ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL D
TESE DEFENDIDA POR RONE CESAR MORALE
E APROVADA PEL
COMISSÃO JULGADORA EM 22 / 10 / 2003
ORIENTADOR

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

Estudo do ciclo de obtenção do silício e carbeto de silício usando carvão de bagaço de cana-de - açúcar em reator de plasma

290 403/97

Autor: **Rone Cesar Morales**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**
Co-Orientador: **Roberto Nunes Szente**

10/03

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

Estudo do ciclo de obtenção do silício e carbeto de silício usando carvão de bagaço de cana-de - açúcar em reator de plasma

Autor: **Rone César Morales**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**
Co-Orientador: **Roberto Nunes Szente**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos

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

Campinas, 22 de outubro de 2003
S.P. - Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
M792e
V ____ EX ____
TOMBO BC/ 57177
PROC. 16/127/04
C ☐ D ☒
PREÇO 11,00
DATA 02/03/04
Nº CPD ____

CM00195070-1

BIB ID 310981

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

M792e

Morales, Rone Cesar
Estudo do ciclo de obtenção do silício e carbeto de silício usando carvão de bagaço de cana-de-açúcar em reator de plasma / Rone Cesar Morales.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Carlos Kenichi Suzuki e Roberto Nunes Szente
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Carvão Vegetal. 2. Quartzo. 3. Fluorescência de raio X. 4. Microscópio de raio X. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Szente, Roberto Nunes. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

UNIVESIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Estudo do ciclo de obtenção do silício e carbeto de silício usando carvão de bagaço de cana-de -açúcar em reator de plasma

Autor: **Rone César Morales**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**
Co-Orientador: **Roberto Nunes Szente**

Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
UNICAMP - FEM - DEMa

Prof. Dr. José Tomaz Vieira Pereira
UNICAMP - FEM - DE

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei
UNICAMP - FEM - DEMa

Prof. Dr. Ronaldo Santos Sampaio
RS CONSULTANTS/SINDIFER

Prof. Dr. Munemasa Machida
UNICAMP – IFGW/UNICAMP

Campinas, 22 de outubro de 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

DEDICATÓRIA:

Dedico este trabalho a toda minha família, particularmente a minha esposa Helena e minha filha Isabela, que souberam tolerar os longos períodos que me ausentei do nosso lar, para assim conduzir de forma racional meus trabalhos de pesquisa. Graças principalmente a compreensão e incentivos destes, consegui transformar momentos difíceis em situações superficiais.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

A adversidade é um trampolim para a maturidade.
(C.C. Colton)

AGRADECIMENTOS:

A Deus, por me iluminar com a graça de uma vida capaz.

A minha querida esposa Helena e filha Isabela.

Ao meu pai Geraldo Leon (sempre eterno para mim) e a minha amada mãe Maria.

Ao José Antonio e Priscila, irmãos a toda prova.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, cuja coerência de idéias e inabalável vontade somam-se a sua peculiar sabedoria; referencial à minha caminhada.

Ao Prof. Dr. Roberto Nunes Szente, pelas discussões, sugestões e aconselhamentos tão pertinentes, os quais mostraram seu brilhantismo no campo da pesquisa.

A FAPESP, que através de seu apoio financeiro, tornou possível este trabalho

Aos meus amigos Wanderley e Paulo, companheiros do dia-a-dia nos experimentos e discussões.

À Rita, pelo auxílio nas análises; ao Lourenço (Dino), por sua formidável competência técnica em processos a plasma; ao Pedrão e ao Antônio da seção mecânica do IPT, que tanto ajudaram nas montagens e manutenções do sistema; ao Luiz e a Ângela, cujo companheirismo já me fazem falta.

Aos demais companheiros do Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo (LIQC), pela amizade e apoio inabalável.

Ao DEMa/FEM e IPT, por cederem toda infraestrutura e recursos necessários para realização dos trabalhos e caracterizações relativas aos materiais obtidos.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

RESUMO

MORALES, Rone César, *Estudo do ciclo de obtenção do silício e carbeto de silício usando carvão de bagaço de cana de açúcar em reator de plasma*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 133 p.,outubro/2003.

O ciclo de obtenção do silício e materiais correlatos, a partir da carboredução do quartzo, caracteriza-se como uma das áreas de interesse estratégico, com perspectivas de crescimento sócio-econômico sempre ascendentes. Esta atividade, particularmente em nosso país, agrega fatores muito favoráveis, tais como a detenção das maiores reservas de quartzo e a grande disponibilidade de biomassa geradora de carvão vegetal. Dentre as aplicações mais atrativas destes materiais cabe destaque à fabricação de dispositivos fundamentais à conversão de energia fotovoltaica, tecnologia de informação, metalurgia de ligas especiais, e química fina, entre outros.

Por outro lado, os elevados custos, inclusive ambientais, para sintetizar tais materiais, aliado à utilização pouco racional das matérias-primas atualmente empregadas no processo convencional de carboredução por eletrodos submersos; sinaliza a necessidade de alternativas a este processo. Sendo assim, a presente pesquisa propõe a termo-redução do quartzo para silício (Si) e carbeto de silício (SiC), com uso de reator de plasma a arco transferido DC, utilizando-se da maior e mais importante fonte disponível de biomassa a nível nacional a ser utilizada como agente carboredutor: o carvão vegetal de bagaço de cana-de-açúcar.

Os trabalhos aqui apresentados culminaram em importantes observações sobre os mecanismos de síntese de politipos de carbeto de silício (SiC) e silício metálico (Si), estabelecendo comparações entre carboreduções conduzidas com utilização de quartzo, sílica amorfa, carvão vegetal de eucalipto, de bagaço de cana, e grafite. Além do desenvolvimento de instrumentos em tecnologia de plasma, as contribuições deste trabalho se estenderam ao aproveitamento de finos de quartzo e carvão, com processo sob melhor controle operacional e ambiental.

Palavras-chaves: silício, carbeto, carvão vegetal, bagaço de cana, plasma térmico.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

ABSTRACT

MORALES, Rone César, *Study of silicon and silicon carbide processing cycle by use of sugar cane bagasse charcoal in plasma reactor*, Campinas-SP/Brazil; College of Mechanical Engineering; State University of Campina, Doctor Thesis, 133 p.,outubro/2003.

The cycle of extraction and processing of metal silicon and related materials has been considered as one of the most important area in terms of economical and technological interest. In terms of materials flow, the most attractive applications of silicon and silicon-related materials are optical fibers, microchips and solar cells, and other applications in special alloys and silicone-base materials. Particularly in Brazil, if the point of crude silicon feed-stock supply is considered, this subject is closely related to favourable conditions, such as, a huge natural resource of quartz ores, and an enormous availability of biomass for charcoal production.

However, the basic processing of metal silicon and related materials by carbothermic reduction of quartz ore has a very low energetic efficiency and some unsustainable aspects in terms of raw-materials extraction and utilization.

The present research constitutes an initiative to develop a thermal plasma technology for the carbothermic reduction of quartz into silicon (Si) and silicion carbide (SiC). DC transferred plasma torch, with charcoal made by sugar cane bagasse as carbon agent was used.

This research work was emphasized on the synthesis mechanisms for generation of both, silicon carbide politypes and metal silicon, using several carbonaceous agents and silicon dioxide (SiO2) raw materials carried out with the following input raw-materials: pulverized crystalline and amorphous quartz; charcoal from eucalyptus, sugar cane bagasse, and graphite. Besides the contribution related to the development of instrumentation in plasma technology, such as plasma torch and plasma reactors, this research was also able to demonstrate the use of raw-materials in form of powders of quartz and charcoal which are actually rejected by the current industrial carboreduction processing.

Key-words: metal silicon, silicon carbide, charcoal, sugar cane bagasse, thermal plasma.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Sumário

1. Introdução 1
2. Objetivos 4
3. Fundamentos 5
   3.1 Silício – um material ainda sem concorrentes 5
   3.2 Princípios reativos mais pertinentes ao processo convencional de carboredução do quartzo para Si e SiC 6
   3.3 A dinâmica reativa do processo de carboredução do quartzo 8
   3.4 – Características e processos dirigidos a formação do carbeto de silício 13
   3.5 Outras considerações pertinentes às reatividades do sistema Si-C-O 16
   3.6. A geração do plasma – domínios e exemplos 20
      3.6.1. Algumas vantagens da ativação térmica a plasma na carboredução do SiO_2 23
      3.6.2. Propostas de reatores a plasma visando a produção do silício 25
   3.7. Carbonáceos alternativos : ampliando fronteiras em sua aplicabilidade 27
4. Procedimentos experimentais 30
   4.1 Projeto e construção do conjunto tocha-reator para carboredução do quartzo 30
      4.1.2 Testes operacionais preliminares com a tocha de plasma 34
      4.1.2. Otimização dos parâmetros operacionais para a ativação térmica a plasma 35
   4.2 Usinagem de cadinhos de grafite para isolamento da amostras 37
   4.3 Construção da câmara metálica pressurizada e dispositivo compactador 38
5. Metodologia 40
   5.1. Geração das amostras de carvão de bagaço de cana utilizados na pesquisa (Bag1, Bag2 e Fuligem) 42
   5.2. Metodologia para comparação estrutural entre os diversos carbonáceos utilizados 44
   5.3 Primeiros ensaios por batelada usando o volume total do vaso do reator (Grupo A) 47
   5.4 Ensaios de carboredução em cadinhos de grafite fechados sob diferentes temperaturas (Grupos B1, B2, B3). 48
      5.4.1- Grupo B1: Carboreduções entre 1550°C e 1670°C 48
      5.4.2- Grupos B2 e B3: Ensaios de carboredução à temperaturas próximas a 1800°C. 48
   5.5. Ensaios de carboredução utilizando a câmara pressurizada, com amostras contidas ou não em cadinhos de grafite colocados em seu interior (Grupos C1, C2) 49
      5.5.1 Compactação das amostras para utilização na câmara pressurizada 51
   5.6. Metodologia para análises estruturais e composicionais 53
      5.6.1. Análises por difratometria de raios-X (XRD) 53
      5.6.2. Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) 53
      5.6.3. Análises por microscopia eletrônica (SEM) 54
      5.6.4. Análises complementares: Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG/DTA); análise de porosidade das matérias-primas (BET). 54
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 56
   6.1 Análises estruturais por XRD 56
      6.1.1. Grupo A: Ensaio por batelada 56
      6.1.2. Ensaios em cadinhos de grafite - Grupo B1(quatro primeiros ensaios de carboredução conduzidos para temperaturas de 1550°C e 1670°C) 57

6.1.3. Ensaios em cadinhos de grafite - Grupo B2(Utilização de potências elétricas progressivamente crescentes para o plasma, alcançando temperatura de 1780°C) 59
6.1.4. Ensaios em cadinho de grafite – Grupo B3 (pré-inserção de Si metálico às amostras carboreduzidas a 1780°C). 60
6.1.5. Grupo C1- Arco de plasma incidindo diretamente sobre a pastilha contida na câmara pressurizada 64
6.1.6. Grupo C2: Arco de plasma incidindo diretamente sobre o cadinho de grafite contendo matéria-prima e disposto interiormente à câmara pressurizada 70
6.2 Análises composicionais por XRF 77
6.2.1. Grupo A: Ensaio por batelada 77
6.2.2. Grupos B1, B2 e B3: Ensaios em cadinhos de grafite 78
6.2.3. Grupo C1: Arco de plasma incidindo diretamente sobre a pastilha contida na câmara pressurizada 80
6.2.4. Grupo C2: Arco de plasma incidindo diretamente sobre o cadinho de grafite contendo matéria-prima e disposto interiormente à câmara pressurizada 81
6.3 Análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) 88
6.3.1. Grupo A: Ensaios por batelada 88
6.3.2. Grupos B1, B2 e B3: Ensaios em cadinhos de grafite 90
6.3.3. Ensaios utilizando a câmara pressurizada (Grupos C1 e C2) 93
6.4. Análises termogravimétricas e térmica diferencial (TG/DTA) para mistura SiO_2/C e de porosidade para os carbonáceos 99
7. Considerações sobre as particularidades dos processos a plasma e convencional 104
8. Conclusões 108
Referências bibliográficas 112
Apêndice I 118
Apêndice II 127

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Índice de Figuras

Figura 3.1. Diagrama da ativação térmica para síntese de Si conduzida em forno convencional por eletrodo a arco submerso. 9
Figura 3.2. Efeito da temperatura na pressão parcial de SiO (g) para as reações de interesse [Pickles, et.al., 1995]. 11
Figura 3.5. Rendimentos máximos teóricos para produção de silício metálico sob variadas alimentações (os números ao longo das curvas indicam o numero de moles, n, dos compostos das respectivas equações (C ou SiC)) [Nagamori et. al., 1986]..... 19
Figura 3.6.(esq.): Plasma a arco transferido DC e (dir.): Plasma a arco não-transferido DC. 21
Figura 3.7. Exemplo de projeto de reator a plasma para carboredução de quartzo [Sakaguchi et. al., 1995]..... 26
Figura 3.8. Participação dos estados brasileiros na produção de cana-de-açúcar até junho/2002 (milhões de toneladas)..... 28
Figura 4.1. Componentes e dimensões do reator piloto (dimensões em mm)..... 32
Figura 4.2. Vista de topo do reator piloto..... 32
Figura 4.3. Representação da disposição dos termopares no corpo do reator..... 33
Figura 4.4. Vista geral da câmara de reação..... 34
Figura 4.5. Fixação de alguns termopares..... 34
Figura 4.6. Sistema tocha-forno a plasma em operação..... 34
Figura 4.8. Vista longitudinal da tocha a plasma..... 35
Figura 4.9. Cabeçote da tocha a plasma. 35
Figura 4.10. Variação no rendimento da tocha de plasma em função da distância ânodo-cátodo (vazão de argônio em 18 lpm)..... 37
Figura 4.11 (esq.): Imagem da câmara de reação pressurizada e (dir): câmara pressurizada em operação mostrando acoplamento da tocha de plasma à sua tampa refratária. 39
Figura 4.12 (esq.) e (dir.): Respectivamente, esquematização e foto do dispositivo compactador utilizado para geração das pastilhas ("pellets") SiO_2 + C..... 39
Figura 5.1. Diagrama relativo à construção do instrumental a plasma e a evolução dos procedimentos experimentais voltados à carboredução do quartzo a plasma térmico..... 41
Figura 5.2. Forno elétrico para carbonização do bagaço..... 42
Figura 5.3. Balão de quartzo carregado com biomassa..... 42
Figura 5.4. Biomassa ao final do processo de carbonização. 42
Figura 5.5. Ciclone acoplado a um lavador de gases. 43
Figura 5.6. Vista do descarregamento da fuligem..... 43
Figura 5.7. Precipitação das cinzas no fundo das caldeiras..... 43
Figura 5.8. Análise por XRF comparando as impurezas contidas na Fuligem àquelas contidas nos carvões de bagaço carbonizado em fornos elétricos (Bag1 e Bag2)..... 44
Figura 5.9. Arranjo carbônico de natureza turbostrática (limitada ordenação dos cristais)..... 45
Figura 5.10. Arranjo grafítico para o qual a estrutura turbostrática tende a evoluir[d(hkl):3,35Å; Lc:6,70 Å]..... 45
Figura 5.11. (dir.) Variações no diâmetro (*La*) e altura do microcristalito (*Lc*) das duas amostras de carvão de bagaço (Bag1 e Bag2); carvão eucalipto (carv.) e Fuligem ; e (esq): Variação na distância interplanar referente ao microcristalito grafítico (d_{002}) para as mesmas amostras. 46
Figura 5.12. Esquematização para carregamento do reator..... 47

