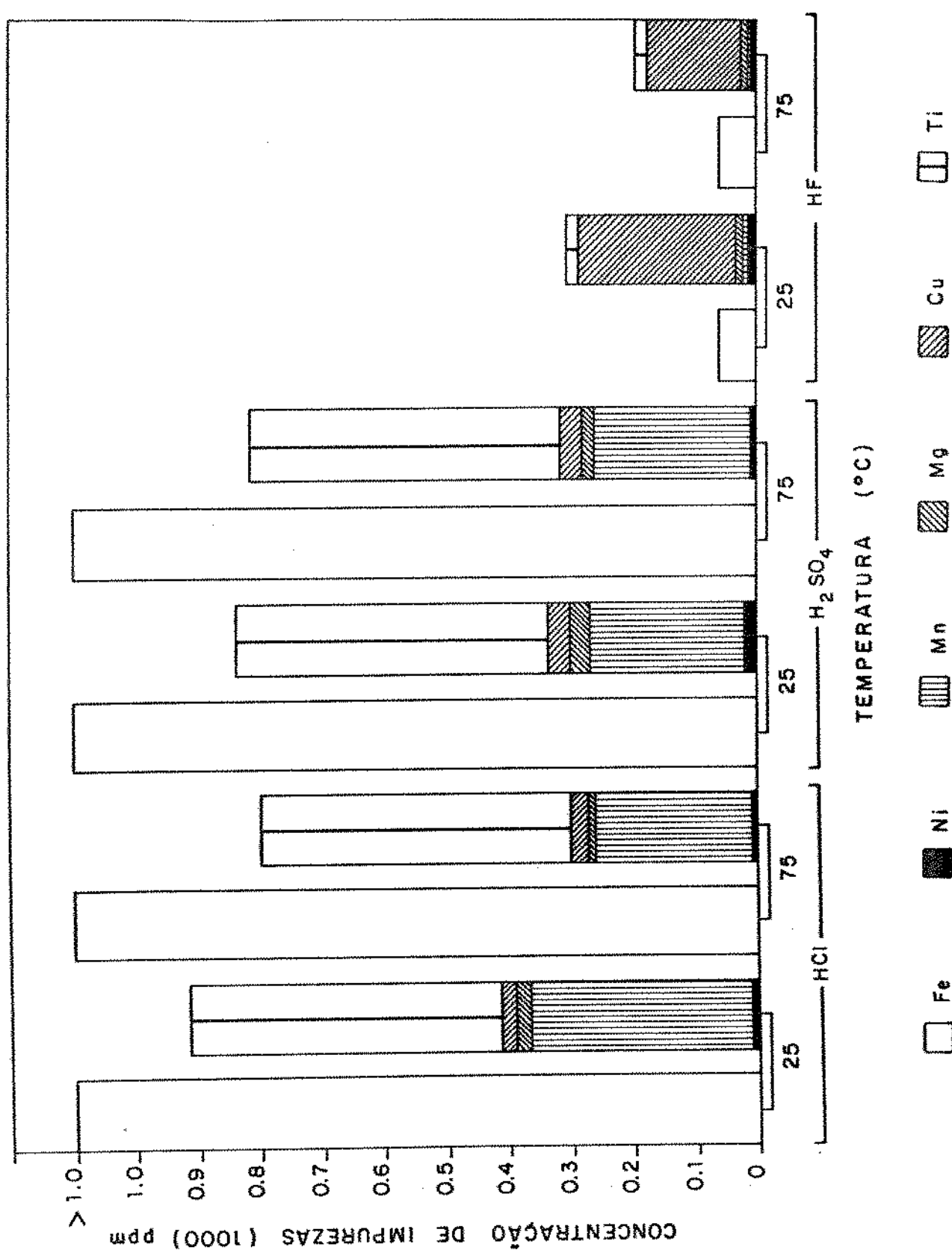


Tabela 4.D - Efeito da temperatura na lixiviação de partículas de Si
(37 μ m com ácidos a 18% em massa por 24 horas.

tempo (horas) = 24		concentração de impurezas (ppm)					
concentração (%) = 18		Ni	Mn	Mg	Cu	Ti	Fe
ácidos	temperatura (°C)						
HCl	25	15	350	25	25	500	>1000
HCl	75	9	250	15	25	500	>1000
H ₂ SO ₄	25	20	250	30	35	500	>1000
H ₂ SO ₄	75	9	250	20	35	500	>1000
HF	25	15	5	15	250	18	60
HF	75	9	5	12	150	18	36

Figura 4.4 - Efeito da temperatura na lixiviação de partículas de Si <37µm com ácidos a 18% em massa por 24 horas.



4.2 - Efeito do tempo

O tempo de contato entre as fases deve ser avaliado para cada sistema, e deve ser o necessário para máxima extração de soluto do sólido. [9], considerada, evidentemente, a viabilidade econômica. A tabela 4.E e a figura 4.5 mostram que, praticamente, não houve alterações marcantes na redução das impurezas para os tempos empregados. Verifica-se que para o ácido sulfúrico e o clorídrico a redução das impurezas foi igual para os tempos de 8, 12 e 24 horas. Isso significa que já houve saturação, isto é, o processo de extração já havia terminado com 8 horas. Para o ácido fluorídrico os períodos de 12 e 24 horas apresentaram os melhores resultados. Assim, arbitrou-se o período de 12 horas para continuidade dos experimentos, pois é o que satisfaz a todos os ácidos.

4.3 - Efeito da concentração

Com a temperatura e o tempo fixados, passou-se para a avaliação da concentração, seguindo-se o roteiro da figura 4.1. Ao se olhar para a tabela 4.F e figura 4.6, o que se observa é que para o ácido clorídrico, praticamente não há influência das concentrações empregadas.

Tabela 4.E - Efeito do tempo na lixiviação de partículas de Si <37 μ m com ácidos a 18% em massa a 75°C.

temperatura (°C) = 75		concentração de impurezas (ppm)					
concentração (%) = 18		Ni	Mn	Mg	Cu	Ti	Fe
ácidos	tempo(horas)						
HCl	8	9	250	20	20	500	>1000
	12	9	250	20	20	500	>1000
	24	9	250	15	25	500	>1000
H2SO4	8	9	250	25	25	500	>1000
	12	9	250	20	25	500	>1000
	24	9	250	20	32	500	>1000
HF	8	9	5	15	200	18	60
	12	9	5	12	150	18	36
	24	9	5	12	150	18	36

Figura 4.5 - Efeito do tempo na lixiviação de partículas de Si <37µm com ácidos a 18% em massa a 75°C.

