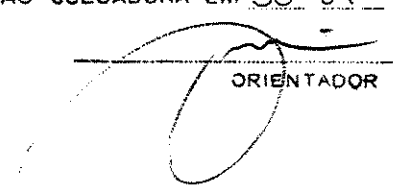


TESE DEFENDIDA POR WANDERLEY
MENDES E APROVADA
COMISSÃO JULGADORA EM 30.07.2003


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização de Escórias e Recuperação do Silício

Autor:
Orientador:

Wanderley Mendes
Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

2003.34502
07/2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E
PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

Caracterização de Escórias e Recuperação do Silício

**Autor: Wanderley Mendes
Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**

**Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação**

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

**Campinas, 2003
S.P. – Brasil.**

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	77 UNICAMP
	M522c
V	EX
TOMBO BC/	56532
PROC.	16/224/03
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/11/03
Nº CPD	

CM00172382-B

b.b id 305287

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M522cc Mendes, Wanderley
Caracterização de escórias e recuperação do silício /
Wanderley Mendes. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Escória. 2. Fusão por arco de plasma. 3. Silício. 4.
Espectroscopia de fluorescência. 5. Raios X - Difração. I.
Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E
PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

**Caracterização de Escórias e Recuperação
do Silício**

Autor: Wanderley Mendes
Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente.
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – FEM - DEMA

Prof. Dr. Roberto Nunes Szente.
Instituição: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo - IPT

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei.
Instituição Universidade Estadual de Campinas - FEM - DEMA

Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos.
Instituição Universidade Estadual de Campinas - FEM - DEMA

Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari.
Instituição Universidade Estadual de Campinas - IFGW

Campinas, 30 de julho de 2003.

Dedicatória:

**A Juliane pelo Carinho, compreensão e principalmente o amor;
pelo que vivemos e iremos viver.**

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**, que me mostrou os caminhos serem seguidos;

Ao **Prof. Dr. Roberto Nunes Szente**, que sempre nos auxiliou nos momentos difíceis;

Ao **Laurenço B. Sousa**, Técnico e amigo de sempre; sempre presente nos momentos necessários;

A **Ângela e Luis**, amigos sempre dispostos a nos auxiliar;

A todos os **Professores e Colegas** do departamento de Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho;

A todos os meus amigos do LIQC;

A **Rita**, pelo auxílio nas análises por MEV, microanálises e FRX;

Aos meus amigos Pessoais, **Rone César Morales e Paulo Henrique de Godoy**, amigos de sempre e para sempre, pelas discussões, companheirismo e estímulo nos momentos precisos;

A **Companhia Brasileira de Carbureto de Cálcio (CBCC)**, pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho;

Ao **Julio, Rosa e Família**, mesmos distantes pela ajuda e estímulo em todos os momentos;

Ao **CNPq, CAPES, FAPESP**, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa,

Ao **DEMa/FEM e IPT** pelo apoio da infra-estrutura física tanto na caracterização como na parte experimental dos trabalhos.

Um agradecimento especial ao **CNPq** pela Bolsa de estudo concedido, sem a qual não seria possível a realização deste trabalho.

**“Tecnologia é a Fogueira em
torno do qual nos contamos a
nossa historia”.**

Laurie Anderso

RESUMO

MENDES, WANDERLEY, *Caracterização de escórias e recuperação do silício*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 108 pp., 2003.

O silício grau metalúrgico (SiGM) é largamente produzido através da carboredução do quartzo (SiO_2) a altas temperaturas, em processo sob forno de arco submerso. Entretanto, para se obter uma composição química de 98% a 99,5% em peso, torna-se necessário submeter a uma ou mais etapas de refino através da injeção de nitrogênio e/ou oxigênio ao silício em estado fundente. Desta forma, conduzem-se as reações entre estas impurezas presentes no material fundido e os gases, originando as denominadas escórias, que correspondem ao volume de ~10% do volume total de SiGM produzido. No Brasil, a geração anual destas escórias é de ~20,000 toneladas. Normalmente, estas escórias contêm 50% de silício total e 25-30% de Si livre (sendo o restante encontrado disperso sob a forma de óxidos, carbetos, silicatos e silicetos, tais como: SiO_2 , CaSiO_4 , SiC , CaSi , CaO , e FeO). A caracterização da composição química e da estrutura cristalina da escória de silício foi realizada aplicando-se as técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX). Observou-se que os elementos majoritários são Si (39-45%), Ca (5-11%), Fe (1-2%), e Al (1-8%). As principais fases cristalinas detectadas foram: silício, siliceto de ferro e silicato de cálcio. As concentrações destas fases foram determinadas por DRX usando o método de padrão interno. Outra contribuição relevante desta pesquisa foi o desenvolvimento de um processo de extração do silício metálico a partir das escórias por plasma térmico, que resulta na obtenção de um silício com pureza equivalente ao silício grau metalúrgico (SiGM).

Palavra Chave: Escória, silício, fusão, plasma, difração de raios-X, fluorescência de raios-X.

ABSTRACT

MENDES, WANDERLEY, "*Characterization of slag and recovery of the silicon*" Faculty of Mechanical Engineering, State university of Campinas, Thesis of Doctorate, 108 p., 2003.

Metallurgical Grade Silicon (MGSi) is produced by a well-established industrial process that consists of the carbo-reduction of quartz in a submerged arc furnace under high temperature. The process is an intensive energy consumption method (13 – 15 kWh to each kilogram of produced MGSi). After tapered, the MGSi is submitted to some purification stages in order to archive the commercial chemical purity (98% to 99.5% of silicon). These purification stages consist of the injection of reactive gases: mostly nitrogen or oxygen, in order to remove the most reactive impurities like aluminum, calcium, magnesium, and with minor effectiveness iron. The material formed on these chemical reactions involving the impurities and the gas-stream constitutes the slag. The total slag amount formed in the silicon process ranges from 7% to 10% of the total silicon produced. In Brazil, the amount of produced slag ranges about 20,000 t/y. After the refining stage, the silicon is left to cooling, being mechanically separated from slag. These slags usually have about 50% of total silicon and 25% to 30% of free-silicon. Silicon is presented in other forms mainly oxides, carbides, silicates and silicides like SiO_2 , CaSiO_4 , SiC , CaSi , and FeSi . The chemical composition and the crystalline structure of silicon slag were characterized by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray Diffraction (XRD), respectively. It was observed that the major elements of silicon slags are: Si (39-45%), Ca (5-11%), Fe (1-2%), and Al (1-8%) and the main crystalline phases are: silicon, iron silicide and calcium silicate. Their concentrations were determined by XRD with the internal standard method in several samples. This research work presents also the results of a thermal plasma process employed to recover the free-silicon present in the process slag. The process consists of a laboratory-scale closed reactor, lined with refractory and insulating materials, a cooled anode at the furnace bottom and a DC arc-transferred plasma torch. The furnace feed could be continuous or in batch mode. The overall recovering of silicon and the material's quality presented here points to a very promising technology that could help to avoid wasting non-renewable raw materials (like quartz), charcoal, and energy.

Key Words: *Slag, Silicon, smelting, plasma, X-ray diffraction, X-ray Spectrometry.*

ÍNDICE

Resumo	VII
Listas de Figuras	XI
Listas de Tabelas	XIV
Nomenclaturas	XV

Capítulo 1

1.0. Introdução	01
1.1. Objetivos	06

Capítulo 2

2.0. Processo de geração das escórias	07
2.1. Impurezas Ca e Al	17

Capítulo 3

3.0. Materiais e métodos	24
3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	25
3.1.1. Parâmetros Fundamentais ("Fundamental Parameter")	29
3.1.2. Análise pelo método dos parâmetros fundamentais	30
3.2. Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X	35
3.3. Condições das Medidas	38
3.4. Interferências em Espectrometria de fluorescência de Raios-X	39
3.5. Difração de Raios X (DRX)	41
3.5.1. Análise Qualitativa de Fases Cristalinas	45
3.5.2. Especificação do Equipamento	46
3.5.3. Preparação das amostras	48
3.5.4. Determinação do Teor de Silício livre	48
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.6.1. Preparação das amostras	50
3.7. Caracterização das escórias de silício	50
3.8. Metodologia de análises das escórias de silício	51
3.9. O Plasma Térmico	53
3.9.1. Aplicação do Plasma Térmico nas Escórias	56
3.10. A Tocha de Plasma	60
3.11. Caracterização da tocha de plasma	63

Capítulo 4

4.0. Resultados e Discussões	69
4.1. Análises das escórias	69
4.1.1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.2. Análise da composição química por FRX	73
4.2.1. Determinação do silício livre presente nas escórias	75
4.3. Aplicação do plasma para refusão de escórias	78
4.4. Refusão das escórias	81
5.0. Conclusões	99
Sugestão para trabalhos futuros	100
Referências Bibliográficas	101

Lista de Figuras

Figura 1. Forno a arco para redução do quartzo através da reação com fonte de carbono, para Produção de Si.	04
Figura 2. Forno de redução de quartzo com eletrodo de grafite em corte.	05
Figura 3. Panela de vazamento e o processo de refino.	11
Figura 4. Momento do silício metálico sendo vertido em lingoteiras previamente preparadas após processo de refino nas panelas.	12
Figura 5. Fluxograma para o cálculo do processo de refino do silício bruto pela injeção de oxigênio.	14
Figura 6. Atividade de SiO_2 no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_{1,5}$ a 1550°C .	18
Figura 7. Atividades de CaO e $\text{AlO}_{1,5}$ no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_{1,5}$ a 1550°C .	18
Figura 8. Linhas de isoviscosidade (poise) no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $T = 1550^\circ\text{C}$, (Elliot, 1963).	21
Figura 9. Fluxograma do processo de análise semiquantitativa por FRX.	32
Figura 10. Fluxograma do procedimento realizado para análise de amostras desconhecidas pelo método dos parâmetros fundamentais.	33
Figura 11. Fluxograma do procedimento de análise quantitativa.	34
Figura 12. Sistema RIX-3100, para análises de fluorescência de raios-X.	35
Figura 13. Fluxograma de preparo das amostras de escória para análise por FRX.	35
Figura 14. Preparação de amostras para análise em FRX pela prensa hidráulica: (a) anel (b) prato suporte e papel filtro.	36
Figura 15. Prensa Hidráulica.	37
Figura 16. Amostras prontas para análise no RIX-3100.	37

Figuras 17A e 17B. Representação das interferências espectrais presentes nas análises por FRX (Nagata, 2000).	40
Figura 18. Difratormetro de raios-X – Dmax 2200 – da Rigaku Co.	47
Figura 19. Difratormetro horizontal com detector de cintilação.	48
Figura 20. Microscópio Eletrônico de varredura - JEOL JXA 840-A.	50
Figura 21. Fluxograma da metodologia aplicada nas análises das escórias de Silício.	52
Figura 22. Tocha de plasma térmico (IPT – Grupo de Plasma).	54
Figura 23. Reator e tocha de plasma.	57
Figura 24. Esquema do experimento por plasma: Reator e Cadinho.	57
Figura 25. Amostra de escórias de silício.	58
Figura 26. Tocha de plasma em operação.	60
Figura 27. Diâmetro do arco de plasma.	60
Figura 28 Esquema representativo de uma tocha a plasma por arco transferido.	62
Figura 29. Fluxograma da metodologia aplicada nas escórias e no SiGM.	68
Figura 30. Micrografia ótica do bloco de escória de silício. Magnificação: X3,5.	70
Figura 31. MEV da escória de silício observado por elétrons retro-espalhados.	71
Figura 32. A região mais clara apresenta elevadas concentrações de Ca e Al, e as “ilhas” correspondem ao SiGM, além da presença de carvão vegetal não reagido.	72
Figura 33. Carvão não reagido (amplificado).	72
Figura 34. Difratograma de raios-X de escória de silício.	74
Figura 35. Curva de calibração para determinação da concentração de silício metálico contido nas escórias, no plano (111) do Si.	77
Figura 36. Difratograma de raios-X do cadinho de grafite utilizado nos experimentos de tratamento das escórias de silício.	80

Figura 37. Gráfico representativo dos parâmetros de operação elétrico em função do tempo e as temperaturas obtidas por pirômetro óptico de dois comprimentos de ondas, com a tocha desligada após 2 horas de experimento.	82
Figura 38. Parâmetros elétricos e as temperaturas obtidas com desligamento da tocha após 1 e 2 horas, respectivamente.	83
Figura 39. Bloco de escória refundido por plasma, tendo ao centro o silício metálico envolto na matriz vitro-cerâmica.	85
Figura 40. Matriz vitro-cerâmica, onde podemos notar as “ilhas” de silício que não se coligaram.	85
Figura 41. Bloco de silício metálico recuperado por refusão a plasma.	86
Figura 42. Matriz vitro-cerâmica.	86
Figura 43. Curva de calibração para o carbono retido no silício metálico.	87
Figura 44. Curva de calibração para o carbono retido na matriz vitro-cerâmica.	88
Figura 45. Difrátograma típico de Matriz Vítea Cerâmica.	94
Figura 46. Difrátograma de raios-X do silício metálico recuperado por plasma.	95

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais impurezas contidas no silício grau metalúrgico (SiGM) e no silício grau solar (Bathey et al., 1982) em ppm.	02
Tabela 2. Constantes de equilíbrio das reações (12) e (13) calculadas a 1550 °C (J/Mol.).	17
Tabela 3. Valores de y_{Al}^0 determinados para as temperaturas de 1550 °C e 1660 °C, segundos diferentes autores.	21
Tabela 4. Resultantes da elevação de temperaturas para o Al e Ca, segundo Desai.	22
Tabela 5. Resumo das microanálises realizadas nas diversas regiões das amostras (% peso).	73
Tabela 6. Análise química das escórias por fluorescência de raios-X.	73
Tabela 7. Estruturas cristalinas observadas por DRX em escórias de silício.	75
Tabela 8. Composição Química do cadinho de grafite empregado nos experimentos.	79
Tabela 9. Composição do SiGM – pré e pós-refusão no reator de plasma (% massa).	80
Tabela 10. Parâmetros experimentais da refusão das escórias.	88
Tabela 11. Resultados da análise química realizada por FRX no silício metálico obtido por refusão de escórias pelo processo de refusão a plasma.	91
Tabela 12. Resultados da análise química realizada por FRX na matriz vitro-cerâmica obtida por refusão a plasma.	92
Tabela 13. Porcentagem em massa de SiGM ainda retido na matriz vitro-cerâmica resultante da refusão por plasma.	94
Tabela 14. Comparação do SiGM Comercial e o SiGM recuperado das escórias por plasma (%massa).	96

Nomenclaturas

Im	Impurezas;
O	Oxigênio;
Im_xO_y	Oxido de impurezas formado;
γ°_{Im}	Coefficiente de atividade para soluções diluídas dos elementos Im (Al , Ca) dissolvido no Silício;
X_{Im}	Concentração de Im de equilíbrio;
K_{eq}	Constante de equilíbrio;
a_{Me}	Atividade do elemento Me (Al e Ca) dissolvida no silício;
γ°_{Me}	Coefficiente de atividade para soluções diluídas do elemento Me (Al , Ca) no silício;
X_{me}	Fração molar de Me (Al , Ca) dissolvido no silício;
d_{hkl}	Distância interplanar dos planos (hkl);
θ	Angulo de Bragg;
n	Ordem de difração;
λ	Comprimento de onda dos raios difratados segundo o angulo θ de Bragg;
μ	Coefficiente de absorção.

Abreviações:

FRX	Espectrometria de fluorescência de raios-X;
DRX	Difração de raios-X;
SiGM	Silício grau metalúrgico;
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
CBCC	Companhia Brasileira de Carbureto de cálcio;
LTE	Equilíbrio térmico local;
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction STD.

Capítulo 1

1.1. Introdução

O silício é matéria-prima básica para muitas aplicações industriais, principalmente tecnologia de informação (fibras óticas, semicondutores), siderurgia (ligas de aço e alumínio), energia solar (células fotos-voltaicas), e química fina (silicones). Como todo produto industrial, o silício metálico possui classificações ligadas à sua pureza. Dentre estas classificações, estão o Silício Grau Metalúrgico (SiGM), o Silício Grau Químico (SiGQ), o Silício Grau Solar (SiGS) e o Silício Grau Eletrônico (SiGE). A utilização em larga escala do SiGS para a geração de energia elétrica por conversão foto-voltaica da energia solar deverá promover uma demanda explosiva de SiGM a partir dos próximos anos (Suzuki, 2001).

O silício grau metalúrgico (SiGM) é obtido a partir da redução carbotérmica de quartzo (SiO_2) em altas temperaturas em fornos de arco submerso (Fairchild, 1970; Johnson, 1980). Utiliza-se para tanto, eletrodos de grafite e alta demanda por energia elétrica (13 -15 kWh/kg de Silício Metálico produzido) (FairChild, 1970; Dosaj, 1989; Shveikin, 1997).

O SiGM comercial possui pureza que varia de 98% a 99,5%. Neste nível de pureza, o SiGM tem sua utilização limitada na prática para somente aplicações em siderurgia como elemento de adição em ligas de aço e alumínio. Para atingir aplicações mais “nobres”, com maior valor agregado (tanto comercial como tecnológico), o SiGM deve passar por etapas de refino e purificação. Dentre as impurezas presentes no metal, as principais são: carbono, ferro, cálcio,

alumínio e titânio (Godoy, 2000). Na tabela 1 estão mostradas as principais impurezas presentes, desde a matéria-prima até o produto final. Pode-se notar pela comparação com o SiGE que o conteúdo de impurezas é realmente muito grande.

As aplicações mais nobres (*tecnologia de informação*) requerem um material de maior pureza, SiGS e SiGE. Nesses casos, as impurezas, tanto metálicas como não metálicas, podem causar problemas inviabilizando às vezes o emprego em determinada aplicação. Nos casos de células solares e semicondutores, as impurezas metálicas acabam por diminuir o tempo de vida dos portadores minoritários de carga, pois possuem um comportamento anfótero (se comportam como tipo P e N ao mesmo tempo), agindo como centros de recombinação elétron-lacuna (Graf, 1981). O carbono, apesar de ser eletricamente pouco ativo, é uma impureza que pode resultar em tensões mecânicas elevadas na rede cristalina do silício (*fonte de vários tipos de defeitos estruturais como discordâncias, falhas de empilhamento, formação de maclas, nucleação de precipitados*). Outras impurezas não metálicas de controle importante são: Boro, Fósforo, Oxigênio.

Tabela 1. Principais impurezas contidas no silício grau metalúrgico (SiGM) e no silício grau solar (Bathey et al., 1982) em ppm.

	SiO ₂	Eletrodo	Madeira	SiGM	SiGS
B	14	2	< 60	40-60	1 - 10
P	< 10	4	100	20-45	3 -11
Ca	-	-	-	250-620	10 -100
Al	90	440	70	1000-4000	0,6 - 40
Fe	20	90	220	1500-6000	1 - 10
Ti	< 10	45	< 10	120-275	< 10
Cr	30	3	310	40-220	< 5
V	< 10	< 4	< 10	50-250	< 10
Mn	< 10	< 1	100	10-70	< 5
Ni	10	< 1	< 10	10-95	< 5
Cu	< 5	1	< 10	15-40	< 10
C	-	-	-	1000-3000	< 10
Zr	-	-	-	15-25	< 5

Nas figuras 1 e 2 são apresentados o esquema de um forno de redução de quartzo com o emprego de eletrodo de grafite, bem como as reações químicas derivadas do processo. (Acheson, 1893; Fairchild, 1970), onde podemos observar as reações químicas que ocorrem durante o processo de redução carbotérmica do quartzo. Verifica-se que em torno e pouco acima da ponta de cada eletrodo forma-se uma cratera ou cavidade cheia de gases da qual a parede que a envolve e as pontas do eletrodo alcançam a temperatura de 2000 °C.

A camada teto desta cavidade é formada por material no estado semi fundido que está continuamente gotejando ou fluindo para baixo (Lucio, 1980). O material que flui da abóbada somasse ao banho metálico sobre a soleira, onde é exposto a altas temperaturas do arco elétrico que se forma entre os eletrodos e o banho condutor. As altas temperaturas promovem as reações entre o SiO_2 e o SiC , formando gases Si e CO e silício metálico.

O gás deve deixar o forno através da carga onde ele é esfriado. O SiO no gás reagirá com o carbono na carga e/ou condensará ou será expelido do forno. Por isso que é de fundamental importância para o funcionamento do forno que a carga seja porosa.

Nas reações dentro da cavidade sempre se formam dois compostos intermediários: o monóxido e o carboneto, o primeiro se reoxida nas partes mais altas da carga na forma de sílica ultrafina, que são expelidos e representa a minimização dos rendimentos do minério e da energia (eficiência da redução). O segundo, carborundum, é altamente refratário. Ao se formar em zonas laterais, e se não for levado à região de altas temperaturas pode ser decomposto pela sílica, formando uma crosta de difícil remoção.

Com a deficiência de sílica poderá ir ao fundo da cuba formando perigosas crostas de fundos que, são muito condutoras, forçando os eletrodos a subirem na carga (para manter a queda de tensão) piorando ainda mais a operação pelas perdas de calor (energia) por radiação. Se não for contornada esta situação a tempo, o fenômeno poderá levar a necessidade de parada total do forno para a remoção da carga.

O processo produtivo é altamente dependente do balanço de carbono da carga (*reduzidor variando no tempo em teor de umidade, carbono fixo, de materiais voláteis, de cinzas e de perda por combustão no topo da carga*) assim como das condições de temperaturas das várias partes do forno, em si é muito dependente da tensão, da corrente, da resistividade da carga, da posição dos eletrodos, etc. que variam no tempo em função de diversos fatores, alguns fora do controle dos operadores.

Os problemas gerados pelo emprego desta tecnologia podem ser resumidos: i) *considerável perda de SiO pelo reator*; ii) *baixa pureza do SiGM produzido*; iii) *baixo índice de produtividade*; iv) *altos custos operacionais de produção, pela necessidade do uso de quartzo, perdas de material*; v) *baixa eficiência energética*.

Neste processo de produção, ocorrem duas diferentes etapas onde se geram escórias: (i) *a escória do processo de fabricação de silício é formada após o vazamento do metal, durante os processos de purificação (refino)*; (ii) *a escória gerada durante o processo de produção, devido à adição de CaO na carga do forno, promovendo-se uma pré-purificação do silício através da extração líquido-líquido de impurezas (Fe, P, Ti, Ca, e Al) (Brosnan, 1993).*

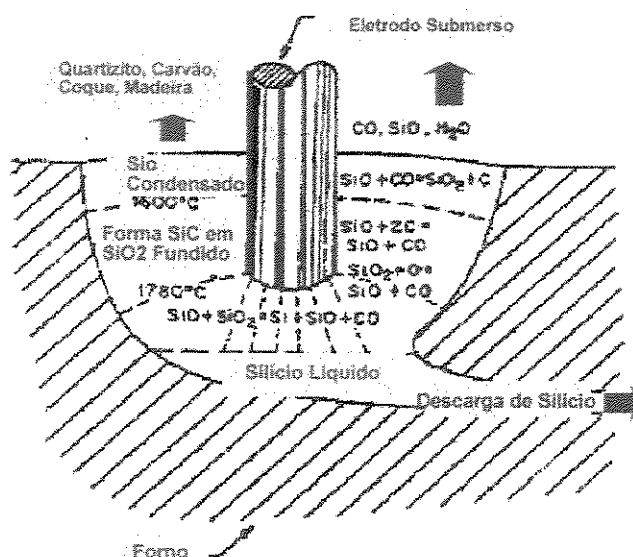


Figura 1. Forno a arco para redução do quartzo através da reação com fonte de carbono, para produção de Si.

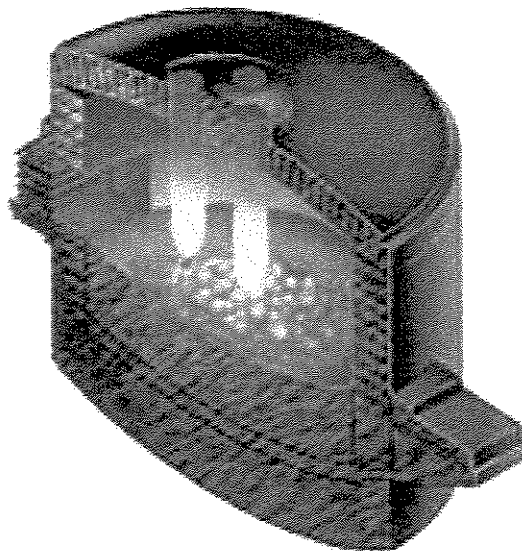


Figura 2. Forno de redução de quartzo com eletrodo de grafite em corte.

A reciclagem ou recuperação de resíduos industriais na indústria do silício praticamente inexistente, com exceção da venda de finos de quartzo, carvão (rejeitos do processo de fabricação), finos de silício e sílica fumada coletada em filtros (quando existem). Particularmente, é de interesse estratégico a possibilidade de reciclagem das escórias de silício, pois estas ainda contêm aproximadamente 60% de silício em relação do total, sendo cerca de 20% a 35% de silício livre ou silício metal (sendo o restante encontrado disperso sob a forma de óxidos, carbetos, silicatos e silicetos, tais como: SiO_2 , $CaSiO_4$, SiC , $CaSi$, CaO e FeO), além de matéria-prima ainda não reagida (*silica e carvão*).

Normalmente esta escória é vendida como brita para pavimentação ou agregado de construção civil. Anualmente são geradas no Brasil aproximadamente 20,000 toneladas de escórias. Neste contexto aproximadamente 10,000 toneladas de SiGM são anualmente desperdiçadas (Szente, 2001), o que representa ~US\$ 12 milhões/ano, em valores de mercado atual.

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O dióxido de silício, SiO_2 , é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive composto dos dois

elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre.

1.2. Objetivos

a) determinação qualitativa e quantitativa das fases e estruturas presentes em escórias de silício gerado pelo sistema convencional de carboredução, estudo dos fenômenos envolvidos neste processo, além de aplicar o plasma térmico com a finalidade de recuperar o SiGM de alto valor agregado ainda presente nas escórias em proporções não desprezíveis. Em resumo, o trabalho tem como objetivo realizar um estudo qualitativo e quantitativo das fases envolvidas nas escórias de silício, e desenvolver um processo eficiente para recuperação do SiGM ainda retido nas escórias. Objetivou-se também o desenvolvimento de uma metodologia analítica para o conhecimento das fases presentes na escória, e principalmente da quantificação de silício metálico livre, unindo técnicas de análise estrutural como a *Difração de Raios-X (DRX)*, análise química por *Fluorescência de Raios-X (FRX)*, e análise microestrutural, aplicando a *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*. Para a quantificação do silício livre presente nas escórias foi empregado o *Método de Padrão Interno* através de *Curva de Calibração* (Klug, 1979).

b) aplicação da tecnologia do plasma térmico, com a finalidade de recuperar o silício metálico ainda presente nas escórias, em quantidades não desprezíveis, e inertizar os demais materiais residuais.

Tal procedimento analítico foi realizado nas amostras de escórias de origem (*matéria prima*), bem como no silício metálico obtido pela refusão e nos demais materiais resultantes do processo de recuperação por plasma.

Capítulo 2

2.1. Processo de geração das escórias

A escória é essencialmente uma mistura dos três óxidos CaO , Al_2O_3 e SiO_2 . As propriedades físicas desta escória são totalmente dependentes das quantidades relativas dos óxidos e são mostrados em trabalhos produzidos por Johan Kr. Tuset (Tuset, 1985). A densidade da escória é quase igual a do metal, mas para escórias contendo altos teores de SiO_2 , a densidade será menor, e a escória fluirá para a parte superior do fundido. Ao mesmo tempo, tais escórias tendem a ser mais viscosa. O ponto de fusão das escórias não é muito bem definido, pois este depende fortemente da composição que não é necessariamente uniforme. Valores reduzidos de viscosidade da escória permitem o transporte das espécies químicas com maior facilidade, contribuindo para uma rápida redução dos teores de impurezas.

A presença de diferenciais competitivos como a abundância de minério e redutores (carvão vegetal) e a existência de mão-de-obra competitiva colocaram o Brasil entre os oito maiores países produtores de SiGM e ferroligas. Porém, na última década, diversos países, tais como a China, África do Sul, Índia, Noruega e a França conseguiram, através de políticas específicas para o setor, ganhar posição no mercado internacional, aproveitando o espaço deixado por outros produtores. Apesar dessa pressão competitiva, neste mesmo período, a produção brasileira cresceu à taxa 1,8% ao ano. Atualmente, embora haja cerca de 57 países produtores, os 8 maiores são responsáveis por 80% da produção mundial. No caso do Brasil, o setor é fortemente voltado para o mercado externo, que consome aproximadamente 56% do volume

produzido, o que corresponde a 73% do faturamento. Atualmente, Japão, Estados Unidos e alguns países europeus, como Reino Unido e Alemanha, são os principais importadores mundiais de SiGM.

A indústria nacional de SiGM supre quase a totalidade (~94%) da demanda interna e, além disso, exporta aproximadamente 55% da sua produção, representando aproximadamente 70% do seu faturamento. No período de 1995-2000, a indústria foi responsável por US\$ 3,6 bilhões de exportações e US\$ 1,8 bilhões de vendas para o mercado interno. Quando se considera a exportação e o suprimento da demanda interna, a indústria contribuiu com uma redução de 18% no déficit da balança comercial brasileira nos últimos 6 anos, como pode ser observado na figura a seguir. Um pequeno volume é importado, correspondendo principalmente às ligas cujos minérios não são encontrados no Brasil.

A indústria nacional de SiGM consegue agregar um valor significativo aos seus produtos de exportação, sendo que a energia elétrica representa, em média, 30% dos custos variáveis. Em alguns casos, a indústria possibilita a utilização de minérios com baixo valor econômico para exportação (**Fonte: SMM-MME / SRF-MF / ABRAFE**).

Para cada kg de SiGM produzido são gerados cerca de 4,2 kg de CO₂ e cerca de 15% de toda matéria-prima do quartzo é transformada em partículas sub-micrométricas de sílica (**Suzuki, 1998; Addona, 1994; Gans, 1988**). Ainda, com respeito aos produtos utilizados como matéria-prima no processo de redução carbotérmica, o carvão vegetal com uma produção anual de aproximadamente 8 milhões de toneladas/ano, coloca o Brasil como o maior produtor mundial. O SiGM produzido no Brasil é de ótima qualidade, ao nível de ser considerado um dos melhores do mundo, devido à alta qualidade da matéria prima nacional (*quartzo e carvão vegetal*).

No processo de redução do quartzo para SiGM utiliza-se o carbono, que é proveniente do coque, carvão mineral ou carvão vegetal. O emprego do carvão vegetal e de quartzo de alta pureza pode ser considerado como um dos fatores de qualidade do SiGM brasileiro.