Figura 5.13. Detalhamento da câmara de reação pressurizada para síntese de Si e SiC com ativação térmica a plasma de arco transferido DC.....50
Figura 6.1. Procedimentos de análise que dividiu o disco em 4 secções radiais de ~15mm espessura cada (P1 a P4), além de outra camada transversal (DMI).....56
Figura 6.2. Perfis de difração de raios-X de todas as amostras pertencentes ao disco de SiC obtido.57
Figura 6.3. Perfis de difração de raios-X para as três primeiras amostras do Grupo B1.....58
Figura 6.5. Comparação entre perfis de difração de raios-X relativos ao Grupo B2.....60
Figura 6.6. Perfis de difração de raios-X das matérias-primas usadas no Grupo B3.....61
Figura 6.7. Perfis de difração de raios-X pertencentes ao grupo B3 após a síntese a plasma.....62
Figura 6.8 (*esq*): Monitoramento das intensidades do perfis de difração de raios-X baseados na reflexão principal do silício (111) e Figura 6.8 (*direita*): regressão linear obtida para construção da curva de calibração da amostra sintetizada com carvão de bagaço Bag2 (325 mesh).....62
Figura 6.9. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com reator despressurizado (Grupo C1).....65
Figura 6.10. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com diferentes aglutinantes e utilizando grafite como carbonáceo (Grupo C1).....66
Figura 6.11. Perfis de difração de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes aglutinantes e utilizando carvão de fuligem de cana-de-açúcar como carbonáceo (Grupo C1).....67
Figura 6.12. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com pré-inserção de carbeto de silício comercial agindo diretamente como agente redutor do SiO_2 (aglutinante 5% em massa de PVA) – Grupo C1.....68
Figura 6.13. Perfis de difração de raios-X relativos das amostras sintetizadas com carbonáceo de fuligem e grafite moídos a 325 mesh e compactadas com melaço de cana (Grupo C1).....70
Figura 6.14. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com diversos carbonáceo moídos a 200 mesh e compactadas com melaço em pó; contidos em cadinho de grafite e este no reator pressurizado (Grupo C2).....71
Figura 6.15. Detalhamento da amostra SiO_2 + grafite (+ 10 % melaço em pó) sintetizada dentro do cadinho de grafite com tampa.....71
Figura 6.16. Perfis de difração de raios-X relativos ao detalhamento das fases encontradas nas diversas porções do cadinho mostrado na Figura 6.15 (amostras moídas a 200 mesh antes da síntese)- Grupo C2.....72
Figura 6.17. Perfis de difração de raios-X relativos à inserção de fases intermediárias de SiC (comercial) adicionado sob variadas estequiometrias ao quartzo (200 mesh) -Grupo C2.....73
Figura 6.18. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com sílica amorfa e carbonáceos diversos (exceto amostra *Silicaamf*, a qual refere-se a matéria-prima *sílica amorfa*). (Grupo C2).....74
Figura 6.19. Composição química elementar majoritária das camadas do disco após síntese.....77
Figura 6.20. Distribuição das impurezas nas diferentes camadas do disco (Grupo A) analisadas por XRF (% em massa em relação ao total).....78
Figura 6.21. Participação dos elementos majoritários na conversão usando grafite como carbonáceo 81
Figura 6.22. Participação dos elementos minoritários na carboredução utilizando grafite como carbonáceo (Grupo C1).....82
Figura 6.23. Participação dos elementos majoritários na conversão com inserção de SiC. Amostras antes e após carboredução ("ini" e "fim", respectivamente - Grupo C2).....83
Figura 6.24. Participação dos elementos minoritários na conversão com inserção de SiC. Amostras antes e após carboredução ("ini" e "fim", respectivamente -Grupo C2).....83

Figura 6.25. Composição para amostras carboreduzidas com sílica amorfa, mostrando concentrações finais e iniciais em relação a síntese.....84
Figura 6.26. Participação dos elementos minoritários com amostras utilizando sílica amorfa - amostras antes e após carboredução (siglas"inicio" e "fim" , respectivamente)-Grupo C2. 85
Figuras 6.27 (esq.) e (dir.): Análise por SEM das amostras de SiC colhidas nas última e penúltimas camadas do disco sinterizado por batelada (P4 e P3, respectivamente), mostrando ocorrência de β-SiC (3C), α-SiC(2H) e formações fibrosas. 88
Figuras 6.28 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes microrregiões da penúltima e da primeira camada (P3 e P1 respectivamente); mostrando crescimento de cristais de SiC com morfologia irregular e relativo incremento da parte fibrosa. (Grupo A).....89
Figura 6.29. Relação entre o tamanho dos cristais e a presença de formações fibrosas nas várias camadas do disco sintetizado no Grupo A.....90
Figura 6.30. Análise por SEM das amostras resultantes que utilizaram grafite (a esquerda,) e eucalipto (a direita,). Amostras pertencentes ao Grupo B2 - sem moagem após síntese. Ampliação: 3.500X. 90
Figuras 6.31 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de carboredução conduzida com carvão de bagaço fuligem e Bag2, respectivamente - sem moagem após síntese (Grupo B2). 91
Figuras 6.32. Análise por SEM de carboredução conduzida com amostra de carvão de bagaço Bag1 (Grupo B2).....91
Figuras 6.33 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes microrregiões da amostras conduzidas com grafite e carvão de eucalipto, respectivamente (Grupo B3).....93
Figura 6.34 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes regiões das amostras com carbonáceo Fuligem e Grafite, respectivamente (moagem a 325 mesh antes da confecção da pastilha). Ampliação: 1.300 e 1.500X. (Grupo C1) 94
Figuras 6.35 (esq.) (dir.): Análise por SEM das amostras do grupo C2 que utilizaram grafite e eucalitpo, respectivamente. Ampliação: 1.000 e 2.000X. 94
Figuras 6.36 ((a) até (d):Detalhamento para amostra sintetizada com carbonáceo eucalipto; onde (a) é a vista de topo do cadinho (já sem tampa), utilizado na carboredução com carbonáceo grafitico conduzida dentro da câmara de reação pressurizada; (b): porção que resultou em cristobalita e quartzo não reagido; (c): cristais de β e α-SiC na faixa "verde" (sugere nucleações homogêneas); e (d): cristais de β-SiC sob a forma de "whiskers" no local mais próximo ao contato com o arco de plasma - Grupo C2 95
Figura 6.40 (esq. e dir.): Análise por SEM de diferentes regiões da amostra que utilizou carbonáceo fuligem para carboredução de SiO_2. Ampliação: 40 e 1.500X. 98
Figura 6.41. Ensaio por TG/DTA para carboredução de SiO_2/C (grafite) nas molaridades 1:3 e 1:2, com taxa de aquecimento/resfriamento de 20°C/min e temperaturas máxima de 1570°C. 100
Figura 6.42. Relação entre a distribuição dos raio médio dos poros dos carbonáceos utilizados em função da razão entre seus respectivos volume e variação de raios dos poros, calculados pela metodologia de adsorção de gás (BET). A variação dos raios dos poros representam médias aritméticas entre diferentes faixas de tamanho de poros definidas através ao longo do ensaios por diferentes pressões parciais de equilíbrio do sistema. 103
Figura 7.1. Estrutura carbonáceas contendo SiC que agrega pontos de Si em seu interior, encontrado em meio a carga do forno convencional 105
Figura 7.2. Diagrama proposto sobre a evolução para síntese de Si e SiC eventualmente depositados na superfície interna da câmara pressurizada 107

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Transformações alotrópicas experimentadas em amostras de SiC induzidas por impurezas (amostras iniciais de SiC com alta pureza) [Page, 1990] 15
Tabela 4.1. Composição e características físicas do revestimento para o reator. 31
Tabela 4.2.Componentes para montagem do reator. 32
Tabela 4.3. Posicionamento relativo para termopares 33
Tabela 5.1. Síntese dos parâmetros de ensaios para os três grupos amostrais utilizados 49
Tabela 5.2. Parâmetros de ensaios para carboredução das amostras compactadas e sintetizadas exclusivamente com a câmara pressurizada. 51
Tabela 5.3. Estudo paramétrico sobre a compactação das pastilhas de SiO_2 + C (pré-moagem entre 170-200 mesh) 52
Tabela 6.1. Resumo da participação final de Si em todas as amostras do grupo B3. 63
Tabela 6.1. Síntese dos resultados obtidos nas análises por XRD 75
Tabela 6.2. Análise composicional por XRF dos elementos majoritários presente nas amostras do Grupo B3, mostrando concentrações iniciais(inic) e finais (fim) e comparando o uso de carboredutor grafítico, de eucalipto e outros três de bagaço de cana denominados por Fuligem, Bag1 e Bag2 (% em massa em relação ao total). 79
Tabela 6.3. Diferença entre o carbono elementar e o carbono ligado à formação do carbeto nas amostras obtidas referentes ao grupo B3. (% em massa em relação ao total) 79
Tabela 6.4. Impurezas minoritárias encontradas por XRF para grupo B3 (% em massa em relação ao total) 80
Tabela 6.5. Síntese dos resultados obtidos nas análises por XRF 86
Tabela 6.6. Síntese dos resultados obtidos nas análises por SEM 98
Tabela 6.7. Síntese dos resultados dos ensaios por TG/DTA, usando mistura SiO_2 com carbono nas molaridades 1:3 e 1:2, respectivamente 100

CAPÍTULO 1

1. Introdução

Apesar da ampla utilização industrial do silício (Si) e de ser o segundo elemento mais abundante na crosta da Terra (~27% em massa), tanto este como as diversas fases metaestáveis resultantes de sua ligação com o carbono (carbeto de silício (SiC) está entre as mais conhecidas), não ocorrem naturalmente, pois o dióxido de silício (SiO_2), sobretudo sob a forma de quartzo, caracteriza o composto mais estável que o contém. Devido a grande demanda no campo da metalurgia, química e mais recentemente da tecnologia de informação, se desenvolveram processos visando a obtenção do silício através da desoxidação deste mineral que o contém.

A redução carbotérmica baseada no processo *Acheson* [**Acheson, 1893**] é a metodologia mais aplicada e difundida para a síntese do silício, carbeto de silício e muitos outros metais, envolvendo freqüentemente a utilização do elemento carbono como carboredutor (disponibilizado sob a forma de carvão mineral ou vegetal). Este processo consagrou-se mundialmente em função da simplicidade do processo; utilização de matérias primas sob a forma nativa e também devido ao grande conhecimento técnico acumulado no âmbito industrial. A ativação térmica da carga contendo a mistura entre SiO_2 e carbonáceos gera importantes fases gasosas intermediárias à reação, que dentre as principais se destaca o monóxido de silício [SiO (g)], monóxido de carbono [CO(g)] e em menor quantidade o dióxido de carbono [CO_2(g)]. A reatividade entre tais fases, promovidas em ambientes apropriadamente reativos, sobretudo quanto às condições ideais de temperatura, pressão e tempo de residência, resultará na formação do Si e SiC.

A atratividade econômica atrelada ao ciclo industrial de redução carbotérmica do quartzo para silício é tamanha que, mesmo considerando-se que aproximadamente 90% das milhares de toneladas métricas de silício grau metalúrgico (SiGM) produzidas anualmente no mundo sejam utilizadas na siderurgia do alumínio e do aço (visando, por exemplo, a elevação da resistência ao desgaste nas ligas de Al [**Shei, 1986**]); a pequena parcela restante de SiGM tem fornecido matéria-prima suficiente à industria de dispositivos eletrônicos, a qual enfoca um ramo de atividade que se situa dentre aqueles que geram os produtos de maior valor agregado da contémporaneidade, a exemplo da fabricação de semicondutores, fibras ópticas, células solares, etc; registrando demanda e

interesses por contínuos desenvolvimentos tecnológicos desde as suas descobertas [**Aulich et. al., 1982**]). Neste ínterim, o setor de fabricação de células solares experimentou um salto de produção após o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo para produção de silício policristalino de grau solar (SiGS) a partir do SiGM.

Não obstante, a grande disponibilidade em matéria-prima de boa qualidade e energia verificadas em nosso país - pré-requisitos fundamentais ao ciclo industrial voltado a obtenção do silício e materiais correlatos [**Filsinger et. al., 1990; Neto et. al, 1993; Gomes, 1983**]; torna está uma atividade industrial estratégica para o Brasil, a qual poderá inseri-lo no competitivo ramo tecnológico que mais prospera mundialmente: a tecnologia de informação [**Della Senta, 1998; Suzuki, 1998**].

Entretanto, apesar destes e outros atrativos, existem fatores de insustentabilidade neste ciclo industrial, os quais devem ser trabalhados em relação ao Brasil [**Suzuki, 1998**]. Somos detentores das maiores e melhores reservas mundiais de quartzo, as quais exploradas de forma não-racional – com interesses voltados muitas vezes somente à lascas de alta pureza [**Roskill Information Service, 2003**], resultam em grandes desperdícios já na mineração. Neste aspecto, a inclusão de pequenas lascas ou mesmo pó de quartzo e quartzito ao processo industrial de produção de silício (propostas neste trabalho), otimizaria uso dessa importantíssima matéria-prima.

Por outro lado, o fato de nosso país constar como um dos poucos a utilizar quase que exclusivamente carvão de origem não-fóssil como agente carboredutor para carboredução do quartzo (sobretudo carvão vegetal de eucalipto), induz a benefícios e agravantes. A característica de maior pureza do carvão vegetal de eucalipto em relação ao fóssil, traz um dos principais benefícios: a menor contaminação no silício metalúrgico obtido primariamente (haja vista que até 80% da contaminação do banho é gerada pelo carvão). Em relação aos agravantes, destaca-se que a incessante e progressiva demanda por madeira (sobretudo eucalipto), igualmente incita a não-racionalidade na exploração, tanto em áreas cobertas por florestas nativas ou naquelas denominadas "florestas energéticas". Para esta última, apesar da ampliação dos esforços para minimizar os impactos ambientais pertinentes a este tipo de monocultura (manutenção de faixas de florestas nativas, introdução de corredores ecológicos, incentivo à utilização de controle biológico de pragas, etc.); ainda são evidentes as pressões para que haja a mais rápida e continua renovabilidade possível das plantações; ação esta que freqüentemente conduz ao declínio da biodiversidade local, tanto

quanto maiores forem tais áreas de plantios; acarretando quase sempre precoces empobrecimentos de solos; drástica redução do número de nascentes d'água; descontroles biológicos que afetam a cadeia alimentar de grandes áreas; etc. [**Medeiros, 1995; Morales, 1998 (a)**].

Em sintonia a tais aspectos, a contribuição deste estudo também propõe a carboredução da sílica usando como carboredutor o carvão de bagaço de cana, haja vista que este se origina de fonte de biomassa renovável e já disponibilizada em grande quantidade por todo Brasil. Além disso, possibilita a utilização de finos (tanto de carvão como de quartzo) no processo de carboredução, evitando conseqüentemente grandes rejeições destas matérias-primas.

A pesquisa em questão, que trata da carboredução a plasma térmico por arco transferido conduzido por corrente contínua (DC), apoiou-se em infra-estrutura desenvolvida em parceria entre os laboratórios LIQC- UNICAMP e Grupo de Plasma do IPT, cujo forno piloto tem sido usado primeiramente com teste sobre refusão de escórias de silício e, posteriormente, readaptado para uso exclusivo nas pesquisas sobre carboredução citadas neste trabalho.

As comparações estruturais, morfológicas e composicionais entre os diversos materiais obtidos com uso de vários carboredutores, foram feitas através de técnicas de difratometria a raios-X (XRD), espectrometria de fluorescência a raios-X (XRF), microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (SEM)), entre outras, fazendo uso dos laboratórios da UNICAMP. Tais estudos apontaram para diferentes níveis de conversão para Si e SiC, registrando-se maiores conversões para Si e cristais de SiC nos ensaios que utilizaram carvão de bagaço de cana (denominado fuligem), para os quais a parcial grafitização desta matéria-prima aliada a sua grande área superficial alcançada, propiciou uma grande e desejável área contato com a partículas de quartzo.