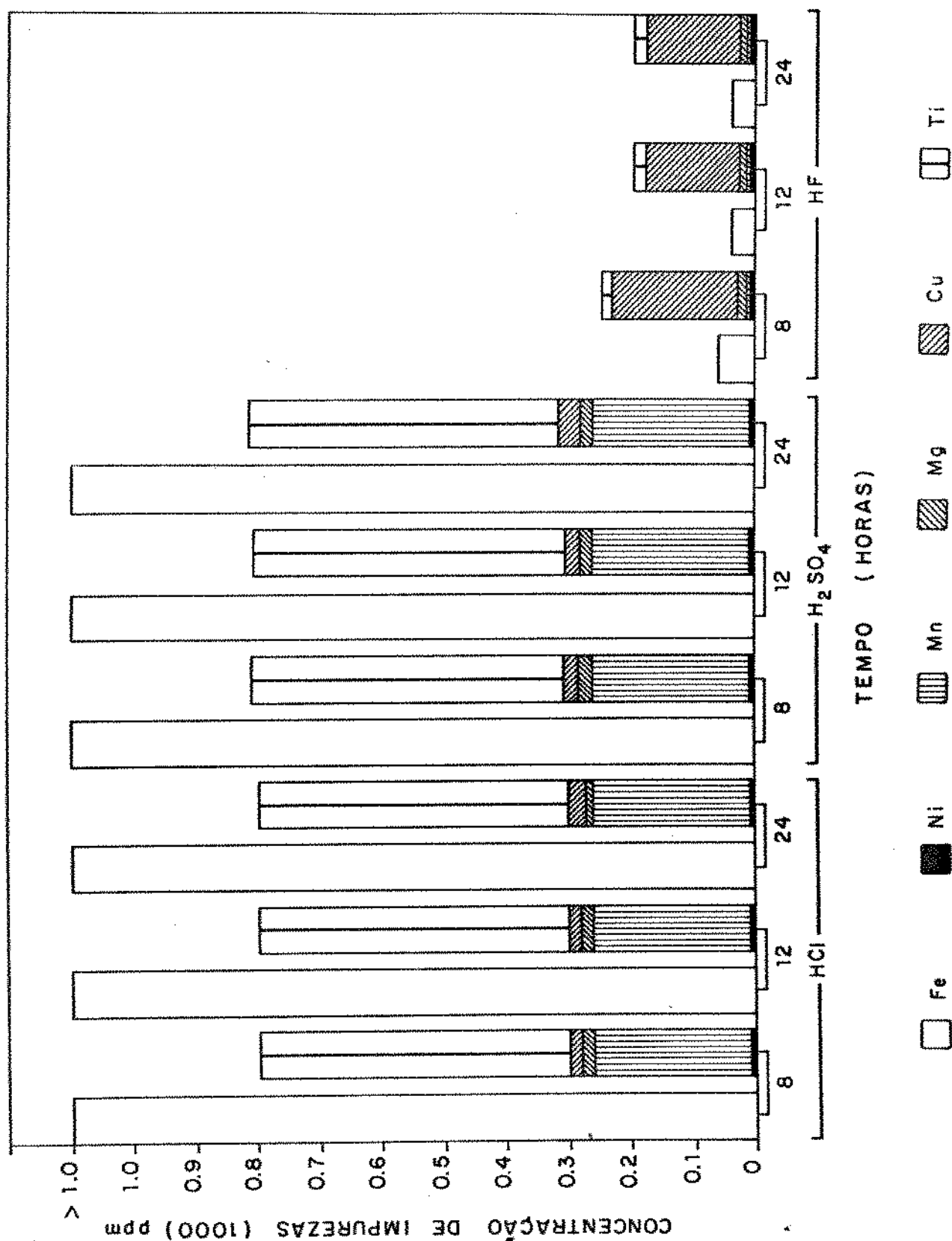
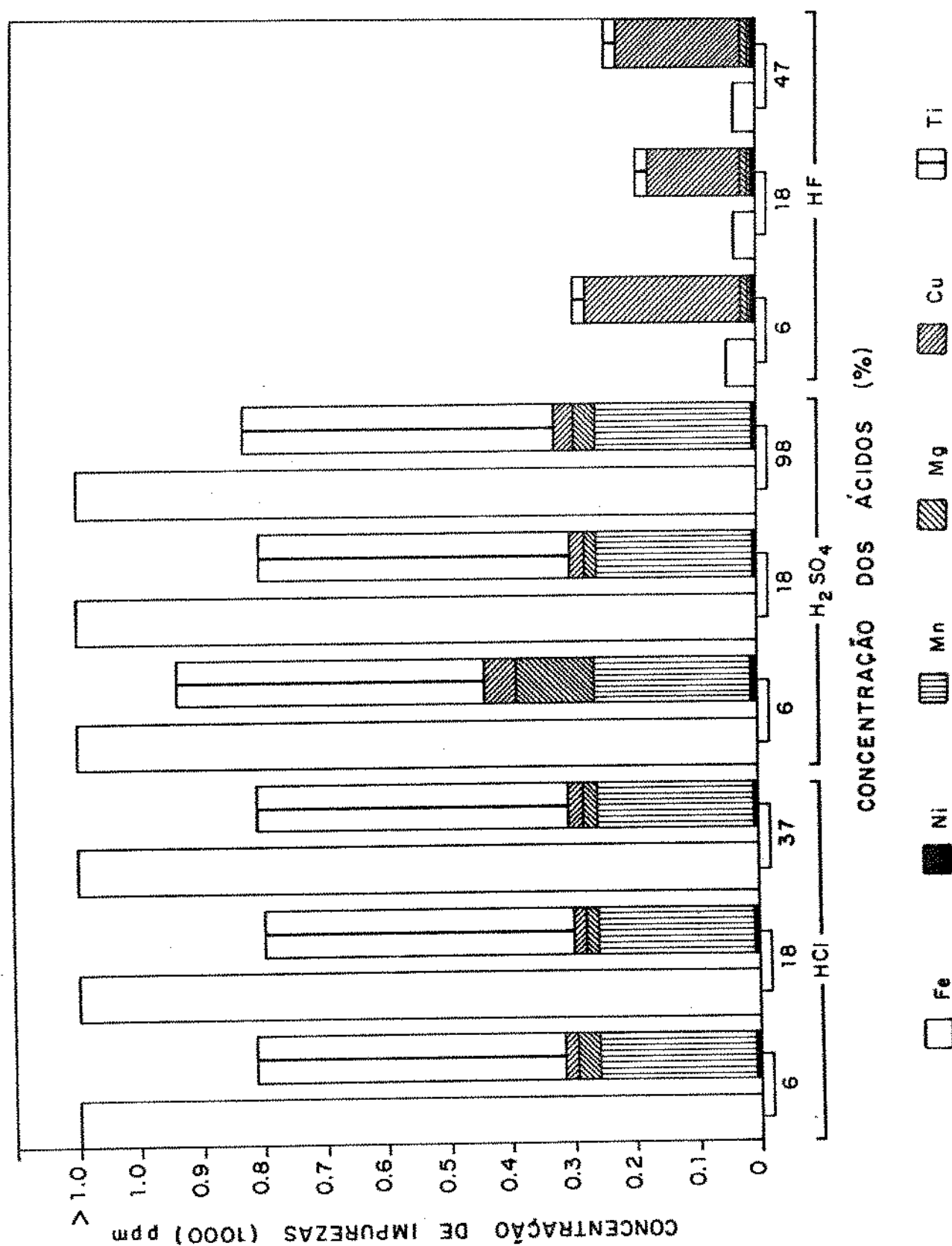


Tabela 4.F - Efeito da concentração dos ácidos na lixiviação de partículas de Si <37 μ m à 75°C por 12 horas.

temperatura (°C) = 75		concentração de impurezas (ppm)					
tempo (horas) = 12		Ni	Mn	Hg	Cu	Ti	Fe
ácidos	concentração (%)						
HCl	6	9	250	35	20	500	>1000
	18	9	250	20	20	500	>1000
	37	9	250	25	25	500	>1000
H ₂ SO ₄	6	15	250	125	50	500	>1000
	18	9	250	20	25	500	>1000
	98	9	250	35	35	500	>1000
HF	6	9	5	12	250	18	50
	18	9	5	12	150	18	36
	47	9	5	12	200	18	36

Figura 4.6 - Efeito da concentração dos ácidos na lixiviação de partículas de Si <37µm à 75°C por 12 horas.



Os ácidos sulfúrico e fluorídrico apresentam comportamento semelhante. Para ambos, a concentração de 6% foi a menos eficiente, a de 18% foi a melhor, diminuindo a extração de impurezas quando se usou a concentração máxima dos ácidos. Esses resultados conduzem à hipótese de que a concentração de 6%, embora elevada o suficiente para garantir pH ácidos, satisfazendo a figura 2.1, não é adequada para retirada das impurezas do Si para aqueles ácidos, ou seja, é baixa em relação às outras utilizadas. Para se explicar o desempenho dos ácidos sulfúrico e fluorídrico a 18% e concentrados, pode-se utilizar a viscosidade. À medida que a viscosidade aumenta, a taxa de extração diminui, e, o aumento da concentração dos ácidos, aumenta também a viscosidade.