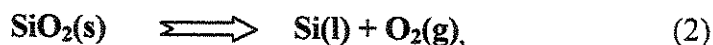
O emprego dos agentes redutores carbonáceos tem a seguinte finalidade:

- *Condutor de corrente elétrica, garantindo a passagem da corrente através da carga;*
- *Proporcionar um leito poroso para facilitar as reações desejadas;*
- *Fonte de carbono ativo para reação de redução.*

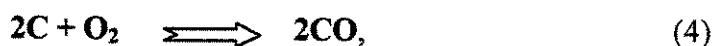
A reação global dessa redução pode ser representada pela equação:



Para essa reação, a equação que representa a energia livre com a temperatura pode ser deduzida com os dados existente na literatura para o SiO_2 e CO . Sendo assim, temos:



$$\Delta \frac{G^0}{T} = 227,700 - 48,7T, \quad (3)$$



$$\Delta \frac{G^0}{T} = -53,400 - 41,9T, \quad (5)$$

Resulta, portanto, para a equação (1):

$$\Delta \frac{G^0}{T} = 174,300 - 90,6T, \quad (6)$$

A temperatura de equilíbrio da reação da equação (1) para a produção de SiGM corresponde a:

$$P_{\text{CO}} = 1 \text{ e } \Delta \frac{G^0}{T} = 0. \quad (7)$$

resultando $T = 1934 \text{ K } (1660 \text{ }^\circ\text{C})$.

Para temperaturas superiores a 1600 °C a energia livre da reação será negativa, exprimindo a espontaneidade da reação do SiGM, isto é, de liberação do SiGM. Essa redução é possível enquanto o material (SiO_2) estiver ainda no estado semi-sólido ou plástico. Para alcançar apreciável velocidade de reação a temperatura deverá ser mais alta, porém estas afirmações somente se aplicam a fornos elétricos a arco submerso (Rennó, 1983).

A carboredução do SiGM pela reação de carbono em altas temperaturas em fornos elétricos não é um processo simples, mas um mecanismo complexo resultante de vários estágios e/ou reações intermediárias (Elyutin, 1957). Estudos mostram a presença de fases condensadas de SiO_2 e Si, e na fase gasosa CO, SiO, CO_3 , e em menores proporções vapores de Si e outros compostos.

O processo metalúrgico adotado pela maioria dos produtores de SiGM, não permite a escorificação das impurezas que, presentes nas matérias primas empregadas no processo, se incorporam no processo final.

O carbono é umas das impurezas de maior concentração presente no SiGM, sendo a sua presença decorrente do próprio processo de carboredução. O carvão vegetal geralmente contribui com maior parte destas impurezas (Bertalozzi, 1986). O carbono pode ocorrer como impureza substitucional na rede do silício (*impureza inativa*); ou intersticial, quando a concentração de carbono estiver próxima ao limite de solubilidade no silício (~0,09 ppm em massa de C a 1100°C) (ASTM F1391-93). Assim o carbono atua tanto se combinando com o oxigênio ou outros metais, a exemplo do Fe, Al, Co, Cr, W. Já o cobre tende a se precipitar majoritariamente em regiões com elevada concentração de O (Tice, 1976).

Em aplicações mais nobres do silício (p. ex., para a indústria de semicondutores), o boro e o fósforo, estão entre as impurezas críticas e de mais difícil remoção (Stanley, 1984; Morales, 2001; Suzuki, 1992). Convergiu-se neste caso, para os métodos químicos de purificação, como a transformação de silício sólido em tetracloreto de silício (SiCl_4) e triclorosilano (SiHCl_3), implicando em posterior fase de deposição.

Impurezas de pequeno número atômico como Mg, Na, K e Ca são encontradas em menores concentrações no silício resultante, isto em relação aos materiais precursores. Sugeriu-se então, que tais elementos são parcialmente perdidos como resultado de evaporação durante a redução (Aulich, 1982). Em síntese, pode-se considerar que no início do ciclo de redução usando-se o quartzo e o carvão como matérias-primas, o silício obtido contém um significativo nível de impurezas.

Durante o processo de produção do silício, o material fundido é vazado do forno de redução em panelas ligeiramente cônicas chamadas de vasilhas de transferências, conforme é mostrado na figura 3. Este refino é praticado normalmente através da injeção de N_2 e/ou O_2 (Hutchison, 1988; Stanley, 1984; Tuset, 1976). Dentre as várias formas de se realizar a purificação do silício metálico a forma mais empregada industrialmente é a “*Injeção de Oxigênio Reativo*”, onde os elementos com maior afinidade química com o oxigênio são retirados na forma de óxidos formando uma escória. Por esse método de extração de impurezas, basicamente os elementos com maior afinidade com o oxigênio como o *alumínio* e o *cálcio* são retirados, não descartando perdas de silício nas formas de óxido, silicetos (*FeSi*, *CaSi* as formas mais estáveis) e os silicatos.

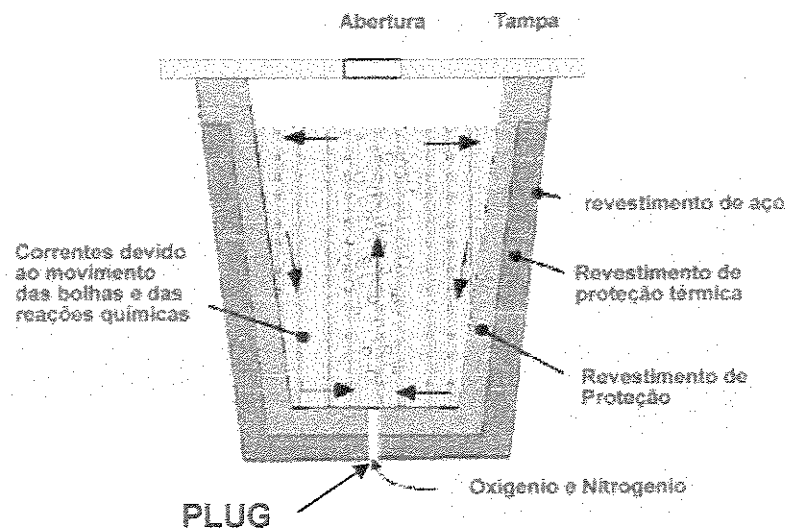


Figura 3. Panela de vazamento e o processo de refino.

A panela é equipada com uma tampa removível, a fim de reduzir as perdas de calor através de radiação, porém ela possui uma abertura elíptica onde o material fundido é vazado na panela. Ao fim do processo a tampa da panela de refino é removida e o conteúdo da panela é vazado para as lingoteiras, conforme é mostrado na figura 4.

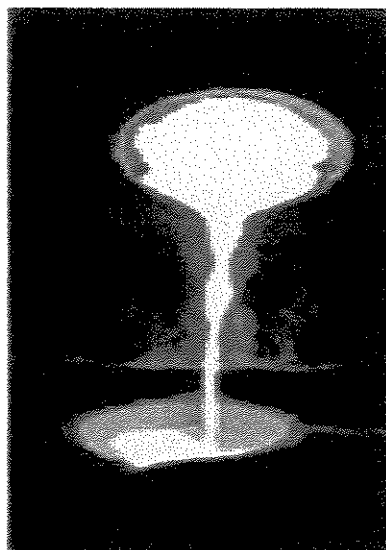


Figura 4. Momento do silício metálico sendo vertido em lingoteiras previamente preparadas pós-processo de refino nas panelas.

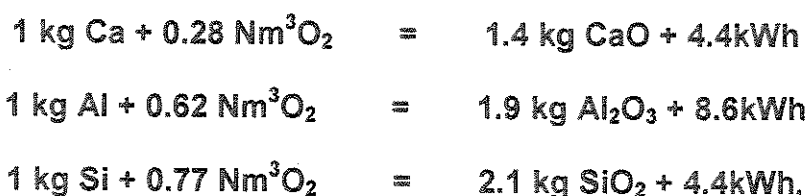
Durante o processo de refino observa-se uma camada de metal/escória, que é formada próxima à entrada do gás. O “plug” que são os conectores das entradas de gases de refino na panela, localizada na parte inferior da mesma, é permeável ao gás, e ocasionalmente este “plug” cria condições favoráveis à agitação do gás. As razões para este mecanismo e a modelação termodinâmica ainda não são muito bem explicado teoricamente. Extensivos estudos de agitação causados pelo gás na panela são discutidos por (Mazumdar, 1995). Este estudo inclui o mecanismo de agitação, pela formação de bolhas pelo gás injetado, um mecanismo muito semelhante a qual podemos comparar ao borbulhamento produzido pelas bombas de aquários. A fundição é fixa em movimento turbulento, que calcula a média, para injeção de gás ao centro da panela, formando um fluxo, como indicado na figura 3.

Normalmente o SiGM é produzido com pureza da ordem de 92%. Neste caso, as técnicas de purificação acabam ganhando grande importância (solidificação controlada, injeção de oxigênio/nitrogênio reativo). Assim, a reciclagem de escória, como forma de preservação de

recursos naturais não renováveis, insumos (energia elétrica) e minimizadora de poluição é uma solução importante, pois concomitantemente com a reciclagem existe a possibilidade de purificação do silício por extração líquido-líquido em escórias silicosas (Ferreira Neto, 1993; Weiss, 1994).

A escória na indústria do silício vem adquirindo muita importância, pois se pode empregá-la na purificação do silício. No sentido de se compreender melhor esta forma de purificação, muitos trabalhos em sendo conduzidos nestes últimos tempos na direção de melhor compreender o sistema químico envolvendo os principais constituintes da escória como silício, alumínio, cálcio, carbono, titânio e ferro.

Na figura 5 é mostrado um fluxograma de um modelo de refino do silício por oxigênio, que permite calcular de forma matemática a análise de simulação do processo de refino através de um equilíbrio dinâmico, baseado no cálculo termodinâmico do equilíbrio das impurezas Ca e Al durante o processo de refino por injeção de O_2 . Segundo a literatura, os valores para o calor gerado pela injeção de oxigênio são:



O aquecimento do gás de nitrogênio de 25 para 1500°C requer 6 kWh/Nm³. O gás de partida reage imediatamente com o metal líquido, e a injeção do gás é variada ajustando o ar e o oxigênio entre os seguintes limites:

$$\begin{array}{ll} \text{Oxigênio:} & 30 \text{ Nm}^3/\text{h} - 50 \text{ Nm}^3/\text{h} \\ \text{Ar:} & 35 \text{ Nm}^3/\text{h} - 54 \text{ Nm}^3/\text{h} \end{array}$$

A mistura “ideal” para o refino é de aproximadamente 80% de O_2 e 20% N_2 . Considera-se que o tempo do refino reflita o tempo de reação. De qualquer modo o tempo necessário para o refino depende efetivamente do agitação.

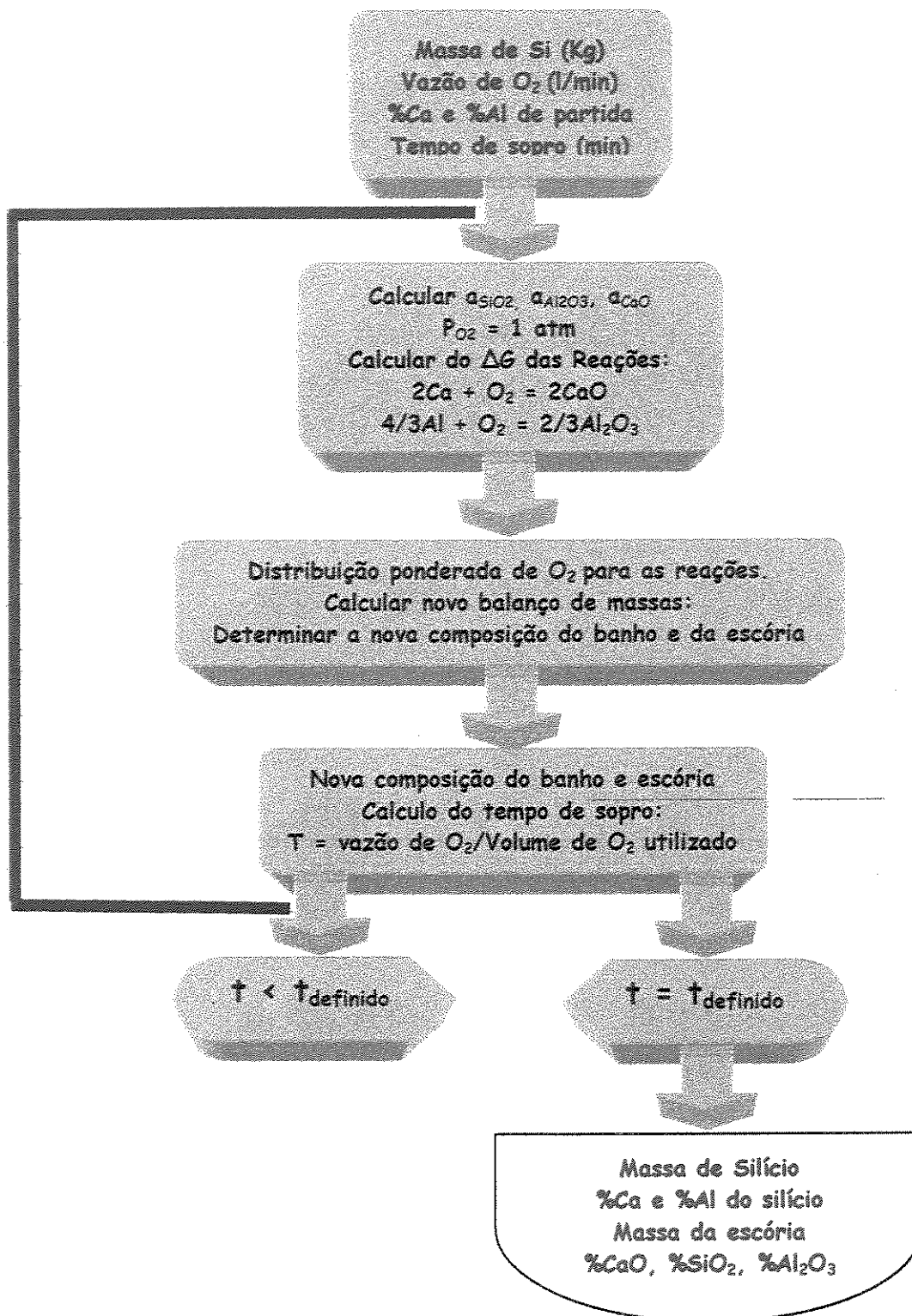


Figura 5. Fluxograma para o cálculo do processo de refino do silício bruto pela injeção de oxigênio.

O refino oxidante do silício pode ocorrer basicamente de três maneiras:

- 1) *Introdução de um gás oxidante (O_2 , ar, CO_2 etc.);*
- 2) *Introdução de um reagente oxidante (SiO_2 e/ou escórias de silício, por exemplo);*
- 3) *Introdução simultânea dos dois métodos anteriores.*

No processo de refino, a reação básica de oxidação das impurezas dissolvidas no silício é o seguinte:

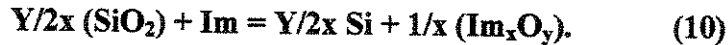


Onde $\underline{Im}$ e $\underline{O}$ são respectivamente a impureza e o oxigênio dissolvidos no silício, e $\underline{Im}_xO_y$ é o óxido de impurezas formado, e que deverá se fixar nas escórias.

O oxigênio da reação (8) é proveniente dos agentes oxidantes, e o potencial de oxigênio deve ser controlado pelo equilíbrio da reação (9):



Desta forma o equilíbrio entre a impureza dissolvida no silício ($\underline{Im}$) e a escória formada pode ser descrita pela reação (10), a seguir:



Conhecendo-se então o comportamento termodinâmico da impureza ($\underline{Im}$) no silício, a temperatura e o comportamento do SiO_2 e do óxido da impureza ($\underline{Im}_xO_y$) contidos nas escórias, é possível determinar a concentração de equilíbrio da impureza ($\underline{Im}$).

$$X_{\underline{Im}} = \frac{(a_{\underline{Si}})^{Y/2x} \cdot (a_{\underline{Im}_xO_y})^{1/x}}{Y^0_{\underline{Im}} \cdot K_{eq} \cdot (a_{\underline{SiO}_2})^{Y/2x}}, \quad (11)$$

onde: $\gamma^{\circ}\text{Im}$ – coeficiente de atividade para soluções diluídas dos elementos **Im** (Al, Ca) dissolvido no silício;
 X_{Im} – concentração de **Im** de equilíbrio.

Entretanto, além de aspectos termodinâmicos, características físicas, tais como: *densidade da escória em relação à densidade do silício, e a viscosidade da escória*, têm papel fundamental na eficiência do processo de refino.

O processo de refino mantém o **Fe** essencialmente inalterado, mas reduz o conteúdo de **Ca** para aproximadamente 0,03%. O **Al** contido também é reduzido e agregado à escória.

Devido à elevada reatividade do **Si** com o **Ca**, **Fe** é de se esperar que a recuperação do **Si** metálico é mais eficiente quanto menor a concentração destes elementos.

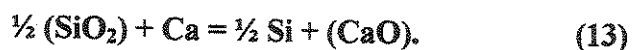
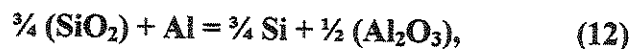
Existem alguns trabalhos que descrevem um método de refino do silício metálico por extração líquido-líquido, onde as impurezas são oxidadas ou reduzidas na interface silício-escória (Galgali, 1987; Ferreira, 1994; Weiss, 1994; Meraikib, 2000).

A composição da escória que é formada durante o processo de refino é bastante complexa. Os componentes principais são óxidos: **SiO₂**, **Al₂O₃**, **CaO**, **Fe₂O₃**, **Na₂O**, **BaO**, **TiO₂**, entre outros, que na sua maioria são materiais refratários.

O sistema **SiO₂-CaO-Al₂O₃** presente na escória pode funcionar como um receptor de impurezas metálicas, em particular, cálcio, alumínio e titânio. Neste caso, tanto a temperatura, como o tempo de residência e a viscosidade do meio podem ser parâmetros importantes, pois as impurezas são retiradas pelo maior coeficiente de difusão da escória através da interface *líquido-líquido*.

2.2. Impurezas Ca e Al

Para as impurezas Al e Ca, as reações básicas são:



Portanto, as concentrações de Al e Ca, de equilíbrio no silício, são respectivamente representadas pelas seguintes expressões:

$$X_{\text{Al}} = \frac{\sqrt{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}{\gamma_{\text{Al}}^0 K_{\text{Al}} (a_{\text{SiO}_2})^{0,75}}, \quad (14)$$

$$X_{\text{Ca}} = \frac{a_{\text{CaO}}}{y_{\text{Ca}} K_{\text{Ca}} \sqrt{a_{\text{SiO}_2}}}. \quad (15)$$

A partir dos valores de ΔG^0 de formação de Al_2O_3 , SiO_2 e CaO , é possível calcular as K_{eq} das reações 12 e 13 em duas temperaturas diferentes, conforme é mostrado na tabela 2 (Chipman, 1965).

Tabela 2. Constantes de equilíbrio das reações (12) e (13) calculadas a 1550 °C (J/Mol.).

T (C°)	1550	1600
$K_{\text{eq}(12)}$	1126	894
$K_{\text{eq}(13)}$	16257	12089

As reações da equação do modelo 12 e 13 são ambas exotérmicas, e, portanto favorecidas, com a redução da temperatura, como pode ser observado pela redução da K_{eq} das reações 13 e 14 com o aumento de T (tabela 1).

As curvas de isoatividades no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1550 °C, são apresentadas nas figuras 6 e 7 (Chipman, 1965).

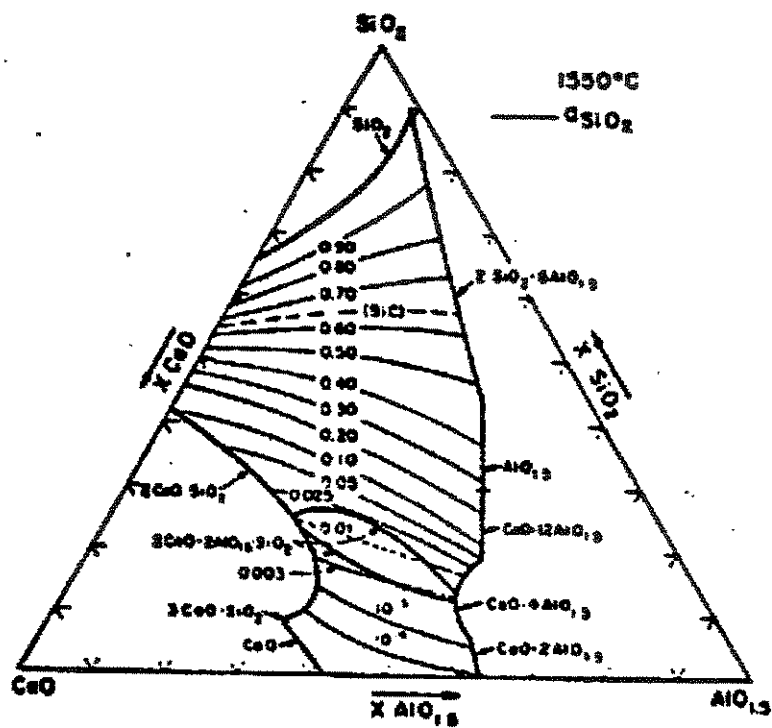


Figura 6. Atividade de SiO_2 no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_{1,5}$ a 1550°C .

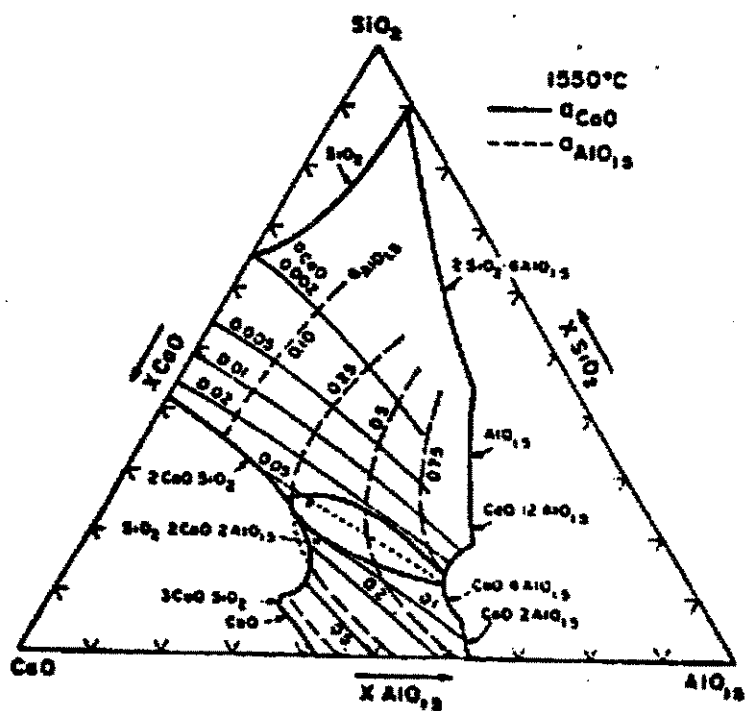


Figura 7. Atividades de CaO e $\text{AlO}_{1,5}$ no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_{1,5}$ a 1550°C .

Nas figuras 6 e 7 é possível observar o elevado diminuição das atividades de CaO quando a concentração de SiO_2 é alta. Este fato se deve a elevada afinidade entre estes dois compostos, que tendem a formação de compostos do tipo silicatos: CaSiO_3 , Ca_2SiO_4 , CaSiO_5 , entre outros.

As curvas de isoatividade de CaO são aproximadamente perpendiculares à linha de $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, mostrando o quanto a atividade de CaO é afetada pela basicidade da escória, representada pelo quociente $B = \% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$. A atividade de Al_2O_3 é pouco afetada pela reação B, pois possui um caráter levemente ácido (quase Anfótero), com as curvas de isoatividade de Al_2O_3 tendendo a serem paralelas linha CaO-SiO_2 esta tendência é alterada levemente à medida que as escórias se tornam mais ácidas ou mais básicas (Al_2O_3 teria um caráter mais básico ou ácidas) próximas às saturações do Si e CaO , respectivamente.

Pode-se observar também, proporcionalmente as atividades de CaO em uma escória de elevada concentração de SiO_2 , que são muito inferiores às concentrações de Al_2O_3 . Do ponto de vista termodinâmico de análise das escórias, conduziriam a um refino mais acentuado de Ca que do Al, contido no silício.

Analisando os diagramas das figuras 6 e 7, verificamos que em escórias saturadas de SiO_2 e com as concentrações de Al_2O_3 aproximando-se de zero, estas tendem a ser as mais apropriadas para reduzir os teores de Ca e Al (menores atividades de CaO e Al_2O_3).

Pode-se observar também que, proporcionalmente, as atividades de CaO em uma escória de elevada concentração de SiO_2 , são muito inferiores as de Al_2O_3 que, do ponto de vista termodinâmico de análise das escórias, conduziriam a um refino mais acentuado de Ca que de Al contido no silício.

Entretanto, características físicas, como a densidade da escória em relação à do silício, a viscosidade da escória, além de outros aspectos que podem influenciar nas velocidades de reação, tem um papel importante na eficiência de um processo de refino do silício.

A viscosidade das escórias em contato com o silício é um importante fator para determinar o sucesso do processo de seu refino, já que baixas viscosidades permitem o transporte das espécies químicas com maior facilidade na fase de escória, favorecendo condições cinéticas

de transporte, e desta forma contribuindo para uma rápida redução dos teores das impurezas contidas no silício (**tendência de equilíbrio**).

Na figura 8, podemos observar que as linhas de isoviscosidade (**poise**) são afetadas praticamente apenas pela relação **CaO/SiO₂**, assim quanto mais rica a escória em **SiO₂** maior será a sua viscosidade.

Para se obter escórias com elevadas concentrações de **SiO₂** e reduzidas concentrações de **CaO**, são necessário o uso de fluidizante para substituir o efeito de **CaO**.

Para se determinar às concentrações de **Al** e **Ca** no silício é utilizada a atividade Raoultianas (**a_{Al}** e **a_{Ca}**), que na faixa de concentrações diluídas de **Ca** e **Al** no silício, podem ser expressas da seguinte forma:

$$a_{Me} = y^0_{Me} \cdot X_{me}, \quad (16)$$

onde:

- **a_{Me}** = atividade do elemento **Me** (**Al** e **Ca**) dissolvida no silício;
- **y⁰_{Me}** = coeficiente de atividade para soluções diluídas do elemento **Me** (**Al**, **Ca**) no silício;
- **X_{me}** = fração molar de **Me** (**Al**, **Ca**) dissolvido no silício.

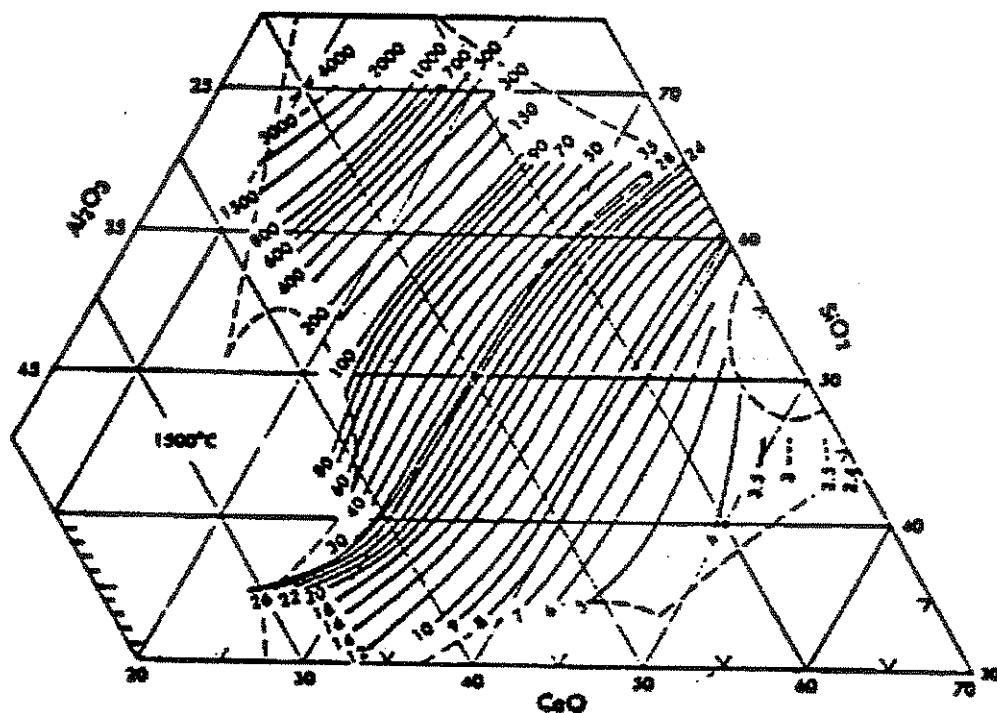


Figura 8. Linhas de isoviscosidade (poise) no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $T = 1550^\circ\text{C}$, (Elliot, 1963).

A partir de dados termodinâmicos disponíveis na literatura podemos calcular e obter alguns valores de y^0_{Al} , conforme e mostrado na tabela 3.

Através da extrapolação da curva $\log y_{\text{Ca}} = f(T)$ para $X_{\text{Ca}} \rightarrow 0$, foi possível a Tuset determinar os valores de y^0_{Ca} a 1550°C como sendo: $8,13 \times 10^{-4}$, valor este que segundo Tuset é consistente, baseado em seus experimentos (Tuset, 1985).

Tabela 3. Valores de y^0_{Al} determinados para as temperaturas de 1550°C e 1660°C , segundos diferentes autores.

Autor	y^0_{Al}	
	1550°C	1600°C
Chatillon (1975)	$1,03 \pm 0,2$	$1,04 \pm 0,2$
Desai (1987)	0,798	0,807
Lovesa (1977)	0,572	0,626

A partir dos valores de parâmetro envolvidos nos processo de equilíbrio proposto, disponíveis na literatura, pode-se calcular o efeito de temperatura nas concentrações de Ca e Al de equilíbrio.

Considerando-se, por exemplo, a elevação da temperatura de 1550 °C a 1600 °C, de uma escória com a seguinte composição: Al₂O₃ (30%) – CaO (25%) – SiO₂(45,0%), e empregando os dados de y_{Al}^0 e y_{Ca}^0 de Desai (1987), da tabela 2, os diagramas de isoatividade de Chipman et al e Keq (12) da tabela 1, podem ser obtidos (tabela 4):

Tabela 4. Resultantes da elevação de temperaturas para o Al e Ca, segundo Desai.