CAPÍTULO 2

2. Objetivos

Embora este trabalho de pesquisa enfatize importantes contribuições instrumentais para geração do plasma térmico; os objetivos principais enfocam o estudo do ambiente reativo (reator) e dos materiais utilizados e obtidos no processo de carboredução da sílica, cabendo destaque a :

1. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção do silício e do carbeto de silício usando reator a plasma por arco transferido DC para carboredução (contribuição científica original no campo da engenharia dos materiais);
2. Proposição de uma rota alternativa ao processo de carboredução convencional por eletrodo submerso, possibilitando o uso de matérias-primas sob a forma pulverizada para obtenção do Si e SiC, visando o integral aproveitamento de finos de carvão e de quartzo;
3. Agregação de valor a grande quantidade de cinzas descartadas pelo lavadores das usinas de açúcar e álcool, caracterizando-a e propiciando sua inserção como carboredutor nos processos de termoredução do quartzo;
4. Correlacionar propriedades estruturais, composicionais e morfológicas do carvão vegetal e sílica (cristalina ou não), às suas respectivas reatividades e crescimento de cristais de SiC durante o processo de ativação a plasma térmico;
5. Discutir reatividades e limitações produtivas da carboredução do quartzo por processo a plasma e por eletrodo submerso;
6. Despertar a consciência coletiva sobre a importância estratégica da atividade de carboredução do quartzo em nosso país,

CAPITULO 3

3. Fundamentos

3.1 Silício – um material ainda sem concorrentes

Embora preparado pela primeira vez por *Berzelius* em 1823 – o qual sintetizou silício colocando tetraflureto de silício na presença de potássio aquecido; o silício só viria a ser conhecido sob a sua forma cristalina por *Deville*, em 1854, através da eletrólise de cloreto de sódio-alumínio impuro com cerca de 10 % de silício. Contudo, foi a partir de 1893, na cidade de Monongahela City, Pennsylvania(EUA), que *Edward Goodrich Acheson*, aquecendo uma mistura entre argila e coque pulverizado num recipiente de ferro (e em meio desta introduzindo um eletrodo de grafite como ativador térmico), produziu cristais de carbeto de silício na ponta deste eletrodo. Tal processo se tornou uma importante patente [**Acheson, 1893**], na qual se baseiam todos os processos convencionais de síntese de Si e SiC utilizadas até hoje.

Além das técnicas de obtenção do silício policristalino que evoluem até hoje, com suas múltiplas metodologias e materiais envolvidos; também se desenvolveram outros processos singulares para crescimento de silício monocristalino, a exemplo do método *Czochralski* (silício refundido em suspensão orientado por uma semente cristalina). A partir daí, com dopagem do monocristal de silício elementar puro, principalmente com boro ou fósforo, permitiu obter-se materiais com propriedades elétricas singulares - os semicondutores; sabidamente básicos para qualquer dispositivo eletrônico digital. Especificamente, em relação à produção de microchips, os quais têm dobrado de desempenho a cada 18 meses durante os últimos 30 anos, ainda não existe viabilidade quanto a sua substituição do silício por nenhum outro material. Ao contrario, ainda há expectativas à fabricação de silício expandido produzido com germânio, que fundamentando-se no alinhamento dos átomos em um filme de silício entre 10 e 30 nanômetros de espessura, depositado numa camada de liga de silício e germânio, deverá perfazer a próxima geração de semicondutores.

Noutro aspecto, o silício mais elementar (grau químico) continuará sendo requisitado na produção de ligas metálicas com o ferro, alumínio, cobre, magnésio; bem como na preparação de silicones com variados níveis de pureza e inércia química.

3.2 Princípios reativos mais pertinentes ao processo convencional de carboredução do quartzo para Si e SiC

O silício metálico, assim como outras ligas de ferro silício, são convencionalmente produzidas em fornos aquecidos por eletrodos de grafite, através do estabelecimento de um arco elétrico submerso (interno) à carga do forno. Utilizam-se misturas entre quartzo (preferencialmente de alta pureza), à agentes carbonáceos redutores, sob temperaturas de próximas a 1800°C [**Gomes, 1983**; **Tuset et. al, 1976**, **Godoy, et. al., 1998**]. Tipicamente, para cada 1 Kg de silício grau metalúrgico produzido, se utilizam em média 2,8 Kg de quartzo; 1,6Kg de carvão vegetal e 1,2 Kg de lascas de madeira (a função destas últimas também é prover permeabilidade a carga). O consumo do eletrodo oscila entre 0,1-0,12 Kg/Kg de SiGM, com demanda energética estimada em 13 kWh/ Kg para o processo em regime [**Gravitis, et. al, 2000; Phylipsen et. al., 1995**]. O rendimento mássico em SiGM em relação a massa de quartzo alimentado no forno é de aproximadamente 80%, já incluso o silício retido nas escórias – que pode atingir acima de 30% do peso da escória [**Mendes, 2003**]. Após o vazamento do Si do forno à panela de vazamento, este atravessa uma última etapa de refino por oxidação. Tal procedimento consiste na inserção de gases ou reagentes oxidantes (CO, CO_2, ar ou mesmo reinserção das escórias do próprio processo), objetivando segregar para a escória fundida sobrenadante elementos indesejáveis, como o Ca e Al, os quais podem ser respectivamente reduzidos em até 90 e 75% em massa, quando comparados as suas participações iniciais.

Enfim, a pureza típica do SiGM deve atingir ao menos 98,5 % para ser a aceito comercialmente.

Em relação às reações, a principal delas é representada por:

$$SiO_2\ (\text{quartzo}) + 2C\ (\text{carbono}) \xrightarrow{(T\sim1800°C)} Si\ (\text{silício}) + 2\ CO\ (1)$$

Contudo, há dezenas de reações intermediárias acontecendo simultaneamente no banho compõem a reação 1 acima. Entre elas ressaltam-se aquelas mais favoráveis às formações gasosas de SiO e CO[**Filsinger et. al., 1990; Nayak et. al.; 1996**], que constituem os produtos intermediários do processo de carboredução, a saber:

Relação estequiométrica básica de formação de SiO:

$$SiO_2\ (quartzo) + C\ (carbono) \xrightarrow{(T\sim1780°C)} SiO + CO \qquad (2)$$

Gases ricos em SiO interagindo com o C redutor para formar SiC:

$$SiO + 2C \xrightarrow{(T\sim1560°C)} SiC + CO \qquad (3)$$

Parcela do SiC, reagindo com a silíca remanescente, formando Si e gases (sobretudo para o fluxo descendente no interior do forno, verificada no processo convencional);

$$SiO_2\ (quartzo) + SiC \xrightarrow{(T<1780°C)} Si + SiO + CO. \qquad (4)$$

Oxidação do SiO quando em contato com oxigênio;

$$SiO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow SiO_2 \qquad (5)$$

Pode ainda permanecer no fundido, porções remanescentes de SiO_2, SiC, CO_2 e vapores de SiO. Dependendo da quantidade de impurezas, também outras espécies compostas por fases complexas, como kaolinite, yagite, etc. **[Nayak et. al., 1996]**. Contudo, a formação de carbeto (SiC) é termodinamicamente preferencial em relação a carboredução direta para o Si; se intensificando no caso de haver alta concentração de carbono (equação 3) **[Gomes, 1983]**. Sendo assim, se configura uma grande sensibilidade do processo produtivo em relação ao balanço de carbono, que por sua vez se apresenta mais ou menos acessível às tais reatividades dependendo da estrutura e composição dos carbonáceos que os agregam: arranjo carbônico atingido pelo carbono durante sua carbonização; nível de impurezas (principalmente aquelas que podem agir como catalisadoras do processo); permeabilidade da carga (influência da porosidade e sua distribuição) **[Pickles et. al, 1995; Gomes, 1983]**; entre outros fatores. De modo geral, para a carboredução convencional, constata-se que a lignina mostra-se mais estável às reações sob alta temperatura, pois dela é derivado quase todo o carbono que reage no estado sólido com a sílica.

Ainda em relação ao carbonáceo utilizado, já tem sido comprovado que a simples mistura entre proporções de lignina, celulose e hemicelulose - simulando a constituição de biomassa

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

precursora de determinado carvão vegetal, não demonstra análogas reatividades perante a carboredução, porcausa das singularidades envolvidas entre as ligações destes constituintes da biomassa, que envolvem complexas derivações em seus arranjos moleculares; particulares para cada tipo de planta **[Gergova et. al., 1994]**. Entretanto, vale lembrar que tanto o bagaço de cana quanto as espécies de eucalipto mais utilizados no Brasil (espécie *Gumifera* e *Saligna*), possuem em média 40% de celulose e entre 15 a 18% de hemicelulose. Contudo, o bagaço de cana possui somente 17% de lignina enquanto no eucalipto sua participação é de 27% **[Gomes et. al., 1980]**. Este fato reflete-se diretamente na porosidade dos carbonáceos e suas conseqüentes reatividades no processo, como adiante considerados no item 6.4.

3.3 A dinâmica reativa do processo de carboredução do quartzo

A particular dinâmica reativa do processo convencional de carboredução por eletrodos submersos, embora amplamente difundido e praticado, implica em várias desvantagens de ordem reativa **[Dosaj et. al., 1987]**. Primeiramente, na cavidade formada pelo silício fundido (situada entre os eletrodos submersos), o fluxo de sólidos movendo-se para baixo, contra-corrente ao fluxo de gases; inibe o fluxo de sólidos da região da cavidade (uma vez que o SiO_2 e C são carregados no topo do forno), como vistos na Figura 3.1. Na zona superior da cavidade, é conduzida a reação mais dominante para produção de SiO, por reação equimolar do quartzo com carbono (reação 2 seguida pela reação 3).

O carbeto e o monóxido de silício representam assim, as duas fases intermediárias mais essenciais para a produção de Si; representadas pelas equações 6 e 7 abaixo:

$$SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO \qquad (6)$$

$$SiO + SiC = 2Si + CO \qquad (7)$$

Especificamente , para geração do monóxido de silício, além da reação 2 já citada, são também importantes as reação do SiC sob excesso de sílica, com ou sem a participação do Si eventualmente gerado (reações 8 e 9).

$$2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO \qquad (8)$$

$$SiO_2 + Si = 2SiO \quad (9)$$

As reações 3 (já citada) e 10 (abaixo), ambas sob excesso de C, produzem preferencialmente SiC intermediário a partir do SiO_2;

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO \quad (10)$$

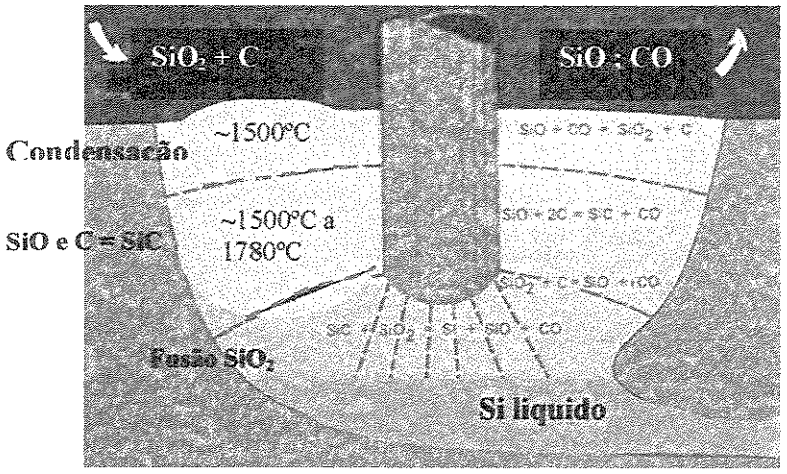


Figura 3.1. Diagrama da ativação térmica para síntese de Si conduzida em forno convencional por eletrodo a arco submerso.

Por princípio, as cinéticas para reações sólido-gás e sólido-sólido, são lentas, se comparadas às reações gás/gás, sempre quando as considerações termodinâmicas são favoráveis. Reações do tipo sólido-gás requerem, geralmente, tempos maiores antes que qualquer formação de produto aconteça significativamente, mas se beneficiam integralmente (a exemplo de reações sólido-sólido) do alto conteúdo energético inerente ao processo a plasma [**Dosaj et. al., 1987; Kuhn , 1963; Tuset et. al., 1976**]

A limitada transferência de calor e massa entre sólido-sólido e sólido-gás no processo convencional de carboredução, também compõe uma das causas da sub utilização da energia elétrica aplicada, bem como a não racional utilização das matérias-primas. Estima-se que somente cerca 30% da energia total introduzida para o forno a arco submerso, representada pela somatória entre

energia elétrica e energia química dos agentes carbonáceos, seja efetivamente utilizada para redução de SiO_2 [**Dosaj et. al., 1987**].

Apresenta-se ainda que, a conversão do SiO_2 para SiC é sempre menor que a conversão do SiO_2 para SiO, e uma das razões é porque todo produto gasoso intermediário (SiO) será formado antes que haja a conversão do SiO_2 para SiC [**Weimer et. al., 1993**]. Entretanto, durante a carboredução, a maioria do SiO acaba se convertendo para o SiC intermediário [**Filsinger et. al., 1990**]; porém com uma pequena parcela deste SiO difundindo-se através da matriz sólida rumo a superfície, sendo expelido junto com o fluxo de gás; ação notada também nos processos a plasma térmico. Esta perda de SiO faz declinar o rendimento, incompatibilizando-o com o consumo de SiO_2 [**Nagamori, et. al, 1987**]. Consta que 96,5% em massa da emissão sólida precipitada em filtros colocados na saída do forno convencional constitui-se de sílica amorfa, enquanto que ~1,5% retratam óxidos metálicos [**Hagedorn et. al.; 1992**]. A fração restante pode ainda retratar sílica cristalina, implicando conseqüentemente, num problema de saúde publica [**Fletcher, 1994**].

Outra solicitação fundamental para a formação do silício, é que deve haver uma condição de equilíbrio crítico no sistema Si-O-C, defendida por alguns autores, como sendo 0,67 de pressão parcial mínima de SiO e temperaturas superiores a 1800°C. Outra contribuição [**Johannson et, al., 1984**], define teoricamente em 5 atm a pressão ótima para maximizar em quase 100% o uso da matéria-prima.

Diferentemente do SiO_2, o SiO tem alta pressão de vapor, sendo a diferença entre sua temperatura de fusão e vaporização menor que 200°C. Assim, num processo a plasma, quando uma partícula de SiO_2 é injetada na região do plasma, ela estará sujeita a um intenso aquecimento, e rapidamente se evapora. Desta maneira, o SiO podera ser dissociado facilmente ou ser reduzido através do carbono para lançar partículas de silício gasoso na reação. Por outro lado, SiO é bem passível para sintetizar o composto intermediário SiC, principalmente sob excesso de carbono, exceto se a temperatura estiver acima de 2700°C (pois o SiC será instável a esta temperatura, com a maioria dos possíveis compostos intermediários gaseificados em conseqüência da dissociação da sílica em Si(g), SiO(g) e O(g) [**Khun,1963**]). Conforme diagrama exposto na Figura 3.2, para uma faixa de temperatura menor entre 1700 à 2700°C, haverá maior tendência a síntese (sobretudo para formação do carbeto de silício), e abaixo desta, considerada uma zona resfriada, fatores

termodinâmicos e cinéticos são desfavoráveis; porém com as reações 2 e 10 ainda passíveis de ocorrer [**Taylor et. al., 1992; Tuset et. al., 1963**].

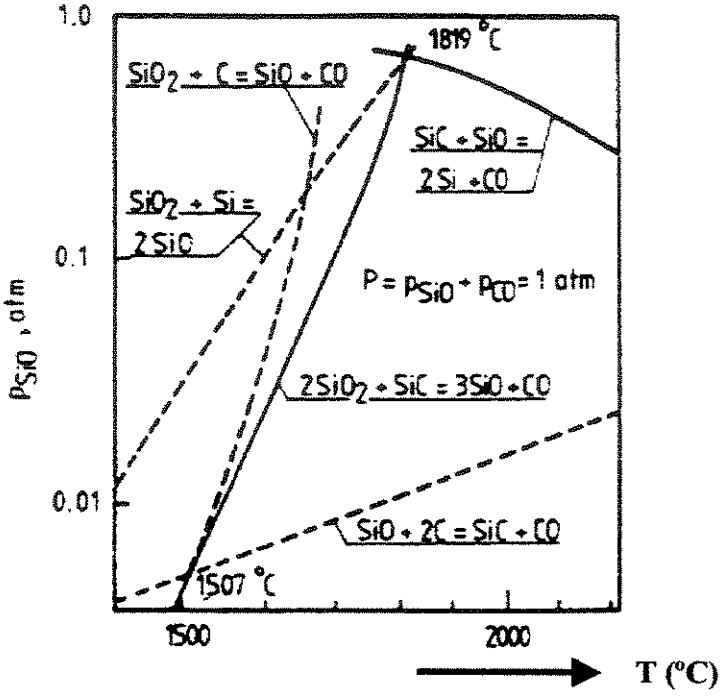


Figura 3.2. Efeito da temperatura na pressão parcial de SiO (g) para as reações de interesse [**Pickles, et.al., 1995**].