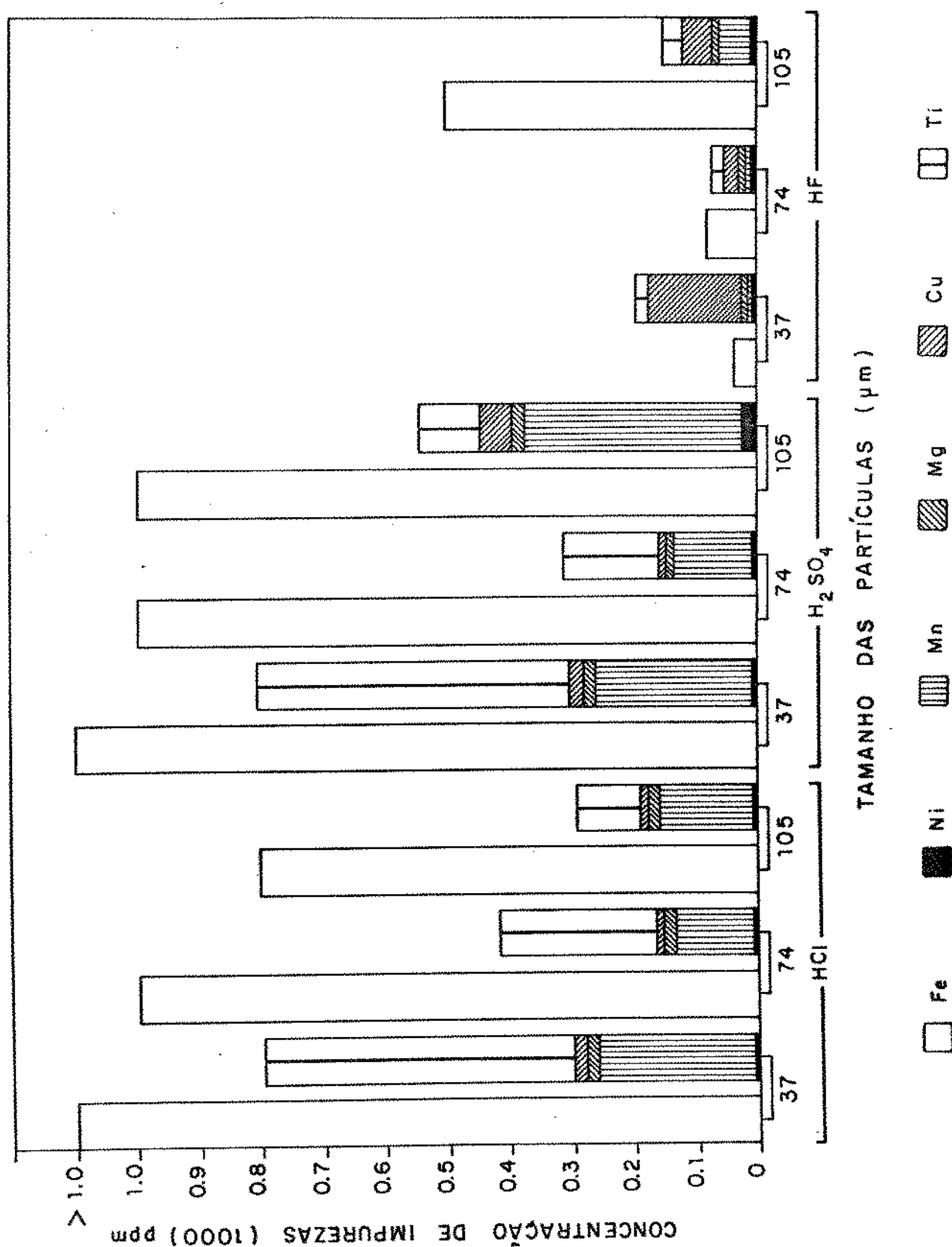
Um exemplo de como a viscosidade pode ser aumentada com a elevação da concentração é ilustrado pelo anexo 2, para os ácidos clorídrico e sulfúrico.

Todos esses valores apresentados sugerem que a temperatura, o tempo e a concentração dos ácidos, nas faixas utilizadas, não têm importância primordial na lixiviação do silício, porém, o tamanho das partículas de silício e o tipo de ácido interferem no teor obtido das impurezas, como pode ser visto pela tabela 4.6 e figura 4.7. Esses resultados sugerem que a lixiviação deve ser

Tabela 4.6 - Efeito do tamanho das partículas de Si na lixiviação com ácidos a 18% em massa, à 75°C por 12 horas.

temperatura (°C) = 75		concentração de impurezas (ppm)					
concentração (%) = 18		Ni	Mn	Hg	Cu	Ti	Fe
ácidos	partícula (µm)						
HCl	>37	9	250	20	20	500	>1000
	74	9	125	20	12	250	>1000
	105	9	150	20	12	100	800
H2SO4	>37	9	250	20	25	500	>1000
	74	9	125	15	12	150	1000
	105	25	350	20	50	100	1000
HF	>37	9	5	12	150	18	36
	74	9	9	12	25	18	80
	105	9	50	12	50	30	500

Figura 4.7 - Efeito do tamanho das partículas de Si na lixiviação com ácidos a 18% em massa, à 75°C por 12 horas.



analisada com base nos seguintes fatores: tamanho de partícula, tipo de ácido e comportamento das impurezas.

4.4 - Efeito do tamanho das partículas

O tamanho das partículas é bastante significativo em extração sólido-líquido, uma vez que é função direta da área de superfície total disponível. A porosidade e a distribuição dos poros afetam grandemente a taxa de extração, pois a solução de lixiviação deve fluir para dentro e para fora dos poros e, em muitos casos, o movimento do soluto através dos poros para a superfície da partícula é por difusão. Uma redução no tamanho da partícula usualmente resulta na diminuição do tempo médio de passagem das moléculas de soluto no ponto onde foram dissolvidas no interior da partícula para a superfície da partícula [10].

Por outro lado, partículas muito finas tendem à formação de aglomerados quer por entrelaçamento mecânico quer por forças intermoleculares e eletrostáticas. Uma consequência imediata é a diminuição no tempo de escoabilidade, isto é, o tempo necessário para uma certa quantidade de pó escoar através de um orifício cujas dimensões são especificadas por normas [6], e que é uma das propriedades das partículas. Não se executou a avaliação do tempo de escoabilidade, entretanto, durante todo o processamento do silício nesse trabalho, encontrou-se enorme

dificuldade de escoabilidade tanto no peneiramento, como no armazenamento do pó fino ($<37\mu\text{m}$), que era colocado em vidros através de funil comum de laboratório, como também no preparo de amostras para averiguação no microscópio eletrônico, verificando-se um comportamento típico de processos de aglomeração.

A figura 4.7 mostra que as partículas menores que $37\mu\text{m}$ não apresentaram os melhores resultados de lixiviação. Os dois parágrafos anteriores sugerem a seguinte hipótese: a aglomeração do silício atuou como uma partícula maior de um sólido poroso, envolvendo todas as dificuldades de extração em sólidos porosos, ou seja, o solvente devendo difundir-se através dos poros, capturar as impurezas e difundir novamente para fora dos poros [11]. Além do que, existe a probabilidade de formação de produtos intermediários insolúveis [12], com provável e consequente adsorção de seus compostos na superfície dos "poros", ou seja, da própria partícula, aumentando a quantidade de impurezas encontradas após a lixiviação, em relação às outras partículas.

A ocorrência do fenômeno de aglomeração pode ser examinada através do microscópio eletrônico. A figura 4.8 mostra as partículas de silício antes da lixiviação, com um aumento de 180X, nos tamanhos empregados. É possível observar, para $105\mu\text{m}$ e $74\mu\text{m}$ que as partículas não possuem a forma esferoidal, o que facilita a formação de aglomerados



105 μm



74 μm



< 37 μm

Figura 4.8 - Partículas de silício antes da lixiviação.
Aumento: 180X.