T (°C)	%Al	%Ca
1550	0,106	0,032
1600	0,096	0,068

Observa-se desta forma a redução do efeito da temperatura na concentração de *Al* de equilíbrio. Entretanto, em concentração de *Ca*, o efeito é mais significativo, para as mesmas condições apresentadas, ou seja, a elevação da temperatura leva a um aumento da concentração do Ca de equilíbrio.

Em relação à remoção de titânio retido no silício é representado pelas equações:



$$X_{Ti} = \frac{(a_{TiO}) \cdot a_{Si}^{1/2}}{keq_{15} \cdot y_{Ti}^0 \cdot a_{SiO_2}^{1/2}}. \quad (18)$$

A atividade do TiO em escórias é pouco afetado pela basicidade das escórias, devido ao seu caráter anfótero e poucos trabalhos referentes ao seu comportamento nas escórias são encontrados na literatura. Tsukihashi et alii (1988) estudaram o comportamento dos óxidos de titânio em escórias do sistema CaO-CaF₂-SiO₂, e avaliaram o efeito do uso de Na₂O na redução da atividade do TiO₂ nestas escórias. Porém, estudos demonstram que a presença do Na₂O nas

escórias tendem a minimizar a atividade do TiO . Contudo é possível que uma escória rica e/ou introdução de um reagente composto por Na_2O , associado a um oxidante, pode tornar viável a remoção do Ti. Tuset (1985) apresentou uma solução para o comportamento do titânio na solução Ti-Si, indicando um valor de y^0_{Ti} no silício de aproximadamente 0,003.

Em relação à impureza Fe, o seu comportamento é semelhante ao apresentado para o Ti, que é devido a grande estabilidade do SiO_2 em relação ao óxido de ferro, e da baixa atividade do Fe dissolvido no Silício.

A literatura cita que um silício com altos níveis de inclusões de óxidos causará problemas no reator (Forward, 1994; Laroze, 1994), entretanto, não há ainda um consenso se o fenômeno ocorre devido à presença de partículas de óxidos que causam uma desestabilização do leito fluidizado devido à aglomeração de partículas de óxidos no reator. (*inclusões de elevado tamanho que não são eliminadas durante a fluidização*), ou se o elevado teor de oxigênio indica que na realidade o teor de Al presente nos intermetálicos esta excessivamente abaixo do teor analisado e, portanto, a reatividade e seletividade do silício, dependem do teor de Al não combinado, (*seria afetado pela presença de altas concentrações de inclusões de escórias*).

3.0. Materiais e métodos

Nas caracterizações realizadas as seguintes técnicas de análise foram utilizadas na presente pesquisa:

- *Espectrometria de Fluorescência de Raios-X* (FRX), dotado de sistema de análise quantitativa de “*Parâmetros Fundamentais*”.
- *Difração de Raios-X* (DRX), com a utilização conjunta do Banco de dados do JCPDS – “*Joint Committee for Powder Diffraction Standard*”.
- *Microscopia Eletrônica de Varredura* (MEV) e Micro-Análise com detector de germânio (EDS).

As técnicas aplicadas conjuntamente nas amostras objetivaram a determinação completa da composição química e identificação e estruturais das fases presentes, além do entendimento das microestruturas envolvidas.

Além das técnicas citadas, foram empregadas curvas de calibração pelo método de padrão interno por difração de raios-X, para a determinação quantitativa do Si livre nas escórias. Para a devida correção do carbono presente nas escórias e no silício metálico pós-refusão empregou-se também curvas de calibração em espectrometria de fluorescência de raios-X.

3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

O método de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) em função das características favoráveis, a sua utilização em rotinas de análise química tem experimentado um crescimento muito mais significativo do que é possível verificar na literatura recente. A técnica oferece indiscutíveis vantagens em relação a outras técnicas espectroscópicas (ex: Espectrometria de Absorção Atômica (AA) e Espectrometria de Emissão de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)), especialmente naqueles casos em que, em função das características físicas da amostra (ex: sólido ou líquido muito viscoso), pois as técnicas concorrentes precisam de operações preliminares de abertura ou tratamento. Em situações nas quais pretende-se analisar uma amostra totalmente desconhecida, a técnica de FRX também se mostra mais vantajosa, principalmente em função de permitir uma rápida preparação das amostras e avaliação qualitativa dos constituintes da matriz (Leyden, 1987).

A análise baseia-se na medida de raios-X característicos emitidos pela amostra quando irradiadas pela radiação proveniente do tubo. Quando um elétron pertencente a uma determinada camada eletrônica do átomo é retirado de seu lugar por uma radiação eletromagnética, ou por outro elétron, forma-se um vazio que é preenchido prontamente por outro elétron proveniente de uma camada superior. Neste momento, há a emissão de raios X característicos (Cullity, 1978), possibilita a análise química elementar.

Um feixe de raios-X ao atingir a amostra comporta-se de diversas formas, como resultado de inúmeras interações com os átomos do alvo. Numa primeira hipótese, ele pode permanecer na forma de fótons, que se desviam de sua trajetória inicial com ou sem perda de energia. No caso de haver perdas de energia (espalhamento incoerente) sofrem ao mesmo tempo mudanças de comprimento de onda (*efeito Compton*), o mesmo não ocorrendo com os demais (*espalhamento coerente*). Alternadamente, os fótons podem ser absorvidos pelos átomos pelo processo de absorção fotoelétrica, levando a emissão da radiação característica (*radiação fluorescente*). Esses dois processos (*espalhamento e absorção fotoelétrico*) formam conjuntamente as chamadas absorção totais, responsáveis pela perda de radiação do feixe primário. Nas regiões de comprimento de onda de maior interesse para a análise, a absorção fotoelétrica constitui-se no

fator de maior relevância. Dessa forma, junto à região dos elementos leves (*que possuem comprimento de ondas longos*), os mecanismos de espalhamento tornam-se praticamente negligenciáveis, com a absorção respondendo pela quase totalidade do processo. Contudo, a variação no comprimento de onda não se faz de maneira contínua, ocasionando o aparecimento de descontinuidades físicas uma vez excedidos certos valores limites de comprimentos de onda. Essas mudanças bruscas correspondem às bordas de absorção do elemento analisado, variando-se em número conforme a natureza do espectro de emissão. A origem das bordas de absorção decorre do fato, de que em um dado instante, os raios incidentes na amostra não mais dispõem de energia suficiente para ejetar os elétrons de um determinado nível energético (Formoso, 1987).

A irradiação e a excitação de um determinado material por meio de um feixe de raios-X de espectro contínuo, emitidas de uma fonte, por exemplo, um tubo operando em condições de alta voltagem, traz como resultado, a geração de radiações secundárias (*fluorescentes*) características dos elementos presentes na fase. Com o uso de um cristal analisador conhecido, determinam-se os ângulos de difração e as intensidades dessas radiações, é possível a identificação dos elementos componentes, bem como a quantificação dos mesmos.

O equipamento possui o sistema de detecção montado sobre um arco de circunferência onde são medidos o comprimento de onda, e a intensidade dos fótons de raios X (Cullity, 1987; Formoso, 1987), segundo a lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (19)$$

onde:

- d_{hkl} distância interplanar dos planos (hkl);
- θ , é o ângulo de Bragg;
- n , é a ordem de difração e
- λ , o comprimento de onda dos raios difratados segundo o ângulo θ de Bragg.

Pela lei de Bragg, quando o feixe de raios-X do espectro contínuo é incidido em uma amostra, ocorrem à emissão de raios-X fluorescentes característicos dos elementos contidos nestas amostras. Neste processo, também, há ocorrência de raios-X devido ao *espalhamento Thompson (elásticos)* e raios-X por *espalhamento Compton (inelásticos)*, que contribui para o *background* do espectro dos raios-X fluorescentes, e são também convertidos em energia térmica ou fotoelétrica (Rigaku, 1988).

As principais vantagens das análises por Espectrometria de Fluorescência de raios-X, são:

- *Análises rápidas;*
- *De caráter não destrutiva;*
- *Limite de sensibilidade da ordem de ppm;*
- *Ampla capacidade de detecção;*
- *Boa reprodutibilidade de amostra;*
- *Grande versatilidade de tipos de amostra (em forma de pó, bulk ou líquida);*
- *Os espectros não sofrem interferência pelas ligações químicas;*
- *Análises rápidas e simples para elementos da mesma família;*
- *Análises em uma ampla faixa de detecção ($_{5}B$ à $_{92}U$).*

Os espectros de raios-X (*primários*) irradiados do tubo para a amostra consistem no espectro contínuo de características peculiares para cada elemento alvo. Os elementos de números atômicos abaixo de 15 e acima de 40, possuem sensibilidade inferior à dos demais; nos primeiros, são causados pela grande absorção da radiação de comprimento de onda longas pela janela do tubo de raios-X, e cristais analisadores, enquanto, os segundos, resultam do fato das linhas do espectro *L* serem menos intensas que as das séries *K*.

A relação entre o comprimento de onda λ dos raios-X fluorescentes e o número atômico Z é dada pela seguinte expressão (**Lei de Moseley**):

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C (Z - \delta), \quad (20)$$

onde: C e δ são constantes.

As constantes variam de acordo com as séries ($K, L, M, \dots$). Utilizando-se dessa diferença é possível obter o número atômico do elemento quando o comprimento de onda dos raios-X emitidos de um elemento é medido.

Em condições especiais de análise, os elementos de números atômicos compreendidos entre ^{15}P e ^{40}Zr possuem limites de sensibilidade em geral mais baixo, podendo mesmo ser detectados quando em concentrações inferiores a 10 ppm.

A leitura de elementos leves é complexa e difícil de ser realizada. Para este projeto, o elemento leve de maior interesse é o **carbono** (Número atômico = 6). Devido à sobreposição de outras linhas espectrais, próximas ao carbono, foi necessária para o presente trabalho, a construção de curvas de calibração, pelo método de adição, para se determinar os reais valores do carbono nas escórias e no SiGM, obtido pela refusão a plasma.

3.1.1. Parâmetros fundamentais (“fundamental parameter”)

O método mais apurado de determinação quantitativa dos constituintes é baseado em parâmetros fundamentais. O método dos **Parâmetros Fundamentais** (Shiraiwa, 1996; Ohno, 1980), permite determinar a composição analítica de uma amostra a partir da intensidade dos raios-X, da linha do analito e dos valores de três parâmetros:

- *Distribuição espectral primária;*
- *Coefficiente de absorção; e*
- *Campo fluorescente.*

A característica principal deste método baseia-se na realização da análise da composição de uma amostra com um número mínimo de amostras padrões, ou até mesmo sem padrões, quando não se dispõe dos mesmos.

No Método dos Parâmetros Fundamentais devemos assumir que a amostra é homogênea, de espessura infinita e superfície plana. No método dos parâmetros fundamentais aplica-se a distribuição espectral do feixe primário ao invés de assumir que o espectro incidente primário seja descrito pelos valores médios do comprimento de onda efetivo. Esta distribuição pode ser estudada teoricamente, ou podem ser analisados para um tubo de raios-X com um determinado alvo, potencial e tipo de fonte de alimentação (*onda completa ou potencial constante*).

As escórias de silício foram preparadas e analisadas no *Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da Rigaku, RIX 3100*, que possui um gerador de **4 kW**, com tubo de Raios X de **Rh** com potência máxima de 4 Kw, detector de cintilação e contador proporcional. Os métodos analíticos empregados foram os *métodos semiquantitativo (SQ) e de Parâmetros Fundamentais (PF)*.

Inicialmente é necessário determinar os elementos presentes na matriz (*análise qualitativa*), comparando as intensidades dos elementos com as intensidades teóricas e os valores de sensibilidade que são obtidos previamente. Podemos então obter a concentração dos elementos contidos na amostra pura ou misturas.

Na análise Semi-Quantitativa as intensidades dos elementos são comparadas com intensidades teóricas e valores de sensibilidade obtidos previamente para se obter uma estimativa da concentração de cada elemento presente na amostra. A figura 9 mostra o processo para a análise Semi-Quantitativa. A figura 10. mostra o Fluxograma de procedimento utilizado pelo equipamento, nas análises de amostras pelo Método de Parâmetros Fundamentais, em uma amostra desconhecida.

Quando se necessita de uma análise onde se devem determinar os diversos constituintes de uma amostra, pode-se realizar uma varredura completa utilizando-se de condições intermediárias, ou analisar somente por elementos isolados (**pré-determinado pelo operador**). O processo de análise pode ser verificado na figura 11.

3.1.2. Análise pelo método dos parâmetros fundamentais

O procedimento básico de análise pelo **Método de Parâmetros Fundamentais** (Shiraiwa, 1996; Ohno, 1980; Kataoka, 1989) Consiste em supor inicialmente uma determinada composição da amostra. Usualmente se processa comparando a intensidade da linha do elemento analisado com a intensidade da linha dos outros elementos da amostra e ajustado esses valores relativos das concentrações até que a soma total de todas as concentrações sejam iguais a 100%. A partir daí o software instalado no equipamento determina as intensidades teóricas que estão associadas a essas concentrações e realiza a comparação com os valores das intensidades obtidas da amostras. O próprio programa ajusta os valores das concentrações, até que se obtenha um patamar em que as intensidades teóricas e as intensidades medidas sejam iguais; obtendo esses dados o processo finaliza e o valor da concentração associado com a intensidade teórica será o correspondente à concentração do elemento analisado.

O equipamento utilizado o **RIX-3100**, possui um software para realizar os cálculos pelo Método dos Parâmetros Fundamentais, o mesmo, dispõe de uma **Biblioteca de Sensibilidade**, para cada elemento, e a utiliza para realizar as comparações das intensidades medidas em uma escala de intensidade teórica, e determinar o valor da concentração a ser analisada.

No método de Parâmetros Fundamentais é necessária a utilização *de uma* ou *mais amostras padrões* para cada um dos elementos a serem analisados. O procedimento para análise de uma amostra padrão segue o procedimento operacional especificado para amostras de teor desconhecido.

A principal característica do Método de Parâmetros Fundamentais é o uso de *Bibliotecas de Sensitividade* obtidas a partir de amostras padrões. Nessa Biblioteca são registradas as sensibilidades de cada elemento. E quando da utilização de amostras padrões com concentrações similares a da amostra desconhecida, é possível obter resultados adequados. O Software do *RIX-3100* possui em sua Biblioteca o registro de sensibilidade de todos os elementos a serem analisados, os mesmo são utilizados quando da não possibilidade de utilização de amostra padrão.

Os registros da biblioteca de análises quantitativas são criadas em grupos contendo todos os elementos a serem analisados, segundo o procedimento das condições do grupo. Com todos os dados de sensibilidade obtidos pode-se construir uma curva de sensibilidade característica para os elementos analisados. Finalmente os dados obtidos da biblioteca de sensibilidade são atualizados para serem utilizados na determinação quantitativa da composição da amostra desconhecida.

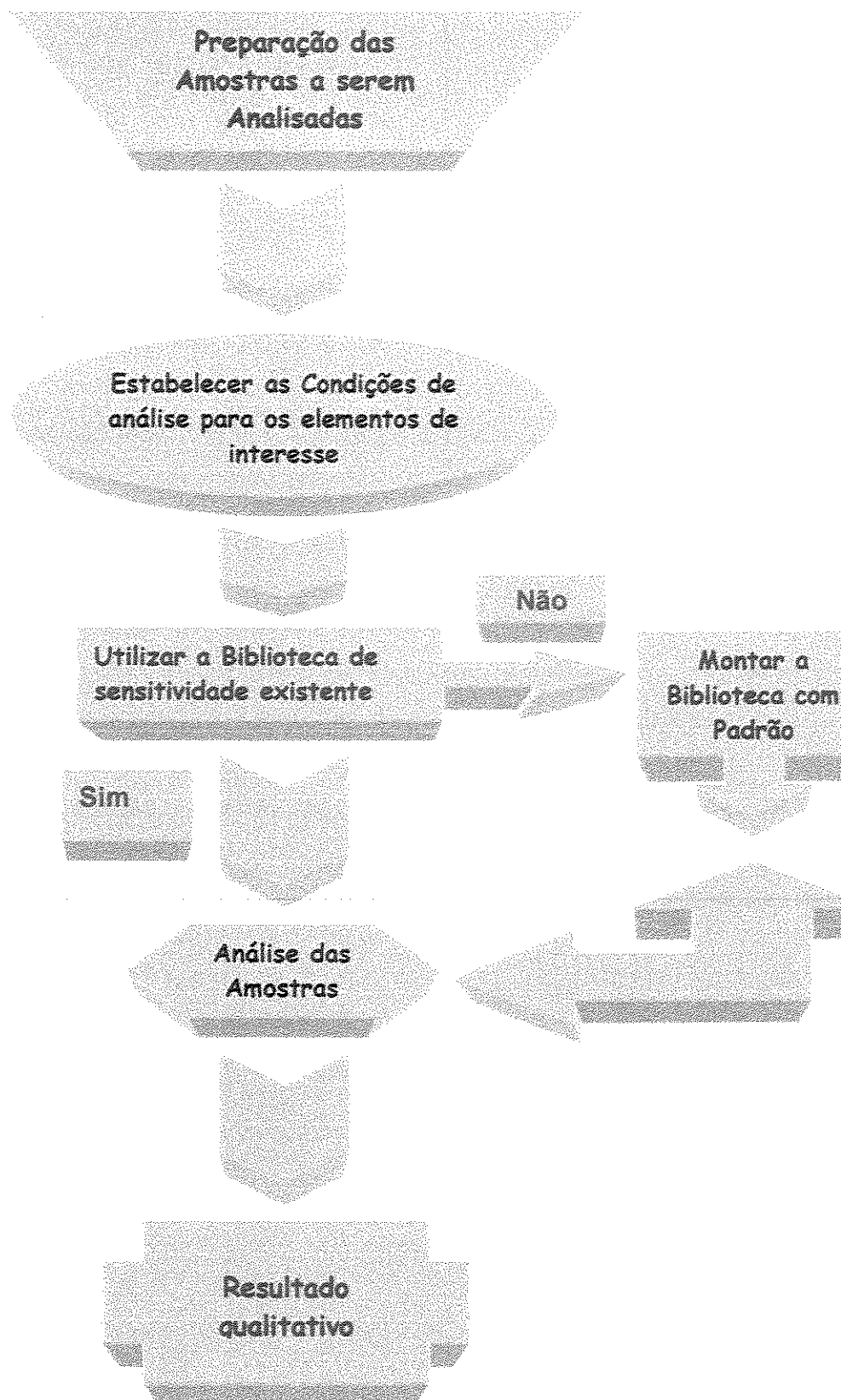


Figura 9. Fluxograma do processo de análise semiquantitativa por FRX.

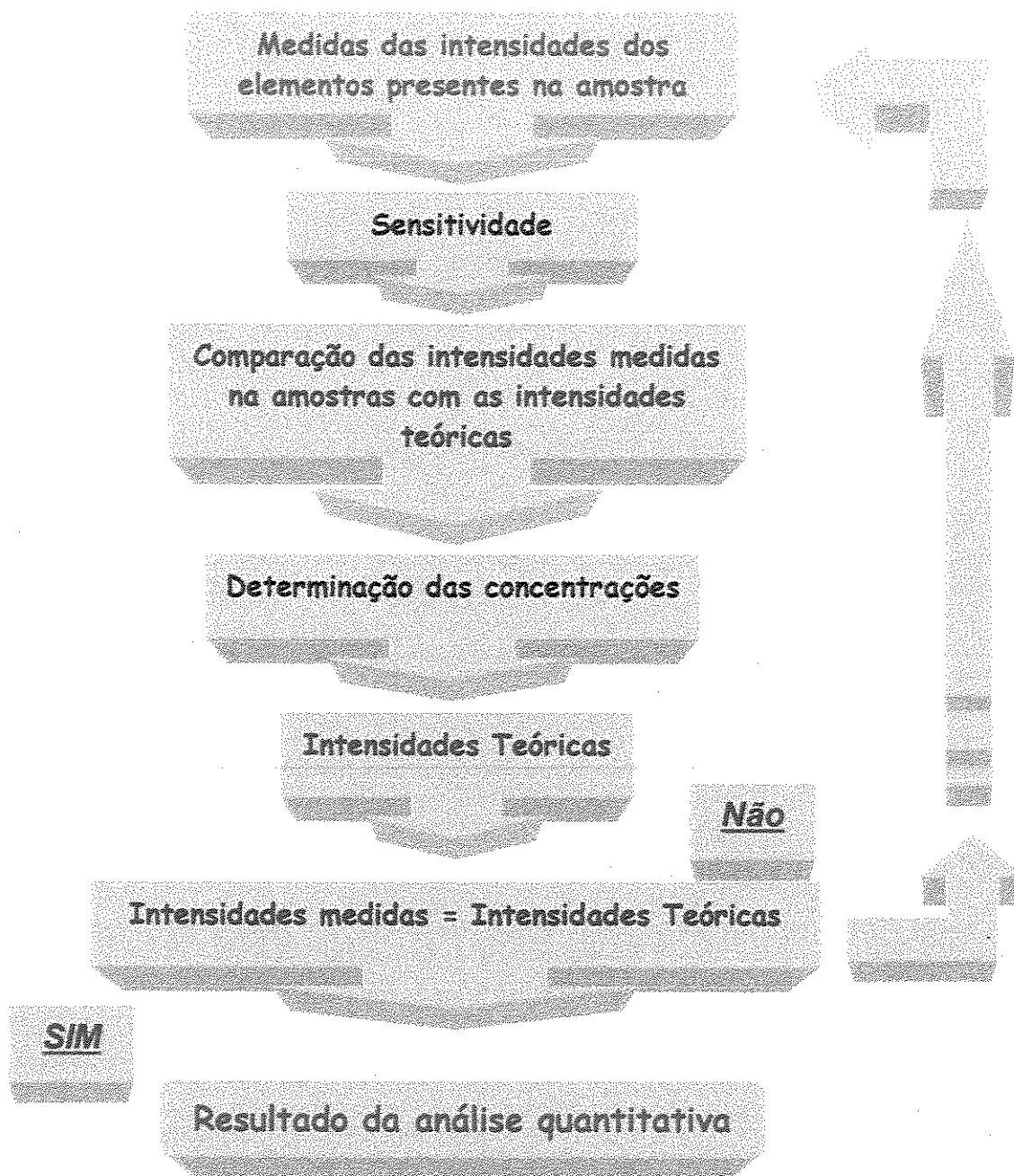


Figura 10. Fluxograma do procedimento realizado para análise de amostras desconhecidas pelo método dos parâmetros fundamentais.

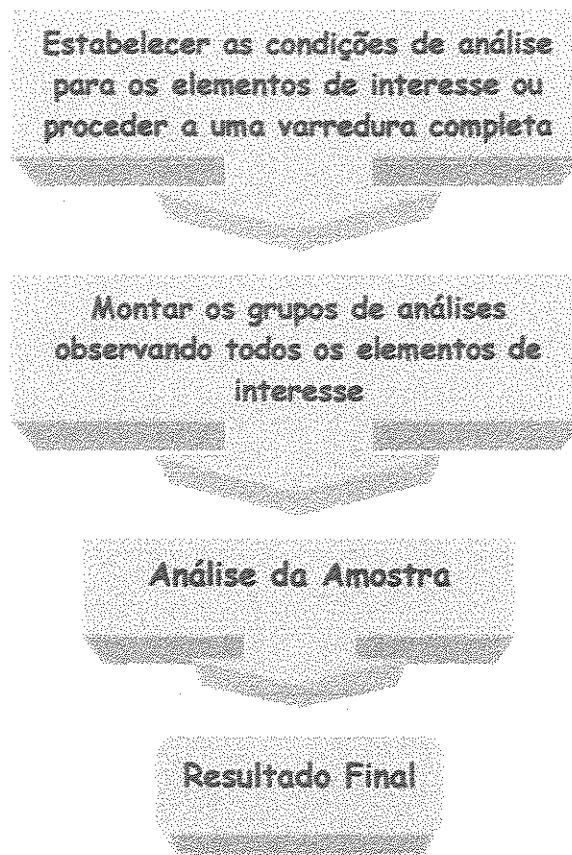


Figura 11. Fluxograma do procedimento de análise quantitativa.

3.2. Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X

A análise por espectrometria de Fluorescência de Raios X é rápida e não destrutiva; podem ser executadas análises qualitativas e quantitativas, pelo método de parâmetros fundamentais, tanto em sólidos como em líquidos. O equipamento empregado nas análises deste trabalho é o sistema *RIX-3100*, da *RIGAKU Co.*, como pode ser visto na figura 12.



Figura 12. Sistema RIX-3100, para análises de fluorescência de raios-X.

O procedimento inicial para análise por FRX das amostras envolveu a moagem em almofariz de ágata, numa granulometria próxima a 325 mesh e a compactação em prensa hidráulica sobre anel de PVC (9 - 10 Mpa, durante 50 segundos, utilizando ácido bórico [HBO_3] como substrato). A figura 13 mostra o fluxograma de preparo das amostras para análise por espectrometria.

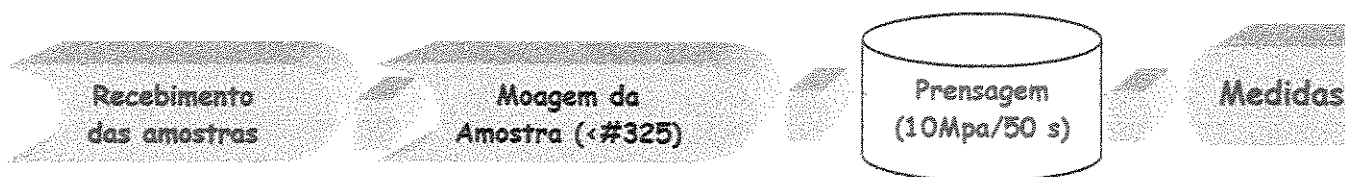
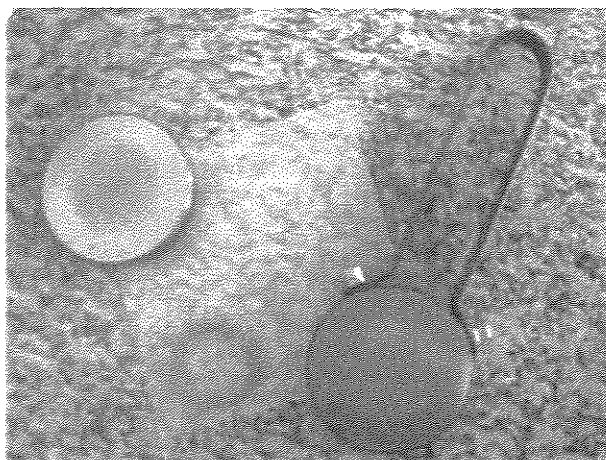
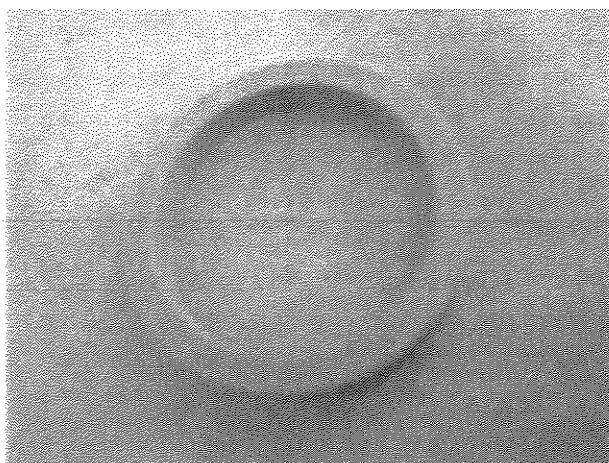


Figura 13. Fluxograma de preparo das amostras de escória para análise por FRX.

A prensagem das amostras é feita através de uma prensa hidráulica, utilizando dois pratos suportes e um anel de material plástico (anel de PVC), conforme e mostrado nas figuras 14A e 14B.



(A)



(B)

Figura 14. Preparação de amostras para análise em FRX pela prensa hidráulica: (a) anel (b) prato suporte e papel filtro.

A montagem e prensagem das amostras proporcionam uma estrutura rígida e plana pronta para a análise em câmara de vácuo. Na figura 15 vemos a prensa hidráulica utilizada no preparo das amostras; na figura 16 as amostras prontas para análise.

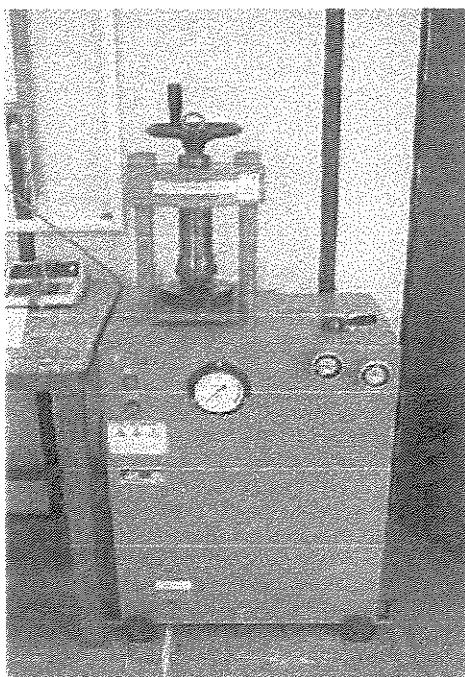


Figura 15. Prensa Hidráulica.

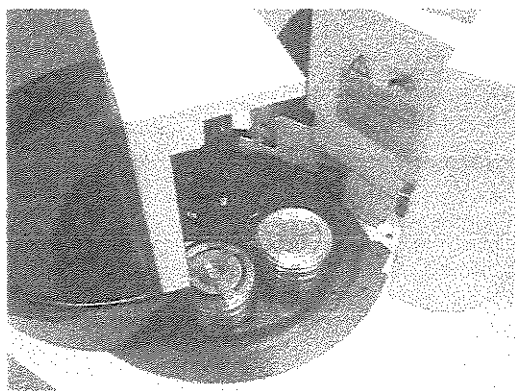


Figura 16. Amostras prontas para análise no RIX-3100.

Uma vez prensada, a amostra não terá mais de alguns milímetros de altura, na estrutura onde foi montada, podendo ser usualmente tomada como uma fonte *“Infinitamente Espessa”* para fins de absorção e emissão de raios-X.

3.3. Condições das Medidas

As análises das amostras foram realizadas pelo Método de Análise Qualitativa e Semi-Quantitativa (Kataoka, 1989), o processo se inicia com a determinação das condições de medidas para a amostra. No caso das escórias foi realizada uma análise em toda a faixa de espectro [*análise de elementos leves e pesados - (Lt e Hv) respectivamente*]. A análise foi realizada utilizando-se condições pares para o tubo (*tensão e corrente*); no caso das análises realizadas foi utilizado 50 kV e 50 mA.