Estudos sobre entalpia para energia livre de reação indicam ainda que o monóxido de silício (SiO) é preferencialmente gerado por reações tipo sólido-sólido (veja reação 2 e 10); mas na ausência de contato direto silica-carbono, SiO pode derivar-se através das reação 11 ou 12. A reação 12, entretanto, por considerações sobre entalpia e energia livre, será a mais favorável à redução por carbono via fase gasosa [**Weimer et. al. 1993**].

$$SiO_2\,(s) = SiO\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \qquad (11)$$

$$SiO_2\,(s) + CO\,(g) = SiO\,(g) + CO_2\,(g) \qquad (12)$$

Em relação aos carboredutores, diversos materiais carbonáceos alternativos tem sido aplicados como agentes redutores e energéticos, entre os quais, casca de arroz [**Narciso-Romero et. al, 1996**], pinus, eucalipto [**Gomes, 1983**] e resíduos agriculturais diversos - dentre os quais o promissor carvão de bagaço de cana de açúcar [**Patel et. al. 1990, Morales, 1998(b)**].

Para o carvão de bagaço de cana, considerável quantidade de sílica (a maioria sob a forma de quartzo) não é um fator limitante à produção do SiGM, uma vez que ela comporá parcela da própria matéria prima carregada ao forno. Também é bem vista a participação quase nula de enxofre nestes carvões vegetais alternativos quando comparado àqueles de origem fóssil, cuja utilização envolve a emissão de compostos voláteis nocivos [**Wornat et. al., 1995; Oberlin, 1984; Luengo, et. al., 1989**].

A micro estrutura e micro textura carbônica das matérias-primas, especialmente dos carbonáceo derivados da carbonização de biomassa [**Morales, 1999; Emmerich et. al. 1987; Gergova, et.al, 1994**], é outro um fator igualmente importante para se conduzir a carboredução de modo eficiente [**Narciso-Romero, et. al, 1999; Patel, et. al., 1990**]. Também a alta participação de impurezas pode vir a afetar o próprio consumo de carbono e eventualmente agirem como catalisadores da reação. Por exemplo, metais do grupo VIII (Fe, Co e Ni) são considerados bons catalisadores para carboredução da sílica, enquanto metais alcalinos parecem não ter apreciável influência [**Wornat et. al., 1995**].

Estudos anteriores conduzidos no LIQC sobre a carbonização das amostras de bagaço, mostram grande tendência à grafitização destas amostras [**Morales et. al., 1998(b)**], atrelada a um razoável rendimento termogravimétrico próximo a 15% (50% b.u no bagaço precursor), mesmo verificando que a constituição em lignina para o bagaço seja menor que aquela presente na madeira (estima-se que o conteúdo de carbono em massa contido na lignina seja de 63%; bem superior aos 44% contido na celulose, implicando que a contribuição da lignina para o rendimento mássico em carvão seja quase 3 vezes maior que a contribuição da celulose[**Mackay, et. al.,1982**]). Desta forma, a percentagem de voláteis despreendidos na pirólise do bagaço de cana tende a ser maior.

Neste aspecto, é apropriado considerar que a disseminação quanto ao uso mais intensivo do bagaço (e demais fontes de biomassa alternativa renovável) pode representar grandes atrativos quanto á recuperação dos voláteis condensáveis desprendidos no processo (para fins alimentícios, farmacológicos ou para industria química em geral) [**Paturau, 1969, Perez et. al., 1997**]; além da possibilidade de reintrodução de gases (condensáveis ou não), nos próprios ciclos produtivos que os geram, visando a auto-suficiência energética [**Aradas, 1988; Gravitis, 1999**].

3.4 – Características e processos dirigidos a formação do carbeto de silício

Em relação ao carbeto de silício (SiC), formado preferencialmente durante carboredução do sílica; as contribuições científicas convergem para maiores entendimentos dos mecanismos reativos se comparadas àquelas que também discutem sobre estágios reativos complementares que visam a síntese para silício. Industrialmente, o método de obtenção do SiC envolve igualmente uma mistura entre sílica e carbonáceos (predominantemente coke de petróleo para este caso), aquecido por arco elétrico gerado através da proximidade ente dois eletrodos de grafite dispostos longitudinalmente para o centro da carga pré-disposta. A temperatura gerada para o ciclo industrial é de ~2400°C e completa-se a reação para SiC após 36 horas. O processo requer de 2,3 a 3,2 Kg de matéria prima para cada 0,45 Kg/SiC [**Ault et. al., 1990**]. A cor do SiC, que oscila gradativamente entre verde claro, verde escuro e tons de cinza determina, nesta ordem, um aumento no nível de impurezas agregadas ao SiC (98,9 a 99% de pureza). A porção sintetizada mais próxima aos eletrodos (e portanto sob maior temperatura) tende a assumir coloração esverdeada e portanto, mais pura que a porção próxima a periferia do banho.

O SiC é um tipo de carboneto largamente utilizado na indústria eletrônica, micro-eletrônica, elétrica e mecânica. Sublinha-se entre suas propriedades a grande dureza aliada a boa resistência mecânica, mantendo alta estabilidade térmica e características de dissociação somente em temperaturas a partir de 2200°C [**Gomes, 1983; Nayak et. al.;1996**]. Pode ainda ser dopado com óxido de berílio (BeO), para utilização que requeira alta condutividade térmica aliada a alta resistividade elétrica.[**Chen et. al.,1990 (a)**].

Dentre os inúmeros exemplos de sua aplicabilidade incluem-se também os diodos; transistores para altas temperaturas; isolação dielétrica; peças que solicitem bom desempenho elétrico e mecânico quando sujeita a altas temperaturas; manufatura de refratários neutros para aplicações especiais; elementos de aquecimento elétrico; fotocatalisador; dispersante em compósitos; polimentos, moagem; afiamento; recobrimento de inúmeros componentes mecânicos de natureza cerâmica ou metálica (ou mesmo plásticos) expostos ao desgaste prematuro.

Como mencionada, sua formação durante a redução do quartzo é inevitável, existindo, entretanto, processos que direcionam sua obtenção. Além do processo de obtenção mais convencional já citado – *Acheson*; outros que fazem referência a ativação térmica por plasma de radio-frequência [**Huczko et. al., 1989**]; deposição química a vapor (CVD)[**Fuentes , 1992; Chen et. al.,1990 (a)**]; síntese por laser [**Chen et. al.,1990 (b)**]; processo por sol-gel e plasma térmico

[**Dosaj, et. al., 1991**; **Pickles et. al, 1995**]. Contudo, estes últimos são limitados pelo alto custo da matéria-prima inicial solicitada na síntese, requisitando a utilização de compostos a base de tetracloros ($SiCl_4$); silanos (SiH_4); organosilanos, $Si(CH_3)_4$, CH_3SiCl_3, $C_2H_5SiH_3$.

Semelhante a carboredução para Si, também a síntese de SiC a partir da sílica misturada ao carbono constitui uma reação altamente endotérmica. [**Dosaj et.al., 1991**, **Nayak et. al.; 1996**], tornando-o igualmente indicada a utilização de ativação térmica a plasma por arco transferido, onde se consegue uma alta densidade energética [**Macrae, 1989; Addona et. al, 1999; Gauvin et. al, 1987**]. Estruturalmente, o SiC pode existir tanto na forma de estrutura cúbica β (beta) ou na forma hexagonal α (alfa) [**Izhevskyi et. al., 2000**]. Geralmente, obtêm-se estruturas cúbicas em reações condicionadas à temperaturas próximas a 1700°C e, hexagonais, para fases conseguidas a maiores temperaturas. Esta transformação de fase, além de fundamental à aplicações eletrônicas (implicando, por exemplo, na variação da largura de banda nos semicondutores); também propicia aumento da tenacidade do SiC, tornando-o apto às aplicações que o solicitem como cerâmica industrial [**Kamo et. al., 1984**]. Vale citar no entanto, que é quase impossível de produzir-se cerâmicas densas de SiC sem uso de aditivos, devido principalmente a seu baixo coeficiente de autodifusão ($\sim 10^{12} cm^2/s$) [**Hong, 1979**]; comportamento que persiste mesmo em pesquisas recentes utilizando-se partículas muito finas [**Kevorkijan et. al., 1992**]. Também a condução de reações em ambientes pressurizados, como expostos neste trabalho, tende a diminuir o coeficiente de autodifusão do SiC [**Avrov, 1999**].

Desta forma, considerando que esta transformação de fase (β-SiC para α-SiC) seja difícil de alcançar (sobretudo para grãos hexagonais alongados), um dos procedimentos conhecidos para tanto envolve a posterior sinterização do SiC via fase liquida (com adição de α-SiC ao β-SiC aditivado com óxido de ítrio (Y_2O_3) e nitreto de alumínio (AlN)), sob temperaturas próximas a 2000°C [**Kim, 1990; Vernilli et. al., 2001**). Há ainda a sinterização via fase sólida, promovida entre 2100 a 2300°C; com uso de SiC aditivado com carbono e boro ou alumínio [**Johnson et. al., 1977**].

Entretanto, para ambos os processo, apesar de se observarem significativos aumentos nas densidades relativas finais do SiC (acompanhados por baixa perda de massa), a desejável

transformação para fase α-SiC mostra-se ainda limitada, mesmo em processos dispendiosos com longos tempos de residência [**Vernilli et. al, 2001**]. Neste aspecto, a pesquisa em questão também é relevante, pois mostrará que mesmo sem uso de aditivos, parcela da carga se transformou em α-SiC; conversão induzida provavelmente pelas altas taxas de aquecimento proporcionadas pelo plasma e regiões onde houve suficiente pressão de SiO no decorrer da carboredução.

A influência de outros elementos no sistema Si-C-O para síntese de SiC reflete a ação das impurezas, que podem promover transformações de fases e alterar as taxa de crescimento de cristais. Pesquisas com dopagem de certas impurezas (mesmo em pequenas concentrações) à sílica de alta pureza, visando obtenção de cristais de SiC, confirmam esta relação [**Bind, 1978; Schwetz et. al, 1980**].

Predominantemente, ocorre a formação de cinco diferentes fases de SiC: estrutura cúbica (3C), hexagonais (2H, 4H e 6H) e romboédrica (15R); sendo os grupos III e V de elementos da tabela periódica os mais influentes em relação a tais transformações, conforme mostra Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Transformações alotrópicas experimentadas em amostras de SiC induzidas por impurezas (amostras iniciais de SiC com alta pureza) [**Page, 1990**]

Impurezas (Grupo III)	***B ou Al*** : polítipo SiC-6H para SiC-4H (ou 2H)	***B*** e ***N*** (juntos): polítipo SiC-4H para SiC-6H
Impurezas (Grupo V)	***N***: polítipo SiC-6H (reversão: estrutura cúbica para hexagonal)	

Quanto ao mecanismo de formação destes polítipos, parece haver bom consenso entre pesquisadores de que o polítipo cúbico de SiC (β-SiC), apesar de mais estável termodinamicamente (Figura 3.3), pode se alterar estruturalmente devido a falhas de empilhamento ocorridas durante o crescimento dos cristais em determinadas temperaturas [**Mardix et. al., 1966; Jagodzinski, 1954**].

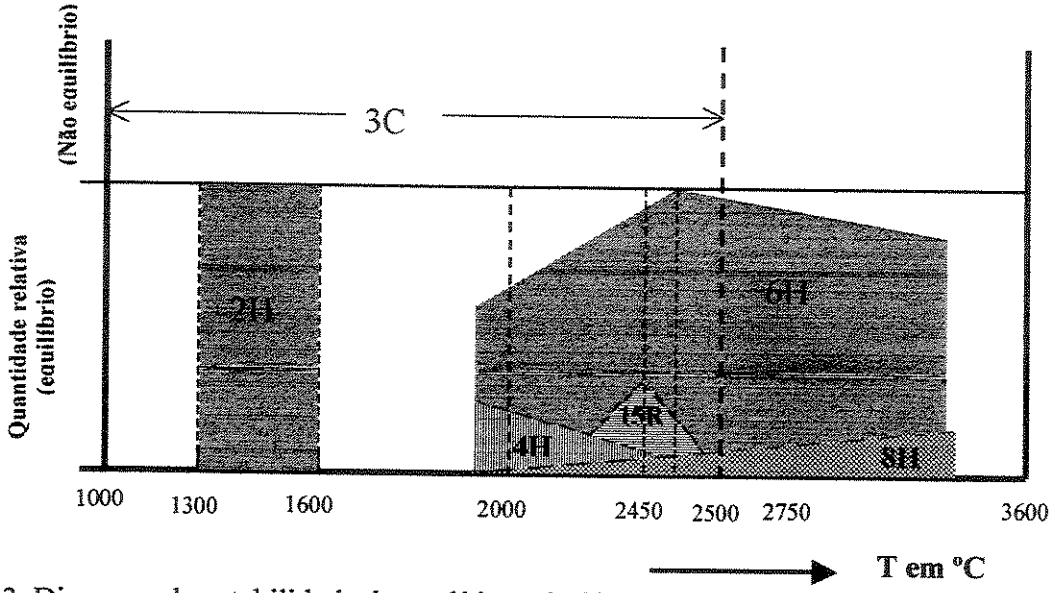


Figura 3.3. Diagrama de estabilidade dos polítipos de SiC em função da temperatura [**Knippenberg, 1963**].

3.5 Outras considerações pertinentes às reatividades do sistema Si-C-O

Como mencionada, a literatura sobre a redução da sílica pelo carbono a altas temperaturas, demonstra haver maior convergência teórica sobre a formação do intermediário SiC (metaestável) se comparada às teorias reativas de obtenção silício, apesar da ampla e ainda atual discussão dos mecanismos que as regem [**Weimer et. al., 1993; Krstic, 1992; Taylor et. al. 1992; Van Dijen et. al., 1991; Klinger et. al., 1996**].

Sendo assim, convém que se adote os mecanismos reativos mais aceitáveis, os quais iniciam-se com SiO_2 (sólido) reagindo com C (sólido), sobretudo em pontos que haja contato direto entre estes [**Koc et. al., 1998, Chen et. al. 1997, Weimer et. al., 1993**]; gerando CO e SiO (gasosos - reação 2), que por sua vez podem reagir novamente (e simultaneamente), produzindo SiC e mais CO, conforme reações de 2 a 3 já citadas, além das reações 12 a 13 presentes abaixo:

$$SiO_2(s) + C(s) = SiO(g) + CO(g) \quad (2)$$

$$SiO(g) + 2C(s) = SiC(s) + CO(g) \quad (3)$$

$$SiO_2(s) + CO(g) = SiO(g) + CO_2(g) \quad (12)$$

$$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g) \quad (13)$$

Em ambas produções industriais, de Si ou SiC, a relação estequiométrica 1:3 entre SiO_2 e C (também adotada neste trabalho), é a preferível pela grande possibilidade de sintetizar a fase intermediária SiC, o qual, em temperaturas próximas a 1850°C, passa a atuar como redutor da sílica remanescente [**Gomes, 1983**]. Desta forma, consegue-se diminuir a temperatura para a qual a entalpia livre de reação ($\Delta G_T°$) torna-se negativa, ou seja, alcançar a temperatura na qual há espontaneidade reativa paraa liberação do produto. A Figura 3.4 mostra que em todas as reações que envolvem SiO_2, tal faixa de temperatura situa-se de 1570 a 1850°C.

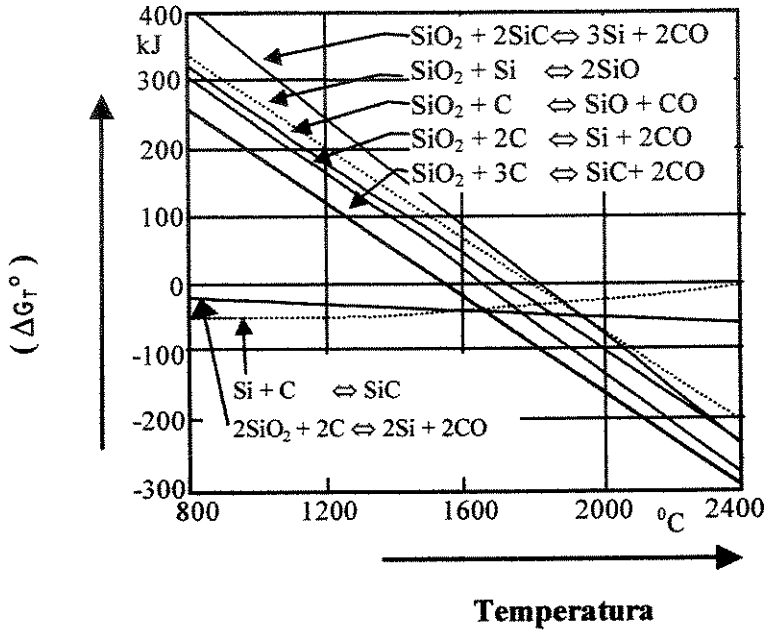


Figura 3.4. Entalpia para energia livre de reação em função da temperatura, destacando várias reações carbotérmicas conduzidas no forno a arco submerso [**Aulich et. al., 1982**]

Contudo, tais temperaturas tendem a ser maiores na prática; pois não se consideram fatores limitantes muito comuns às plantas industriais, como alto gradiente de temperatura dentro dos fornos e reações conduzidas fora do equilíbrio termodinâmico.