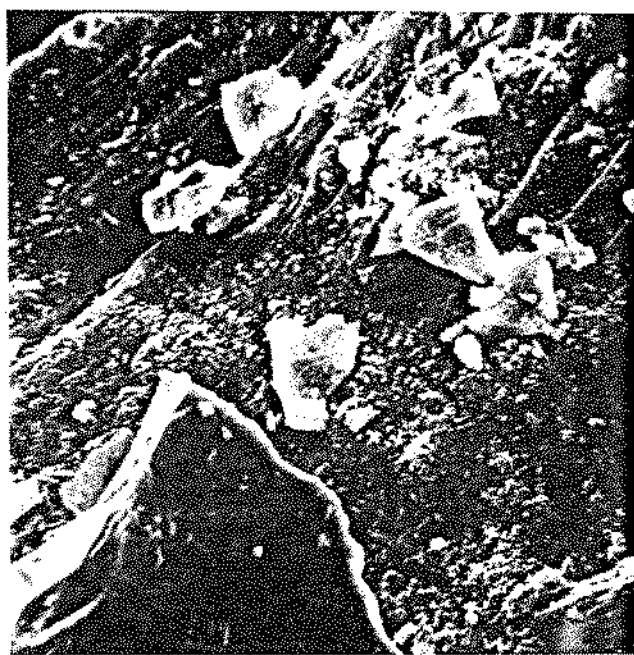
[13],. Para se observar melhor a superfície das partículas, utilizou-se também um aumento de 1800X, conforme figura 4.9. No caso das partículas <37 μ m não é possível uma visualização da superfície, mas fica mais uma vez evidenciada a formação de aglomerados. Para as partículas maiores, o que se observa é a existência de partículas menores aderidas à superfície das partículas maiores.

Como o objetivo do presente trabalho não é a discussão de misturas ácidas como a água régia, embora ela seja uma das opções fornecidas pela literatura, fez-se um experimento empregando-se as três granulometrias já mencionadas e fixando-se a temperatura em 75°C e o tempo em 12 horas. A concentração foi obtida do preparo convencional de água régia, ou seja, uma parte de ácido nítrico e duas partes de ácido clorídrico, com a máxima concentração comercial, ou seja, 65% e 37%, respectivamente. A tabela 4.H e a figura 4.10 mostram o resultado dessa experiência, confirmando a menor eficiência de lixiviação para partículas menores que 37 μ m.

O que se pode verificar com relação ao tamanho das partículas é que houve a tendência para melhoria no efeito de extração em partículas com 74 μ m para os ácidos sulfúrico e fluorídrico e também, para água régia. Já as partículas com 105 μ m apresentaram melhor resultado com ácido clorídrico. Isso indica que deve existir uma correlação



105 μm



74 μm



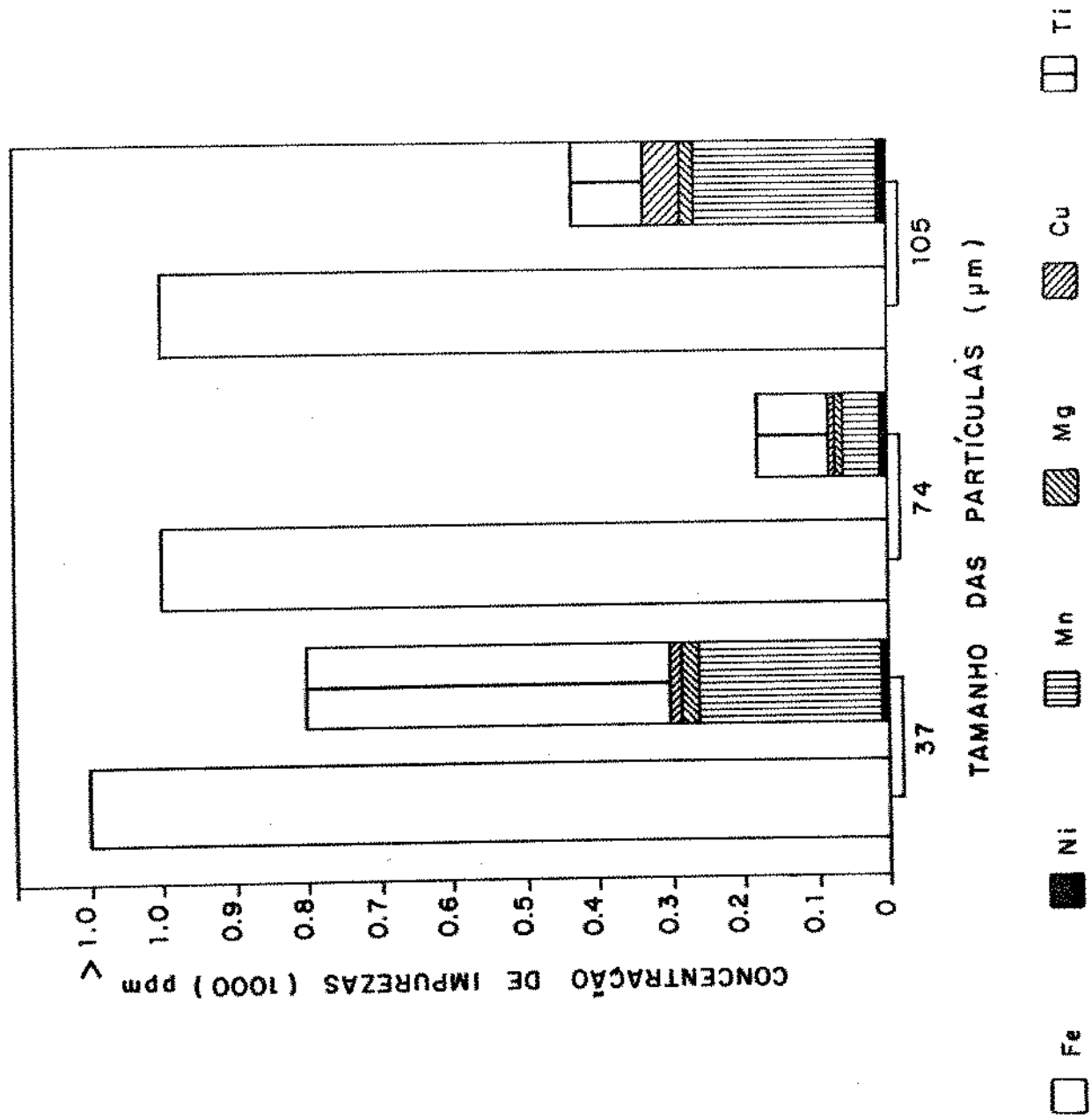
< 37 μm

Figura 4.9 - Partículas de silício antes da lixiviação.
Aumento: 1800X.

Tabela 4.H - Efeito do tamanho das partículas de Si na lixiviação com água régia à 75°C por 12 horas.

partículas (µm)	concentração de impurezas (ppm)					
	Ni	Mn	Mg	Cu	Ti	Fe
<37	9	250	25	15	500	>1000
74	9	50	12	9	100	1000
105	15	250	20	50	100	1000

Figura 4.10 - Efeito do tamanho das partículas de Si na lixiviação com água régia à 75°C por 12 horas.



entre tamanho de partícula e tipo de ácido. Uma análise mais cuidadosa da figura 4.7 também indica a influência do tipo de impureza, o que será discutido a seguir.

4.5 - Efeito do tipo de ácido

Em tabelas de solubilidade [14;15], como a tabela 4.I, verifica-se a existência de determinados compostos metálicos que são solúveis em ácidos em geral e outros que são em ácidos específicos. Assim, alguns desses metais, bem como seus compostos, podem ser solúveis num ácido A e insolúveis num ácido B, sendo A e B ácidos de mesma classe, ou seja, fortes. Por exemplo, o óxido cúprico é solúvel em ácido clorídrico, enquanto o óxido cuproso é solúvel em ácidos de uma maneira geral [14], e, o próprio cobre é insolúvel em HF. Isso pode ser constatado nas figuras 4.2 a 4.6, comparando-se a quantidade de cobre remanescente após lixiviação com aqueles ácidos, ou seja, a quantidade é maior quando se usou HF.