Em se utilizando uma tensão muito alta ocorre um aumento proporcional do **Background**. Em se aumentando a corrente obtém-se uma maior sensibilidade para os elementos mais leves (Kataoka, 1989; Kohne, 1988; Wheeler, 1988). Portanto é interessante realizar um estudo prévio do que se pretende medir, e assim, estabelecer condições convenientes para o tubo de raios-X, e assim preservar a vida útil do mesmo.

A seguir, alguns dos parâmetros a se considerar são as condições de varreduras, tais como:

- *Posição angular do Elemento (pico);*
- *Intervalo de varredura para o elemento (ou varredura geral);*
- *Tempo de contagem; e*
- *Passo.*

Normalmente não é necessário mudar as posições angulares, quando se selecionam alguns elementos específicos, pois a interface gráfica é gerada em relação à intensidade medida neste pico.

3.4. Interferências em Espectrometria de fluorescência de Raios-X

Uma vez que a técnica de FRX envolve a participação de elétrons das camadas mais internas, tanto a energia como a intensidade da radiação emitida é insensível à forma química em que o elemento se encontra. Esta característica, apesar de impedir a especificação química de elementos, contribui para a ausência de interferência químicas, fator que diferencia bastante a técnica de FRX de outras técnicas espectroscópicas que envolvem transições de elétrons de valência. Nestes casos, a forma química em que o elemento de interesse se apresenta é que define a natureza de interação com a radiação (Nagata et al, 2000).

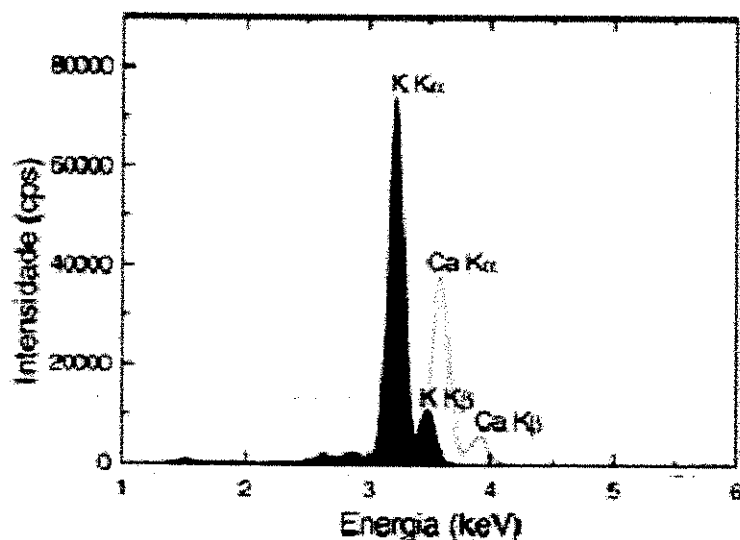
Em geral, a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X é susceptível a três tipos de interferências:

a. Física da Matrix: Como em toda técnica analítica, grande parte dos problemas de interferência deste tipo é resultado de amostras pouco homogêneas. No caso de FRX, este fenômeno é agravado pelo efeito do tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. Esta diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, gerando um sombreamento nas partículas menores, quando estas se encontram nas proximidades de partículas significativamente maiores. No entanto, este tipo de interferência pode ser minimizado efetuando-se processos de moagem, peneiramento e posterior homogeneização da amostra (Jenkins, 1988).

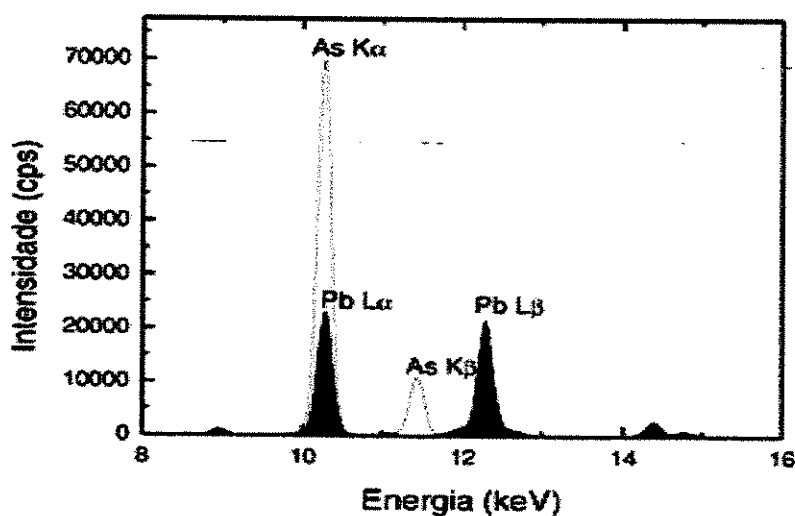
*b. Espectral: É representada pela sobreposição de linhas de emissão no espectro de FRX. Os problemas mais graves envolvem a interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal (**Figura 17A**, As- $K\alpha$: 10,530 keV e Pb- $L\alpha$: 10,550 eV) ou secundária (**Figura 17B**, linha $K\alpha$ de elemento com número atômico Z , sofrendo sobreposição por linha $K\beta$ de elemento de número atômico $Z-1$), de outro elemento presente na matriz. Em função da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios-X e das características do sistema instrumental, os problemas derivados deste tipo de interferência costumam ser pouco numerosos (Leyden, 1984). Quando este tipo de interferência se verifica, várias alternativas podem ser utilizadas para se contornar os seus efeitos. Dentre as mais importantes destacam-se: i) escolha de uma linha espectral alternativa, ii) processos*

de separação química, *iii*) métodos matemáticos (deconvolução espectral (Sahin, 1996), calibração multivariadas (Bogen, 1994), etc.).

c. **Efeito Matriz:** Conhecida também como efeito interelementos, este tipo de interferência é causado basicamente por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por partes dos outros elementos que compõem a matriz amostral (Jenkins, 1988).



(A)



(B)

Figuras 17A e 17B. Representação das interferências espectrais presentes nas análises por FRX (Nagata, 2000).

Em decorrência dos efeitos de matriz, é comum que a medida de intensidade de emissão de raios-X característica de um elemento de interesse se correlacione linearmente com a sua concentração. Como os efeitos interelementares são sistemáticos e previsíveis na análise por FRX (Bertin, 1970), inúmeras metodologias para a correção foram propostas. Dentre as mais importantes podemos citar: a) sistema de adição de padrão (Bosch, 1995), b) métodos baseados no espalhamento da radiação (Garivait, 1997; Garcia-González, 1992), c) sistema de calibração (Maenhaut, 1987) com padrões certificados de composição similar às amostras, d) métodos matemáticos (*coeficiente de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada e redes neurais*).

3.5. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas, resultam da excitação de átomos (*ou íons*) no interior de uma fonte selada e mantida em alto vácuo, consiste basicamente de um filamento aquecido (*cátodo*), que é uma fonte de elétrons, e de um alvo metálico (*ânodo*) de natureza diversa (*Cu, Mo, Co, Etc.*). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção a esse último, colidindo com o alvo metálico, à transformação da energia cinética adquirida em calor, havendo excitação dos elétrons em níveis mais energéticos. O feixe de raios-X fornece um espectro que consiste de:

A formação de um espectro contínuo, freqüentemente denominado de radiação branca (*policromática*); e uma radiação característica formada por linhas características intensas, K_{α} e K_{β} , por exemplo, sendo a linha K_{α} composta por $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, separados por um comprimento de onda muito próximos.

A linha mais utilizada em difratometria é a K_{α} por ser a mais intensa, e a linha K_{β} pode ser eliminada utilizando-se filtros de absorção (por exemplo, utilizamos o filtro de Ni para a radiação CuK_{α}). Uma forma mais utilizada, caso da não utilização de monocromador, é a

combinação de filtro de absorção com o seletor de altura de pulso (*PHA*), no sistema de detecção eletrônica de fótons de raios-X.

A difração de raios-X resulta de um processo em que os raios-X são dispersos pelos elétrons sem mudanças de comprimento de onda (*dispersão coerente de Bragg*). Um feixe difratado é produzido pela dispersão, somente quando algumas das condições geométricas expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas. A difração resultante compreende posições e intensidade das linhas de difração, sendo uma propriedade física fundamental das substâncias, de identificação e estudo estrutural dos materiais. O comprimento de onda utilizado na difração de raios-X é da ordem de Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

A principal aplicação da difratometria de pó por raios-X é a de identificação de vários componentes puros em uma amostra policristalina. As vantagens do método de difratometria de pó por raios-X (Dana, 1984), são:

- *Cada elemento ou substância possui uma característica única, quando à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital;*
- *Cada elemento em uma mistura produz um difratograma único e independente de outros elementos presentes;*
- *Difratograma indica a combinação química dos elementos da mistura;*
- *Não há a necessidade de grandes quantidades de amostras e a mesma não é destruída;*
- *A difratometria permite análises quantitativas, precisas, em mistura de fases policristalina.*

A análise quantitativa (Cullits, 1988; Brown, 1988) de uma determinada fase cristalina presente numa mistura está baseado no fato de que a intensidade difratada depende da sua concentração na mistura para determinar a relação de intensidade de difração e concentração, a equação para expressar a intensidade de difração para amostras na forma de pó, utilizando-se de um Difratometro, é dado pela seguinte expressão:

$$I = \left[\frac{I_o A \lambda^3}{32 \pi r} \right] \left[\left(\frac{\mu_o}{4 \pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \times \left[\frac{1}{F^2} p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2m}}{2\mu} \right) \quad (21)$$

Onde:

- I é a intensidade do feixe de raios-X difratado pelos planos (hkl);
- I_o é a intensidade do feixe incidente;
- A , é a área da seção transversal do feixe incidente;
- λ , é o comprimento de onda dos raios-X;
- r , é o raio do Difractometro;
- μ_o , $4\pi \cdot 10^{-7}$;
- e , é a carga do elétron;
- m , é a massa do elétron;
- v , é o volume da célula unitária;
- F , é o fator de estrutura;
- p , fator de multiplicidade;
- θ , é o ângulo de Bragg;
- e^{2m} , é o fator de temperatura;
- μ é o coeficiente linear de adsorção.

Atualmente, existem vários métodos para a análise quantitativa, tais como: Método de padrão externo, método de padrão interno e método de comparação direta (Cullity, 1978). A análise quantitativa pelo método de padrão interno é considerada o método mais confiável, pois é independente do coeficiente linear de absorção da mistura e permite medir uma concentração inferior a 1%.

Para se quantificar a fase a em uma mistura contendo as fases cristalinas $a, b, c, \dots$, onde as quantidades relativas de outras fases ($b, c, d, \dots$) sofrem variação de amostra para amostra numa quantidade conhecida de amostra original adiciona-se uma determinada quantidade conhecida de uma substância padrão s , formando-se uma nova mistura considerando-se C_a e C'_a , como as

frações volumétricas da fase a na amostra original e na nova mistura, respectivamente, e C_s , correspondendo à fração volumétrica de s na nova mistura.

A equação da intensidade de difração da fase a na nova mistura é expressa da seguinte forma:

A intensidade da fase a

$$I_a = \frac{K_1 C'_a}{\mu_m}, \quad (22)$$

A intensidade da fase do padrão s

$$I_s = \frac{K_2 C_s}{\mu_m}, \quad (23)$$

Dividindo-se a expressão 22 pela 23, obtemos:

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{K_1 C'_a}{K_2 C_s}, \quad (24)$$

Estendendo-se a equação a vários componentes, podemos escrever:

$$C'_a = \frac{W'_a / \rho_a}{W'_a / \rho_a + W'_b / \rho_b + W'_c / \rho_c + \dots + W'_s / \rho_s}, \quad (25)$$

que é similar a expressão para C_s ,

$$\frac{C'_a}{C_s} = \frac{W'_a \rho_s}{\rho_a W_s}, \quad (26)$$

Substituindo as equações 24 e 25, temos:

$$\frac{I_a}{I_s} = K_s W_a, \quad (27)$$

A razão das intensidades de difração devido à fase *a* e uma amostra padrão *s*, é uma função linear de *W_a*, fração mássica de *a* na amostra original.

Estendendo-se a uma mistura contendo várias fases e mantendo-se o valor da fração mássica de *s*, *W_s*, constante, a relações entre a fração mássica de *a* na amostra e na nova mistura é:

$$W'_a = W_a (1 - W_s). \quad (28)$$

A curva de calibração para a determinação quantitativa pode ser obtida através de amostras sintéticas, contendo concentrações conhecidas de *a* e uma concentração constante de um padrão adequado. Uma vez estabelecida a curva de calibração, a concentração de *a* em uma amostra desconhecida, é determinada obtendo-se a relação *I_a/I_s*, em uma amostra composta que contenha a mesma proporção do padrão utilizado na calibração.

3.5.1. Análise Qualitativa de Fases Cristalinas

O tamanho do grão no pó é um fator que temos que considerar nas análises, pois se o tamanho do grão é demasiado grande, dentro de certos limites, não há um número suficiente de partículas com orientações aleatórias; contudo, se for demasiado pequeno, a largura dos picos tende a crescer. O método do pó é o mais empregado, a técnica é bastante simples, e de grande rapidez e de ampla utilização. O método apresenta os melhores resultados quando a amostras contém elementos de dureza uniforme, tornando assim mais fácil à redução dos grãos. Quando uma amostra de pó apresenta apenas uma fase cristalina, espécie química pura, o procedimento de identificação é bastante simples.

O diagrama de pó de uma mistura polifásica mostra as reflexões de duas ou mais substâncias. Para esta amostra é necessário selecionar as três reflexões mais intensas para cada substância da mistura. O processo é mais complicado ainda se ocorrer a sobreposição de reflexões comuns a um ou mais componentes. O que pode facilitar a determinação dessas reflexões, é o prévio conhecimento da composição da amostra, o que pode ser facilmente determinado pela espectrometria de fluorescência de raios-X.

Considerando-se que a intensidade do diagrama de difração de cada fase em uma mistura é proporcional à quantidade presente (*exceto por uma correção de absorção*), é possível desenvolver uma análise quantitativa para uma mistura, obtendo-se os percentuais em massa de cada fase presente. Um dos fatores que podem dificultar esta análise é uma superposição de reflexões de fases diferentes, ainda mais se há a necessidade de determinações quantitativas que requerem maiores precisões.

3.5.2. Especificação do Equipamento

Os Difrátogramas para as análises das amostras de escórias de silício e do material obtido por refusão a plasma das escórias (SiGM e matriz vitro-cerâmica) foram obtidos utilizando-se do *Sistema Dmax 2200 da Rigaku Co.* com as seguintes características: *Goniômetro horizontal; gerador estabilizado de alta tensão de 3 kW; detector de cintilação; posicionamento de ângulo inicial de varredura; função de varredura rápida que permite ajustar o goniômetro no ângulo desejado; distância da janela do tubo de raios-X a amostra é 90 mm, mas é possível selecionar a distância de 80 a 120 mm.*

As especificações do Goniômetro:

- ❖ *Raio de 185 mm;*
- ❖ *Modo de varredura utilizado: $\theta - 2\theta$;*
- ❖ *Faixa de medição 2θ : -60° a 158° ;*

- ❖ *Precisão de $1/1000^\circ$, para as varreduras $\theta - 2\theta$, independentemente; Sistema de fendas com ângulo de saída da fenda “soller” de 5° ; substituição automática das fendas DS ($1/2^\circ$, 1° e $0,5\text{mm}$), RS ($0,15$, $0,3$ e $0,6\text{ mm}$) e SS ($1/2^\circ$, 1° e 2°);*
- ❖ *Velocidade de posicionamento $\theta - 2\theta$: $0,002$ a $100^\circ/\text{min}$;*
- ❖ *Passo de varredura $\theta - 2\theta$: $0,002$ a $90^\circ/\text{min}$.*

O equipamento possui *interface computadorizada* que permite o total controle dos parâmetros de operação, coleta e armazenamento de dados, análises e tratamento de dados.

As figuras 18 e 19 mostram o Difratormetro Dmax 2200 da Rigaku, utilizado nos experimentos.



Figura 18. Difratormetro de raios-X – Dmax 2200 – da Rigaku Co.

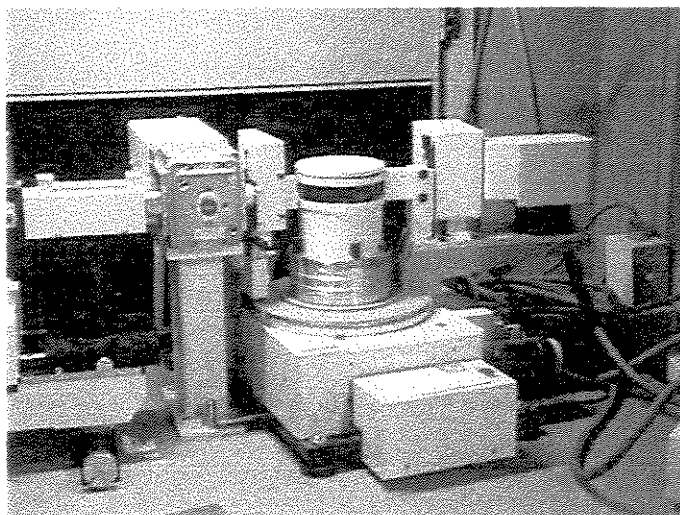


Figura 19. Difratometro horizontal com detector de cintilação.

3.5.3. Preparação das amostras

Amostras para caracterização por difratometria de raios-X, tem o seguinte procedimento:

- ❖ *pulverização da amostra em granulometria < #320;*
- ❖ *compactação em porta-amostras;*
- ❖ *preparação de amostras-padrão e elaboração das curvas de calibração para análises quantitativas*

3.5.4. Determinação do Teor de Silício livre

Para a determinação do teor de Silício livre contido nas escórias foram realizadas análises por difração de raios-X, para a construção de curva de calibração, com a aplicação do método de padrão interno. Neste caso, para se obter análises rápidas podemos construir curvas de calibração relacionando a intensidade integrada do pico difratado com o elemento de interesse sendo adicionado a matriz em concentrações conhecidas. No nosso caso foi utilizado o SiGM com grau de pureza superior a 98,5% e as escórias de partida obtida junto à empresa produtora (CBCC).

Todo o método envolvendo pós, nos processos de obtenção de uma mistura homogênea pode apresentar problemas, tais como os ocasionados pela orientação preferencial, tamanho de partículas, grau de cristalinidade, diferenças nas propriedades de absorção da substância e da mistura (Alexander, 1948; Copeland, 1958; Klug, 1974). Para diminuir estes efeitos na mistura, e uma melhor construção da curva de calibração assim como na obtenção da razão I_a/I_s , as escórias foram moídas em almofariz de ágata até atingirem um granulometria inferior a <#400 Mesh.

Para o experimento foi utilizado 1,0 gramo de escória pulverizada em almofariz de ágata, até uma granulometria inferior a 400 mesh, e adicionadas quantidades conhecidas de SiGM, na proporção de 10% , 20%, 30%..... 100%, num total de 5 amostras para cada percentual; após a homogeneação da mistura, foi realizada a difração no pico (111) [$2\theta = 28,4^\circ$], na faixa de $27,8^\circ$ e $28,8^\circ$ para cada uma das amostras preparadas, em condições idênticas de leitura (40kV, 20 mA e passo angular de $0,005^\circ$); e os pontos da curva foram obtidos pela intensidade integrada do silício em relação a concentração de silício adicionado.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é o JEOL JXA 840-A, conforme mostrado na figura 20, com Elétrons Probe Microanalyzer, do DEMa/FEM-UNICAMP, com EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) para microanálises. Ampliações de 10 a 10.000 vezes podem ser usadas, visando visualização de microestruturas e a morfologia da superfície. Foi empregado para utilização de análise pontual nas escórias.

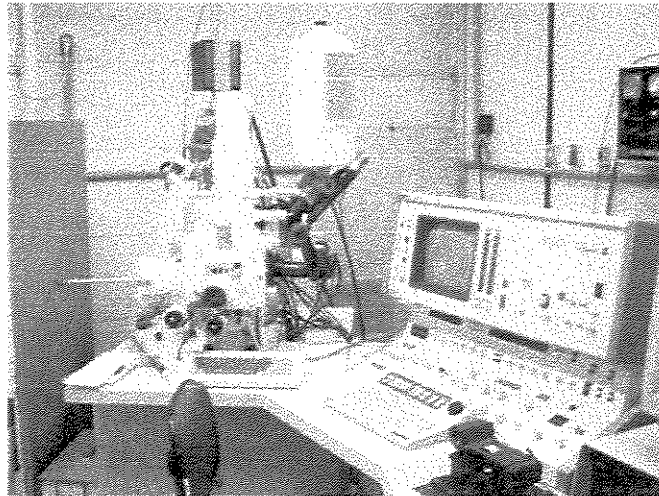


Figura 20. Microscópio Eletrônico de varredura - JEOL JXA 840-A

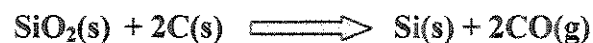
3.6.1. Preparação das amostras

Método de preparação de amostras para análise por MEV:

- ❖ *Corte em serra diamantada;*
- ❖ *Polimento;*
- ❖ *Limpeza;*
- ❖ *Recobrimento com filme de ouro para otimizar a condutividade elétrica da amostra.*

3.8. Caracterização das escórias de silício

O silício chamado metálico é comercializado tipicamente na faixa de 98 a 99% de grau de pureza, suas principais aplicações se situam na siderurgia e indústrias de alumínios e silicones. O SiGM é obtido a partir de quartzito e uma mistura de lascas de madeira e carvão vegetal ou mineral como agentes redutores. A reação de redução, feita em fornos elétricos a arcos com eletrodos submersos, é a seguinte:



O silício metálico líquido é obtido juntamente com o monóxido de silício que se deposita nas partes altas dos fornos. O monóxido de carbono pode ser recuperado pela seleção dos insumos e através de técnicas de injeção de gases reativos como, por exemplo, o cloro, oxigênio ou uma mistura dos dois, durante o processo, pode reduzir o nível de impurezas presentes no SiGM, tais como Mg, Al e Ca.

3.9. Metodologia de análises das escórias de silício

A caracterização de escórias e do SiGM recuperado por plasma envolve a análise de materiais que podem conter em sua estrutura uma única fase ou várias fases diferentes. Tais materiais podem ainda se encontrar completamente cristalino, como conter material vítreo em diferentes concentrações.

Para se avaliar o potencial do processo de recuperação do silício em escórias, é necessário à análise minuciosa da matéria prima (escórias). Essas análises consistem da determinação da composição química, estrutural da escória e morfologia das fases encontradas. Entretanto, a determinação do teor de silício livre presente na escória é fundamental para o início das análises, para tanto foram construídas curvas de calibração pelo método de adição, determinado assim o teor de silício livre e demais fases. A figura 21 mostra o fluxograma, com toda a metodologia de análise aplicada nas escórias.

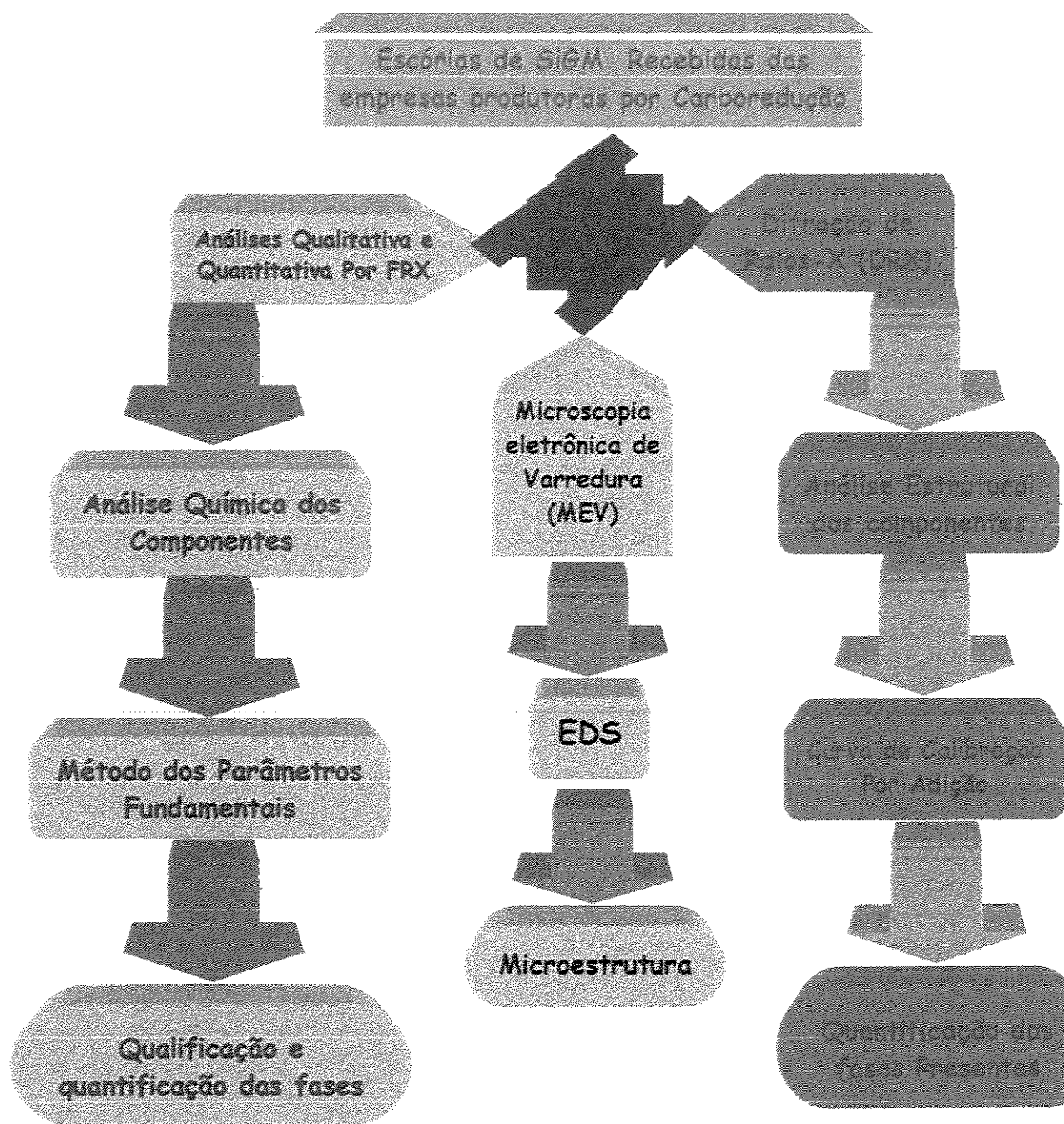


Figura 21. Fluxograma da metodologia aplicada nas análises das escórias de Silício.

3.10. O Plasma Térmico

O plasma, denominado como o quarto estado da matéria, pode ser entendido como um gás parcialmente ou totalmente *ionizado*, consiste essencialmente de uma mistura de partículas neutras (átomos e moléculas), elétrons e íons. Em plasma térmico, o tipo mais comumente empregado na indústria e aquele cujas partículas se encontram no equilíbrio térmico (LTE – *Local Thermodynamic Equilibrium*), (Dosaj, 1989; Sayce, 1976).

Na geração do plasma um gás quando aquecido a temperaturas elevadas sofre mudanças significativas em suas propriedades. A cerca de 2000 °C, as moléculas do gás começam a se dissociar em estado atômico. A 3000 °C, os átomos são ionizados pela perda de parte dos elétrons. Este gás ionizado é chamado de plasma. O gás sob o estado de plasma apresenta boa condutividade elétrica e alta viscosidade quando comparado a um gás no estado normal.

Um gerador de plasma (tocha de plasma) é um dispositivo que transforma energia elétrica em calor transportado por um gás. Com estes dispositivos virtualmente qualquer gás pode ser levado ao estado de plasma e o gás utilizado pode ter participação significativa na reação. O fluxo de calor pode ser medido e controlado e este fluxo pode ser utilizado para aquecer, gaseificar e promover reações químicas em um reator acoplado à tocha de plasma. A eficiência de transformação de uma tocha de plasma está em cerca de 85-90% da energia elétrica utilizada na geração do plasma. Típicas temperaturas alcançadas por plasmas térmicos são da ordem de 15.000 °C, embora temperaturas de até 50.000 °C sejam possíveis. A figura 22 mostra um exemplo de uma tocha a plasma em funcionamento.

Os processos conhecidos de plasma térmico que estão em uso ou desenvolvidos são: recobrimento físico e químico a plasma; síntese de pós-finos; decomposição a plasma; metalurgia a plasma; densificação de refratários e outros materiais, além das conhecidas máquinas de corte a plasma (Boulos, 1995).

Pelas análises realizadas nas escórias, observou-se a grande quantidade de óxidos que na sua maioria são materiais refratários de alta temperatura. Neste caso para se recuperar o silício

presente na matriz da escória, fez se necessário um processo, que além de fundir a escória, pudesse realizar esta fusão em uma atmosfera inerte para que não ocorra a oxidação do silício recuperado. Neste caso, a aplicação do plasma térmico se faz presente como uma tecnologia avançada e limpa para esta finalidade.

O processo de *conversão/recuperação* via plasma atua de maneira *definitiva/última (ultimação)* e de forma absolutamente não agressiva ao meio ambiente. A aplicação do plasma permite, através do refino de silicatos ou das fases metálicas presentes, a recuperação de metais de alto valor agregado, neste caso o trabalho visa a recuperação do silício metálico ainda retido nas escórias.

Quando um gás é aquecido a temperaturas elevadas (*Ar, N, H, He, etc.*) há mudanças significativas em suas propriedades. Em torno de 2000 °C, as moléculas do gás começam a se dissociar em estado atômico. A 3000 °C, os átomos são ionizados pela perda de parte dos elétrons. Este gás ionizado é chamado de **plasma**. O gás sob o estado de **plasma** apresenta boa condutividade elétrica e alta viscosidade quando comparado a um gás no estado normal.

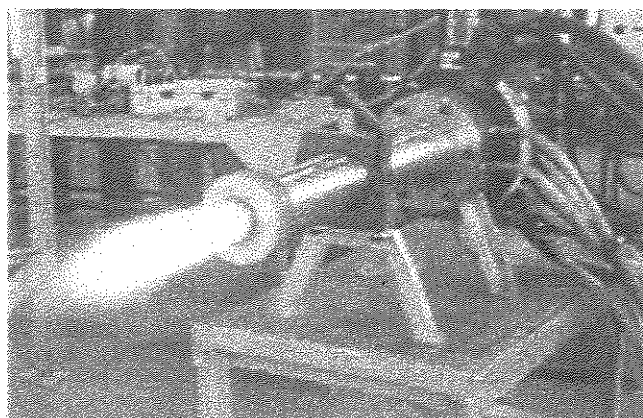


Figura 22. Tocha de plasma térmico (IPT – Grupo de Plasma).