A reação 1- outrora citada, bem como a reação 10 abaixo, acontecerão sob dois ou mais estágios, onde qualquer vapor de Si ou de SiO participe como intermediário.

$$SiO_2(s) + 3C(s) = SiC(s) + 2CO(g) \qquad (10)$$

Para vapor de silício teríamos então:

$$SiO_2(s) + 2C(s) = Si(l) + 2CO(g) \qquad (1)$$

onde; $Si\ (l) + C(s) = SiC(s)$ (14)

ou ainda; $3Si(s,l) + 2CO(g) = 2SiC(s) + 2CO_2(g)$ (15)-inverso reação (6)

com $SiO_2(s) = SiO(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$ (11)

Termodinamicamente, acima de 1507 °C, a pressão parcial de SiO já seria suficiente para causar a formação de SiC:

$$SiO(g) + 2C\ (s) = SiC(s) + CO(g) \qquad (3)$$

Nesta temperatura e a pressão de 1 atm, o carbono pode ser consumido como citado na reação 10. Com aquecimentos ainda maiores, o SiC e a silica reagem

$$2SiO_2(s) + SiC\ (s) = 3SiO(g) + CO(g) \qquad (8)$$

podendo ocorrer formação do Si pela reação desproporcional do SiO acima de 1820°C;

$$2SiO(g) = Si\ (g,l) + SiO_2(g) \qquad (9)$$

Apesar de já perdurar por mais de 20 anos as discussões termodinâmicas e cinéticas sobre o sistema Si-C-O, contribuições recentes ainda divergem sobretudo quanto a formação, participação e estabilidade do monóxido de silício (SiO – solido e/ou gás) na obtenção do Si metálico [**Nagamori et. al., 1986, Rosenqvist et. a.l. 1987, Chen et. al., 1997**].

Uma destas destacáveis divergências teóricas, enfocam as condições de operação voltada a produção de Si metálico via forno convencional por eletrodos submersos. **Nagamori et. al, 1986.**; por exemplo, são criticados por **Rosenqvist et. al. 1987**; após afirmarem que a síntese do Si metálico não pode ser explicada termodinamicamente sem assumir-se a existência de SiO na fase liquida - hipótese bastante controversa. Porém, fundamentam tal afirmação, em cálculos termodinâmicos que indicam que as reações entre SiO(g) e CO(g) num sistema metaestável (sistema que considera SiO somente na fase vapor), a conversão de 1 mole de SiC (40,09 g) para produção de 56,17 g de Si; requereria 765 litros (CNTP) de fases gasosas (ou seja, 510 litros de SiO (g) e 255 litros de CO (g)); volumes estes seguramente fora da realidade do forno convencional. Contudo, concordam com a maioria dos pesquisadores quanto a manutenção de baixa relação entre SiO/CO para sintetizar silício nas regiões onde o intermediário SiC já esteja disponível; relação esta que também induz a alta reatividade do SiC e baixa reatividade da SiO_2 (reação 8 - promovida na zona inferior do forno).

Considerações termodinâmicas complementares a esta provável condensação do SiO (g ou l), mostram também que para o caso de brusca mudança na temperatura, p. ex. de 1900 a 1500°C; a

pressão do SiO (g) agindo sobre o SiO (l) decairá na proporção de 75 vezes. Isto sugere que quase totalidade do SiO gás seja realmente gerado na zona quente (parte inferior de um forno convencional), podendo condensar-se posteriormente fora da carga fria (zona de 1500°C que corresponde ao topo da cavidade entre os eletrodos), isto é, fora do ideal contato gás-solido , o qual responde pela alta eficiência de condensação do SiO.

Supondo então que a condensação do SiO (g) e a carburização para SiC(s) conduzam a uma alteração composicional de forma que a alimentação para o tempo de chegada à ponta dos eletrodos possa ser expressa como uma mistura binaria entre (SiO (l)) e *n* moles de SiC (n.SiC), o rendimento em Si metal poderá ser esquematizado conforme a Figura 3.5, ou seja, em função da mistura composicional e da temperatura. Por esta via se torna dedutível que se alcance um alto rendimento na produção de silício com alimentação contendo SiO (l), implicando que a condensação deste é um fator decisivo quanto a eficiente produção de Si metálico em fornos industriais. [**Nagamori et. al., 1986**].

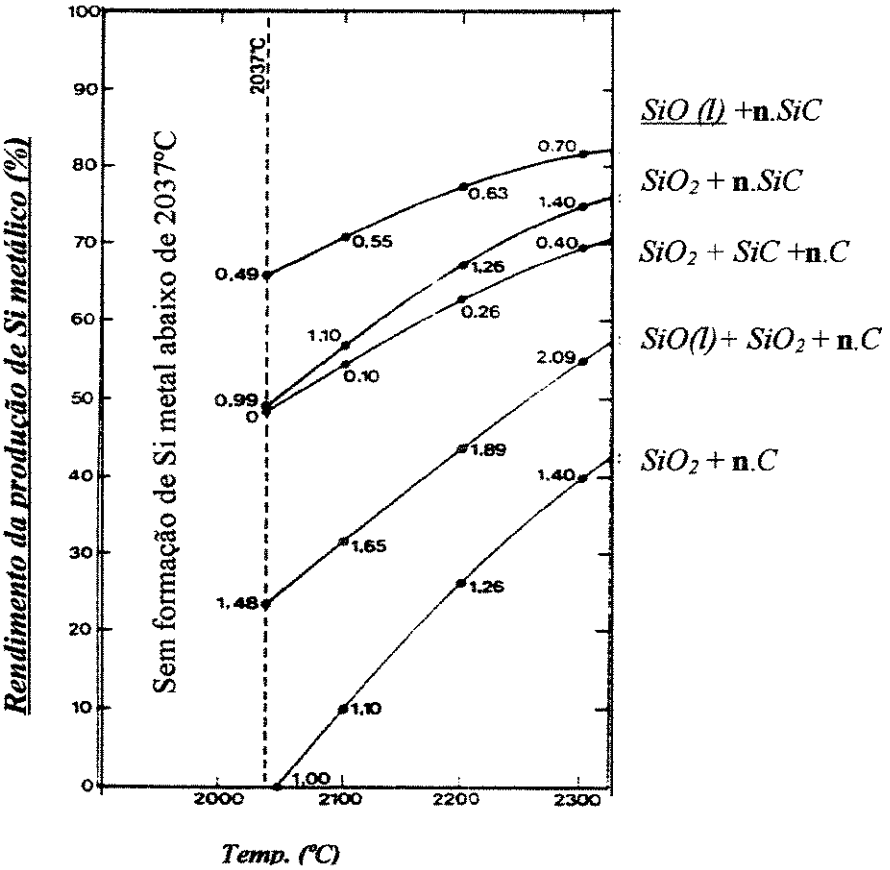


Figura 3.5. Rendimentos máximos teoricos para produção de silício metálico sob variadas alimentações (os números ao longo das curvas indicam o numero de moles, **n**, dos compostos das respectivas equações (C ou SiC)) [**Nagamori et. al., 1986**].

3.6. A geração do plasma – domínios e exemplos

Considerado como um gás ionizado através de grande excitação; o plasma térmico pode ser composto por elétrons, íons, partículas neutras. O estado de plasma, (particularmente o plasma térmico a arco), é gerado através da ignição ocasionada por um arco elétrico num pequeno volume de gases, e assim mantido desde que se criem frações suficientes de portadores de carga para tornar o gás eletricamente condutor. Descargas por radio freqüência, (RF); por microondas; por ondas de choque; laser ou mesmo por partículas de alta energia; se constituem de outros métodos de ionização que igualmente resultam na geração de cargas dentro de um gás, transformando-o em plasma [**Fauchais et. al. 1987; Pfender, 1980**].

Plasma de não-equilíbrio ou plasma térmico (também denominado "plasma quente") e plasma não-térmico ("plasma frio") constituem os dois principais grupos de plasma que podem ser produzidos através de descargas elétricas.

As cargas elétricas positivas e negativas geradas pelo plasma tendem a anular-se entre si, e ainda que existam cargas elétricas livres, o plasma apresenta características de quase neutralidade elétrica em relação a síntese que promove - condição ideal para muitas aplicações na metalurgia, química e engenharia [**Eschenbach et. al., 1987**].

Fisicamente, o plasma térmico, tal como utilizado nesta pesquisa, tem inerentes características de temperatura do elétron próxima à temperatura das partículas pesadas geradas. Neste caso, o estado termodinâmico induz a um tipo de equilíbrio local conhecido por LTE (*Local Thermodynamic Equilibrium*).

Distinções quanto a denominação de plasma a arco DC ou AC, se referem a corrente elétrica utilizada. Enquanto em arco DC (por corrente direta ou contínua), a função do ânodo e cátodo é mantida (ou seja, os elétrons são emitidos exclusivamente pelo cátodo e absorvidos pelo ânodo); num arco AC (por corrente alternada), um eletrodo é alternativamente ânodo e cátodo, regido pela freqüência da fonte de potência. Desta forma, as extremidades da coluna de plasma serão formadas entre as superfícies dos eletrodos (fase do plasma) e o restante do circuito elétrico.

Considerando ainda que o cátodo emite elétrons, a densidade de corrente e o material de construção são parâmetros importantes, que afetam inclusive as características de operação do sistema.

Na prática, como pode ser observado na Figura 3.6, a denominação de arco transferido ou não-transferido, respectivamente, é devida à disposição do ânodo e cátodo durante a geração do arco. Assim, se somente um eletrodo encontra-se na tocha e o outro é o próprio material a ser aquecido, trata-se de geometria de arco transferido, como nesta pesquisa. Ao contrário, se mantidos os vínculos para o arco entre os eletrodos, sem atravessar a carga, esta caracterizado caso de plasma a arco não-transferido **[Eschenbach et. al., 1987; Maske et. al, 1982]**.

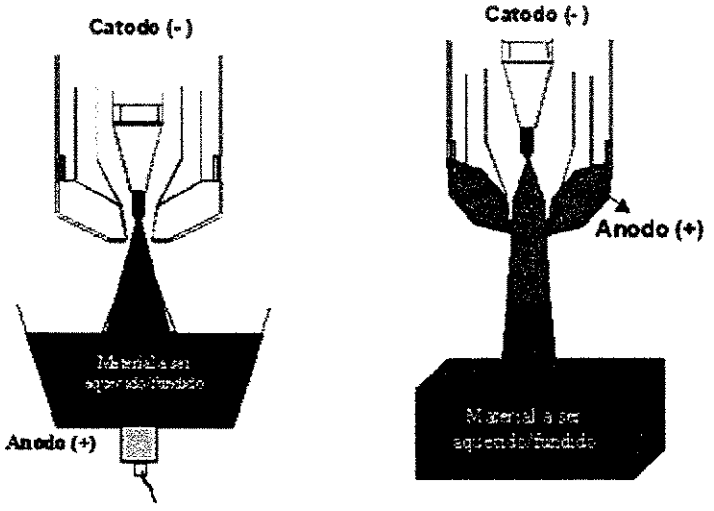


Figura 3.6.(esq.): Plasma a arco transferido DC e (dir.): Plasma a arco não-transferido DC.

Incluem-se entre as inúmeras vantagens da ativação térmica em processos a plasma, a condução de zonas para reações a altas temperaturas (proporcionando rápidas cinéticas de reação e volatilização de inúmeras impurezas no fundido); sínteses de pós de alta pureza; altas taxa de resfriamento, as quais permitem conduzir às fases metaestáveis (implicando em importantes propriedades de materiais para variadas aplicações); a produção de partículas uniformes submicrométricas; além do amplo controle operacional e ambiental do processo **[Kong et. al, 1987]**.

Para o plasma térmico a arco transferido, o processo de interação entre tocha e forno é bastante significante. A radiação do arco gerado e das bordas da coluna de plasma formada; a

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

convecção pelos gases expelidos da própria reação; além do aquecimento dos eletrodos, são os principais mecanismos de transferência de calor em todos os tipos de arco de plasma AC e DC.

Uma estimativa desta distribuição de calor é a combinação de dois caminhos diferentes para liberação do calor ocasionado pelo arco: para o fundido e para as partes de forno (paredes, tampa e para o próprio eletrodo).

Naturalmente, significativa porção do calor entregue ao forno será re-irradiada para o fundido. Por exemplo, num arco de DC, operando com 10 kA e 125V, encontra-se que, 72% do calor gerado (quase 50% através de convecção), é dirigido diretamente para a fusão do material; enquanto outros 28% é entregue ao forno (20% através de radiação). Tais parâmetros denotam, no mínimo, 10% de maior eficiência na fusão que se utiliza de mecanismo a plasma por arco DC, quando comparado com mecanismo a arco AC operando em equivalentes níveis de potência **[Stenkvist et. al. 1987; Bokhari, et.al, 1980]**.

Não obstante, a forma e o tipo do material para o eletrodo determinarão quais tipos de gases que poderão estabelecer o contato com o eletrodo; além do melhor arranjo do arco para prover calor. Considerando que gases oxidantes não podem ser usados em contato direto com tungstênio (um dos principais materiais usado como cátodo); o argônio se torna uma boa opção em dispositivos a arco transferidos, por causa de sua não reatividade com metais fundidos; relativo baixo consumo; compatibilidade também com eletrodos de tungstênio toriado; grafite, cobre e outros metais **[Fauchais, et. al. 1997]**.

Principalmente para comprimentos fixos de arcos, a interação corrente e tensão é outro efeito importante. Quando um gás diatômico como hidrogênio ou nitrogênio é adicionado ao fluido de plasma (ou por incremento das taxas de fluxo do gás da tocha), se incrementa as taxas de aquecimento, bem como a tensão do arco; diminuindo contudo, a durabilidade do eletrodo e do revestimento refratário do forno. Como regra geral, para correntes de 50 até aproximadamente 1.000 A, a tensão diminui com o aumento da corrente.

3.6.1. Algumas vantagens da ativação térmica a plasma na carboredução do SiO_2

A utilização de plasma a arco transferido na redução de SiGM é preferível, sobretudo porque neste modo é requisitado um volume de gases 5 a 10 vezes menor que naquele operado sob modo não-transferido, considerando naturalmente, uma mesma quantidade de energia. Por conseguinte, na aplicação da redução para SiGM, o modo arco não transferido implicaria numa maior diluição da pressão do SiO intermediário através do gás de plasma (fato limitador às reações secundárias com o SiO que conduzem à formação do Si)[**Dosaj et.al., 1987**].

Preferências para pesquisas que utilizem plasma gerado por radiofreqüência – plasma RF (condução de processos via fase vapor) - apesar de traduzirem maior consumo de energia e gases em relação aos sistema a arco de plasma; se justificam pelo limitado rendimento das reações heterogêneas verificadas no processo de plasma a arco. Esta limitação é conseqüência do baixo tempo de residência e relativa pouca penetração das partículas sólidas dentro do arco de plasma; obstáculos estes gerados pela alta temperatura e consequente aumento de viscosidade do gás de plasma (até dez vezes em comparação ao gás sob condições normais); além do fator de impor grande turbulência a pratica das reações. Infelizmente estes problemas práticos se mostram difíceis de resolver mesmo sob meticulosos modelamentos voltados à escolha dos parâmetros ideais para inserção das partículas sólida na região do plasma [**Huczko et. al., 1989**].

Não obstante, também aspectos de ordem reativa (envolvendo principalmente a formação do SiO gasoso) constam como outras grandes barreiras para um maior rendimento em Si metálico nas experiências laboratoriais a plasma térmico, se comparada aos processos convencionais [**Nagamori et. al., 1987**].