Uma outra forma de analisar o comportamento dos elementos em relação aos ácidos é através dos diagramas de Ellingham, que fornecem a energia livre de formação de compostos em função da temperatura [16;17], como são mostrados para os cloretos, fluoretos e sulfatos na figura 4.11.

Tabela 4.I - Solubilidade de alguns compostos dos metais aqui analisados [14;15].

ELEMENTOS	HIDRÓXIDOS	ÓXIDOS	SILICATOS
Ni	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{B}$	$\text{NiO} \longrightarrow \text{A}$	_____
Mn	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{A}$	$\text{MnO} \longrightarrow \text{A}$ SOLÚVEL EM HCl INSOLÚVEL EM HNO_3	$\text{Mn}(\text{SiO}_3) \longrightarrow \text{I}$
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{A}$	$\text{MgO} \longrightarrow \text{A}$ INSOLÚVEL EM HNO_3	$\text{Mg}(\text{SiO}_3) \longrightarrow \text{A}$ DECOMPÕE - SE EM HF
Cu	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{A}$	$\text{CuO} \longrightarrow \text{A}$ $\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow \text{SOLÚVEL EM HCl}$	$\text{Cu}(\text{SiO}_3) \longrightarrow \text{A}$
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{A}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{FeO} \longrightarrow \text{A}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{SOLÚVEL EM HCl}$	INSOLÚVEL EM H_2SO_4
Ti	_____	$\text{TiO}_2 \longrightarrow \text{SOLÚVEL EM HCl, H}_2\text{SO}_4$ INSOLÚVEL EM HF	_____

A = insolúvel em água, mas solúvel em ácidos

B = fracamente solúvel em água, mas solúvel em ácidos

I = insolúvel em água e em ácidos

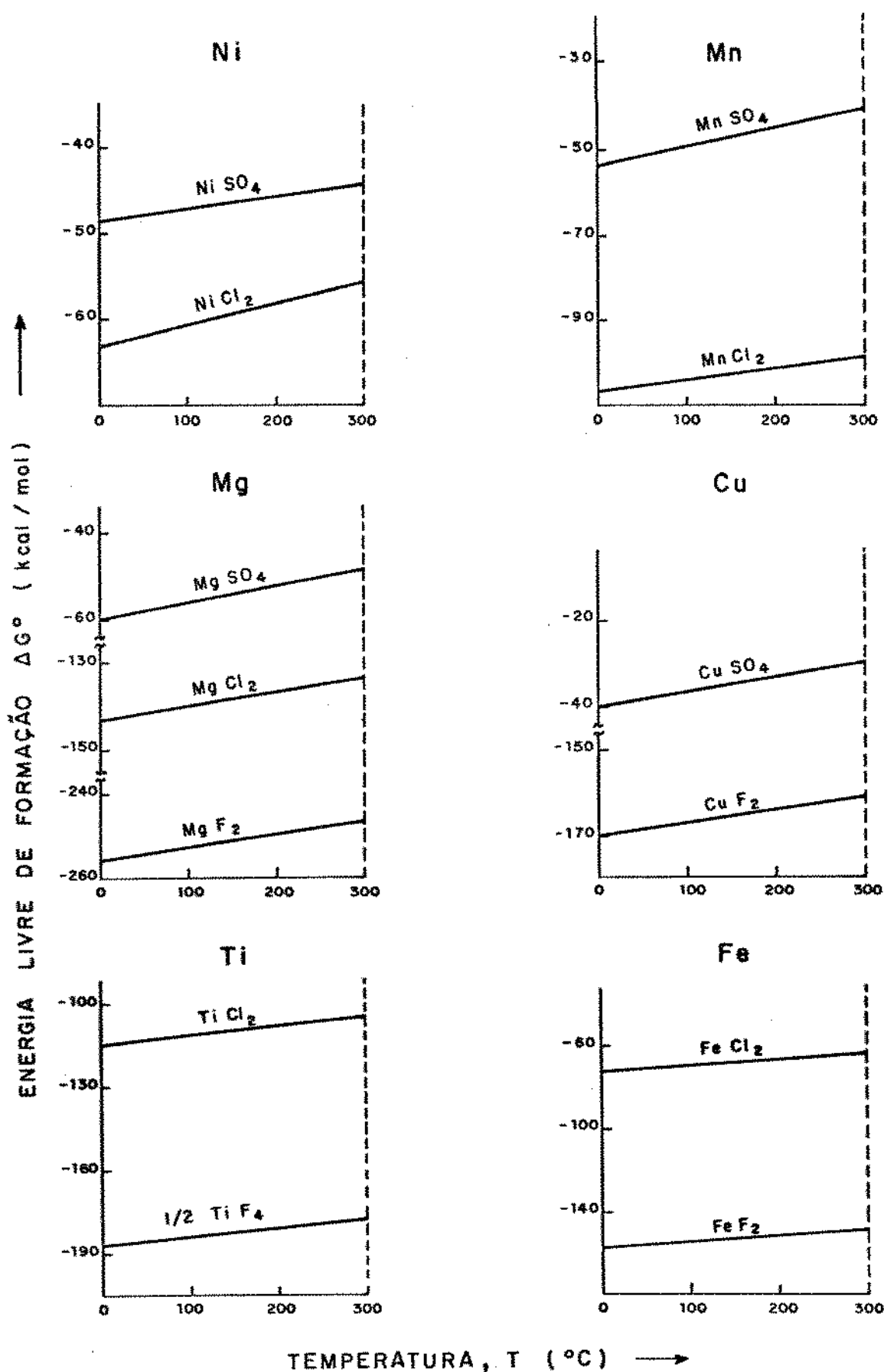


Figura 4.11 - Esquematização dos diagramas de Ellingham para formação de fluoretos, cloretos e sulfatos dos metais analisados nesse trabalho [18].

Começando pelo níquel, constata-se que a energia livre de formação do cloreto é maior que a do sulfato. Embora as quantidades de níquel sejam bem baixas, a maioria está em torno de 9 ppm, nota-se pela tabela 4.G que o ácido clorídrico tem maior facilidade em retirá-lo do que o ácido sulfúrico. O valor de 9 ppm é o limite de detecção do Ni para o espectrofotômetro de emissão atômica utilizado, portanto, se houve alguma diminuição no seu teor, não foi possível constatar.

Comparando-se os valores de energia livre de formação para compostos com manganês, através dos diagrama de Ellingham, verifica-se a maior facilidade de formação de cloreto em relação ao sulfato. A análise da tabela 4.G indica um efeito conjunto do tamanho de partícula. Assim, para 37 e 74 μm não houve diferença e para 105 μm , o comportamento do manganês seguiu o previsto na figura 4.11.

Para o magnésio há maior facilidade de formação de fluoreto, seguido pelo cloreto e pelo sulfato, o que é também constatado pela tabela 4.G.

A análise do cobre através dos diagramas de Ellingham, figura 4.11, mostra que é mais fácil haver formação de fluoreto do que de sulfato. Porém, não é o que indica ao se examinar a tabela 4.G. Esse paradoxo em relação ao diagrama de Ellingham pode ser explicado pelo fato de cobre metálico

não ser atacado por ácido fluorídrico, indicando que no silício há a presença tanto de cobre metálico como de alguns de seus compostos.

O fluoreto de titânio é visivelmente mais fácil de se formar do que o cloreto de titânio, que é confirmado pela tabela 4.G, o mesmo acontecendo com o ferro.

4.6 - Caracterização da superfície das partículas após a lixiviação

Um exame da figura 4.7 mostra que, com exceção do HCl, o tamanho das partículas que produziu as menores quantidades de impurezas foi o de 74 μm . Isso sugere que há um tamanho ótimo de partícula e que este tamanho está próximo de 74 μm , para as condições dessa tese.