Os principais atrativos da aplicação de plasma térmico são:

- *Alta densidade de energia possibilita a construção de reatores com menores dimensões; o uso de energia elétrica reduz a vazão total de gás, dessa forma resultando em menores instalações para processamento dos gases exauridos;*

- *Com menores instalações e alta densidade de energia, os tempos de partida e paradas são reduzidos;*
- *O emprego do plasma, em sendo empregado para a redução do quartzo, elimina uma das fontes de impurezas do processo de produção de silício: o eletrodo de grafite;*
- *O processo a plasma permite a introdução de um gás inerte e/ou reativo ao processo possibilitando um maior flexibilidade para promover favoravelmente o deslocamento do equilíbrio termodinâmico estabelecido nas reações de síntese do silício, e de eliminação de impurezas;*
- *O emprego de elevadas temperaturas e a introdução de um gás ao processo, favorece a cinética de reação inclusive de eliminação de impurezas, seja pelo mecanismo de volatilização ou de extração líquido-líquido ou líquido-gás.*

Nota-se que dentro dos fatores apresentados que o entendimento dos fenômenos termodinâmicos e cinéticos que controlam o processo, seja na etapa de redução ou na extração líquido-líquido ou líquido-gás, é de essencial importância para tornar a aplicação do plasma de grande viabilidade econômica.

Alguns exemplos da aplicação da tecnologia do plasma em outros países:

- *No Japão é usado para fundir cinzas de incineração e conseqüentemente reduzir o volume descartado (Koichiro, 1996);*
- *Na França, cinzas de incineração e asbesto são transformadas pela tecnologia de plasma em escória inerte, além da aplicação do plasma para recuperação de escórias de alumínio (Mossé, 1997);*
- *Nos Estados Unidos da América, está sendo empregado para recuperar metais de catalisadores (Chapman, 1995); e também vem crescendo em importância desenvolvimentos para destruição de resíduos militares (Zaghloul, 1989) e recuperação de zinco metálico de poeiras siderúrgicas (Chapman, 1995; Pocklington, 1989).*

O emprego de tocha de plasma de arco transferido DC (composta basicamente por dois eletrodos [cátodo e ânodo]); torna-se preferível por diversos autores (Nayak, 1996; Pickles, 1995; Kong, 1987), por responder a necessidade de maior densidade energética aliada à atmosfera reativa mais bem controlada (facilitando a reação de natureza *sólido/gás*, ou *sólido/sólido* (Macrae, 1989), e, por conseguinte, o alcance de **maior pureza**). Não obstante, a metodologia a plasma para refusão das escórias de Si, induz a rápida volatilização de várias impurezas (preferencialmente aquelas formadas por elementos de baixo peso atômico); facilita a cinética de reação metal/escória, e ainda, torna acessível o uso de variadas atmosferas de refino, as quais seriam geradas até mesmo pelo próprio gás de plasma (**misturas de gases hidrogênio e nitrogênio**).

Em relação à volatilização das impurezas dissolvidas no banho, estas podem ser principalmente estimuladas quando as pressões de vapor de seus compostos formadores forem maiores que a do SiGM, a exemplo do que acontece com compostos que predominam elementos como **Ca, Al, Mg**, etc; além do fato do plasma melhorar cineticamente o transporte de massa destas impurezas até a interface **metal/gás** (Meraikib, 2000).

3.10.1. Aplicação do Plasma Térmico nas Escórias

As escórias de silício são basicamente formadas pelo sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, este sistema, presente nas escórias pode funcionar como um receptor de impurezas metálicas, em particular, **Ca, Al e Ti**. Neste caso, tanto a temperatura, como o tempo de residência e a viscosidade do meio podem ser parâmetros importantes, pois as impurezas são retiradas pelo maior coeficiente de difusão da escória através da interface líquido-líquido.

O reator empregado neste trabalho possui geometria simples e dimensões compatíveis à escala laboratorial, se adequando à potência elétrica disponível no laboratório para os ensaios. O forno é capaz de atingir elevadas temperaturas (**superiores a 1700 °C**), temperatura maior do que a necessária para que diversas aplicações ambientais possam ser realizadas. A figura 23 mostra o reator para síntese e a tocha de plasma construída junto ao **Grupo de Plasma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo**, para este trabalho e correlata. A figura 24 mostra a montagem dos experimentos.

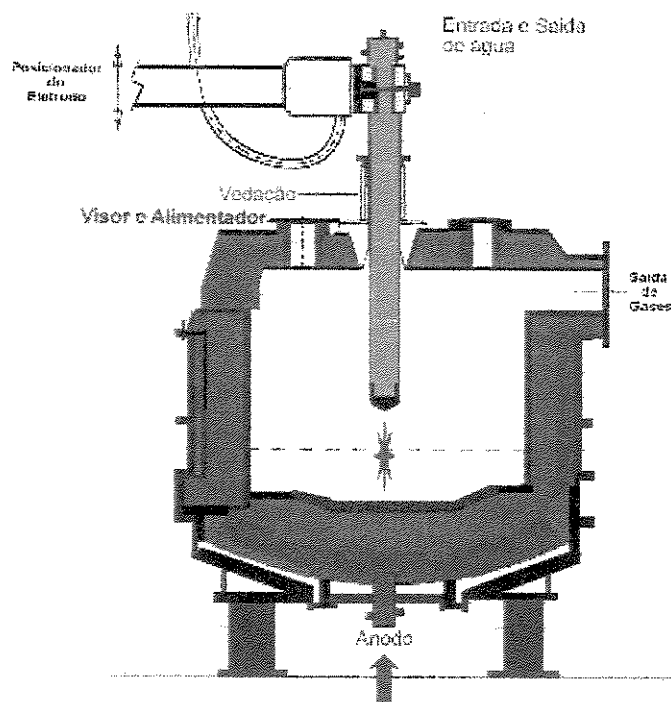


Figura 23. Reator e tocha de plasma.

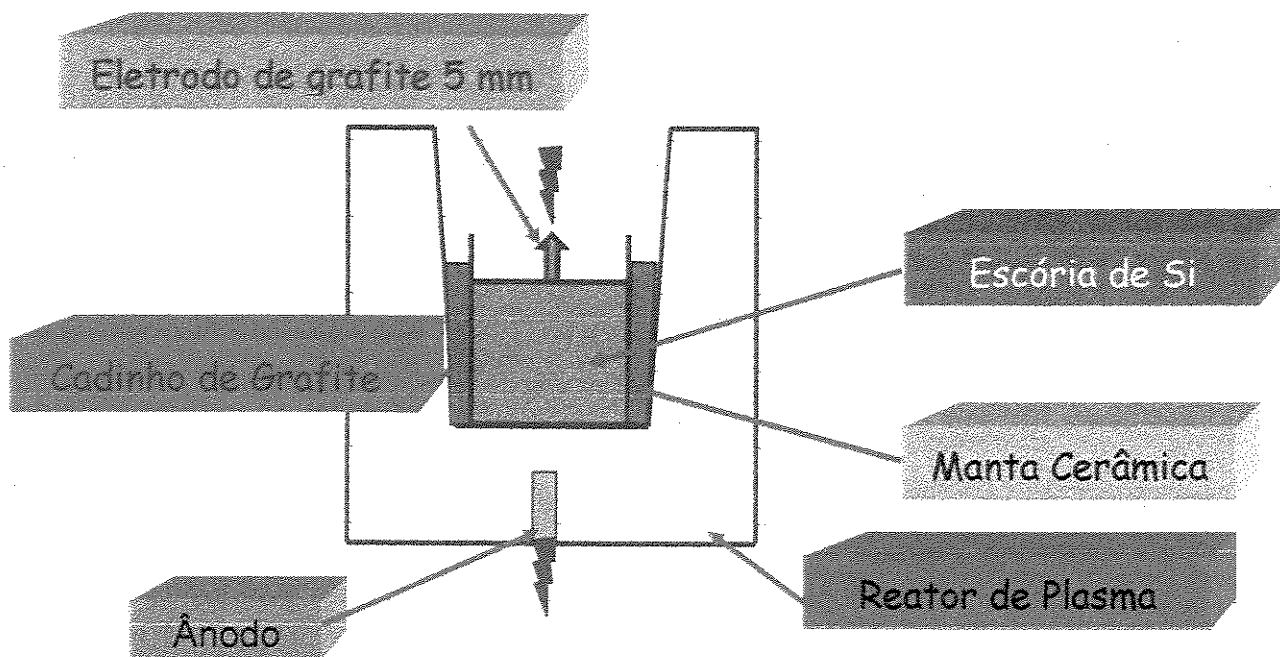


Figura 24 Esquema do experimento por plasma: Reator e Cadinho.

Nos experimentos foi empregada uma tocha de plasma de arco transferido de potência máxima de 60 kW, gás de plasma (Argônio) com uma vazão média de 15 l/min, potência média durante os experimentos de 10 kW/h e tempo de residência de 60 a 180 minutos, a figura 25 mostra a tocha de plasma em operação.

Utilizou-se cadinho de grafite com as seguintes dimensões: 130 x 120 mm, previamente preparados utilizando-se um eletrodo de grafite ao centro para o formar o arco transferido; em cada experimento foram empregados de 400 a 1000 g de matéria-prima (*escórias de SiGM*), previamente preparados na granulometria de 1,0 a 30 mm, como observado na figura 25; nos experimentos os cadinhos de grafite utilizados foram envoltos em manta cerâmica, com a finalidade de proteção do refratário do reator e prover uma melhora nas reações térmicas dentro do cadinho, visto que não houve vazamento do material fundido após a refusão.

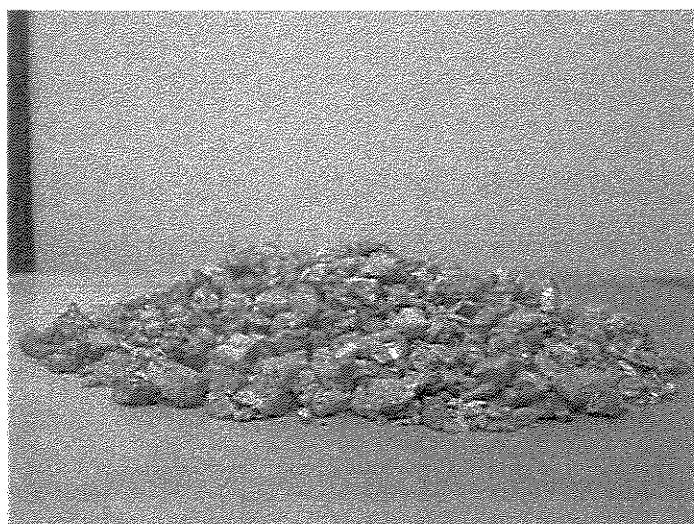


Figura 25. Amostra de escórias de silício.

A diferença deste forno a plasma para os fornos industriais elétricos é o fato de ser um reator fechado, com atmosfera controlada além do emprego da tecnologia de plasma. Nos experimentos de refusão utilizou-se atmosfera de argônio ou argônio-nitrogênio como gás de plasma sempre a uma pressão levemente superior à atmosfera. Tal pressão é necessária para se prevenir à entrada de oxigênio como também deve ser o suficiente para vencer as perdas de carga impostas ao sistema de exaustão.

Para a automatização das leituras de tensão, corrente, e temperaturas; adquiriu-se um Sistema de registro e monitoração de dados da Presys, composto por: Software com trava de hardware SOFTGraph 3.0; módulo de monitoração Digital Multiponto PRESYS TY-2095 e TY-2090. O programa dispõe de programação para alarmes informativos de situações anormais do processo, tais como: temperaturas acima do normal em determinados pontos do reator, pressão abaixo ou acima do programado, etc.

3.11. A Tocha de Plasma

A tocha de plasma construída no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - Grupo de Plasma possui corpo em aço inox, refrigeração interna com vazões de 6,6 lpm de água no catodo e 9,5 lpm de água no anodo. Ela foi projetada inicialmente para dois gases, mas alterações resultaram em modificação que permite apenas uma corrente de gás na tocha. A potência máxima de 60 kW, limitada principalmente pelos retificadores instalados no laboratório (400 A/150 V com duas fontes em paralelo). Nos experimentos realizados, a operação da tocha de plasma se empregou o argônio. O comprimento útil da tocha é de 605 mm. A figura 26 mostra a tocha de plasma em operação, a figura 27 representa o diâmetro do arco de plasma.

Na tocha de arco transferido, o arco de plasma se forma entre o eletrodo contido no interior da tocha e uma peça (*em aplicações de tratamento de resíduos, normalmente o material fundido da fornalha*), que é eletricamente conectado ao lado do retorno do suprimento da energia elétrica. Sistemas de arco transferido são particularmente empregados em fornalhas para fusão, uma vez que este modo de acoplamento direto ao material fundido assegura alta eficiência no processo. O gás de plasma é injetado em torno do eletrodo com a finalidade de se estabilizar o arco, nos experimentos empregamos o argônio, com as seguintes características:

- Ponto de fusão: $-189.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($83.85\text{ }^{\circ}\text{K}$, $-308.74\text{ }^{\circ}\text{F}$);
- Ponto de ebulição: $-186.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($87.15\text{ }^{\circ}\text{K}$, $-302.8\text{ }^{\circ}\text{F}$);
- Densidade (293 K): 1.784 g/cm^3 ;
- Estrutura Cristalina: *Cúbica*.

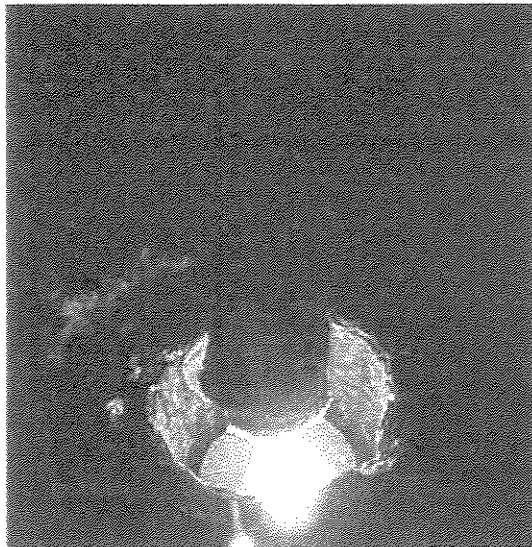


Figura 26. Tocha de plasma em operação.



Figura 27. Diâmetro do arco de plasma.

Há dois tipos de tochas quanto à geração do arco transferido:

- *As tochas simples com um eletrodo emissor de gás ionizado e outro sendo uma peça no equipamento ou o próprio material fundido;*
- *As tochas geminadas utilizando um eletrodo como emissor do gás ionizado e outro eletrodo para onde o arco é direcionado diretamente ou através da massa sob aquecimento.*

Estes sistemas de geração podem ser de polaridade direta (eletrodo emissor é o cátodo) ou inversa, dependendo da aplicação particular. Em nosso estudo utilizamos a tocha de arco transferido simples.

Quanto ao material dos eletrodos, as tochas emissoras de arco simples ou geminadas podem ser feitas de metal, com refrigeração a água, ou de tubos de grafite. Os eletrodos coletores podem ser feitos de metal ou grafite também.

Para as partidas do sistema as tochas estão normalmente dotadas de circuitos, a qual proporciona uma descarga elétrica de curta duração, mas o suficiente para possibilitar a operação do arco não transferido, a figura 28 esquema de uma tocha de arco transferido.

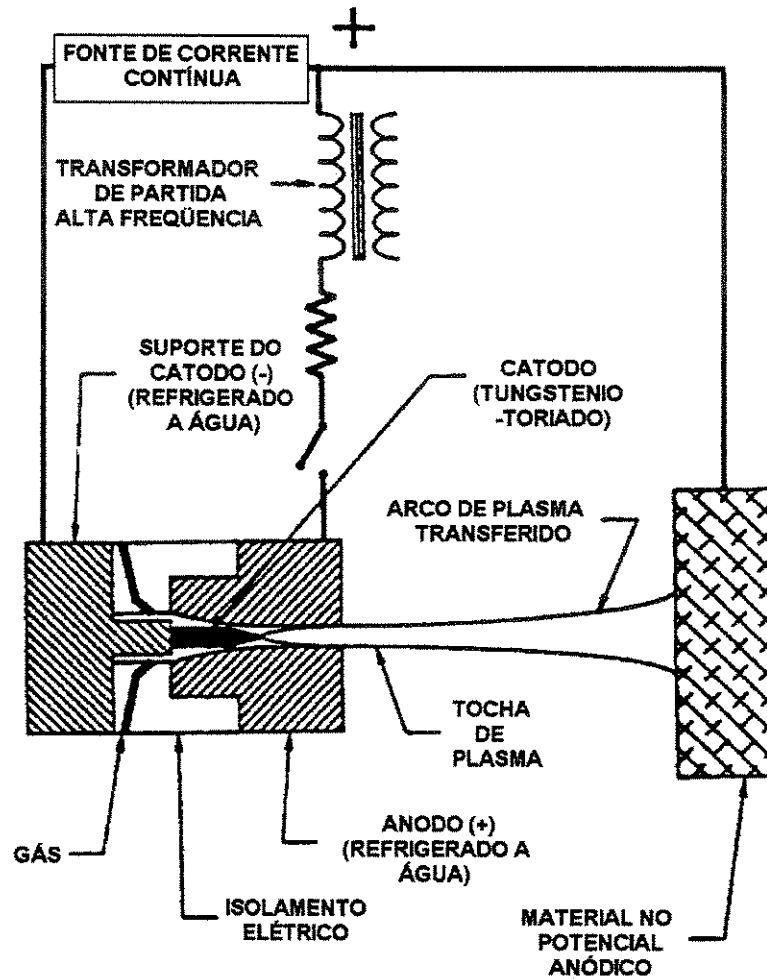


Figura 28 Esquema representativo de uma tocha a plasma por arco transferido.

O tipo de tocha empregado dependerá dos parâmetros operacionais e objetivos específicos do processo, incluindo: composição química e vazão do material da alimentação, qualidade do produto e limites para o meio ambiente da planta.

3.11. Caracterização da tocha de plasma

O objetivo principal da caracterização da tocha de plasma é o de se determinar o rendimento térmico da geometria adotada, ou seja, se as perdas de calor do plasma para o sistema de refrigeração contra a energia elétrica fornecida ao sistema se encontra em níveis aceitáveis economicamente.

Ensaio preliminares objetivaram o refinamento no projeto da tocha de plasma, corrigindo problemas no sistema de refrigeração e geometria do bico da tocha. A fonte de potência dos ensaios consiste de dois retificadores com opção de montagem em série, fornecendo maior tensão para o sistema (maiores distâncias entre a tocha e o anodo principal), ou em paralelo, fornecendo maiores capacidades de corrente para o sistema (trabalhar com correntes acima de 400 A por longos períodos).

Foi estabelecido também em ensaios preliminares um procedimento padrão para ignição da tocha de plasma, a saber:

- i. conduzir inicialmente os testes de vazamentos de água de refrigeração;
- ii. verificar a conexão dos cabos de energia no painel de distribuição de força;
- iii. ligar os retificadores;
- iv. posicionar inicialmente do arco a 15 mm do zero (**carga ou anodo**);
- v. ignição.
- vi. Variação dos parâmetros de interesse (**corrente, altura da coluna do arco, vazão do gás**).

Durante o teste de estabilidade, fixando-se os parâmetros (**distância, corrente e vazão**), obtivemos resultados satisfatórios em relação à geração do plasma com gás argônio, alcançando boa estabilidade da coluna de plasma.

O rendimento para a tocha de plasma foi calculado usando o seguinte procedimento:

- i. calcular as perdas de potência térmica no anodo e no catodo,
- ii. calcular a potência elétrica fornecida ao sistema,
- iii. calcular a eficiência da tocha,

e de acordo com as seguintes expressões:

$$P = mc_p \Delta T, \quad (29)$$

$$P_a = \frac{9.5 * 1 * (T'_{sa} - T'_{ea}) * 4.18}{60}, \quad (30)$$

$$P_c = \frac{6.6 * 1 * (T'_{sc} - T'_{ec}) * 4.18}{60}, \quad (31)$$

$$P_e = U * I, \quad (32)$$

$$\eta = 1 - \frac{(P_a + P_c)}{P_e}, \quad (33)$$

1000

onde,

- P é quantidade de calor;
- P_a é potência do anodo;
- P_c é potência do catodo;
- P_e é a potência elétrica fornecida à tocha;
- m é a massa de água que flui pelo sistema de refrigeração do anodo e do catodo;
- C_p é o calor específico da água;
- T_{ea} é temperatura de entrada de água;

- T_{sc} é temperatura de saída de água do catodo;
- T_{sa} é a temperatura de saída de água do anodo;
- U é a tensão da tocha;
- I é a corrente elétrica que flui pela tocha;
- h é o rendimento da tocha.

O fator de 1000 vai depender da quantidade P_e . Se P_e for a potência de entrada em W, há que se dividir por 1000 para igualar as unidades. Se P_e for dada em kW, não haverá necessidade. Nos cálculos efetuados, P_a e P_c são em kW e P_e em W, o que explica a conversão.

Da Expressão geral, equação 29, derivou-se a equação da potência perdida pelo ânodo (equações 34 e 35, respectivamente). Realizando as conversões das unidades, as equações ficaram desta forma:

$$P_a = 0,6618 \times (T_{sa} - T_{ea}), \quad (34)$$

e

$$P_c = 0,4598 \times (T_{sa} - T_{ea}), \quad (35)$$

A potência elétrica fornecida é

$$P_e = U * I \quad (36)$$

O rendimento térmico da tocha é determinado pela seguinte equação

$$\eta = 1 - \frac{(P_a + P_c)}{P_e}, \quad (37)$$

As perdas pela carcaça do reator foram determinadas pela equação 38, abaixo

$$Q = h * A * \Delta T, \quad (38)$$

Onde: $h = 1,16 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2 \times \text{K}$;

$A = 0,633347 \text{ cm}^2$

$\Delta T = 142\text{K}$

As perdas pela carcaça foram de aproximadamente 1,2 kW. A perda de calor pela tocha foi de 1,80 kW.

Para o cálculo de perda de energia pela emissão dos gases, foi calculado o calor específico do gás e da massa de gás empregada durante o período considerado.

$$m = V \times \rho, \quad (39)$$

Onde: m é o fluxo mássico por unidade de tempo

V é o volume

ρ é a densidade do gás ($\rho_{\text{ar}} = 1,772 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$).

O fluxo mássico do argônio foi de 18,105 g/min.

Pela equação 40 foi calculada a perda de energia pelos gases.

$$Q = m * C_p * \Delta T, \quad (40)$$

Onde: m é a massa do gás e partículas no fluxo de saída;

C_p é o calor específico ($C_{p\text{Ar}} = 0,53 \text{ J/gxK}$)

$\Delta T = 1475 \text{ K}$.

As perdas geradas pelos gases foram de aproximadamente 0,32 kW. As perdas no ânodo foram determinadas por diferencial de temperatura entre a superfície do cobre e a entrada da água de 142 K. então se utilizou a equação 38, onde:

$$A = 30 \text{ cm}^2;$$

$$\Delta T = 142 \text{ K}$$

$$h = 9,30 \times 10^{-1} \text{ W/cm}^2/\text{K}$$

Obtemos então, como resultado da perda de energia 4,0 kW. Com isso as perdas totais foram de aproximadamente de 7,12 kW para uma potencia total fornecida ao sistema da ordem de 14 kW. Para se determinar a diferença de energia entre o fornecido e o perdido, empregou-se a equação 38, isolando-se a temperaturas, observando-se que a diferença existente entre a potência fornecida e as perdas, comprovam o fato que essa energia é utilizada integralmente para o aquecimento do reator. Desta forma, toda a energia fornecida é direcionada para manter as condições do reator em equilíbrio.

No fluxograma da figura 29 é mostrados o procedimento operacional utilizado nas escórias e os processos envolvidos no refusão a plasma.

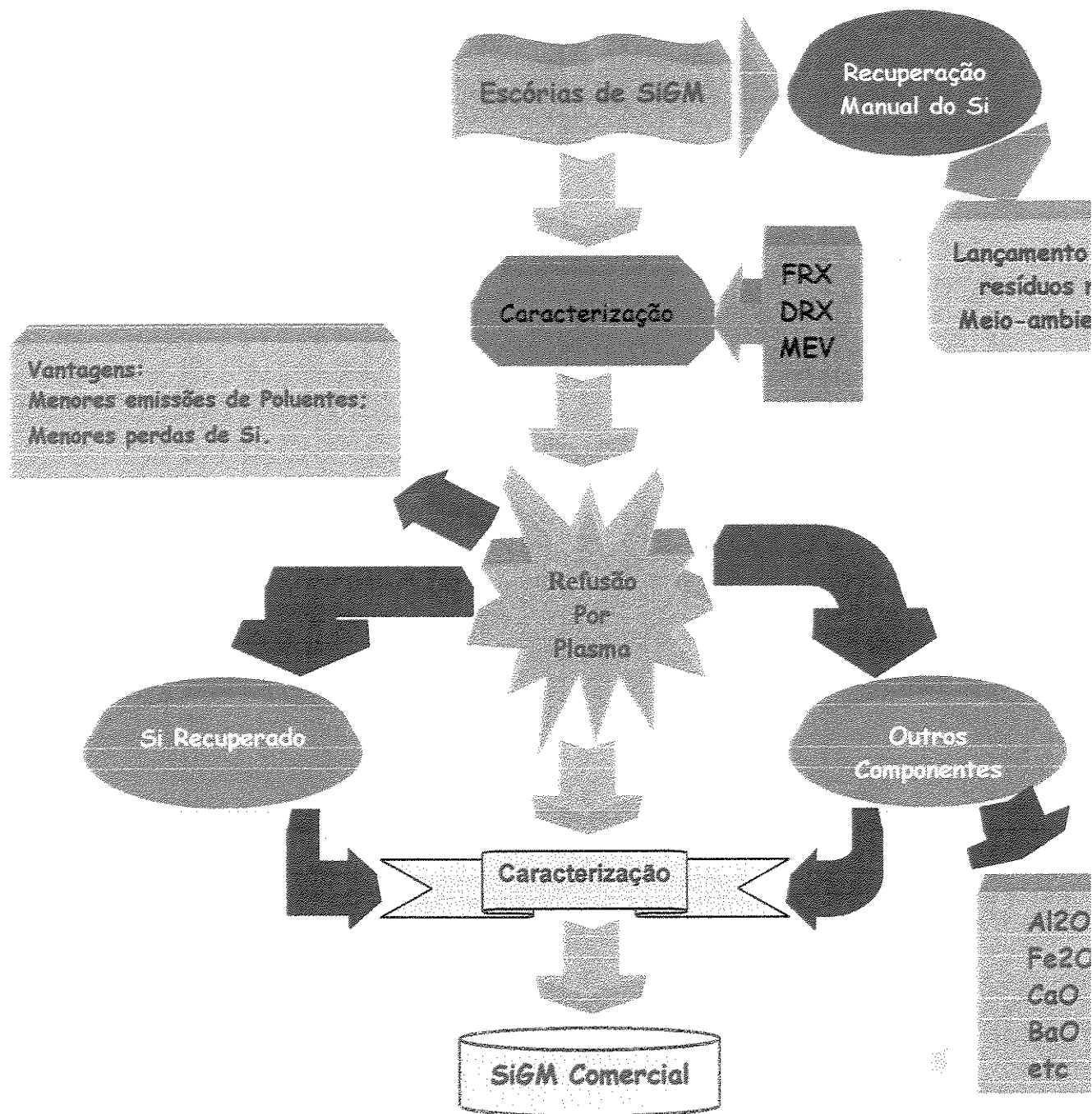


Figura 29. Fluxograma da metodologia aplicada nas escórias e no SiGM.

4.0. Resultados e Discussões

Neste trabalho, conduziu-se um estudo de caracterização da composição química e estrutural das escórias, e desenvolveu-se um processo a plasma para refusão dessas escórias visando à recuperação de silício metálico. Este processo de recuperação fez uso de fornos fechados com atmosfera inerte e baixa emissão de gases, com aberturas para alimentação e observação do banho localizadas na tampa. Foi também desenvolvido uma metodologia de avaliação do teor de silício livre ou silício metálico presente na escória. Alguns autores têm desenvolvido estudos no campo de caracterização de escórias gerados na produção de silício (Kolobova, 1961; Federov, 1972; Julietti, 1981; Julietti, 1991). Entretanto, esses métodos envolvem análises químicas tradicionais, que não diferenciam as formas de silício presente na escória (silício livre, que é recuperável, e o silício “preso” formando compostos). Utilizou-se o “método de padrão interno por adição” por difração de raios-X para a determinação quantitativa do silício.

4.1. Análises das escórias

As escórias usadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa CBCC, sendo provenientes de duas corridas distintas e com granulometria no intervalo de 1 a 25 mm, elevada dureza, e densidade de aproximadamente 2,5 g/cm³. Blocos maiores apresentaram incrustações externas de silício metálico, quartzo e carvão vegetal, conforme mostrado na micrografia óptica da figura 30. Nesta figura podem ser observadas as “ilhas” de silício contidas na matriz, fragmentos de quartzo não reagido e também de carvão vegetal.