Como já citada, ainda é típica a configuração e o carregamento do forno a arco elétrico submerso para carboredução do quartzo para o silício. As matérias-primas adicionadas misturada no topo do forno, são o dióxido de silício (quartzo) e um agente sólido carbonáceo (carvão vegetal, carvão mineral, ou coque de petróleo), quase sempre na estequiometria 1:3, sob a forma de lascas de 4 a 10 cm. Os agentes carbonáceos redutores, os eletrodos de carbono (sinterizados por uso de vários tipos de ligantes) e as paredes refratárias do cadinho são as principais fontes de impurezas para o banho de silício fundido[**Aulich et. al., 1982**].

Geralmente, o SiGM produzido em fornos de arco elétrico submerso por redução de quartzo com coque, atingem pureza entre 96 a 99% em silício, destacando-se o Fe, Al e Ca como as principais impurezas metálicas [**Neto et. al., 1994; Weiss et. al.1994**]. Entre estas, Fe e Ca surgem principalmente do carbonáceo redutor e eletrodos, enquanto que a presença de Al esta mais homogeneamente distribuída ente as matérias-primas (SiO_2, C e eletrodo). A exemplo do Fe porém, o Al também apresenta difícil remoção após a síntese. Por outro lado o Ca, introduzido principalmente pelo carbonáceo redutor (e menos majoritariamente pelo eletrodo), detém a maior taxa de remoção dentre estas principais impurezas.

Entre as vantagens já mencionadas, as mais importantes para o processamento a plasma visando obtenção do SIGM são as acelerações impostas as taxas de reações; a simplificação do ciclo de produção; o melhoramentos das condições ambientais e favorecimentos às reatividades sob atmosfera pura e controladas (isentas sobretudo de partículas e/ou gases indesejáveis); fatores estes que trazem, conseqüentemente, um melhor controle quanto à engenharia do processo [**Taylor, et. al., 1992**].

Não obstante, a necessidade de se manter um contato íntimo entre as partículas sólida no inicio da carboredução [**Weimer, et. al, 1993; Koc et. al., 1998, Murakawa et. al., 1986**] é outro forte estímulo ao uso de matéria-prima pulverizada, perfeitamente cabível em carboredução a plasma. Várias pesquisas encontraram que sob temperaturas mais altas, as altas reatividades entre pequenas partículas precursoras, simultaneamente a remoção do CO, aumentam a taxa de reação para silício [**Weimer, et. al, 1993; Young et. al. 1985**].

É fato que, atualmente, sem a otimização das plantas para processamento a plasma, a demanda por energia elétrica neste processo pode atingir níveis de 10 a 30% maiores que o consumo através da carboredução convencional. Contudo, mesmo em pequena escala, a solicitação da maioria dos ciclos produtivos contémporâneos por materiais mais refinados (além do grande potencial de eliminação de etapas produtivas e impurezas durante o processamento a plasma), torna muitas vezes atraente a relação custo-benefício. Atualmente, no processo convencional a eletrodo submerso, consome-se entre 13 a 15 kWh para cada 1kg de SiGM produzido [**Godoy, 1998**].

3.6.2. Propostas de reatores a plasma visando a produção do silício

Várias contribuições se referem a produção de silício por plasma térmico, mas todas trazem restrições quanto a eficiência do processo e fundamentalmente, esboçam varias dificuldades de liberar o silício gerado a plasma da mistura gasosa aquecida na qual esta envolto, ou seja, conduzi-lo sozinho para fora da região de alta temperatura imediatamente após ser sintetizado. **Dosaj e Rauchholz (1987)** ressaltam em sua patente, por exemplo, a importância quanto ao alcance da máxima pressão de SiO dentro do reator, requisito fundamental mesmo que a carboredução seja conduzida com: altas temperaturas; altas potências (citam casos de 1,5 MW), alta relação estequiométrica entre as misturas SiO_2:C, com ou sem o uso de alta taxas entre gás redutor e/ou inerte (H/Ar que foram experimentadas em proporções até 8:1 em volume). Em relação a patente propriamente, citam uma inovadora configuração para seu reator, na qual a tocha de plasma (juntamente com o sistema de alimentação) foi recolocada numa das laterais inferiores do reator (o qual também não é mais pré-carregado com as matérias primas antes da ignição). Não quantificam porém a eficiência alcançada nesta mudança; destacando somente a minimização do gás utilizado para geração do plasma, enfocando que este pode ser simultaneamente utilizado como gás de arraste das partículas de SiO_2 e C para a região do arco. Noutra posterior patente **(Dosaj et. al. 1991)**, voltam a reutilizar o reator na configuração antiga (tocha em posição vertical sobre a tampa do reator), construindo porém uma câmara de recalque para SiO separada do corpo do reator. Utilizam diretamente SiC como redutor da sílica para silício, esclarecendo que o projeto original conduzido com carbono como redutor fora abandonado.

Stramke et. al. (1981) utilizaram gás hidrogênio, metano, etano e vários hidrocarbonetos como gases de plasma; atravessando partículas de sílica ou silício por entre a chama redutora do processo. O processo não caracteriza propriamente uma carboredução, mas uma redução das impureza contidas nestes materiais que são passíveis de volatilização. **Dahlberg et. al.(1983)** descrevem a produção de silício sob forma de vapor e sua recuperação por deposição num substrato ou condensação. Contudo, além de não mencionarem o rendimento do processo, tal método parece ter sido integralmente derivado de outro, conduzido anteriormente por **Coldwell and Roques (1977)**, os quais sintetizaram pequenos pellets constituídos por mistura entre SiO_2+C em reator a plasma induzido por RF (radiofreqüência). Ambas contribuições esbarram no grande problema da diluição do SiO através do alto fluxo de gás de plasma, requerido sobretudo para este tipo de processo por RF. Não obstante, tornam-se imprescindíveis nestas o alcance de altíssimas

temperaturas (para geração e condução do Si), fato que, além da exorbitante energia requerida, altera completamente o equilíbrio térmico e químico do sistema, tornando incompatível à comparação aos métodos convencional por arco submerso ou mesmo por plasma a arco transferido.

Santem and Edstrom, 1984 citam por sua vez, a reintrodução da alta energia do gás plasma para dentro da câmara de reação, juntamente com os carboredutores sólidos; mas levantam forte contradição ao afirmarem que tal ativação térmica pode ser gerada por plasma a arco elétrico ou por indução RF. Tal ambigüidade traz forte inconsistência conceitual, pois sabidamente plasma térmico gerado por RF utiliza fluxo de gás várias vezes maior que, por exemplo, plasma térmico a arco transferido. Igualmente, o uso de CO como gás de plasma que atestam na patente, mesmo que misturado ao Hidrogênio, tende reconhecidamente a inibir as reações para síntese de silício.

Numa patente canadense [**Sakaguchi et. al., 1995**], utilizou-se plasma a arco num reator constituído por câmaras múltiplas, todas mantidas aquecidas entre 1700 a 2300°C. O ciclo inicia-se com alimentação de sílica em pó sob silício fundido; ação que gera SiO, o qual é conduzido a uma passagem (aquecida a 1700 °C) em direção a outra câmara mantida 1600 a 2300°C. Nesta,o carbono oriundo por uma terceira via, será finalmente inserido ao sistema para reagir com o SiO e sintetizar Si e SiC (evitando assim que haja mistura do SiO gerado inicialmente com o CO - derivado sobretudo pela reação com o carbono). O Si é vazado por uma canal ao fundo da útima câmara do reator,conforme Figura 3.7.

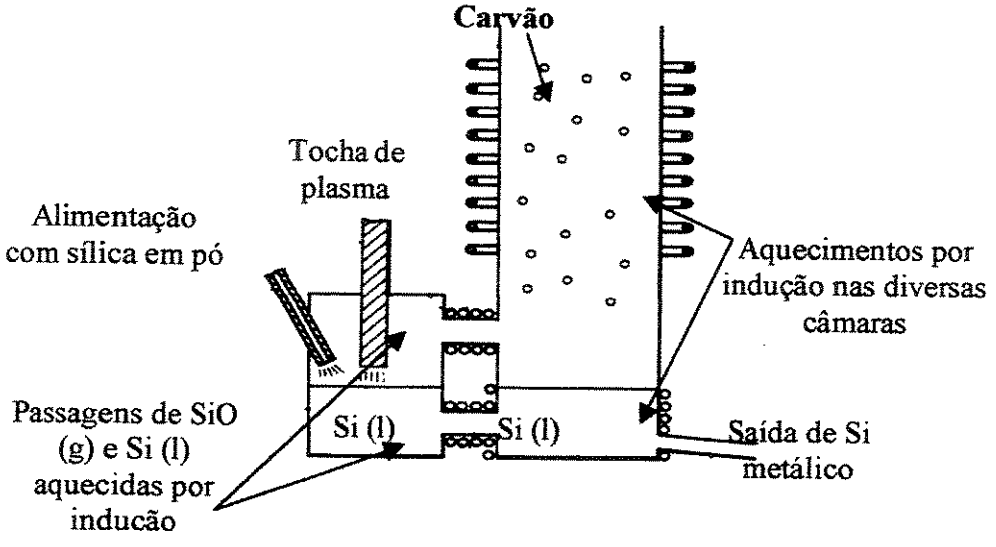


Figura 3.7. Exemplo de projeto de reator a plasma para carboredução de quartzo [**Sakaguchi et. al., 1995**].

Apesar desta última patente parecer promissora, o reator que ela propõe reflete enormes dificuldades operacionais, sobretudo quanto a alimentação e manutenção de adequados níveis de temperatura nas diversas câmaras; que fazem lembrar o quanto dinâmico é o processo de carboredução para silício. Não obstante, o aquecimento por indução a alta freqüência, solicitado para quase todos os compartimentos do reator, torna bem otimista a expectativa do autor em 16kWh/Kg de silício para uma escala industrial.

3.7. Carbonáceos alternativos : ampliando fronteiras em sua aplicabilidade

Os materiais de origem ligno-celulósicos pertecem a classe de materiais de âmbito renovável, os quais podem cada vez mais contribuir para geração de materiais carbonáceos, compostos para industria química em geral, além de fonte de combustíveis alternativos à utilização dos recursos fósseis. Contudo, apesar da unanimidade por esta consciência, tanto o Brasil como outros países tropicais, onde há condições climáticas favoráveis à alta conversão fotossíntética, carecem de grandes estímulos quanto aproveitamento mais integral da biomassa, tratando grande parcela de sua constituição como "resíduo".

Um bom exemplo da biomassa que poderia ser melhor aproveitada é o bagaço de cana, que, tanto quanto a madeira (de eucalipto principalmente), há tempos já provou-se ser viável para o cultivo em larga escala. Contudo, o bagaço de cana, sobretudo aquele acumulado nas moendas para produção de álcool e açúcar, apresenta vantagens em relação a madeira, a saber: i-) é derivado da cana-de-açúcar (cultura agrícola mais abundante e com maior rapidez de crescimento do mundo); ii-) deriva líquidos condensáveis (alcatrão, ácidos, compostos diversos) e não-condensáveis, os quais são facilmente separados e compõem uma infinidade de produtos de natureza alimentícia, farmacêutica e energética, além de abrir perspectivas para alcance de plantas industriais com auto-suficiência energética [**Zandersons et. al., 1998**]).

Não obstante, o desenvolvimento desta cultura no Brasil aliado à tradição e as grandes áreas de plantio, perfazem o bagaço como promessa a implementação de projetos (p.ex. biorefinarias) que respeitariam, simultânemante, requisitos de renovabilidade aliado a não agressão ao meio ambiente, fundamentais em ciclos com sustentabilidade.

Partindo deste raciocínio e a julgar a grande importância atual quanto a prevenção a eminente futura escassez dos recursos fósseis, torna-se muito relevante a condução de estudos fundamentais que utilizem tais matérias-primas renováveis.

Especificamente para o carvão vegetal, além de comprovadamente menos poluente que se comparado ao de origem fóssil, o desenvolvimento de processos anexos a sua obtenção via pirólise (degradação térmica de materiais orgânicos na ausência total ou parcial de oxigênio visando aumento do carbono fixo total da matriz), como pré-secagem, compactação a outros materiais com ou sem ligante antes do processamento, tratamento térmico; etc. contribuem para a viabilidade econômica de sua aplicação.

Sabidamente, o carvão vegetal de maneira geral, engloba características de reatividade e alta pureza, ideais à redução carbotérmica. No Brasil, único país que emprega e produz predominantemente carvão vegetal para utilização na redução de minerais metálicos e semicondutores [**NETO et. al., 1993; Gomes, 1983**], a produção atual de carvão vegetal (derivado de madeira) está em torno de 8 milhões de toneladas. No entanto, o grande interesse no emprego e viabilização do carvão de bagaço de cana como carboredutor reside no fato de sua geração atingir 80 milhões de ton/ano **[MME, 2002]**, ou ainda, para cada 1 ton de cana moída gera-se em média 260 kg de bagaço **[Cortez, 1997]**. Mesmo considerando as usinas de açúcar que aproveitam-no para co-geração de energia, o bagaço remanescente ainda é, minimamente, 25% em massa do montante inicial, ou seja, um remanescente de 20 milhões ton/ano.

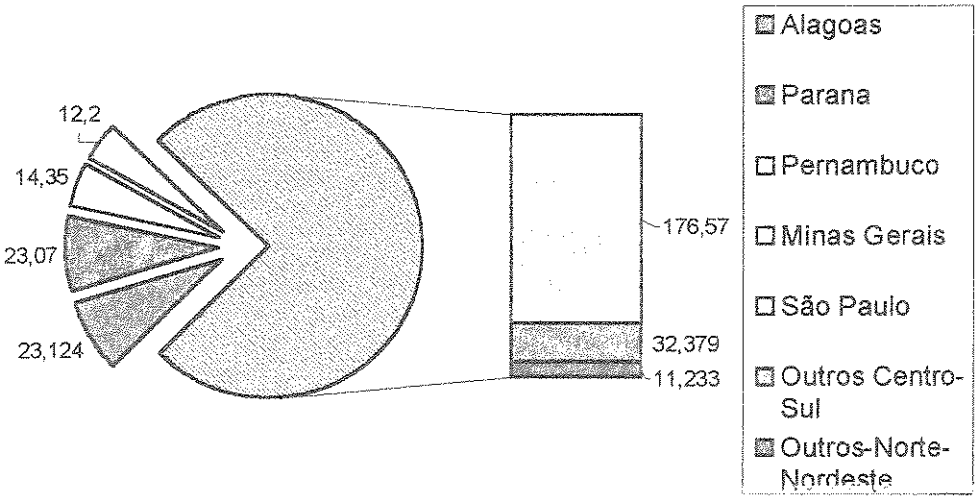


Figura 3.8. Participação dos estados brasileiros na produção de cana-de-açúcar até junho/2002 (milhões de toneladas).

Outra parcela de carbonáceos derivado da cana utilizados neste projeto, serão as denominadas fuligens. Usinas de açúcar e/ou álcool de médio porte geram cerca de 10 ton/dia deste "resíduo". Considerando que 70% das 150 usinas de açúcar paulistas operantes produzem tal

resíduo, a produção mensal superaria 30.000 toneladas/mês no estado de São Paulo. A nível nacional (ver Figura 3.8), baseando-se numa produção de 290 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, no mínimo um montante de 2% do bagaço resultante converteria-se para o carbonáceo denominado fuligem, ou seja, aproximadamente 1,6 milhão de toneladas/ano.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 4

4. Procedimentos experimentais

Além da construção do sistema tocha-reator utilizados nos ensaios de carboredução, varias modificações instrumentais foram conduzidas ao longo desta pesquisa, sobretudo para adequar tal sistema a posteriores ensaios de curta duração sob ambientes mais reativos, controláveis e seguros. Estas atividades estão resumidamente descritas abaixo:

4.1 Projeto e construção do conjunto tocha-reator para carboredução do quartzo

Após levantamento de informações sobre o sistema industrial de produção do silício metalúrgico em empresas já renomadas (LIASA e RIMA) e das pertinentes revisões bibliográficas que poderiam auxiliar-nos na adaptação deste convencional processo para outro passível de implementação da ativação térmica por tocha a plasma por arco transferido DC; iniciou-se o projeto e posteriormente a construção da câmara refratária para carboredução a plasma, simultaneamente a construção e caracterização deste instrumental. Enquanto as pré-condições para tocha a plasma foram a adequada troca de calor dentro do vaso, limite operacional de 60kW, utilização de cátodo com mínima erosão, inércia química, etc.; os requisitos para dimensionamento da câmara refratária reuniram:

i-) limite térmico seguro para o concreto refratário que permita operação até 1.800 °C (com selagem garantida do vaso, permitindo entre outras, viabilidade na condução dos gases de saída à alta temperatura);

ii-) temperatura máxima externa da carcaça de 150 °C;

iii-) sistema de acoplamento rápido do ânodo principal (dedo frio) com o corpo do reator (visando boa condutividade elétrica e rápido desengate caso haja queda de energia)

iv-) aberturas na tampa permitindo possíveis alimentações contínuas de matérias-prima, visor, saída de gases;

v-) necessidade de utilizar-se pressão interna do reator ligeiramente superior à atmosférica, prevenindo-se assim a re-oxidação do silício metálico pelo oxigênio do ar;

vii-) adequação do reator para basculamento (grande peso final do reator).