São consideradas partículas com 74 μm as que passaram pela peneira de 105 μm e ficaram na peneira de 74 μm . Da mesma forma, as partículas com 105 μm passaram pela peneira de 149 μm .

Como foram mostradas fotos tiradas com o microscópio eletrônico das partículas antes da lixiviação, cabe aqui ilustrar com fotos das partículas após lixiviação. Dessa forma, a figura 4.12 exhibe as partículas com 74 μm lixiviadas a 75°C por 12 horas com os ácidos clorídrico,



HCl

 H_2SO_4 

HF

Figura 4.12 - Partículas de silício com 74 μm após lixiviação com ácidos a 18% em massa, 75°C por 12 horas. Aumento: 180X.

sulfúrico e fluorídrico. É evidente que o HF dissolve mais as partículas finas que ficam aderidas nas superfícies das partículas de 74 μm .

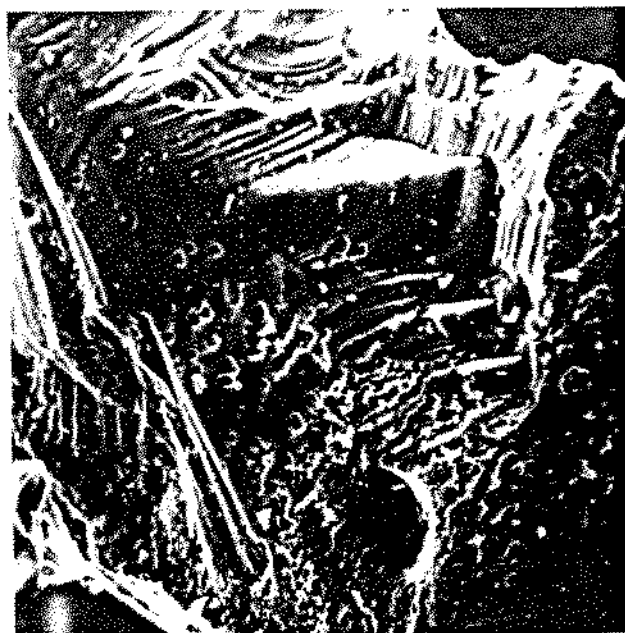
A figura 4.13 mostra as mesmas condições da figura 4.12, mas com aumento de 1800X. Observa-se que praticamente não há diferença na aparência das partículas lixiviadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico. Contudo, em algumas partículas lixiviadas com HF houve a formação de buracos. Focalizando-se esses buracos com um aumento de 3500X, observa-se que eles têm a mesma forma de um hexágono, conforme ilustra a figura 4.14. Isso só ocorreu com HF, que é também um dos componentes de ataque químico para revelação de defeitos na rede do silício. A formação de buracos hexagonais revela falhas de empilhamento no cristal [18].

4.7 - Eficiência do processo de lixiviação

Na figura 4.15 foram colocados os melhores resultados obtidos para os ácidos clorídrico, sulfúrico, fluorídrico e água régia em termos das granulometrias empregadas. O tempo foi de 12 horas e as concentrações de 18%, com exceção da água régia que não sofreu diluição no preparo, conforme explicado anteriormente no subtítulo 4.4. Observa-se que o ácido mais eficiente para a retirada de impurezas foi o HF, seguido pelo HCl e pela água régia, sendo que o ácido sulfúrico foi o que apresentou o pior desempenho. Por outro



HCl

 H_2SO_4 

HF

Figura 4.13 - Partículas de silício com 74 μm após lixiviação com ácidos a 18% em massa, 75°C por 12 horas. Aumento: 1800X.

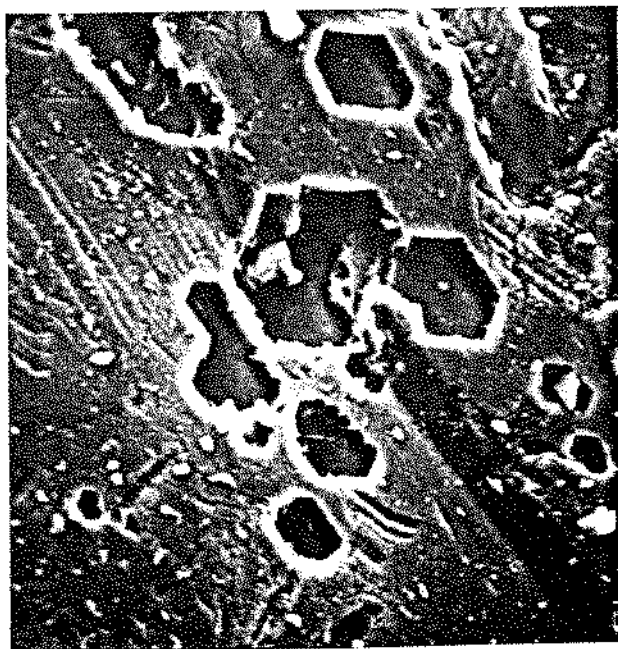


Figura 4.14 - Partículas de silício com 74 μm após lixiviação com HF a 18% em massa, 75°C por 12 horas. Aumento: 3500X.

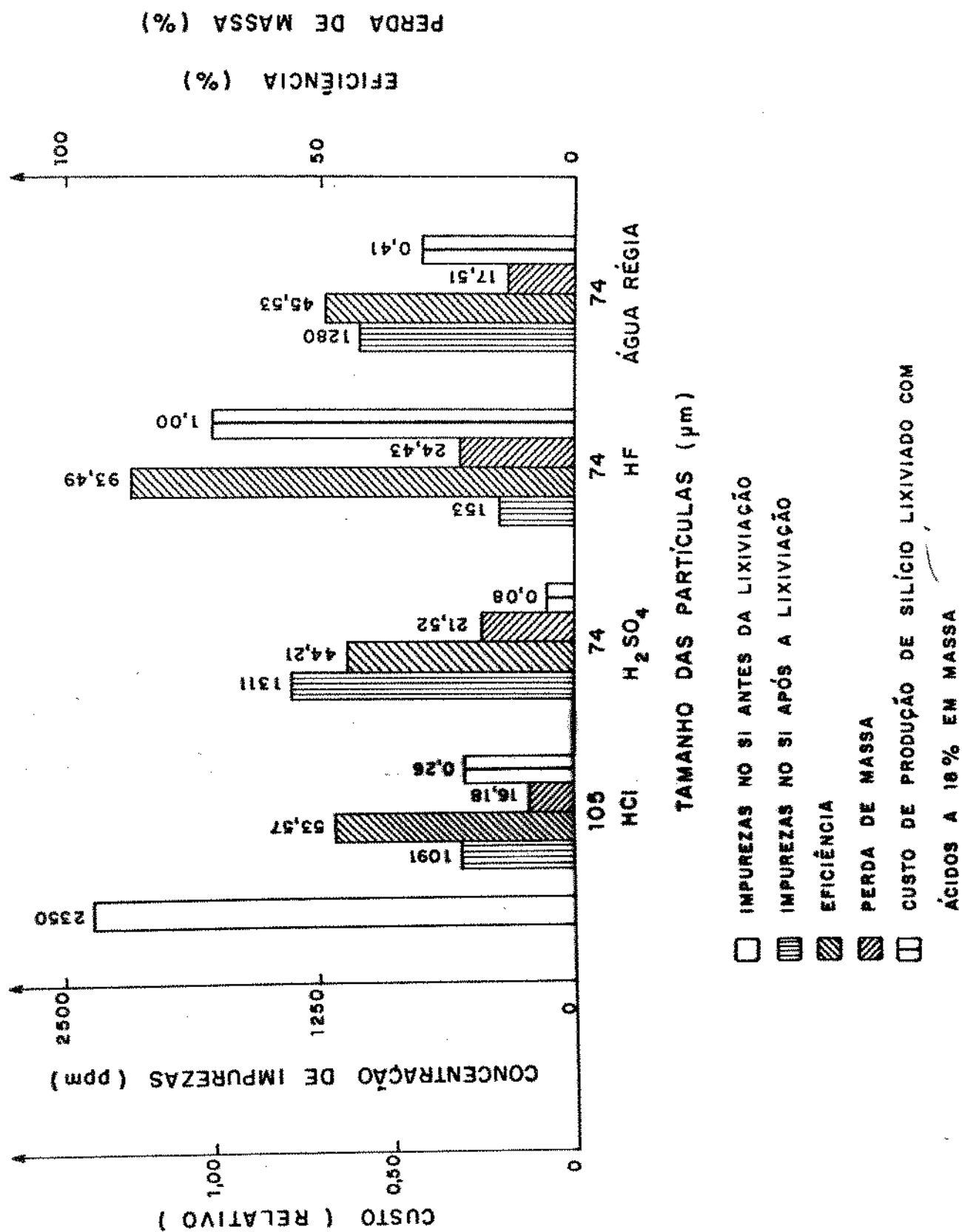


Figura 4.15 - Resultados principais do processo de lixiviação.