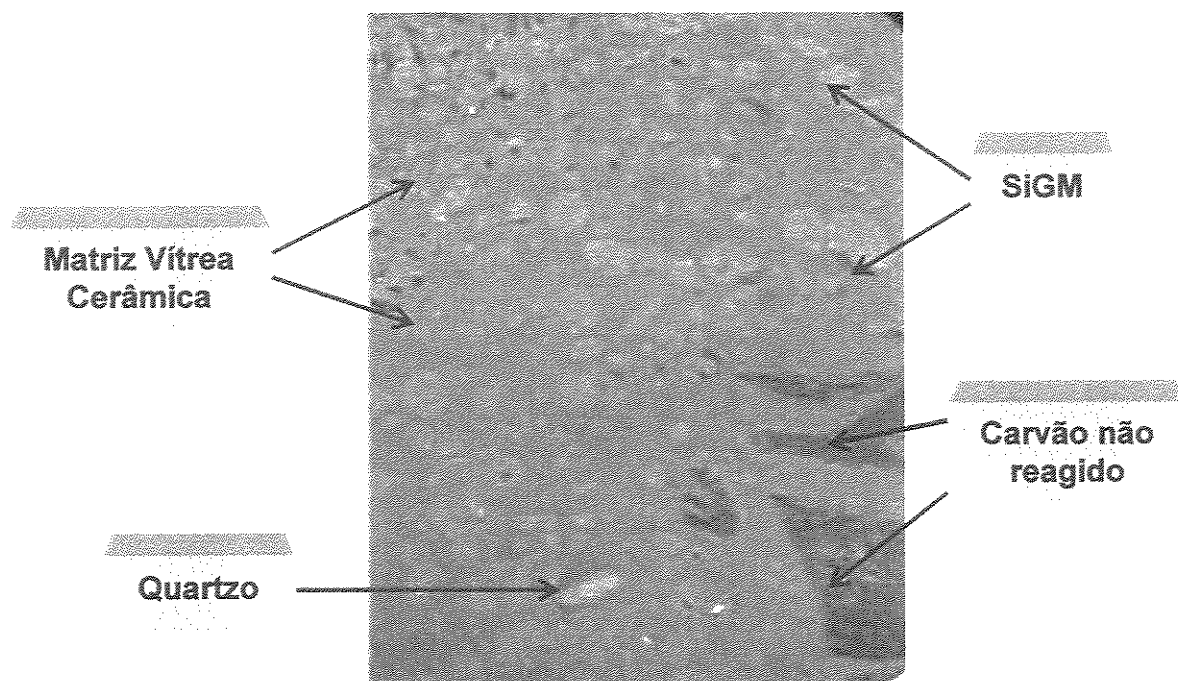


Figura 30. Micrografia ótica do bloco de escória de silício.
Magnificação: X3,5.

4.1.1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A informação obtida por MEV é de grande importância para o entendimento da distribuição e localização das principais fases majoritárias que envolvem o Si, Ca, Fe, C, e Al. Uma simples micrografia ótica não é suficiente para um entendimento mais completo, onde tipicamente pode-se observar tão somente a matriz e uma fase mais clara.

Para uma observação mais detalhada das fases presentes, foram realizadas medidas por MEV e microanálises por EDS. Utilizou-se também a técnica de retroespalhamento de elétrons ("back-scattered electrons"), que permite a distinção entre fases contendo elementos com diferença no número atômico. Este procedimento permite devido ao contraste de intensidade, a observação de fases distintas, na qual: i) **regiões mais claras**, que apresentam uma maior quantidade de elementos pesados, e ii) **regiões mais escuras**, que correspondem a fases contendo elementos mais leves.

A análise por EDS indica que a composição majoritária das escórias de silício são compostas por *Si* e *Fe*. Observa-se também a presença minoritária de *Al*, *Ti*, *Cr*, *Ni*, e *Ca*. A matriz vitro-cerâmica por sua vez é majoritariamente composta por *Si*, *Ca*, e *Al*, e minoritariamente por *Fe*, *Mg*, e *Ti*. É interessante observar a ocorrência de SiO_2 , que correspondem aos contrastes mais escuros. Pela análise foi possível observar a fase de silício metálico, conforme mostrado na figura 31; a região mais clara em formato circular. Pode-se também observar a presença de regiões contendo ferro silício, que correspondem às regiões mais claras presentes no interior das “ilhas” de silício.

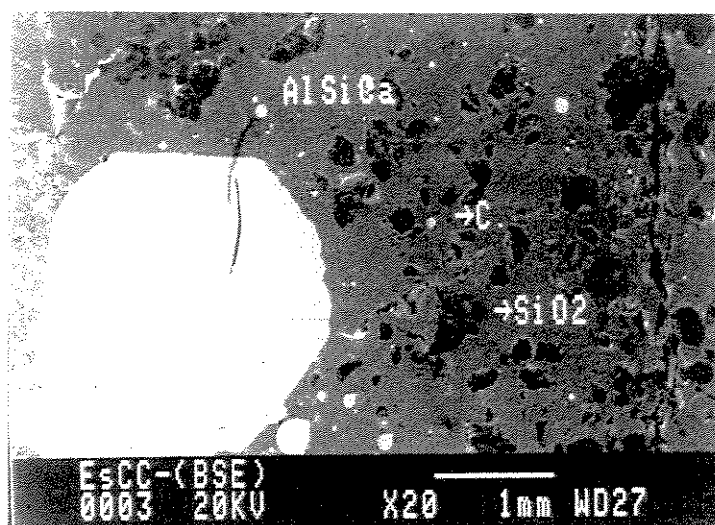


Figura 31. MEV da escória de silício observado por elétrons retro-espalhados.

Na figura 32 podemos observar as “ilhas” de silício, a região mais clara com predominância de *Ca* e *Al*, além de carvão vegetal não reagido. A figura 33 apresenta imagem ampliada de carvão vegetal não reagido.

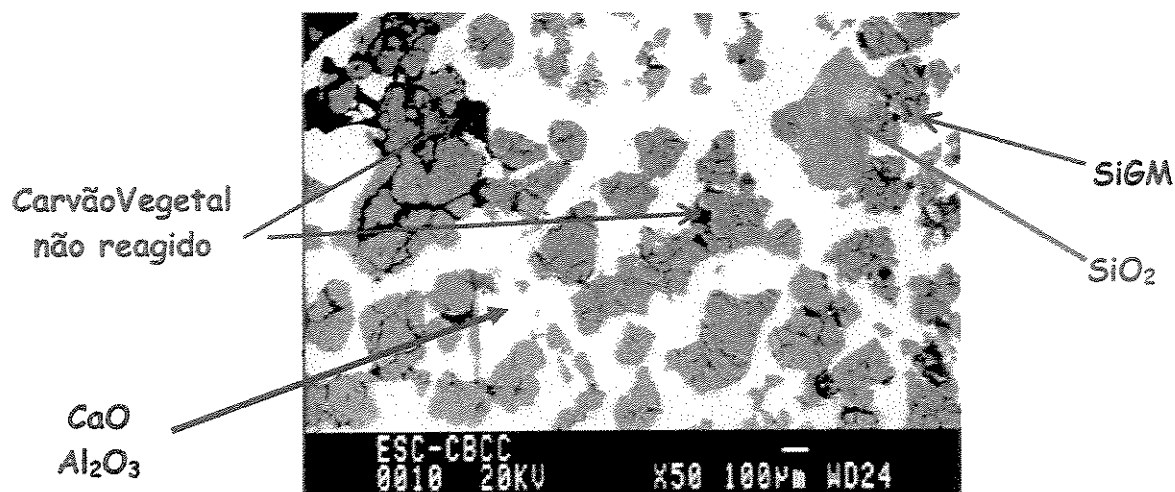


Figura 32. A região mais clara apresenta elevadas concentrações de Ca e Al, e as “ilhas” correspondem ao SiGM, além da presença de carvão vegetal não reagido.

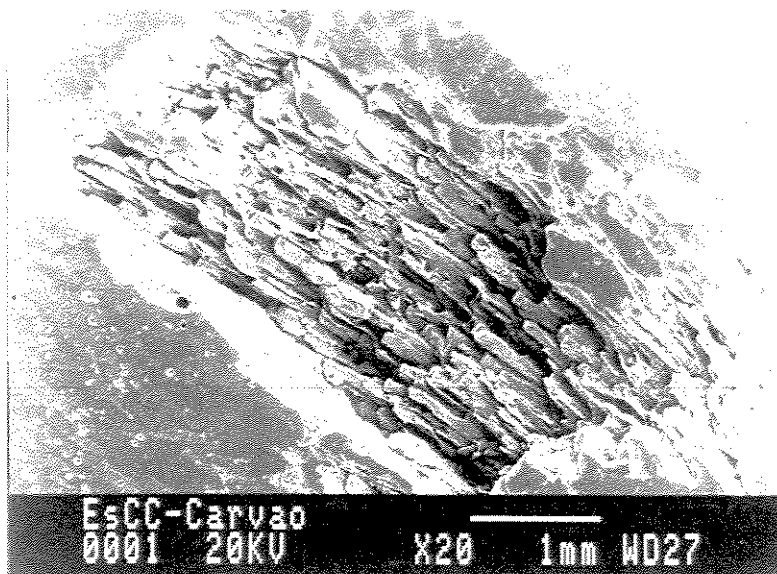


Figura 33. Carvão não reagido (amplificado).

A análise de composição por microanálise indica uma forte tendência de segregação de ferro-silício, cálcio e silício. A Tabela 5 apresenta valores médios de medidas efetuadas por EDS em diversas regiões. É importante observar que o silício livre apresenta um grau de pureza próximo ao SiGM.

Tabela 5. Resumo das microanálises realizadas nas diversas regiões das amostras (% peso).

	Si	Ca	Al	Fe	Ti
Silício	98,55 ± 1,00	--	1,20 ± 0,45	0,25 ± 0,10	--
Ferro-Silício	38,00 ± 0,50	0,23 ± 0,02	1,00 ± 0,40	56,00 ± 0,60	1,85 ± 0,90
Matriz	53,00 ± 0,30	35,0 ± 2,90	11,50 ± 0,50	0,34 ± 0,05	0,16 ± 0,01

4.2. Análise da composição química por FRX

Para a determinação da composição química das escórias de partida, foram realizadas análises por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. Conduziu-se uma varredura espectral dos raios-X fluorescentes de modo a detectar o intervalo dos elementos $_{38}Ba$ a $_{92}U$. Utilizaram-se os métodos: *Semi-Quantitativo (SQ)* e *Parâmetros Fundamentais (PF)*, onde se verificou que as diferenças nas concentrações entre os dois métodos eram pouco significativas. A tabela 6 apresenta os valores de amostras seleccionadas por amostragem das escórias. Basicamente as escórias são compostas pelo sistema ternário: $SiO_2-Al_2O_3-CaO$.

Tabela 6. Análise química das escórias por fluorescência de raios-X.

<i>Elementos</i>	Esc. 1	Esc. 2	Esc. 3	Esc. 4	Esc. 5	Esc. 6	Esc. 7	Desvio
<i>Si</i>	46.872	43.103	45.681	40.801	39.551	40.410	39.958	± 2,939
<i>O</i>	42.691	40.563	35.254	43.700	39.350	36.651	38.773	± 4,015
<i>Ca</i>	5.320	6.142	9.352	7.682	8.501	8.810	11.211	± 0,761
<i>Fe</i>	0.111	0.826	0.192	0.122	0.266	0.231	0.176	± 1,658
<i>C</i>	3.912	3.784	4.585	3.765	4.495	7.932	5.751	± 1,429
<i>Al</i>	0.842	4.551	3.790	3.530	6.780	5.441	4.664	± 1,303
<i>Mg</i>	0.121	0.255	0.556	0.170	0.261	0.267	0.223	± 1,217
<i>Outros</i>	0.131	0.776	0.590	0.230	0.796	0.259	0.747	± 1,151

O resultado da análise aponta uma quantidade elevada de silício ainda presente nas escórias de partida. Contudo a análise somente pela espectrometria de fluorescência de raios-X é inconclusiva para a determinação da quantidade de silício livre, que é passível de recuperação em relação às outras formas presentes (óxidos, silicetos, silicatos, etc). O emprego conjunto da difração de raios-X (análise estrutural) permite resultados seguros, rápidos e conclusivos.

A figura 34 mostra o difratograma obtido pela difração de raios-X de uma amostra típica de escória. O difratograma apresenta perfis bem definidos e bastante “sharps”, o que denota que o material tem boa cristalinidade. A inexistência de halos de baixo valor de “background” denota a inexistência de componentes amorfas. Pela intensidade dos perfis correspondentes ao silício pode-se estimar que a sua concentração é majoritária em relação às outras estruturas cristalinas.

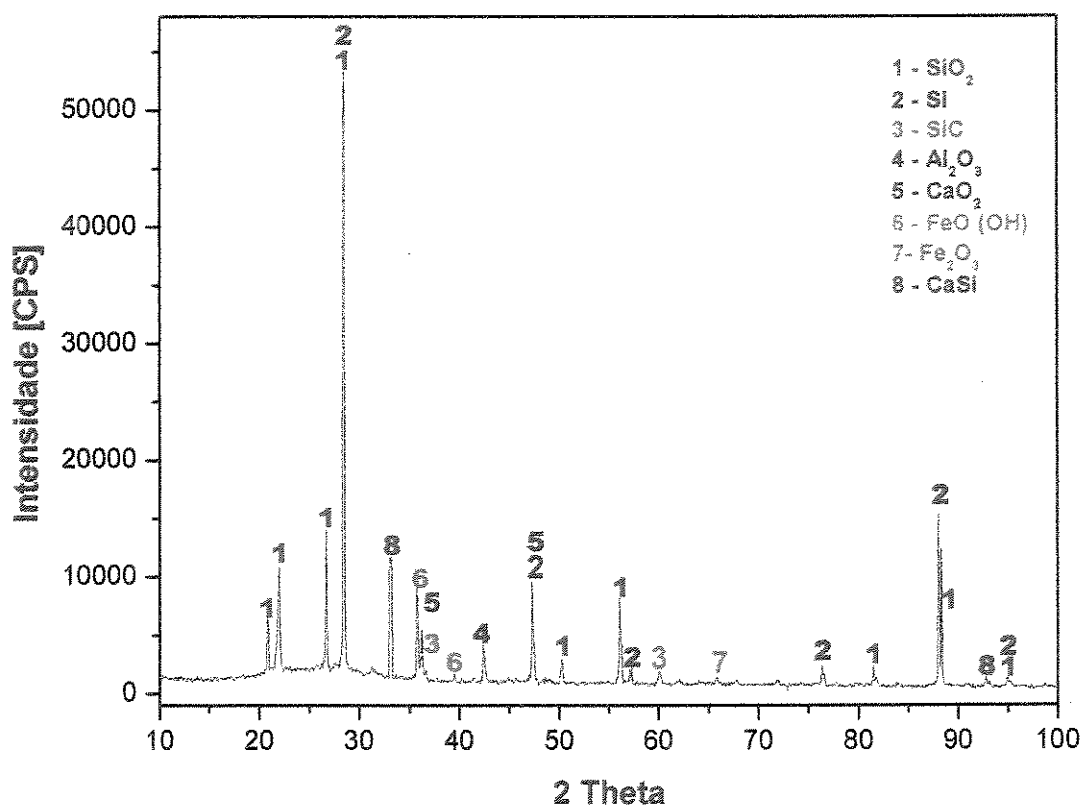


Figura 34. Difratograma de raios-X de escória de silício.

As estruturas identificadas a partir dos perfis de difração da figura 34 são listadas na tabela 7.

Tabela 7. Estruturas cristalinas observadas por DRX em escórias de silício.

<i>Estrutura</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Sistema</i>	<i>JCPDS</i>	<i>Concentrações Relativas</i>
Quartzo	SiO_2	Hexagonal	33-1161	Alta
Silício	Si	Cúbico	27-1402	Alta
Siliceto de Cálcio	$CaSi$	Ortorrômico	26-0324	Baixa
Carbeto de Silício	SiC	Ortorrômico	20-1130	Baixa
Oxido de Alumínio	Al_2O_3	Romboedral	42-1468	Baixa
Oxido de Magnésio	MgO	Cúbico	04-0829	Traço
Oxido de Ferro	Fe_2O_3	Romboedral	33-0664	Baixa
Oxido de Titânio	TiO_2	Tetragonal	21-1276	Traço
Hidróxido de Cálcio	$Ca(OH)_2$	Hexagonal	44-1481	Traço

Na análise por difração de raios-X não ficou evidenciado a ocorrência de carbono (estrutura de grafite). Entretanto, tratando-se de um elemento leve (número atômico baixo) este pode não ser detectado caso a sua concentração seja inferior em cerca de 2% em peso.

4.2.1. Determinação do silício livre presente nas escórias

A relação entre as intensidades das reflexões observadas e a composição percentual de uma mistura de substâncias são, vias de regra, complexas. É necessária muitas vezes a utilização de métodos semi-empíricos usando curvas de calibração.

O método de análise quantitativa baseia-se na comparação das intensidades de uma determinada reflexão da amostra com a intensidade de reflexão do padrão interno contida numa certa matriz, adequadamente selecionado e preparado, e calculando a intensidade integrada (área dos respectivos perfis).

Como a intensidade de uma amostra medida depende de variáveis, tais como o *volume do componente* a ser determinada na amostra, e o *coeficiente de absorção de massa da mistura* (μ/s), a relação entre a intensidade e a porcentagem em volume não é linear. Por isso, a necessidade da utilização de padrões, utilizando-se de curvas de calibração que relacionem intensidades integradas das reflexões selecionadas e porcentagem em volume.

Para superar a dependência da intensidade do coeficiente de absorção μ (Alexander e Klug, 1948), introduziram o método de Padrão Interno, a qual se adiciona uma substância, não presente na mistura, em uma quantidade conhecida, determinando-se em seguida a porcentagem em volume de qualquer componente selecionada de uma substância ou mistura, em termos do volume da substância adicionada.

A intensidade de um feixe difratado depende de vários fatores, tais como:

- 1- *Intensidade e comprimento de onda do feixe incidente;*
- 2- *Da estrutura do cristal, ou seja, do arranjo dos átomos na célula unitária;*
- 3- *Do volume dos cristais que difratam;*
- 4- *Do ângulo de difração;*
- 5- *Da absorção dos raios-X pelos cristais; e*
- 6- *Do arranjo experimental utilizado.*

Pela análise realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X ficou evidenciado que o teor de silício presente nas escórias é significativo (concentrações em média de 40% em peso). A análise por fluorescência de raios-X não nos permite concluir o real teor de silício metálico presente nas amostras, por vários fatores pertinentes à análise; por este motivo aplicou-se o método de padrão interno por adição e a construção com os dados obtidos de uma curva de calibração para o silício metálico através da difração de raios-X.

A metodologia aplicada foi a de se medir o teor de Si, que consiste em: separar e quantificar o silício metálico das outras formas de silício como óxidos, carbetos, silicetos e silicatos. Uma análise quantitativa pela difração de raios-X é baseada no fato de que a intensidade evidenciada pelo difratograma de uma fase em particular na mistura depende de sua concentração na mistura. Geralmente, a relação entre a concentração e a intensidade não é linear, principalmente porque a intensidade depende muito dos coeficientes de absorção, sofrendo interferência da matriz. Neste método, um perfil de difração da fase a ser analisada é comparado com um perfil de difração da substância padrão misturada na amostra em proporções conhecidas.

A curva de calibração para a quantificação da fase de silício na matriz de escória, foi obtida de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4.

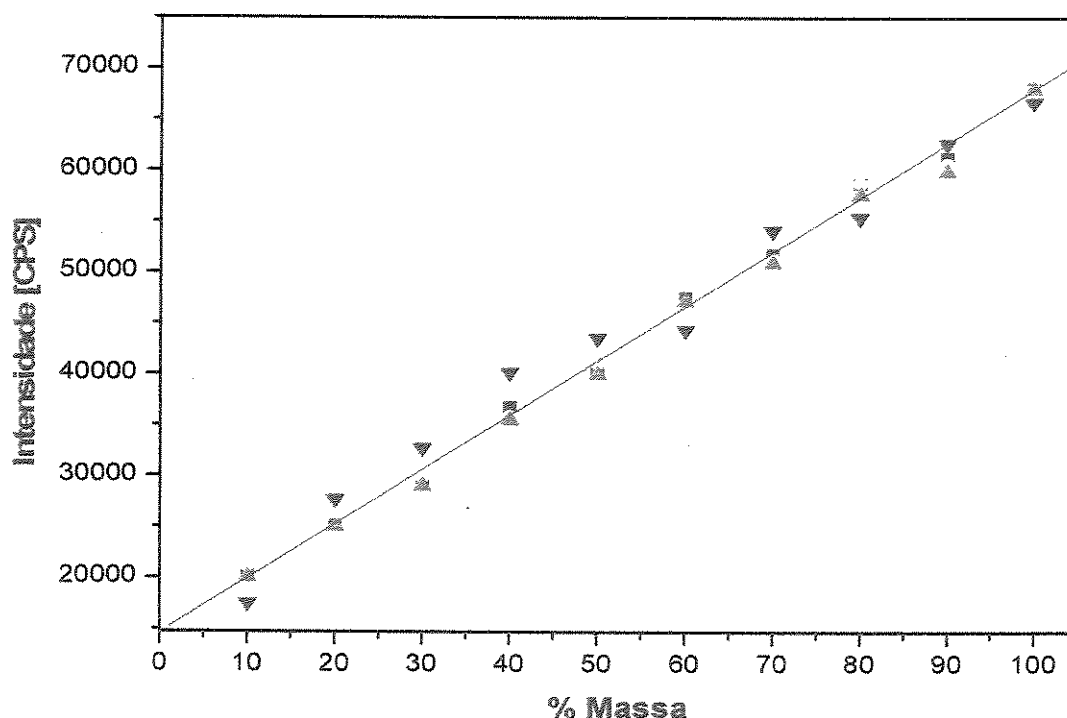


Figura 35. Curva de calibração para determinação da concentração de silício metálico contido nas escórias, no plano (111) do Si.

Realizadas as análises (*sendo realizada 4 amostras distintas para cada concentração, obtivemos a intensidade para cada ponto no plano (111); com os resultados realizamos um Fit Linear a qual resultou na curva de calibração*), foi construída a construção da curva de calibração, representada na figura 35; após a conclusão da curva foram realizadas leituras por DRX da amostra padrão de escória de SiGM e a partir da intensidade do pico do Si (111), $2\theta = 28,4^\circ$ da amostra inicial, confrontou-se o resultado com a curva de calibração, obtendo-se a concentração média de 35% em peso de silício metálico presente na matriz de escória. O restante pode ser encontrado principalmente na forma de silicetos, silicatos, e carбето de silício. Os óxidos ainda presentes na matriz vítreo-cerâmica são formas não recuperáveis pelo processo.

4.3. Aplicação do plasma para refusão de escórias

Metodologia aplicada na refusão das escórias

Os procedimentos iniciais foram o estudo dos materiais empregados no reator, para verificar o grau de contaminação que os mesmos poderiam transferir ao produto final da refusão a plasma. Por esta razão conduziu-se a caracterização dos materiais envolvidos, como os cadinhos de grafites.

Para se determinar o grau de contaminação proveniente do reator de plasma e do cadinho, foram realizadas análises da grafite dos cadinhos empregados nos experimentos usando amostras de silício grau metalúrgico (SiGM) de grau de pureza conhecido (SiGM comercial); as amostras de SiGM foram lavadas em água desmineralizada e secadas em estufas a 120°C , por 120 minutos; após a lavagem e secagem as amostras foram separadas em 2 lotes: a primeira foi pulverizada em almofariz de ágata a uma granulometria inferior a 400 mesh e a mesma foi analisada por fluorescência de raios-X, a segunda foi colocada em cadinho de grafite e refundida no reator de plasma por 60 minutos e após o resfriamento a amostra foi devidamente preparada e analisada por fluorescência de raios-x; posteriormente, foram devidamente comparadas. A composição química do grafite referente aos cadinhos dos experimentos é mostrada na tabela 8, e a difração da grafite é mostrada na figura 36. Pela análise observamos que o cadinho é constituído basicamente de grafite 3R (JCPDS – 26-1079), e outros elementos em menor

quantidade. Os resultados de análise do silício metálico pré e pós-refusão são mostrados na tabela 9.

Pela análise resultante na tabela 8, podemos notar que a amostra proveniente da refusão via plasma não apresenta contaminação pelo reator ou pelo cadinho de grafite, e sim uma diminuição das impurezas e uma pequena melhoria na pureza do Si. Concluimos então, que o cadinho e bem como o reator não contamina o material final obtido pela refusão a plasma.

O método de padrão interno mostrou ser uma técnica viável e rápida para a quantificação das fases de compostos, pois pode ser usado quando nosso interesse está referido a apenas uma ou mais fases da mistura. É importante ainda salientar que, a cristalinidade, composição química e granulometria das substâncias usadas como matérias de referências (*Padrão Interno*) devem se aproximar dos minerais da amostra.

Tabela 8. Composição Química do cadinho de grafite empregado nos experimentos.

<i>Composição</i>	<i>% Massa</i>	<i>Desvio</i>
C	99,810	± 0,5
Si	0,130	± 0,06
Na	0,026	± 0,007
Fe	0,017	± 0,003
Cr	0,012	± 0,001
Outros	0,005	± 0,003

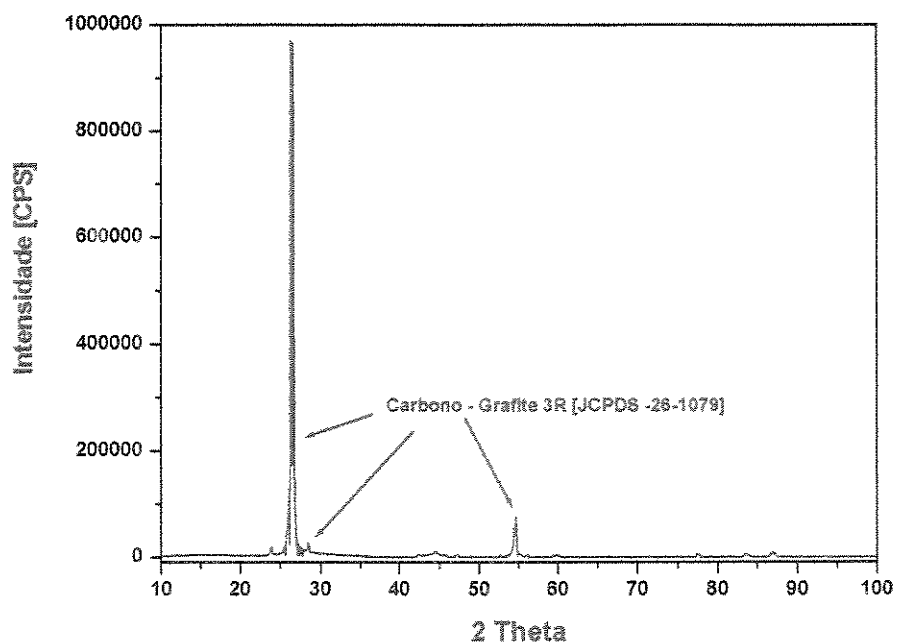


Figura 36. Difratoograma de raios-X do cadinho de grafite utilizado nos experimentos de tratamento das escórias de silício.

Tabela 9. Composição do SiGM – pré e pós-refusão no reator de plasma (% massa).

<i>Elementos</i>	<i>SiGM Pré-Fusão</i>	<i>SiGM Pós Fusão</i>
Si	98,606	98,722
Fe	0,191	0,184
Al	0,045	0,044
Ca	0,068	0,046
C	0,734	0,605
Outros	0,356	0,399

Os desvios médios calculados são da ordem de $\pm 0,08\%$

4.4. Refusão das escórias

Concluídas as análises preliminares de caracterização do reator, do cadinho e das matérias-primas (**escórias de partidas**) empregadas, foram realizados ensaios para a recuperação do silício metálico retido nas escórias; os ensaios foram realizados em cadinho de grafite, com cargas variando de 400 a 1000 g de escórias (**em batelada**), provenientes da CBCC, com granulometria entre 1 a 30 mm. Ao centro do cadinho foi posicionado um eletrodo de grafite para transferência do arco.

Colocou-se o cadinho previamente preparado com a carga e o eletrodo de grafite no reator de plasma, envolvido em manta cerâmica para um melhor isolamento térmico visando um melhor controle das reações térmicas internas além de proteção dos refratários do reator.

Foi empregada uma potência média na tocha de plasma de 14,2 kW/h, com uma vazão de do argônio de 14 l/min como gás de plasma. Os tempos de residência empregados nos experimentos foram de 60 a 180 minutos, sendo o seu resfriamento realizado no próprio reator de plasma.

O modo de operação do reator foi a batelada, pode-se dizer que a energia fornecida ao sistema não é integralmente transferida para o aquecimento das escórias. Uma parte da energia é inicialmente utilizada para o aquecimento do reator até o mesmo atingir o regime. Neste caso, após se atingir a condição de regime, apenas uma parte da energia é transferida ao material, o restante da energia é utilizada para manter as condições estáveis. As perdas foram calculadas segundo o procedimentos mostrado no capítulo 3.

Pelos cálculos desenvolvidos no capítulo 3, as perdas e a potencia da tocha nos experimentos foram de:

- (1) Rendimento da tocha em regime é de 66%;
- (2) Perdas pelo reator, 1,2 kW;
- (3) Perdas pela tocha de plasma 7,12 kW;
- (4) Perda pelos gases 0,12 kW;
- (5) Perdas pelo ânodo 4,0 kW (para um ΔT de 142 K).

Para o caso do reator industrial, estas perdas seriam consideravelmente menores, por alguns fatores, tais como: (i) a tocha receberia isolamento para que seu rendimento térmico fique sempre superior a 80%; (ii) a relação peso do reator/peso da carga seria muito melhor no caso industrial, sendo assim a maior parte da energia iria então para a carga e não para aquecer o reator; (iii) a perda pelos gases seria a rigor a mesma; (iv) e as perdas no anodo diminuiriam muito, devido ao melhor isolamento térmico do forno.

Pela dificuldade de se obter a real temperatura do material fundido durante o processo de refusão, pois com a tocha em operação inviabiliza o uso de termopares de imersão, optou-se então pelo desligamento momentâneo da tocha com a finalidade de se medir a temperatura do banho através de pirômetro óptico de dois comprimentos de ondas, que não necessita de calibração. As respectivas temperaturas obtidas, bem como os parâmetros elétricos destes experimentos se encontram nos gráficos das figuras 37 e 38.

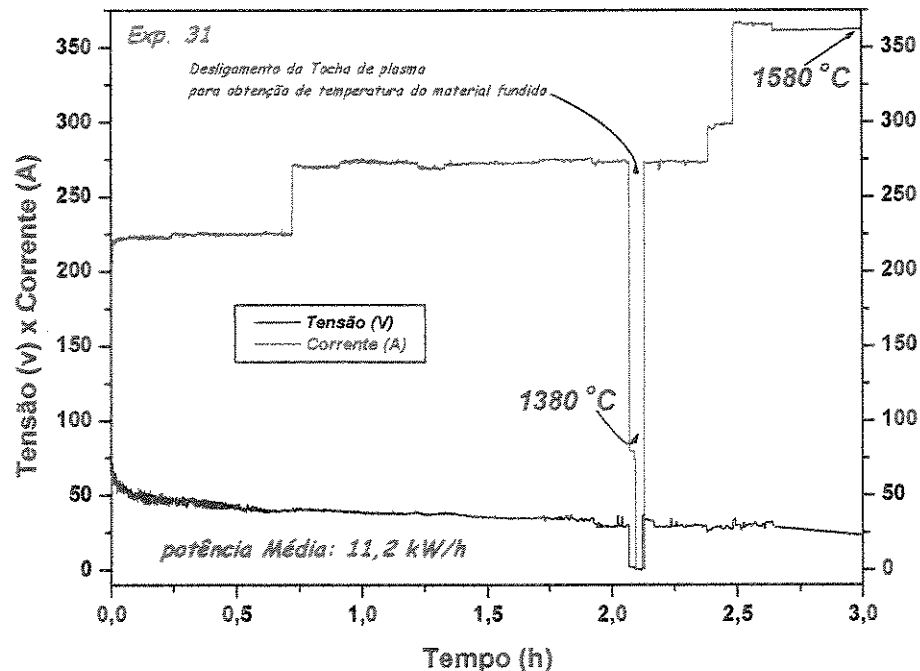


Figura 37. Gráfico representativo dos parâmetros de operação elétrico em função do tempo e as temperaturas obtidas por pirômetro óptico de dois comprimentos de ondas, com a tocha desligada após 2 horas de experimento.