O concreto refratário escolhido para o revestimento do reator, conforme mostra a tabela 4.1, constituiu-se de 96% em massa de alumina; que envolvido por uma camada de concreto isolante, possibilitou elevada resistência a altas temperaturas para o vaso, e baixa perdas térmicas na carcaça do reator além de mínima reatividade com a matéria prima utilizada.

Tabela 4.1. Composição e características físicas do revestimento para o reator.

	Concreto refratário	**Concreto isolante**
Composição química		
Al_2O_3	**94% – 97%**	**35%** - 37%
SiO_2	0,5% - 0,7%	25% -28%
CaO	3,0% 4,0%	13% - 16%
Fe_2O_3	máximo de 0,2%	máximo de 5%
Álcalis	máximo de 0,3%	----------
Outros	----------	vermiculita exp.
Características físicas		
Densidade	**2,75 – 2,85 g/cm^3**	**0,70 – 0,75 g/cm^3**
Porosidade	16% - 20%	15% - 20%
Resistência a compressão	≤ 200 kgf/cm^2	10 – 12 kgf/cm^2
Temperatura máxima ("banho").	1800°C	1100°C

Após cálculos por condutibilidade térmica para sistema radiais (análogos aos descritos no Apêndice I), obteve-se o valor das espessuras dos revestimentos (13,5 cm para o concreto refratário e 12 cm para o concreto isolante), além da geometria cônica para câmara interna do forno (vaso do forno). A construção da carcaça de aço do reator, bem como os moldes para modelamento interno do concreto refratário e isolante, foram terceirizados para empresa DEDINI-METALÚRGICA. As Figuras 4.1 e 4.2, juntamente a Tabela 4.2, exibem respectivamente, as dimensões e os componentes da estrutura do reator.

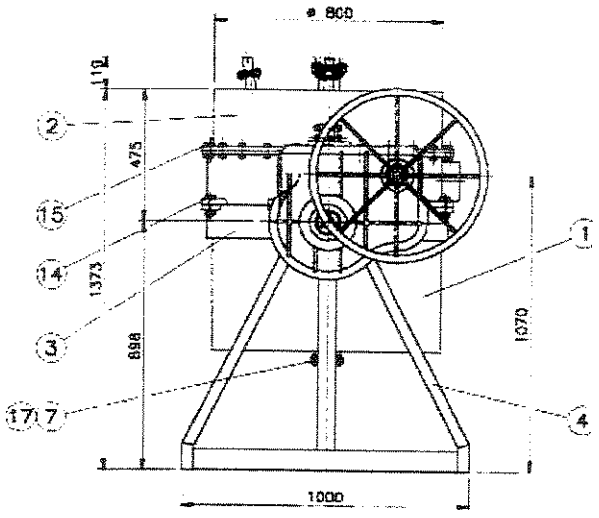


Figura 4.1. Componentes e dimensões do reator piloto (dimensões em mm).

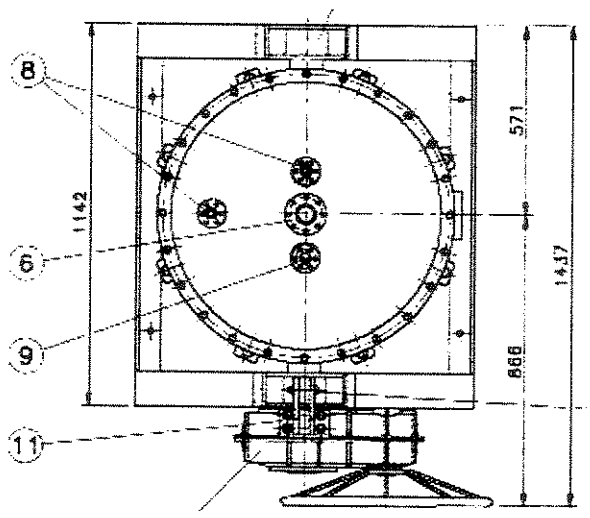


Figura 4.2. Vista de topo do reator piloto.

Tabela 4.2.Componentes para montagem do reator.

Legenda	*Descrição*	*Legenda*	*Descrição*
1; 2	Corpo do Reator (vaso)	9	Visor (placa de quartzo)
3	Cinta de aço (fixação ao redutor)	11	Redutor p/ auxiliar basculamento
4	Estrutura de sustentação do vaso	14	Flange(sustentação da cinta de aço)
6	Flange(entrada da tocha no reator)	15	Flange para fechamento da tampa
8	Alimentação/Saída de gases	17;7	Flange e corpo do ânodo

Em relação aos detalhes internos da câmara (aberturas da alimentação, visor, saída de gases, conjunto ânodo-grafite-concreto condutor, etc.), fez-se necessário a confecção de variados modelos em isopor, com as dimensões referentes.

Para o preenchimento referente a concretagem isolante (térmico), utilizou-se 340 Kg deste material, hidratando-o entre 50 a 60% em massa de água (para propiciar a "pega" hidráulica). Após a secagem de 72 horas, retirou-se o molde através de aquecimento a 280°C (uso de parafina como desmoldante em todas as etapas). Na segunda etapa, a moldagem do vaso de 22 litros que esteve em contato com as cargas dos ensaios, requisitou 410 kg de concreto refratário hidratados com de 8% em massa de água (procedimento auxiliado por vibrador mecânico). A tampa, de construção

moderadamente complexa, solicitou além de vários modelos, a soldagem de grapas e usinagem de furos e flanges para apropriado acoplamento da tocha.

Numa última etapa, procedeu-se a usinagem e fixação de uma barra roscada de grafite, acoplada a um disco refratário condutor (a base de carbono amorfo), dispostos no fundo do reator. Tal montagem permitiu o acoplamento (e conseqüentemente o estabelecimento de condução elétrica), entre o ânodo e o fundo do reator (soleira).

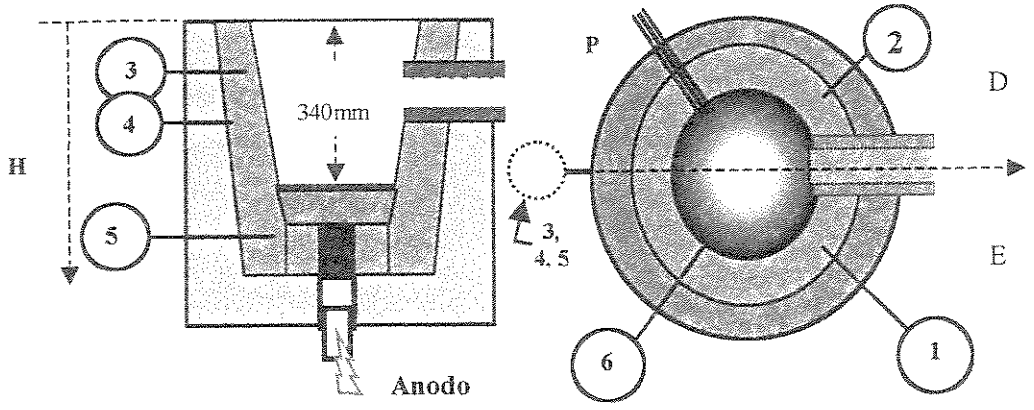


Figura 4.3. Representação da disposição dos termopares no corpo do reator.

Tabela 4.3. Posicionamento relativo para termopares.

N° Termopar	**H (altura relativa a borda superior) mm.**	**comprimento útil do termopar inserido no reator (mm)**	**Distância da parede interna do reator a ponta do termopar(mm)**	**Posição relativa**
1 - Tipo N	172	215	30	60° a esquerda (E)
2 - Tipo N	172	165	80	60° a direita (D)
3 - Tipo N	100	206	30	Alinhados sob a vista de topo
4 - Tipo N	172	135	115	
5 - Tipo B	370	240	30	
6 - Tipo B	100	Leitura interna	0	150° a esquerda (E)
Pressão	172	Tubo vazado	0	150° a direita (C)

A inserção dos termopares (Figura e Tabela 4.3) e posterior a cura (secagem) de toda massa refratária usada, finalizaram a construção o sistema reator-tocha de plasma (Figuras 4.4 a 4.7).

Figura 4.4. Vista geral da câmara de reação.

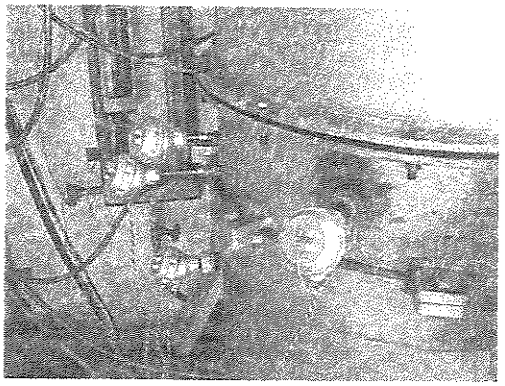


Figura 4.5. Fixação de alguns termopares.

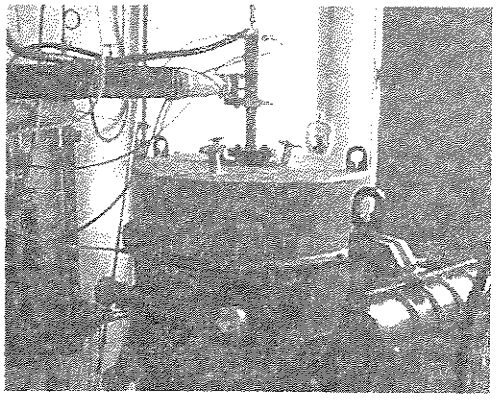


Figura 4.6. Sistema tocha-forno a plasma em operação.

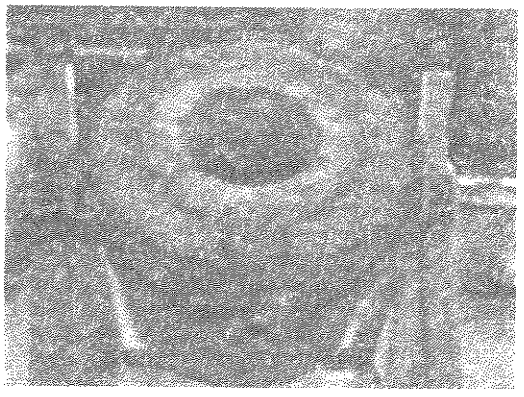


Figura 4.7. Vaso interno constituído por camadas refratárias e isolantes.

Posteriormente, com a adaptação de uma estrutura de elevação para tocha (pré-existente no local) e operada mecanicamente com fuso na vertical (Figura 4.6); conduziu-se os estudos para caracterização da tocha. A maioria dos recursos para elaboração desta fase do projeto foram obtidos através do processo FAPESP Nº 99/04181-0.

4.1.2 Testes operacionais preliminares com a tocha de plasma

Com corpo em aço inox (comprimento total de 1050mm - considerando cabeçote para acoplamentos; comprimento útil de 605mm e diâmetro externo de 55 mm), a tocha de plasma (construída no laboratório do Grupo de Plasma – GP/IPT), operou com vazões d'água para refrigeração do cátodo e ânodo de 6.6 e 9.5 lpm, respectivamente, e potencia máxima de 60 kW. Configurada para vazões de gás plasma de até 40 lpm, a tocha operou inicialmente (ensaios em batelada) até 18 lpm, garantindo além da estabilidade do arco a plasma, uma refrigeração adequada no cátodo de tungstênio-toriado. Os gases mais utilizados foram argônio (Ar), com ou sem mistura

de nitrogênio (N_2) ou hélio (He). Efetivamente, após alguns testes, optou-se somente pelo uso de argônio, pois o gás nitrogênio, apesar de proporcionar maiores taxas de aquecimento, incrementou a deterioração do concreto refratário condutor (ver item 3.1 adiante).. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a tocha e detalhes de seu cabeçote.

Figura 4.8. Vista longitudinal da tocha a plasma.

Figura 4.9. Cabeçote da tocha a plasma.

4.1.2. Otimização dos parâmetros operacionais para a ativação térmica a plasma

Com os retificadores dispostos em série, conduziram-se testes com incremento gradativo das tensões (e da corrente até 300 A), os quais culminaram num aumento do comprimento do arco de plasma, transferidos inicialmente numa barra de grafite disposta ao fundo do reator (sem tampa). Fixando a vazão de argônio em 12 lpm, o arco aberto com altura inicial de 5 mm (relativa a distância cátodo-ânodo), pode elevar-se até 110 mm, sob forma de uma coluna cilíndrica verde-azulada de ~ 6mm de diâmetro, que tornou-se instável sob alturas superiores a 120 mm.

Experimentando-se, contudo, outros fluxos para gás argônio (15, 18, 22 e 26 lpm), verificou-se alturas de arcos estáveis de 50 até quase 300 mm.

O rendimento da tocha traduziu-se considerando fatores como: (i) medida da perda de potência térmica no ânodo e no cátodo, (ii) determinação da potência elétrica fornecida ao sistema, e (iii) estimativa da eficiência da tocha fazendo uso das seguintes expressões:

$$Q = \dot{m}.c_p.\Delta T, \qquad (I)$$

$$P_a = \frac{\overset{\circ}{m}_a * c_p * (T_{sa} - T_{ea}) * 4.18}{60} \; ; \; P_c = \frac{\overset{\circ}{m}_c * c_p * (T_{sc} - T_{ea}) * 4.18}{60}, \qquad \text{(II)}$$

$$P_e = U * I, \qquad \text{(III)}$$

$$\eta = 1 - \frac{(P_a + P_c)}{\frac{P_e}{1000}}, \qquad \text{(IV)}$$

onde,

Q, *quantidade de calor (kW),*	T_{sa}, *temperatura de saída d'água do ânodo,*
P_a, *potência dissipada no ânodo(kW),*	T_{ea}, *temperatura de entrada d'água - ânodo,*
P_c, *potência dissipada no cátodo(kW),*	T_{sc}, *temperatura de saída da água - cátodo,*
P_e, *potência elétrica fornecida à tocha (kW),*	U, *tensão elétrica na tocha (V);*
m_a *e* m_c, *fluxo de massa em* H_2O *para ânodo e cátodo da tocha, respectivamente.(lpm ~kg//min),*	I, *corrente elétrica na tocha (A),*
c_p, *calor específico* H_2O,	η, *rendimento da tocha(%).*

Obs.: a-) expressão (4): a divisão por 1.000; possibilita a conversão de W para kW.
b-) o fluxo de massa para ânodo da tocha foi de 9,5 lpm (litros/minuto); 6,6 lpm para cátodo, equanto para ânodo do reator (dedo frio) foi de 16,5 l/min (ver apêndice I).

Variando-se as distâncias ânodo-cátodo entre 50 a ~200mm, com valores de fluxo de argônio em 15, 18 e 22 lpm, sendo os patamares de correntes elétricas (200, 250 e 300A), encontrou-se para 18 lpm a melhor relação rendimento/estabilidade do arco nesta faixa de operação (Figura 4.10).

Em síntese, a caracterização da tocha demonstrou satisfatória estabilidade na geração do arco de plasma (pequena oscilação de tensão) para distâncias ânodo-cátodo até 100 mm (usando corrente de 200A e 15 lpm de gás argônio). Para distâncias de arco maiores, a partir de 200 mm, houve necessidade de incremento na corrente elétrica (pontos acima de 250 A).