lado verifica-se que o HF também atacou mais o silício, dissolvendo 24% da amostra, seguido pelo ácido sulfúrico, 21%, água régia, 18%, e, HCl com 17% de retirada de massa. Assim, o HF foi o mais eficiente em extrair impurezas e também o que mais dissolveu o silício.

Para exercício de custos partiu-se de uma amostra com 100 g e calculou-se o custo da lixiviação, envolvendo o custo do silício purificado e o custo do ácido utilizado. Também na figura 4.15 foram colocados os custos relativos e a eficiência do processo. O custo do processo mais caro foi normalizado para 1. Porém, é conveniente ressaltar que a avaliação foi baseada no custo por litro de ácido consumido dentro do laboratório, onde foi usado um generoso excesso e não houve reciclagem, todo ácido utilizado era descartado. Dessa forma, obteve-se uma eficiência de 93,43% para o ácido fluorídrico com o maior custo relativo de produção de silício lixiviado.

A eficiência foi definida como a porcentagem de impurezas antes da lixiviação, A, menos a porcentagem de impurezas depois da lixiviação, B, divididos pela porcentagem antes da lixiviação, isto é:

$$E = 100 \cdot (A - B) / A$$

4.1

4.8 - Influência das impurezas no desempenho das células solares

As impurezas do silício, evidentemente, afetam as propriedades das células solares numa variedade de modos. Quando o silício possui altas concentrações de impurezas, o crescimento do cristal pode ser perturbado por inclusões, precipitados ou defeitos que podem conduzir a falhas estruturais graves. As propriedades dos semicondutores podem ser influenciadas por centros de impurezas eletricamente ativas, que reduzem o comprimento de difusão dos portadores minoritários tanto pelo aumento de recombinação como por espalhamento induzido por perda de mobilidade. Outros mecanismos possíveis de defeitos provocados por impurezas incluem a degradação da interface e defeitos de junção [19;20].

Ainda é necessário muita pesquisa para se correlacionar a concentração de impurezas com defeitos microestruturais, propriedades elétricas e características de desempenho das células solares [19;21]. Essas correlações são necessárias para se estabelecer as concentrações toleráveis nos cristais de silício, sem degradação da performance das células solares.

O que se sabe é que impurezas com concentrações acima de certos valores críticos podem degradar severamente as

características elétricas e fotovoltaicas dos monocristais de silício. Entretanto, pouco se sabe sobre a influência das mesmas impurezas no silício policristalino, onde a situação é complicada pela presença adicional de defeitos estruturais como contorno de grão, discordâncias, maclas e falhas de empilhamento [21;22].

Assim, de estudos com células solares monocristalinas aprende-se que Cu, Ni e Fe, acima de certas concentrações, degradam a célula solar através de mecanismos na junção, como recombinação, por exemplo [19;20].

O titânio e o vanádio podem ser considerados armadilhas [23], devido à provocação de um sensível aumento de recombinação no contorno de grão [21]. Uma análise primária, através de absorção atômica, realizada na Fundação de Tecnologia Industrial-Centro de Materiais Refratários, com o silício utilizado nesse trabalho, demonstrou que o vanádio estava em nível inferior ao detectável por aquele tipo de espectroscopia .

O boro e o fósforo são os principais dopantes de silício [24]. Em estudos realizados para avaliação da confiabilidade dos resultados fornecidos pela espectroscopia de emissão para esses dois elementos, apresentaram-se erros para o caso do boro de 100% e o fósforo não pode ser determinado corretamente para teores inferiores a 1000 ppm

[23]. Erros próximos a 90% também foram encontrados para o caso do alumínio [23]. Como se verificou pela análise do B, P e Al no silício lixiviado que os resultados não eram confiáveis, os mesmos não foram mencionados aqui.

Não só os elementos dopantes são importantes na análise do silício, mas também a medida e controle de carbono e oxigênio [25]. Entretanto, para isso, há necessidade de uso da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier [23;25], que é uma técnica cara e sofisticada.

Um ensaio prévio de lixiviação com ácidos produziu silício com aproximadamente 99,8% que gerou células solares com eficiência em torno de 4,0% AM1; nenhuma célula foi confeccionada com o silício com a pureza assinalada no item anterior.

4.9 - Referências bibliográficas

- [1] POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2.ed. Houston, Nace-Cebelcor, 1974. p. 142, 217, 290, 313, 333.
- [2] TREYBAL, R.E. Mass transfer operations. 2.ed. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1968. p. 628-30.
- [3] TUCKER, N.P. Preparation of high purity silicon. J. Iron and Steel Inst., 15:412-16, Mar. 1927.
- [4] HUNT, L.P. et alii. Production of solar-grade silicon from purified metallurgical silicon. In: Proc. 12th IEEE Photov. Specialists Conf. Baton Rouge, Inst. Electrical and Electronics Eng., 1976. p. 125-9.
- [5] GAMPEL, W.V. Production of pure silicon. U.S. Patent Office, no. 2.972.521, Feb. 1961.
- [6] RIELLA, H.G. Nocões básicas sobre metalurgia do Si. Publicação interna IPEN-CNEN/SP, 1985.
- [7] EWING, G.W. Métodos instrumentais de análise química. vol.1, São Paulo, Edgard Blücher, 1972. p. 140-9.

- [8] Op. cit. [2], p. 630.
- [9] ROSENQVIST, T. Princípios de extractive metallurgy.
Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1974. p. 442.
- [10] RICKLES, R.N. Liquid-solid extraction. Chem. Eng.,
22(6):157-72, 1965.
- [11] Op. cit. [2], p. 84.
- [12] Op. cit. [9]. p. 443.
- [13] LAMBERT, J.B. & DROEGKAMP, D. P/M high-temperature
materials. In: Metals handbook. 9.ed., vol.7,
USA, 1984. p.765-72.
- [14] PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Manual de engenharia
química. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois,
1980. p. 3-6-27.
- [15] LYNCH, C.T. Handbook of materials science. vol.1,
Cleveland, CRC Press, 1974. p. 242-4.
- [16] CAMPOS F., M.P. Introdução à metalurgia extractiva e
siderurgia. R. de Janeiro, Livros Tecn. e Cient.,
Campinas, Fund. Desenvlv. da UNICAMP, 1981.
p. 74-87.

- [17] Op. cit. [9], p. 516-34.
- [18] RAVI, K.V. Imperfections and impurities in semiconductor silicon. New York, John Wiley & Sons, 1981. p. 98-117.
- [19] DIETL, J. et alii. Crystals growth, properties and applications. Berlin, Springer-Verlag, 1981. p. 43-197.
- [20] DAVIS, J.R. et alii. Characterization of the effects of metallic impurities on silicon solar cell performance. CH1319-3/78/0000, 1978. p. 490-5.
- [21] PIZZINI, S. et alii. II-On the effect of impurities on the photovoltaic behavior of solar grade silicon. J. Electrochem. Soc., 133(11):2363-73, Nov. 1986.
- [22] BATHEY, B.R. & CRETELLA, M.C. Review of solar-grade silicon. J. Materials SCI., 12:3077-96, 1982.
- [23] HUNT, L.P. Compositional analysis of silicon for solar cells. J. Electrochem. Soc., 131(8):1891-96, Aug. 1984.