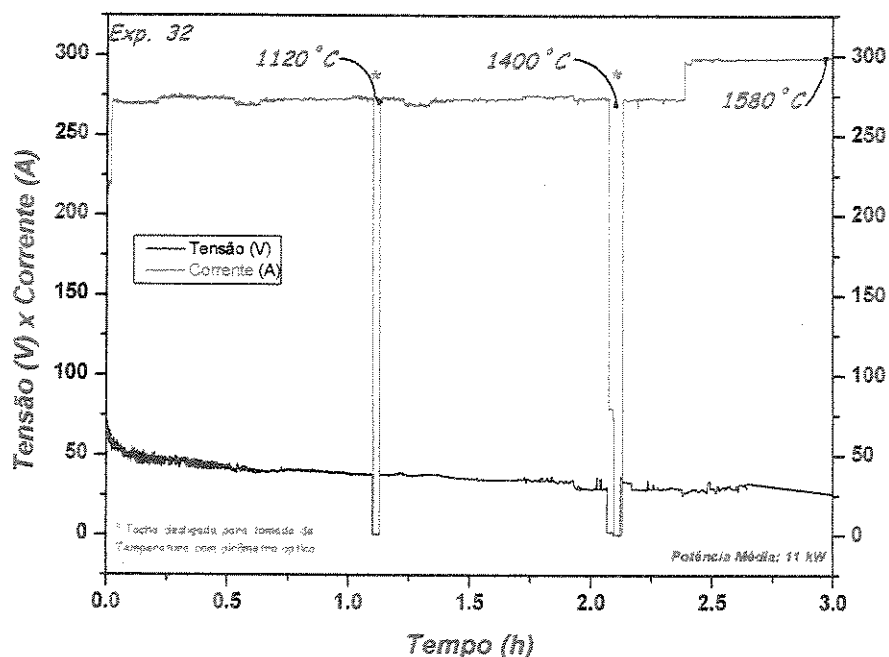


Figura 38. Parâmetros elétricos e as temperaturas obtidas com desligamento da tocha após 1 e 2 horas, respectivamente.

Pelo gráfico da figura 37 podemos notar que aos 45 minutos de operação da tocha de plasma aumentou-se a corrente, pois a mesma estava com uma potencia nominal muito baixa, o que tenderia a uma temperatura abaixo do esperado para este ponto do experimento. Com 2:10 h desligamos momentaneamente a tocha para podermos obter a temperatura real do fundido para este dado momento do experimento; após a parada total do experimento a tocha foi levantada a uma determinada altura a qual não interferiria na leitura com o Pirômetro óptico de dois comprimentos de onda, realizamos a leitura através da janela de alimentação, que proporcionava uma visão parcial do cadinho e material fundido e obtivemos a temperatura de 1380°C ; após este procedimento reiniciamos o experimento com uma nova partida e prosseguimos o experimento até o tempo corrido de 3:00 h, onde desligamos a tocha e refizemos todo o procedimento anterior para uma leitura final do fundido dentro do reator de síntese a qual obtivemos a leitura de 1550°C .

No experimento da figura 38, o procedimento anterior foi repetido, mas com duas paradas momentâneas do experimento, com 1:15h onde realizamos uma leitura da temperatura do fundido, onde obtivemos a leitura de 1120°C e o mesmo procedimento foi realizado em 2:10h,

com a leitura de 1390 °C e ao final a leitura de 1560 °C. Neste experimento a tensão e corrente se mantiveram constante durante todo

O processo de refusão das escórias de Si via plasma gera após a solidificação, separação de fases dos diferentes materiais envolvidos, em virtude da diferença na densidade. Assim sendo, é possível de se obter blocos de silício metálico independentemente de outros componentes, usualmente formado por óxidos refratários e outros silicatos, silicetos e nitretos, alguns dos quais presentes na escória original, a qual denominamos *matriz vitro-cerâmica*. A figura 39 ilustra o resultado de separação de fases após o tratamento via plasma térmico. A tendência de concentração de silício no centro do material fundido, explica-se também por sua menor temperatura de solidificação em relação aos compostos formadores da escória.

No processo de refusão das escórias de silício metálico, este último é separado da matriz vitro-cerâmica, principalmente quando se atravessa à fase líquida do processo, por características de densidades e tensões intersticiais diferentes.

Os experimentos foram realizados variando-se dois parâmetros, os tempos dos experimentos e a granulometria da escória inicial. Os demais parâmetros, tais como, vazão do gás de plasma, potência da tocha de plasma, carga inicial, altura da tocha ao eletrodo, etc. foram mantidos constantes. Nos diversos ensaios conduzidos, a quantidade de silício metálico extraído nem sempre resultava em quantidades estimadas teoricamente a partir da análise quantitativa do silício livre contido na escória. Dessa forma, os melhores resultados de recuperação do silício metálico foram empregando as seguintes condições:

- **Granulometria da escória inicial:** 2,5 mm
- **Tempo de experimento:** 180 minutos

Na figura 40 podemos verificar que nem todo o silício livre (**recuperável**) se concentrou, formando pequenas ilhas de silício metálico no interior da matriz vitro-cerâmica.



Figura 39. Bloco de escória refundido por plasma, tendo ao centro o silício metálico envolto na matriz vitro-cerâmica.

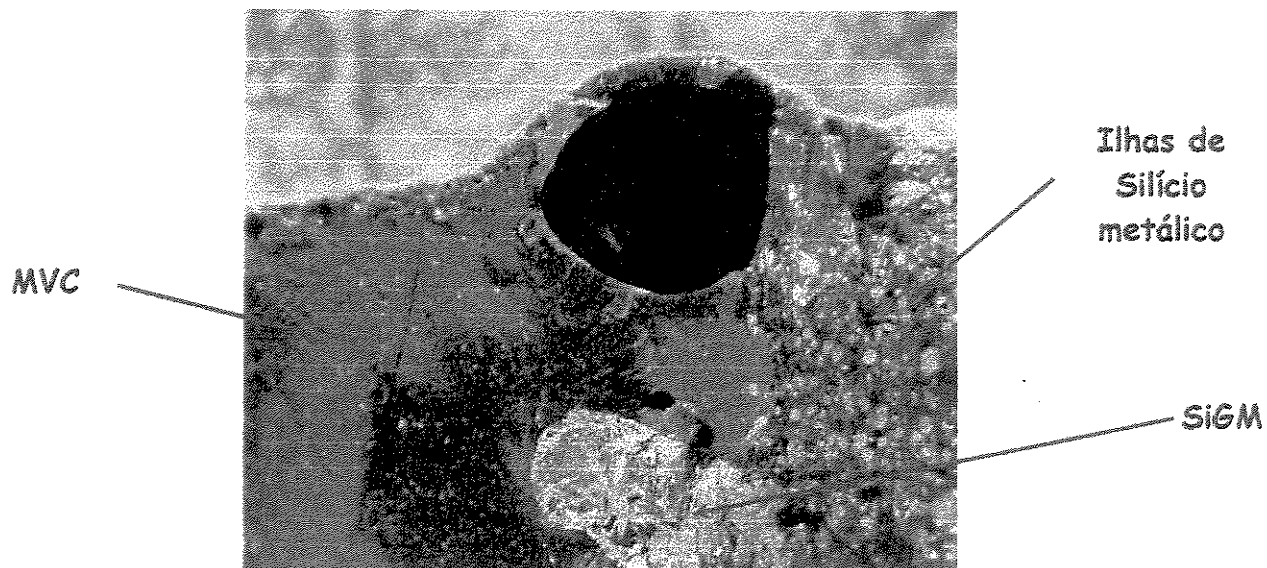


Figura 40. Matriz vitro-cerâmica, onde podemos notar as “ilhas” de silício que não se coligaram.

A figura 41 ilustra o silício metálico extraído, e a figura 42, a matriz vitro-cerâmica.

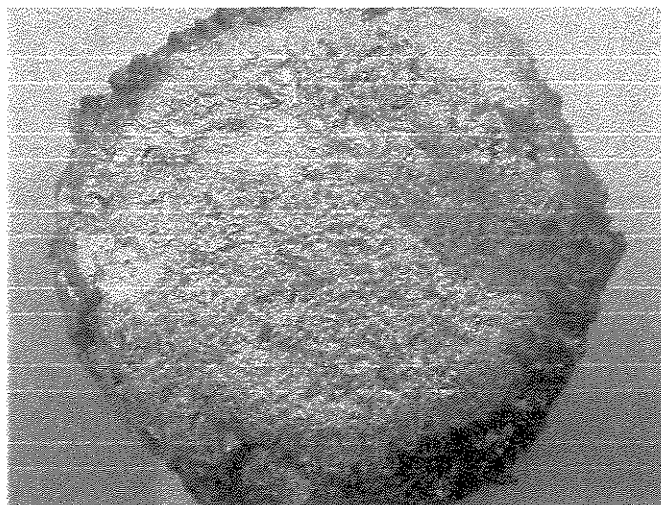


Figura 41. Bloco de silício metálico recuperado por refusão a plasma.

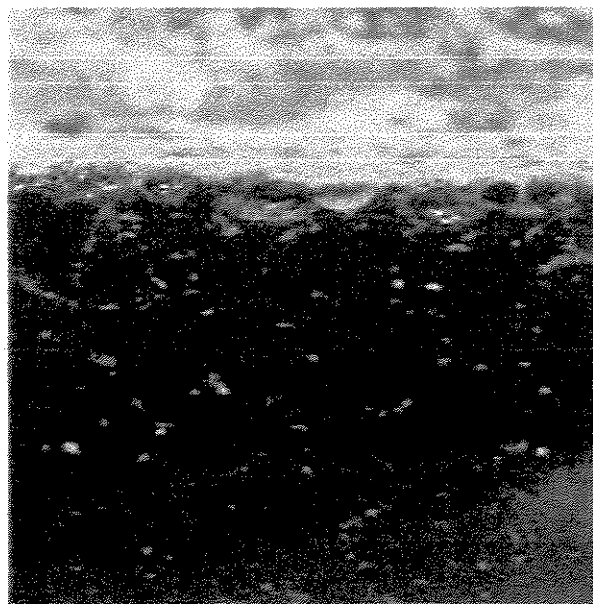


Figura 42. Matriz vitro-cerâmica.

O silício e os demais materiais obtidos pelo processo de refusão foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X e difração e raios-X. Para a determinação do carbono presente nas escórias foi criada uma curva de calibração para a correção, tanto para o silício metálico, quanto para a matriz vitro-cerâmica. As respectivas curvas são apresentadas nas figuras 43 e 44. Os resultados obtidos e analisados, além dos parâmetros de operação estão listados nas tabelas 10, 11 e 12

A tabela 10 lista os dados iniciais dos experimentos, tais como: i) o volume inicial de escórias; ii) o tempo de duração total dos experimentos; iii) a massa inicial total (massa inicial do cadinho + massa inicial das escórias + eletrodos de grafite), informações fundamentais para se determinar o balanço de massa, visto que o material resultante da refusão, não possibilita a retirada do mesmo após esse procedimento, sendo necessária à separação mecânica; iv) massa final; v) o volume de silício metálico recuperado; vi) potência média empregada no experimento.

A tabela 11 apresenta os resultados das análises por espectrometria de fluorescência de raios-X do silício metálico recuperado, com o C devidamente corrigido pela curva de calibração. E na tabela 12, os resultados da análise da matriz vitro-cerâmica.

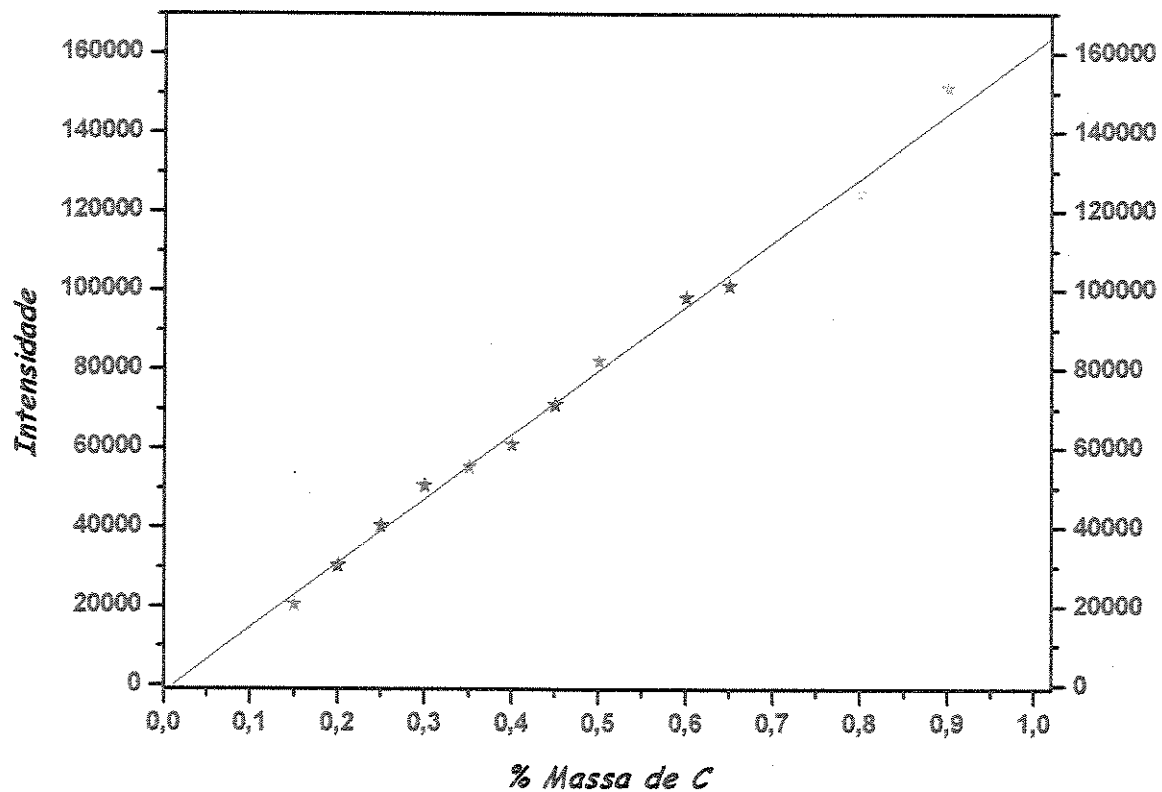


Figura 43. Curva de calibração para o carbono retido no silício metálico.

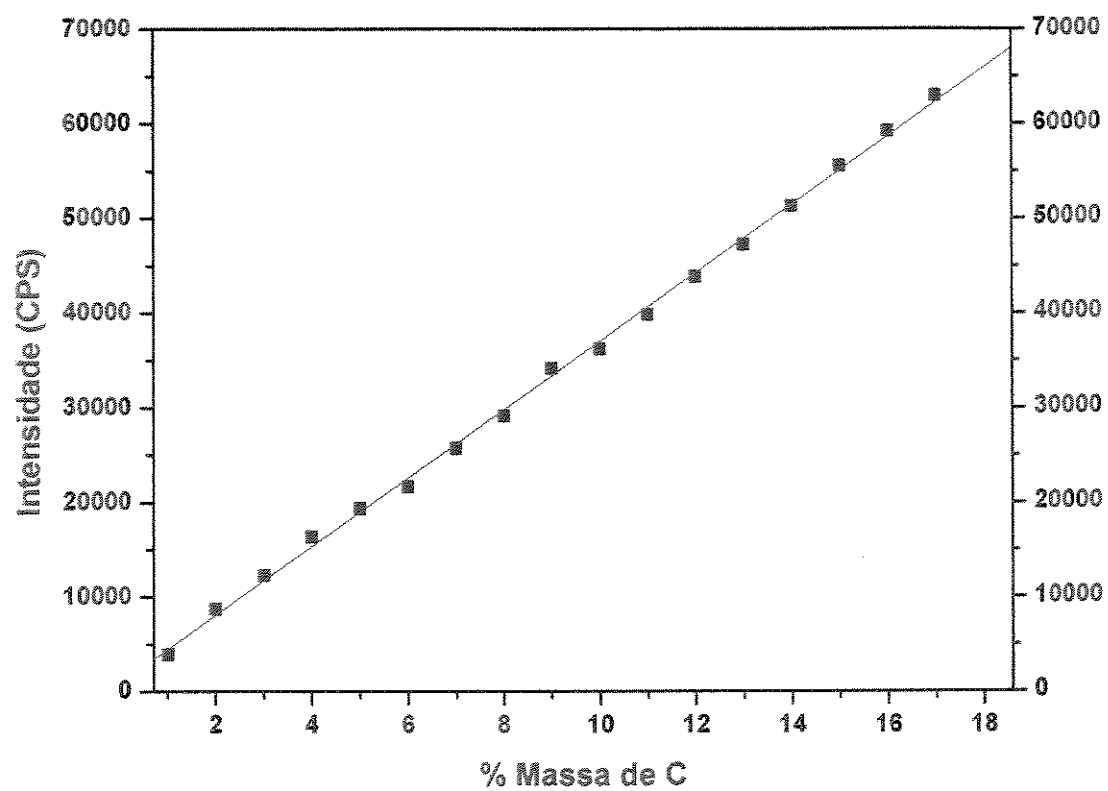


Figura 44. Curva de calibração para o carbono retido na matriz vitro-cerâmica.

Tabela 10. Parâmetros experimentais da refusão das escórias.

	<i>Granul. (mm)</i>	<i>Tempo Experim. (h)</i>	<i>Massa Esc. Si Inicial (g)</i>	<i>Massa Inicial* Total(g)</i>	<i>Massa Final (g)</i>	<i>Perda (g)</i>	<i>Si Obtido (g)</i>	<i>Pot. Média kW/h</i>
Exp. 01	10	1h30	400	1224	1158	66	113	8,8
Exp. 02	10	1h00	400	1219	1166	53	105	10,1
Exp. 03	20	2h00	400	1301	1107	194	115	8,8
Exp. 04	20	1h00	410	1222	1016	206	125	9,5
Exp. 05	30	1h00	400	1168	968	200	184	10,0
Exp. 06	10	1h30	400	1224	1146	78	133	11,8
Exp. 07	1,0	1h30	400	1159	1005	154	121	10,7
Exp. 08	2,5	1h30	400	1228	1154	74	134	10,0
Exp. 09	2,5	1h00	502	1080	968	112	115	11,2
Exp. 10	2,5	1h00	502	947	848	99	114	11,0
Exp. 11	2,5	1h00	500	1194	996	198	131	11,0
Exp. 12	2,5	1h30	501	988	851	137	111	11,1
Exp. 13	2,5	2h00	500	1182	997	185	144	10,5
Exp. 14	2,5	2h30	506	936	717	219	133	11,6
Exp. 15	2,5	3h00	500	1017	905	112	127	11,2
Exp. 16	2,5	1h30	1000	1998	1851	147	177	10,8
Exp. 17	2,5	2h00	1000	1871	1719	152	181	10,5
Exp. 18	2,5	3h00	1000	2120	1824	296	300	11,8
Exp. 19	2,5	3h00	1000	2179	1976	143	375	11,3
Exp. 20	2,5	3h00	1000	2215	2007	208	248	10,4
Exp. 21	2,5	3h00	1000	2150	1988	162	221	11,1
Exp. 22	2,5	3h00	1000	2056	1880	176	302	11,3
Exp. 23	2,5	3h00	1000	2080	1937	143	315	11,2

Obs:

- i. *Massa Inicial = (Massa do cadinho + eletrodo de grafite + Escória)*
- ii. *Nos experimentos 31 e 32 foram realizadas paradas na operação da tocha de plasma para obtenção de temperatura do material fundente, utilizando-se um pirômetro óptico de dois comprimentos de ondas. A parada é devido a segurança e também para não haver influencia do plasma nas medidas do banho.*

O balanço de massas ou balanço material baseia-se no princípio de conservação de massa; aplicamos o mesmo com a finalidade de se verificar as perdas, visto que, como citado anteriormente, não conseguimos retirar o material fundido dos cadinhos, após seu resfriamento, pois a mesma forma um material cristalino (**sólido e de alta dureza**) que ficava agregado nas paredes do cadinho, sendo necessário a separação mecânica dos mesmos. Podemos notar pela tabela 10 que a média de perdas pelo balanço de massa está relacionado com o tempo de duração dos experimentos, com algumas exceções, por motivos operacionais, tais como vazamento de água pela tocha de plasma dentro do reator, onde as perdas foram significativas, em torno de 50%; nos demais casos as perdas de massa ficaram em torno de 17,5% da massa total. Outro fator para a perda de massa é o tempo de duração do experimento, com a finalidade de se obter uma maior qualidade do SiGM, houve uma perda através dos gases emitidos principalmente SiO. Outra forma de perda de massa foi gerada pela vedação insuficiente pelo conjunto reator, tampa e tocha, onde entrava oxigênio gerando oxidação e perdas de material, além de queda da tensão, prejudiciais ao processo.

Tabela 11. Resultados da análise química realizada por FRX no silício metálico obtido por refusão de escórias pelo processo de refusão a plasma.

	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>	<i>Outros</i>
<i>Exp. 01</i>	97,710	0,714	0,280	0,255	0,337	0,018	0,686
<i>Exp. 02</i>	98,160	0,414	0,211	0,344	0,226	0,013	0,632
<i>Exp. 03</i>	98,145	0,445	0,250	0,235	0,215	0,011	0,699
<i>Exp. 04</i>	97,445	0,517	0,331	0,328	0,411	0,028	0,940
<i>Exp. 05</i>	98,260	0,474	0,261	0,349	0,312	0,016	0,328
<i>Exp. 06</i>	97,774	0,456	0,320	0,299	0,287	0,014	0,850
<i>Exp. 07</i>	97,894	0,330	0,317	0,335	0,126	0,019	0,979
<i>Exp. 08</i>	97,826	0,433	0,356	0,246	0,398	0,023	0,718
<i>Exp. 09</i>	97,910	0,385	0,211	0,302	0,328	0,038	0,826
<i>Exp. 10</i>	98,756	0,187	0,121	0,233	0,147	0,056	0,500
<i>Exp. 11</i>	98,654	0,354	0,395	0,185	0,115	0,033	0,464
<i>Exp. 12</i>	97,997	0,444	0,212	0,098	0,254	0,021	0,974
<i>Exp. 13</i>	98,456	0,334	0,258	0,154	0,357	0,032	0,409
<i>Exp. 14</i>	98,689	0,264	0,143	0,234	0,168	0,058	0,444
<i>Exp. 15</i>	97,882	0,368	0,366	0,274	0,356	0,087	0,667
<i>Exp. 16</i>	98,954	0,358	0,245	0,095	0,137	0,045	0,166
<i>Exp. 17</i>	98,455	0,231	0,244	0,122	0,144	0,058	0,746
<i>Exp. 18</i>	98,962	0,252	0,138	0,111	0,243	0,027	0,267
<i>Exp. 19</i>	98,655	0,157	0,223	0,140	0,166	0,033	0,626
<i>Exp. 20</i>	98,243	0,132	0,211	0,228	0,322	0,041	0,823
<i>Exp. 21</i>	98,991	0,124	0,111	0,209	0,304	0,022	0,239
<i>Exp. 22</i>	98,355	0,166	0,244	0,231	0,287	0,030	0,687
<i>Exp. 23</i>	97,988	0,231	0,189	0,265	0,334	0,041	0,897

Pela tabela 11 podemos observar que em alguns experimentos obtivemos um SiGM de melhor qualidade na ordem de 99 % de pureza; os fatores que podemos citar para tal fato é uma vedação confiável, sem vazamentos ou entrada de oxigênio na câmara de síntese, o tempo de experimento (3:00 h), uma granulometria adequada e homogênea. A tendência comprovada em tal caso é de se obter mais pureza com maior tempo de residência após a temperatura de fusão do SiGM (em torno de 1480 °C), mas as perdas geradas por volatilizações e emissões gasosas tendem a minimizar a quantidade de silício obtido. Uma solução para esta questão seria a de menor tempo de residência e se aplicar à técnica de solidificação unidirecional, em cadinhos

refrigerados, onde o resfriamento é realizado com velocidade controlada de forma a manter uma interface sólido-líquido constante, onde as impurezas que possuem um coeficiente de segregação menor que a do silício sejam segregadas durante a solidificação, para o líquido remanescente, tendendo a se deslocar para superfície do material obtido e de fácil remoção após completa solidificação.

Tabela 12. Resultados da análise química realizada por FRX na matriz vitro-cerâmica obtida por refusão a plasma.

	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Outros</i>
<i>Exp. 01</i>	23,331	0,120	51,451	6,723	4,743	13,456	0,086
<i>Exp. 02</i>	17,544	0,105	54,552	6,855	5,180	15,625	0,139
<i>Exp. 03</i>	14,479	0,112	56,322	6,834	5,430	16,042	0,781
<i>Exp. 04</i>	14,151	0,110	56,196	7,140	4,322	15,004	0,077
<i>Exp. 05</i>	13,805	0,104	58,244	6,961	5,045	15,387	0,454
<i>Exp. 06</i>	14,621	0,110	59,423	6,322	5,154	13,844	0,526
<i>Exp. 07</i>	15,300	0,101	55,881	6,551	4,866	16,872	0,429
<i>Exp. 08</i>	16,804	0,111	56,321	6,847	5,412	13,625	0,880
<i>Exp. 09</i>	18,771	0,112	55,321	6,624	5,321	13,155	0,696
<i>Exp. 10</i>	20,254	0,100	54,351	7,210	5,310	12,077	0,698
<i>Exp. 11</i>	17,358	0,121	57,441	6,553	5,322	12,688	0,517
<i>Exp. 12</i>	19,331	0,102	55,521	7,322	5,132	17,541	0,183
<i>Exp. 13</i>	18,355	0,114	56,874	7,102	5,112	12,341	0,102
<i>Exp. 14</i>	16,854	0,107	55,684	6,453	5,008	15,318	0,576
<i>Exp. 15</i>	17,568	0,110	56,352	6,768	5,212	13,554	0,436
<i>Exp. 16</i>	17,652	0,100	56,422	6,732	5,221	13,105	0,768
<i>Exp. 17</i>	19,544	0,111	56,941	6,388	4,632	11,945	0,439
<i>Exp. 18</i>	13,853	0,100	59,631	7,853	5,508	12,771	0,284
<i>Exp. 19</i>	15,103	0,103	57,373	6,520	5,651	14,553	0,697
<i>Exp. 20</i>	12,544	0,113	58,703	6,771	5,460	15,861	0,548
<i>Exp. 21</i>	13,133	0,110	57,661	6,510	5,322	16,513	0,751
<i>Exp. 22</i>	14,687	0,100	55,655	6,541	5,544	16,701	0,772
<i>Exp. 23</i>	12,620	0,100	58,701	6,745	5,662	15,438	0,734

Em ambas as tabelas 11 e 12 o carbono passou por um refinamento visto que, por sobreposição de linhas espectrais o mesmo aparece em uma proporção muito elevada, por conta disto valores obtidos foram corrigidos pela curva de calibração, gerada para o carbono, tanto para as amostras de SiGM bem como para a matriz vitro-cerâmica; outro fator que podemos notar é o elevado valor do Si presente ainda na matriz vitro-cerâmica, este fato se deve a análise pelo espectrômetro de fluorescência de raios-X não distinguir as fases do silício presente, seja ela livre ou as demais formas, para uma correta determinação quantidade do silício livre utilizamos as leituras do Pico do silício $28,4^\circ$. (111) em 2θ e aplicamos na curva de calibração.

A difração de raios-X do material vitro-cerâmica resultante da refusão da escória mostra a presença majoritária de fase semi-amorfa, de acordo com o perfil bastante largo (com largura a meia altura da ordem de 10° em 2θ), de acordo com a figura 45. A quantidade de silício remanescente na matriz vitro-cerâmica foi estimada usando a curva de calibração do Si (111), obtendo-se como resultado médio, 0,45% de SiGM ainda presente. Este resultado indica uma eficiência média de 98,5% de recuperação do silício presente. Os resultados das medidas do SiGM remanescente na **matriz vitro-cerâmica** em algumas amostras representativas encontram-se na tabela 13.

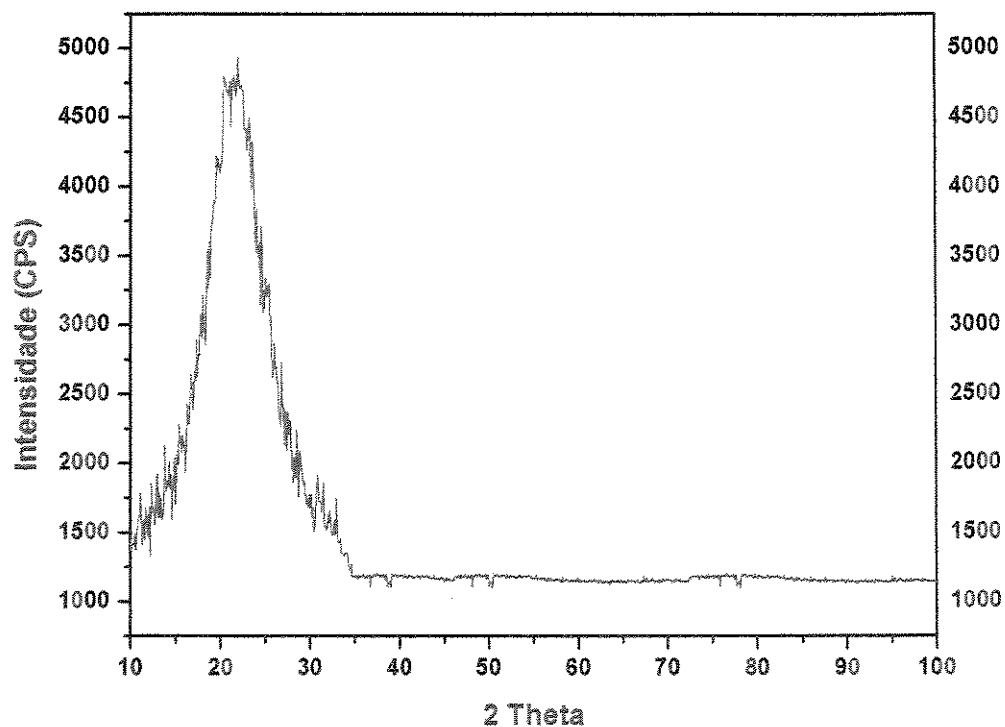


Figura 45. Difratograma típico de Matriz Vítreo Cerâmica

Tabela 13. Porcentagem em massa de SiGM ainda retido na matriz vitro-cerâmica resultante da refusão por plasma.