- [24] PIZZINI, S. et alii. I-On the effect of impurities on the photovoltaic behavior of solar grade silicon. J. Electroch. Soc., 131(9):2128-32, Sep. 1984.
- [25] YAO, K.H. & WITT, A.F. Scanning Fourier transform infrared spectroscopy of carbon and oxygen microsegregation in silicon. J. Crystal Gr., 80:453-55, 1987.

Capítulo 5

Conclusões

Com base nos parâmetros utilizados na lixiviação do silício, pode-se concluir que:

- a) a temperatura (25 e 75°C), o tempo (8, 12 e 24 horas) e a concentração dos ácidos (6, 18% e máxima, dos ácidos clorídrico, sulfúrico e fluorídrico) não influenciaram de maneira significativa na eficiência do processo.
- b) o tamanho das partículas (37, 74 e 105µm) e o tipo de ácido empregado (sulfúrico, clorídrico, fluorídrico e água régia) demonstraram efeito sensível na lixiviação. Os tamanhos de partículas que apresentaram melhores resultados foram 74µm para o HF, 105µm para o HCl e 74µm para o ácido sulfúrico.
- c) a perda de massa das amostras de Si apresentada na lixiviação foi de 24,43% para HF, 17,51% para água régia, 16,18% para HCl e 11% para o ácido sulfúrico. Os parâmetros utilizados para estes valores foram: temperatura 75°C, concentração dos ácidos de 18% e a água régia foi concentrada, diâmetro de partícula foi de 105µm para HCl e 74µm para os outros ácidos e água régia.

d) a pureza do silício foi elevada de 99,76% do silício metalúrgico para 99,86% com ácido sulfúrico, para 99,87% com água régia, para 99,89% com HCl e para 99,98% com HF. Os parâmetros foram os mesmos do item c anterior.

e) a lixiviação com HF a 18%, por 12 horas a 75°C e tamanho de partículas de 74µm, foi o processo que mais impureza retirou do silício, embora, também tenha provocado a maior perda de massa (N 24%) e tenha apresentado o maior custo relativo, a saber, 1,0 para HF, 0,41 para água régia, 0,26 para HCl e 0,08 para ácido sulfúrico.

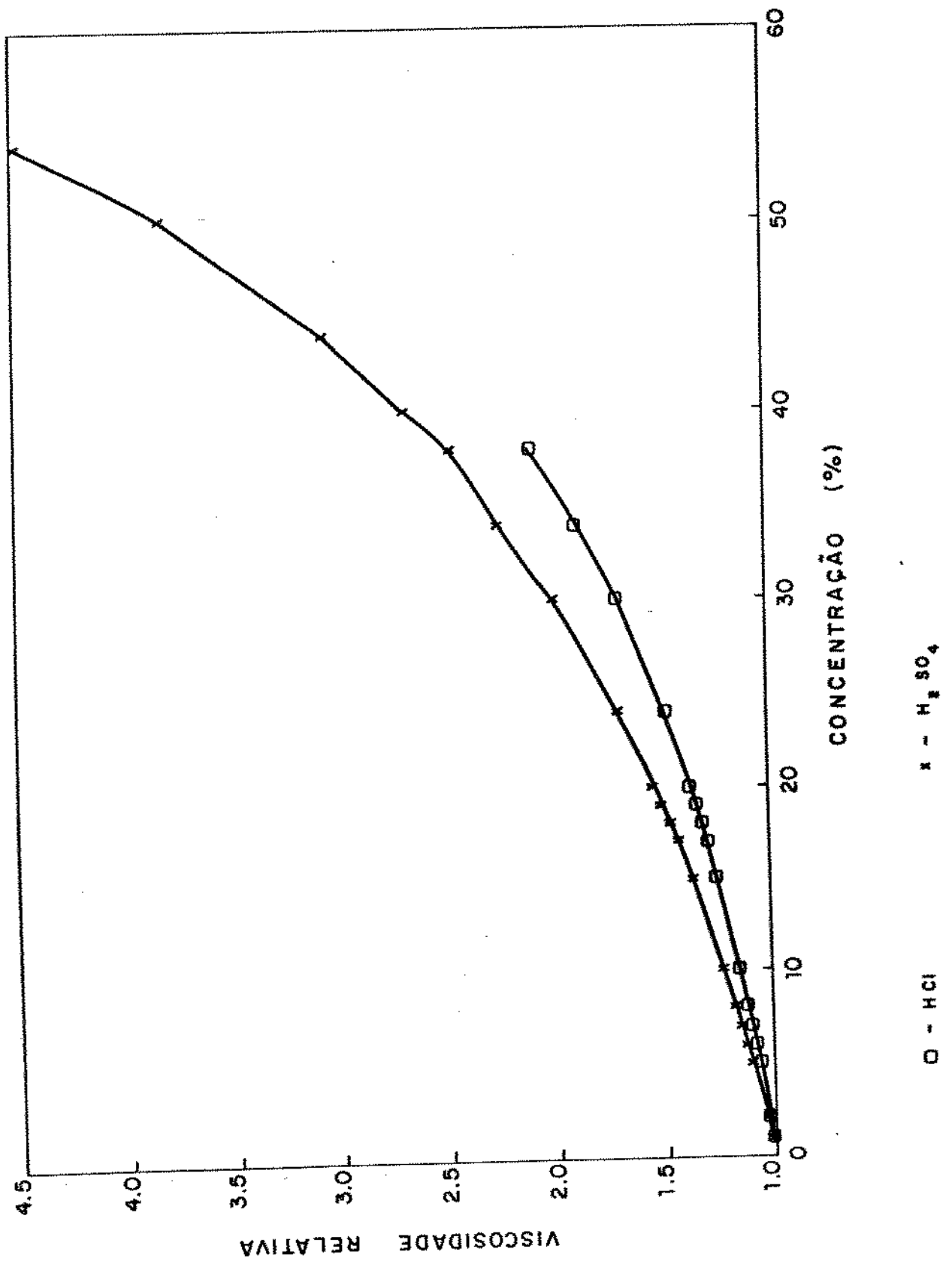
Anexo 1

IMPUREZA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Ni	25
Mn	350
Mg	125
Cu	250
Ti	500
Fe	> 1000

Concentração de impurezas no Si antes da lixiviação

Anexo 2

Variação da viscosidade dos ácidos sulfúrico e clorídrico com a concentração em massa [%].



- [1] WOLF, A.V. et alii. Concentrative properties of aqueous solutions: conversion tables.
In: Handbook of chemistry and physics. 58. ed.,
Cleveland, CRC Press, 1977. p. D-231 e D-262.

Linhas de pesquisa decorrentes deste trabalho

Os resultados fornecidos pela lixiviação de silício sugerem as seguintes linhas de pesquisa:

- a) avaliação do comportamento de outras impurezas importantes como B, P, Al, C e O na lixiviação. Isto implica em se trabalhar com técnicas mais sofisticadas de análise química.
- b) estudo de sequências de lixiviação com vários ácidos, procurando-se diminuir o tempo de lixiviação e aumentar a eficiência do processo.

índice

	páginas
Capítulo 1	
Introdução.....	3
Capítulo 2	
Conceitos de lixiviação.....	8
Capítulo 3	
Materiais, equipamentos e métodos.....	28
Capítulo 4	
Apresentação e discussão dos resultados.....	57
Capítulo 5	
Conclusões.....	101
Anexo 1.....	103
Anexo 2.....	104
Linhas de pesquisa decorrentes deste trabalho.....	106