	% Massa do Si		% Massa do Si
<i>Exp. 01</i>	0,47	<i>Exp. 13</i>	0,39
<i>Exp. 02</i>	0,35	<i>Exp. 14</i>	0,42
<i>Exp. 03</i>	0,32	<i>Exp. 15</i>	0,42
<i>Exp. 04</i>	0,55	<i>Exp. 16</i>	0,50
<i>Exp. 05</i>	0,51	<i>Exp. 17</i>	0,37
<i>Exp. 06</i>	0,48	<i>Exp. 18</i>	0,40
<i>Exp. 07</i>	0,60	<i>Exp. 19</i>	0,62
<i>Exp. 08</i>	0,38	<i>Exp. 20</i>	0,46
<i>Exp. 09</i>	0,44	<i>Exp. 21</i>	0,54
<i>Exp. 10</i>	0,42	<i>Exp. 22</i>	0,33
<i>Exp. 11</i>	0,55	<i>Exp. 23</i>	0,32
<i>Exp. 12</i>	0,31	<i>Exp. 24</i>	0,24

No difratograma da figura 46, realizado na amostra de silício metálico extraído via plasma, torna-se notória a presença de uma única fase cristalina pertencente ao próprio Si, não sendo perceptível a ocorrência de outras fases a não ser em nível de traços.

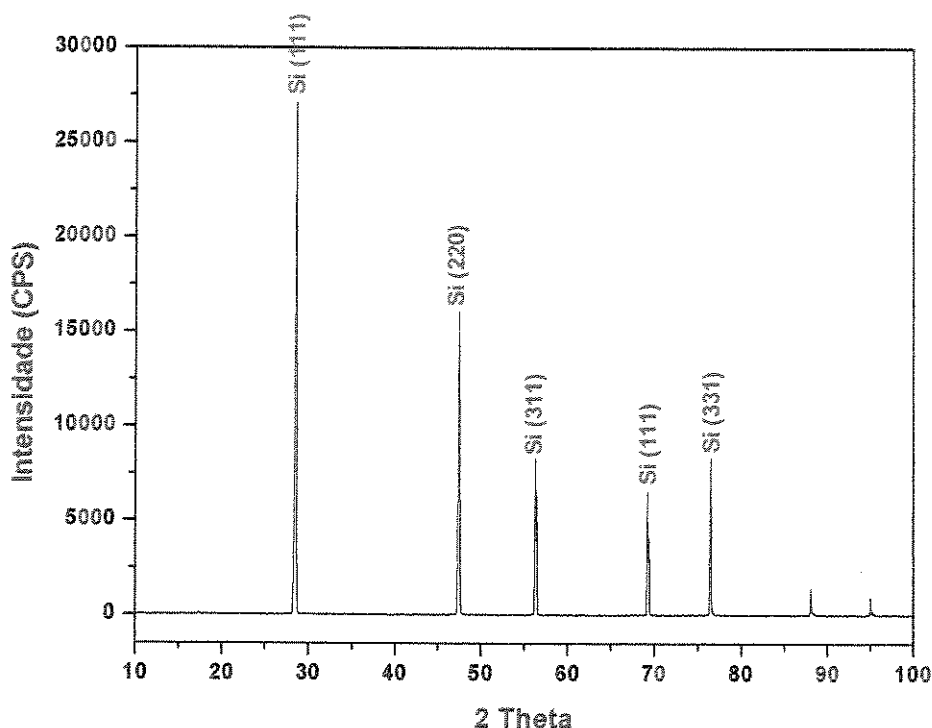


Figura 46. Difratograma de raios-X do silício metálico recuperado por plasma.

A metodologia desenvolvida para análise de escórias, silício e resíduos gerados, bem como a quantificação da fase de silício metálico presente em escórias se mostrou de fácil aplicação e de resultados seguros e conclusivos;

Pelos resultados obtidos e apresentados podemos concluir que o silício resultante da refusão das escórias a plasma situa-se dentro dos padrões comerciais e o processo em si demonstra a alta eficiência do processo de recuperação da escória, conforme é demonstrado pela tabela 14, onde comparamos o SiGM recebido e especificado pela empresa produtora e o silício metálico recuperado das escórias pelo plasma. Pela tabela podemos notar que o silício se encontrar nos padrões admissíveis de comercialização.

Tabela 14. Comparação do SiGM Comercial e o SiGM recuperado das escórias por plasma (% massa).

Elementos	SiGM Empresa Produtora (CBCC)	SiGM Recuperado Por Plasma (IPT –GP)
Si	98,5	98,6
Fe	0,10	0,26
Ca	0,25	0,14
Al	0,25	0,24
C	0,03	0,17
Cu	0,01	0,06
Outros	0,86	0,53

A recuperação via plasma apresenta como principais vantagens:

- i. *Permite a introdução de um gás inerte e/ou reativo ao processo possibilitando uma maior flexibilidade para promover favoravelmente o deslocamento do equilíbrio termodinâmico estabelecido nas reações de síntese do silício, e de eliminação de impurezas;*
- ii. *O plasma térmico permite atingir elevadas temperaturas possibilitando em uma primeira etapa a conversão de todo o SiO_2 na fase SiO (gás), que quando gerada permite reter as impurezas provenientes do quartzo e redutor na fase líquida; possibilitando assim em uma segunda etapa a redução do SiO (gás) pelo C ou SiC formado, gerando assim o silício com elevada pureza;*
- iii. *O emprego de elevadas temperaturas e a introdução de um gás ao processo, favorece a cinética de reação inclusive à eliminação de impurezas, isto ocorrendo pelos mecanismos de volatilização ou de extração líquido-líquido ou líquido-gás;*

O emprego da tecnologia do plasma mostrou ser interessante na medida em que permite elevadas temperaturas, o que favorece a separação de fases e a rápida volatilização de impurezas, a cinética de reações metal/escória, e o total controle da atmosfera (introdução de variadas

atmosfera), visando uma maior eficiência do processo podendo inclusive ativar o refino do silício empregando-se o próprio do gás de plasma.

A extração líquido-líquido e da extração líquido gás, se baseia no princípio de manter uma baixa atividade química dos elementos que se deseja eliminar (**impurezas**).

A volatilização das impurezas dissolvidas pode ser realizada para aquelas cuja pressão de vapor são mais elevadas que o próprio silício, tais como: *Ca, Al, Mg, Fe*, etc., através da avaliação de seus coeficientes de volatilidade relativa, além do plasma facilitar cineticamente o transporte de massas a interface metal/gás. A velocidade de eliminação destas impurezas é ativada através de parâmetros cinéticos, favorecidos pelo emprego de plasma, tais como: coeficiente de difusão, coeficiente de transferência de massa, viscosidade das escórias, entre outros fatores. Pelos experimentos podemos observar que elementos (**impurezas**) de pequeno número atômico como **Ca, Na e K**, foram minimizados pela refusão a plasma, o que nos leva a concluir que tais elementos são parcialmente perdidos como resultado de evaporação durante a refusão a plasma. É importante citar que no processo a plasma não há combustão ou queima dos componentes residuais, não gerando compostos da combustão como dioxinas, furanos entre outros.

Um fator importante a ser citado é o decréscimo nos gases gerados durante o processo de refusão das escórias por plasma, principalmente quando comparado ao processo convencional. Neste último, é também notória a grande emissão de monóxido de carbono, que, devido à sua elevada temperatura na região de exaustão (superiores a 600 °C), estimula-se sua reação como o oxigênio atmosférico, gerando o dióxido de carbono (~4,5 kg de CO₂ para cada kg de silício produzido). Não obstante, cerca de ~0,15 kg da carga de SiO₂ poderá ser transformada em partículas sub-micrométricas de sílica.

Em resumo a aplicação do plasma térmico, com alta ativação térmica e atmosfera reativa mais controlada foi um dos principais fatores para os bons resultados alcançados, os quais atingiram eficiência de recuperação de escória de Si da ordem de 98,5% em massa. Não obstante, a pureza da escória de Si segregado na escória pelo processo a plasma, alcançou padrões

comerciais, fato que pode consagrar a utilização da tecnologia de plasma à agregação de valor para escórias de silício. Sendo assim, potencializa-se a recuperação das escórias de modo sustentável; da geração de ~200 mil toneladas/ano de escórias de Si gerados pelo processo convencional de carboredução, representaria uma recuperação de aproximadamente 10 mil toneladas/ano de escória de Si, somente em nosso país.

Em relação à viabilidade econômica para recuperação da Escória de Si contido nas escórias de seu processamento, estudos demonstram que para construção de uma planta industrial para a recuperação de 500 ton/ano de escória de Si teria um custo inicial de US\$ 2.500,00 mil, com retorno dos investimentos em 2 anos (Szente, 2001). Analogamente, um processo para a recuperação de escórias de alumínio, pode recuperar a escória de Si agregado nas escórias com baixo consumo de energia elétrica. Atualmente. Para o exemplo citado, necessita-se de apenas 0,3 kWh/kg de alumínio recuperado, se comparado aos 12 kWh/kg de alumínio produzido a partir do minério bruto, num processo convencional. Outro estudo comparativo que podemos citar é o de Phylipsen e Alsema, onde é citado que 35% do consumo energético consumido no processo de produção do SiGM é despendido nas emissões gasosas (Phylipsen, 1995), onde este fato ocorre em pequenas proporções com o uso do plasma. Em nosso trabalho comparamos com a recuperação de escórias de alumínio, aplicando em nossos experimentos a ordem de magnitude esta em torno de 3 kWh/kg de silício recuperado.

A recuperação do silício ainda retido nas escórias se mostra economicamente e ambientalmente viável; os custos da conversão a plasma dependem diretamente da capacidade de recuperação energética do material ou recuperação do material utilizado, em nosso estudo as escórias de silício metálico.

Também é significativa a viabilidade relativa à obtenção de maior pureza da escória de Si via recuperação a plasma com a possibilidade aplicação de refusão do silício obtido e o emprego de um processo baseado em solidificação unidirecional visando o um qualidade superior do silício recuperado.

5.0.Conclusões

1) As metodologias aplicadas às análises estruturais e químicas (FRX e DRX), inclusive quanto a construções de curvas de calibração se mostraram de fácil aplicação e de resultados seguros e conclusivos;

2) Do ponto de vista ambiental, visando à reciclagem, recuperação e reutilização das escórias, a caracterização das fases cristalinas e amorfas, por análises quantitativas e qualitativas utilizando em conjunto as técnicas de difração e espectrometria de fluorescência de raios-X, foram de grande interesse, tendo em vista que as suas propriedades físicas e químicas estão intimamente relacionadas a sua composição e as suas propriedades estruturais.

3) A Refusão a plasma permitiu, através do refino dos silicatos ou da fase metálica produzida, a recuperação (reciclagem) dos metais de alto valor agregado.

4) As escórias analisadas apresentaram um teor médio de silício metálico (silício livre) retido de 35%. A qualidade do silício recuperado foi da ordem de 98,5% em média, principalmente com relação ao teor de silício e diminuição da quantidade inicial de cálcio.

5) Um alto rendimento relativo à recuperação da escória de Si pode ser apreciado com os ensaios conduzidos neste trabalho. A aplicação do plasma térmico, com alta ativação térmica e atmosfera reativa mais controlada foi um dos principais fatores para os bons resultados alcançados, os quais atingiram eficiência de recuperação de escória de Si da ordem de 98,5% em massa. Não obstante, a pureza da escória de Si segregado na escória pelo processo a plasma, alcançou padrões comerciais, fato que pode consagrar a utilização da tecnologia de plasma à agregação de valor para escórias de silício.

6) Os resultados obtidos vêm a beneficiar o aprimoramento do processamento e produção do SiGM, do qual depende a área de atividade humana que tem experimento o maior crescimento de todos os tempos, a tecnologia da informação e futuramente a conversão fotovoltaica da energia solar. A obtenção do SiGM de maior pureza pela aplicação de tecnologias alternativas, e a reciclagem das escórias abrem grandes perspectivas de impacto sócio-econômico.

Sugestão para trabalhos futuros

- Realizar análise completa das reações termodinâmicas e cinéticas que controlam os processos de fusão a plasma seja nas etapas de redução ou na extração;
- Aplicação de gases diferentes aos aplicados neste trabalho, para recuperação das escórias, principalmente aliados ao vapor d'água, com a finalidade de eliminação do Boro;
- Aplicação de solidificação controlada das escórias fundentes com a finalidade de minimizar o teor das impurezas retidas no silício metálico e conseqüentemente obter um silício de grau de pureza elevado.
- Estudo completo das propriedades e possíveis aplicações da matriz vitro-cerâmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAFE - Associação Brasileira de Produtores de Ferroligas e de Silício Metálico
<http://www.abrafe.ind.br/produtos.htm> – 10/07/2003 – 1:44 AM.
- Addona, T. and Munz, R.J., “*Thermal Plasma Production of Fumed Silica: The Effect of Quench Conditions on Thickening and Thyrotrophic Ability*”. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 72, pp. 476-483, June, 1994.
- Alexander L. A. and Klug, H. P. “*Basic Aspects of X-Ray absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures*”, Anal. Chem., 20, pp. 886-889, 1948.
- American Society for Metal – *Metal Handbook*, Vol. 1, 1961.
- ASTM F1391-93; *American Society for Testing and Materials*, Norma F1391-93.
- Baranauskas, V; “*Tecnologia dos cristais de Silício em microeletrônica*”, ISBN 85-268-0136-8, Editora UNICAMP, 80 pp, 1990.
- Bathey, BR; Cretella, MC; “*Review of Solar-Grade Silicon*”; J. Materials Science, v.17, pp. 3077-3096, 1982.
- Bertalozzi, R., Arruda, A. C. F.; *Contribuição Técnica nº 1987, Metalurgia-ABM*, v 42, n 348, pp. 787-791, nov/1986.
- Bertin, E.P.; “*Principles Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*”. Cap. 1, Plenum Press; Nova York, 1970.
- Birks, L. S.; *X-Ray Spectrochemical Analysis*; vol.11; 2ª ed.; Interscience Publishers; Nova York, cap.07 e 08, 1969.
- Boger, Z.; Karpas, Z. *Anal. Chem. Acta*. Vol. 294, p. 243, 1994.
- Boulos, M., Fauchais P. & Pfender E. *Thermal Plasma*. Vol. I – Fundamentals and applications. NY: Plenum Press, 1995.
- Brosnan, J.G. and Spratt, D.M. “*”Silicon Production by SimCoa Operations Pty Ltd at Kemerton, WA”*”. Relatório Interno, SimCoa Operations Pty, Kemerton, Western Australian, 1993.
- Brown, M. E. “*Introduction to Thermal Analysis*”. Chapman and Hall , pp. 1-6, 23-49. London, 1988.

- Bosch Reig, F.; Gimeno Adelantado, J. V.; Peris Martinez, V.; Bosch Mossi, F. *Spectrochim. Acta*. 50B, p. 739, 1995.
- Burkhard R.: W. Hoffelner and R.C.Eschenbach. "*Recycling of metals from waste with thermal plasma*". Resources, Conservation and Recycling, 10, pp.11-16. Elsevier Science B.V. pp. 11-16, 1994.
- Chandra P. Khattak, David B. Joyce, Frederick, S. "*A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon*". Solar Energy Materials & Solar Cells 74, pp. 77–89, 2002.
- Chantillon, C.; Allibert, M, "*Étude Thermodynamique par Spectrométrie de Masse des Alliges Aluminium-Silicium d 1000 a 1700K*". High Temperatures – High Pressures, N°. 7, pp. 583-594, 1975.
- Chapman, C.D. J.K. Williams, D.M. Iddles, C.P. Heanley. "*Plasma Treatment of Waste Materials*". Tetronics Research and Development Co. Jan/1995
- Chipman, J.; Rein, R. H.; "*The Distribution of Silicon between Fe-Si-C Alloys and SiO₂-MgO-Al₂O₃ Slags*". Transactions of Metallurgical Society of AIME, N°. 227, pp. 1193-1202, 1963.
- Chipman, J.; "*Activity of SiO₂ in Slags*". Transactions of Metallurgical Society of AIME, N°. 221, p. 1272, 1961.
- Chipman, J.; Rein, R. H.; "*Activities in the Liquid Solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃- at 1600 °C*". Transactions of the Metallurgical Society of AIME, N° 233, pp. 415-425, 1965.
- Criss, J. W.; Birks, L. S.; *Anal. Chem*, 40, p. 1080, 1968.
- Copeland L. E. and Bragg, R. H. "*Preparation of Samples for the Geiger Counter Diffractometer*", ASTM Bull, 228, pp. 1-5, 1958.
- Cullity, B.D. "*Elements of X-ray Diffraction*". 2ªedição, Londres, 1978.
- Dana, J. D.; Hurlbut, C. S. *Manual de Mineralogia*. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 1984.
- Desai, P. D., "*Thermodynamic properties of select binary aluminum alloy system*". Journal of Physical Chemistry, Vol. 16(1), pp. 109-124, 1987.
- Dosaj, V.D., May, J.B., Mueller, H.G. and Kock, E., "*Plasma smelting of silicon*" INFACON'89, pp. 206-212, 1989.
- Elliot, J. F., "*Thermochemistry for Steelmaking*". Vol. II, Reading: Addison-Wesley Publishing Company Inc., pp. 652 – 667, 1963.

- Elyutin et al. ***“Production of Ferro Alloys Electrometallurgy”***, 1957.
- Ewing, G. W. ***“Métodos Instrumentais de Análise Química”***; Vol. 01; Ed. Edgard Blucher; São Paulo, cap. 09, 1972.
- Fairchild, W.T., ***“Electric Manufacture of Silicon Metal”***, JOM, pp. 55 - 58, Aug., 1970.
- Ferreira, N. J. B.; Tosetti, João P. V.; Jorge J. Wolvovich; ***“Refino de Silício Grau Metalúrgico”***. Metalurgia & Materiais, pp. 914 - 930, setembro, 1994.
- Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J.; Dutra, C. V.; Gomes, C. B. ***“Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia”***. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1984.
- Forwald, A. G. et al.; ***“Oxygen in silicon: occurrence and influence on the direct process to methylchlorosilanes”*** In: Proceedings Silicon for the Chemical Industry II, 1994.
- Galgani, R.K.; Mohanty, B. C.; Gummiest, J. L.; Syamaprasad, U.; Nayak, B. B.; Singh, S. K. and Jena, P. K. ***“Studies on Slag Refining and Directional solidification in the Purification on Silicon”***. Solar Energy Materials, vol. 16, pp. 297-307, 1987.
- Gans, I. and Gauvin, W.H., ***“The Plasma Production of Ultra fine silica Particles”***, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, pp. 438-444, Jun, 1988.
- Garcia-González, M.; Haro-Ruiz, M.D. Hernández-Laguna. ***A. Analyst***. 117, p. 1169, 1992.
- Garivait, S.; Quisefit, J.P.; Chateaubourg, P.; Malingre, G. ***“X-Ray Spetrom”***. 26, p. 257, 1997.
- Godoy, P.H.; Mendes, W.; Morales, R.C.; Szente, R.N. and Suzuki, C.K. ***“Recycling of silicon slag using plasma technology”***, Sanchez, M.A., Vergara, F. and Castro, S.H., ***“Environmental Improvements in Mineral Processing and Extractive Metallurgy”***, University of Concepcion, 2000.
- Graf, K; Pieper, H.; ***“The behavior of Transition and noble metals in silicon”***; Semiconductor Silicon 1981, The Electrochemical Society, pp.331-343, 1981.
- Hajime Jimbo. ***“Plasma melting and useful application of molten slag”***. Waste Management, Vol. 16, N^{os} 5/6, pp. 417--022, Elsevier Scienx La. Printed in Great Britain. 1996 ~ 1997.

Hutchison, S.G., Richardson, L.S. and Wai, C.M., *"Carbothermic Reduction of Silicon Dioxide – a Thermodynamic Investigation"*, Metal Transaction B, 19B, pp. 249-253, 1988.

JCPDS-ICDD – **Joint Committee for Powder Diffraction Std.** - Intern. Center for Diffraction Data, 1995.

JCPDS - **Powder Diffraction File-Inorganic**. Ed. JCPDS. Swarthmore, USA - 1973.

Johnson, T. and Eriksson, G. *"Technical Aspects on the Silicon Arc Furnace Process Based on Chemical and Thermal Equilibrium Computations"*, Scand. J. Met., vol. 9, pp. 283-291, 1980.

Julietti, RJ; and Reeve, CE; J. Br. Ceram. Trans. Vol. 90, pp. 85-89, 1991.

Julietti, RJ; J. Br. Ceram. Trans.; Vol.90, pp. 175-179, 1981.

Kataoka, Y. *"Standard less X-Ray Fluorescentes Spectrometry (Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library)"*. The Rigaku Journal, Vol. 6, N° 1, 1989.

Kataoka, Y. *The Rigaku Journal*, Vol. 20, N° 28, 1989.

Kohno, H.; Murata, M.; Kataoka, Y.; Arai, T. *Jpn. Adv. X-Ray Anal.* Vol. 19, p. 307, 1988.

Koichiro Kinto. *"Ash melting system and reuse of products by arc processing"*. Waste Management, Vol. 16, N° 5/6, pp. 423-430. Elsevier Science Ltd, 1996.

Kong, P. C.; Pfender, E.; *Langmuir*, Vol. 3 N° 2, p 259, 1987.

Klug, H. P., Alexander, L. E. *"X Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials"*. New York, John Wiley & Sons, 1979.

Klug, H. P. And Alexander, L. E. *"X- Ray Diffraction Procedures"*. 2^a. Ed, John Wiley & Sons, Inc. 1974.

Kolobova, K.K; Trud. Vses. Gos. Inst. Nauchno-Issled. Proektn Rabot Ogneupom. Prom. Vol. 31 pp. 195-202, 1961.

- Laroze, G.; *"Influence of the oxygen pollution of silicon metal in the rochow synthesis"*. In: Proceedings Silicon for the Chemical Industry II, 1994.
- Leyden, D. E. *Spectroscopy*. Vol. 2, p.28, 1987.
- Leyden, D. E. *"Fundamentals of X-Ray Spectrometry – as Applied to Energy Dispersive Techniques"*. Trator X-Ray, INC.; cap. 1, 2 e 7, 1984.
- Lovesa, A. F.; Al'Mukhamedov, I. A.; Tyumentsev, V. N.; Luzhonova, M. A., *"Thermodynamic Properties of Liquid aluminium – Silicon Alloys"*. Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 51(2), pp. 290-291, 1977.
- Lucio, A. et al. *"Metalurgia dos Ferro-Ligas"*. Edição da Escola de Engenharia da UFMG, 1980.
- Luxan, MP; Sotolongo, R; Dorrego, F; Herrero, E ; *"Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace"*; Cement-and-Concrete-Research. Vol. 30 n 4, pp. 517-519, 2000.
- Macrae, D. R.; *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, 9 (1), pp. 85S-118S, 1989.
- Mazumdar, D. and R.I.L. Guthrie: *"The Physical and Mathematical Modelling of Gas Stirred Ladle Systems"*. ISIJ International, Vol. 35 No. 1, pp. 1-20, 1995.
- Mendes, Wanderley; Morales, R. C.; Szente, R.N.; Souza, L.B. e Suzuki, C.K. *"Recuperação de silício a partir de escórias por tecnologia de plasma"*. Anais do 1º. Congresso internacional de uso da biomassa plantada para produção de Metais e geração de eletricidade, mídia eletrônica. 2001.
- Meraikib, M. *"Silicon distribution between blast furnace slag and hot metal"*. Ironmaking and Steelmaking, vol. 27 No. 4, pp. 280-285, 2000.
- Ministério das Minas e Energia – MME, - www.mme.gov.br/smm/anuario2002/pIndmnf.htm – 10/07/2003 - 1:44 PM.
- Morales, R.C; Mendes, W.; Szente, R. N.; Suzuki, C. K. *"Síntese de Silício por Plasma Térmico"* Anais do 1º. Congresso internacional de uso da biomassa plantada para produção de Metais e geração de eletricidade, mídia eletrônica. 2001.

- Morales, Rone César; Mendes, Wanderley; Suzuki, Carlos Kenichi; *"Metallurgical Grade Silicon Metal Extraction From Slag Using Thermal Plasma"*, CIENTÍFICO INTERNACIONAL, XXV ICPIG - International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Vol. 1, pp.195-196, Nagoya, JAPAO, 2001.
- Morales, R.C.; Mendes, W.; R.N.; Godoy, P.H.; Szente, R.N. e Suzuki, C.K. *"Síntese de carbeto de silício por plasma térmico a arco transferido"*, Anais do 45^o. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001.
- Mossé, A.L.; Hebecker, D. and Kuznetsov, G. N. *"Use of a plasma reactor with a three-jet mixing chamber for processing of liquid toxic waste material"*s. Journal of Engineering, Physics and Thermophysics, Vol. 70. N^o. 1, 1997.
- Nagamori, M.; Malinsky, I.; and Claveau, A. *"Thermodynamics of the Si-C-O system for the production of silicon carbide and metallic silicon"*, Metal. Trans. B 17B, pp. 503-514 (Sep/1986).
- Nagata, N. Bueno, Maria Izabel M. S.; Peralta-Zamaora, P.G. *"Métodos Matemáticos para Correção de Interferência Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-x"*. Química Nova, Vol. 24 No. 4, São Paulo Julho/Agosto, 2001.
- Neto, J.B.F; Tosetti, J.P.V, Wolvovich, J.J. *"Refino de Silício Grau Metalúrgico"*, Revista Metalurgia & Materiais-ABM - 48^o Congresso, Contribuição Técnica n^o 2.399, pp. 914-930 Set. /1993.
- Nayak, B. B.; Mohanty, B C.; Singh, S. K. *Journal. Am. Ceram. Soc.* Vol 79(5), p.1197, 1996.
- Ohno, K.; Fujiwara, J.; Morimoto, I. *X-Ray Spectrometry*. Vol. 9, p.138, 1980.
- Phylipsen, G.J.M.; Alsema, E.A.. *"Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules"*. a study by commission of the Netherlands Agency for Energy and the Environment, NOVEM, Report no. 95057. Department of Science, Technology and Society, Utrecht University, setember, 1995.
- Pickles, C. A.; Toguri, J M.; Simpson, C. J.; *British Ceram Trans.*, 94 (3), p.89, 1995.
- Pocklington, David. *"Recovering metals from flue dust with plasma technology"*. Steel Technology International, pg 351-353, 1989.

- Rennó Gomes, Mario. ***“O silício Grau metalúrgico”*** – Metalurgia-ABM, Vol. 39 Nº 319, Nov. 1983.
- Rigaku. ***“Análises Químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X”***. Rigaku Industrial Corporation, Application Laboratory, Osaka, Japão, 1988.
- Sahin, Y.; Karabulut, A.; Budak, G. **Appl. Spectrosc. Rev.** Nº. 31, p. 333, 1988.
- Sayce, I. G., ***“Heat and mass transfer in thermal plasmas”*** Pure & Apply. Chem., Vol. 48, pp. 215-228, Pergamon Press, 1976.
- Shiraiwa, T.; Fujino, N. **Japan. Jour. Apply. Phys.** Nº. 5, p. 886, Japan, 1996.
- Shveikin, G.P. and Perelayev, V.A., ***“Processing Mineral and technogeneous Raw Materials by Carbothermical reduction”***, Russ. Chem. Bull. Vol. 46(2), pp. 219-231, 1997.
- Stanley, E.K., ***“Manufacture of High Purity Silicon Metal”***, Electric Furnace Conference Proceeding. Vol. 42, pp. 151-155, 1984.
- Suzuki, CK; Szente, RN; ***“Aplicação do Silício em Geração de Energia: Status Atual e Perspectivas Futura”***, Anais: 1º. Congresso Internacional de Uso da Biomassa Plantada para Produção de metais e Geração de Eletricidade. Belo Horizonte - MG, Set, /2001, Mídia Digital.
- Suzuki, C.K., **Proceeding First Workshop on QITS: “Materials Life-Cycle and Sustainable Development”**, Published by UNU/IAS, pp. 11-20, Japan-Tokyo, 1998.
- Suzuki, K., Kumagai, T. and Sano, N. ***“Removal of Boron from Metallurgical-grade Silicon by Applying the Plasma Treatment”***. ISIJ Int., Vol. 32 No. 5, pp. 630-634, 1992.
- Szente, R.N.; Bender, O.W.; Schroeder, R.A. and Garcia. M.G. ***“Treating Electroplating Residues with Thermal Plasmas”***. JOM, p. 32, July 1998.
- Szente, R.N.; Comunicação Particular, 2001.
- Tice; W. K. and Tan, T. Y.” ***Nucleation of CuSi precipitate colonies in oxygen-rich Silicon”***. Applied Physics Letters, Vol 28(9), pp. 564-565. May 1, 1976.
- Trail, R. J. and Lachange, G. R. ***“A New Approach to X-Ray Spectrochemical Analysis. Geological Survey of Canada”***. pp. 57 - 64, Ottawa, 1967.

- Tsukishashi, F. et alli; ***“Effect of Na_2O addition on the partition of vanadium, niobium, manganese and titanium between $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ melts and carbon saturated iron”***. Transactions ISIJ, N°. 28, p. 164, 1988.
- Tuset, J: ***“Principles of Silicon Refining”***, International Seminary on Refining and Alloying of Liquid Aluminum and Ferro-Alloys, Trondheim, Norway, pp. 1-4, 1985.
- Tuset, J. K. S. and Raaness, O. ***“Reactivity of Reduction Materials for the Production of Silicon, Silicon-Rich ferroalloys and Silicon Carbide”***, Electric Furnace Proceedings – “Innovation and Improvement Metallurgical Practices – Ferroalloys”, pp. 101-107, 1976.
- Weiss, T. and Schwerdtfger, K. ***“Chemical equilibrium between silicon and slag melts”***. Metallurgical and Materials Transactions B. Vol. 25B, pp. 497-504, august, 1994.
- Wheeler, B.D. ***“Chemical Analysis of Ferrous Base Alloys Utilizing the Fundamental Parameters Technique Assisted by Standards of Similar and Dissimilar Materials”***. The Rigaku Journal, Vol. 15, 1, 1988.
- Zaghloul, Hany. ***“Plasma arc cleanup about to catch fire”***. ENR. November 27, 1995.