Julgando que o tipo de síntese desejada com o uso de plasma (carboredução de quartzo) necessita de alta ativação térmica por longos períodos sob alta potência, optou-se posteriormente pela disposição das fontes retificadoras em paralelo. Nesta configuração, eleva-se o valor da corrente em quase 15% quando comparada a ligação destes em série. Num exemplo típico operacional, a corrente é aumentada de 245 a 290A. Simultaneamente, experimenta-se uma pequena

queda da tensão (de 80 para 65 V em média). A disposição das fontes em série foi utilizada somente nos primeiros ensaios por batelada (Grupo A – Tabela 5.1), na qual a solicitação por arcos mais longos, torna imperativo a elevação na tensão para atingir-se adequada estabilidade elétrica durante o ensaio.

A respeito do rendimento da tocha com 2 fontes retificadoras operando em paralelo com fluxo de argônio na tocha em 18 lpm (Figura 4.10), pouca distinção foi notada para o rendimento térmico do sistema, sobretudo para alturas de arcos entre 40 a 100 mm (utilizadas nas experiências com amostras contidas em cadinhos de grafite e demais). Observa-se que para correntes maiores, o distanciamento do cátodo da tocha em relação ao banho, também eleva o rendimento (menores perdas térmicas), limitando-se contudo à distâncias cátodo-ânodo superiores a 180mm, devido ao superaquecimento do cátodo provocado tanto pela instabilidade da coluna de plasma durante a geração para arcos longos, como também pelo incremento na densidade de corrente.

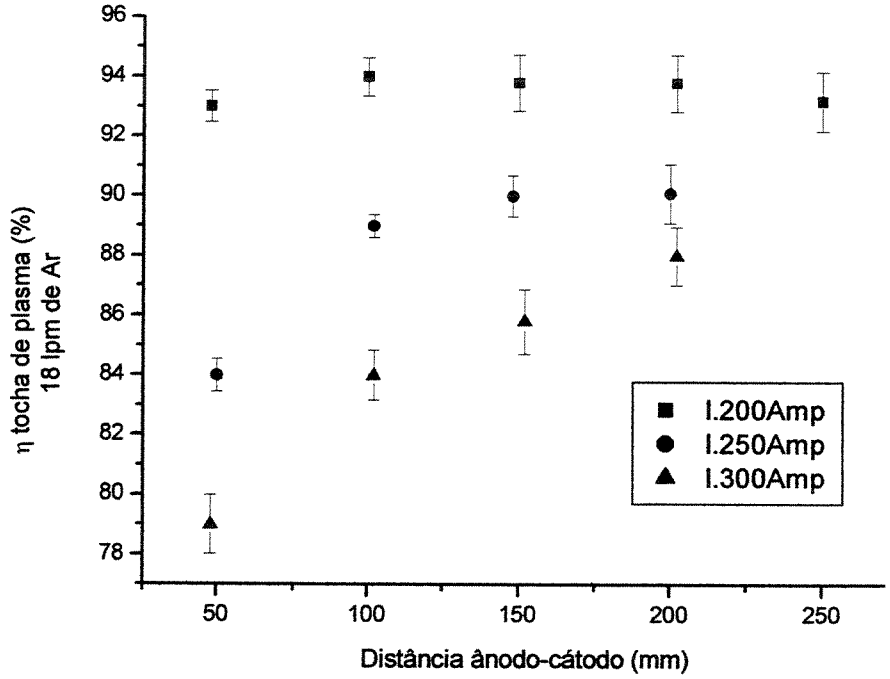


Figura 4.10. Variação no rendimento da tocha de plasma em função da distância ânodo-cátodo (vazão de argônio em 18 lpm).

4.2 Usinagem de cadinhos de grafite para isolamento da amostras

Os ensaios de carboredução por batelada, apesar de conseguirem a carboredução de quartzo para carbeto de silício, trouxeram implicações de ordem pratica. A principal delas foi a grande perda de monóxido de silício da reação, o qual deposita-se por todo refratário interno da câmara, nas

paredes externas do cadinho de grafite, na própria da tocha de plasma. A grande ineficiência demonstrada neste procedimento inviabilizou também o balanço mássico da reação, além de grande energia não associada às reações. Não obstante, a obtenção do silício (uma das principais metas deste trabalho), depende fundamentalmente das reações secundárias que envolvem pressões parciais de SiO dentro do ambiente de síntese.

Justificou-se deste modo, a condução dos ensaios em cadinhos de grafite com tampas. Estes, já contendo matérias primas pulverizadas em seu interior, minimizam o escape de SiO e perdas de carbono através de queimas desequilibradas no inicio das reações. Executaram-se assim, experiências com abertura de arco sobre a tampa desses cadinhos. Os cadinhos aqui referidos foram usinados sob forma cilíndrica, com altura de 110 mm e diâmetro externo de 80 mm (espessura de 15mm).

4.3 Construção da câmara metálica pressurizada e dispositivo compactador

A necessidade de incremento entre a razão da pressão de monóxido de silício (SiO) e de carbono (CO), de maneira a estimular as reações entre estes e a mistura SiO_2/C quando submetidas a carboredução para Si e SiC, solicitou a construção de uma câmara de reação pressurizada para altas temperaturas. Esta câmara (ou reator) permitiu, simultaneamente, a permanência estável do arco de plasma em seu interior e controle da pressão dos gases contidos. Constituiu-se de um tubo de aço inox tipo ASTM 316 com diâmetro interno 120mm, espessura 2 mm e 320 mm de altura, conectado a uma base, igualmente cilíndrica de concreto refratário condutor. Para evitar-se eletrização da carcaça, moldou-se na base do reator uma conexão anelar de alumina, conectando a parte metálica e refratária condutora (fundo do reator), conforme mostra a Figura 4.11. A tampa, também de aço inoxidável (parafusada a uma flange soldada no corpo do reator), foi dotada com gaxetas especiais para alta temperatura (prensadas sobre um material cerâmico apropriado), possibilitando ideal isolamento elétrico e ambiental entre a tocha, tampa e área lateral metálica, constituintes da câmara pressurizada.

A adequada distância entre o centro deste reator (local de abertura do arco de plasma) e sua parede, permitiu uma suficiente troca de calor entre esta e o ambiente (de maneira a impedir seu derretimento), simultaneamente ao alcance de boa vedação (pressões experimentais próximas a 1,8 Kg/cm^2 limitadas pela pressão da linha de gás de plasma - padronizada em 2 Kg/cm^2). Tal sistema mostrou-se bem estável (destacam-se ensaios em condições extremas, com duração além de 120 minutos, potência a 20 kW e fluxo de gases (Ar) mínimos próximo a 4 lpm. Não obstante, este

reator também possibilitou ensaios rápidos ou longos (alguns minutos à varias horas), com minimização das contaminações outrora provocadas pelo vaso refratário do reator piloto.

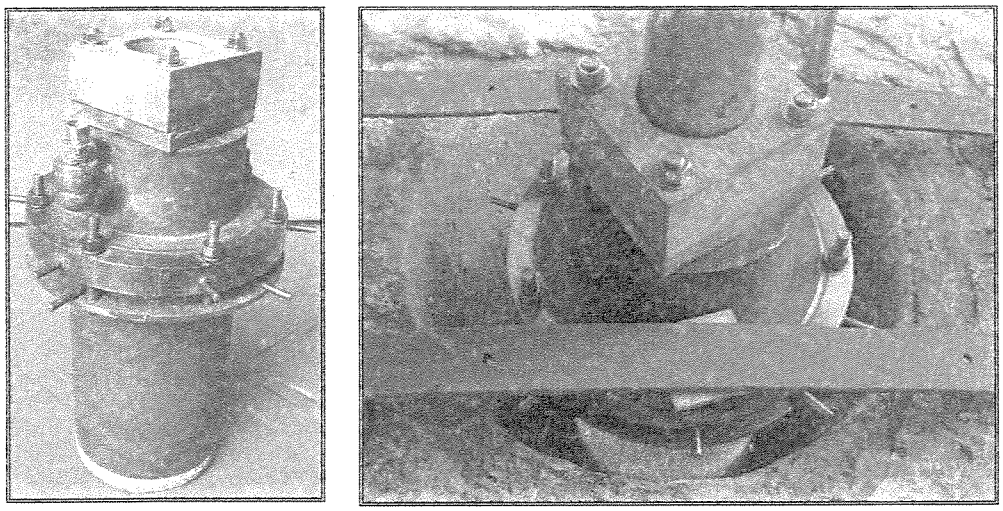


Figura 4.11 (esq.): Imagem da câmara de reação pressurizada e (dir): câmara pressurizada em operação mostrando acoplamento da tocha de plasma à sua tampa refratária.

Simultaneamente a construção do reator pressurizado, fabricou-se uma matriz em aço inox (dispositivo compactador), para compactação sob aquecimento ou não, da matéria prima pulverizada SiO_2 e carbonáceos diversos. Tal pratica também introduziu um estudo sobre o melhor aglutinante e parâmetros de prensagem, verificados adiante no capitulo 5. O referido mecanismo, conforme mostra a Figura 4.12, também consistiu de um cilindro de aço inoxidável, porém maciço e polido, com embolo cônico e extrator para facilitar a retirada da pastilha pós-prensagem.

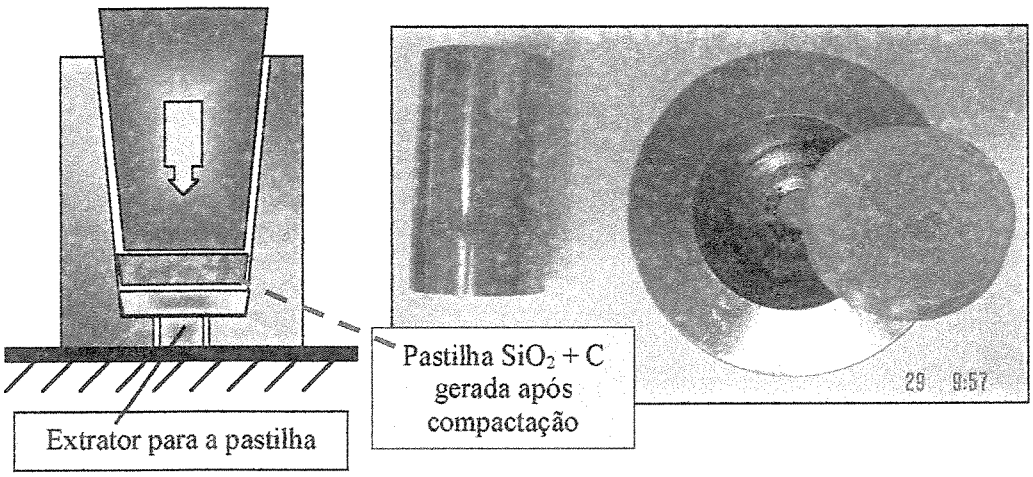


Figura 4.12 (esq.) e (dir.): Respectivamente, esquematização e foto do dispositivo compactador utilizado para geração das pastilhas ("pellets") SiO_2 + C.

CAPITULO 5

5. Metodologia

O estudo das carboreduções de quartzo para silício e carbeto de silício apresentadas neste trabalho seguem o diagrama da Figura 5.1. Arbitrou-se fixar alguns parâmetros de ensaios, a exemplo da altura de transferência (ou de abertura para o arco), bem como a relação estequiometrica das matérias primas envolvendo unicamente SiO_2+C (1:3). Denominou-se reator piloto aquele construído na primeira etapa dos trabalho, o qual possui vaso refratário (usados nos experimentos do Grupo A), cuja soleira serviu de apoio aos cadinhos de grafite nos ensaios referentes ao grupo B; e a câmara pressurizada (ensaios do Grupo C). Estas metodologias serão melhores descritas nos itens que se seguem.

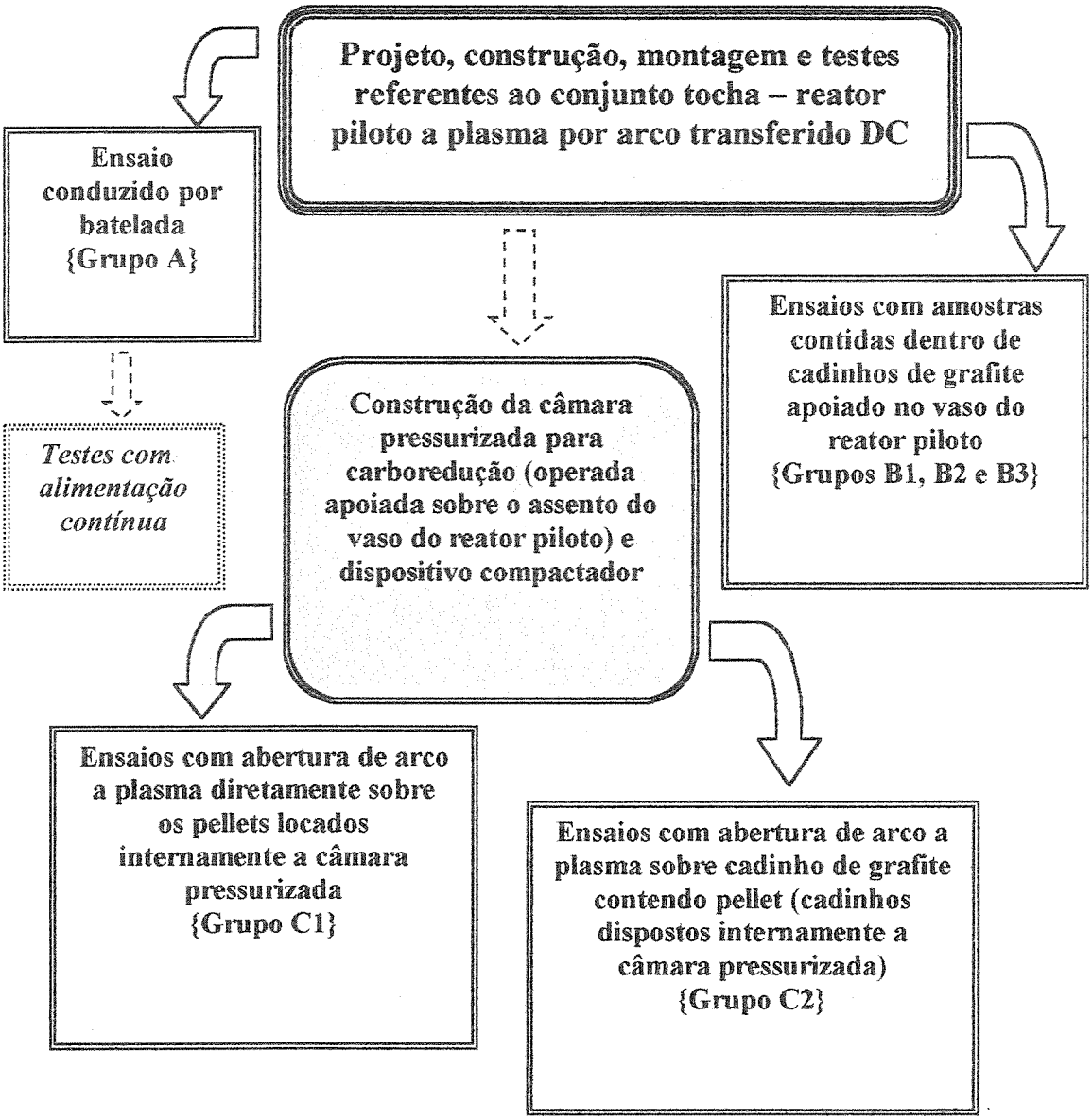


Figura 5.1. Diagrama relativo à construção do instrumental a plasma e a evolução dos procedimentos experimentais voltados à carboredução do quartzo a plasma térmico.

5.1. Geração das amostras de carvão de bagaço de cana utilizados na pesquisa (Bag1, Bag2 e Fuligem)

As amostras de carbonáceos utilizados para carboredução do quartzo neste trabalho foram: grafite comercial, carvão de eucalipto comercial e três amostras de carvão de bagaço de cana. Dentre estas ultimas, duas delas - denominadas Bag1 e Bag2, foram geradas no LIQC-UNICAMP através de carbonização controlada do bagaço de cana conduzida no interior de um balão de quartzo aquecido num forno elétrico fechado (Figura 5.2). Durante a carbonização (Figura 5.3), um fino tubo também de quartzo foi anexado na saída do balão (Figura 5.4), permitindo a contínua saída dos gases emitidos pela amostra, evitando-se assim a combustão total desta por oxigênio remanescente ou por parcela dos próprios vapores desprendidos durante o aquecimento (tal procedimento não incluiu o uso de gases inertes, pois relevou-se a similaridade quanto a processos reais de carbonização). A taxa de aquecimento e o tempo de residência à temperatura final foram pré-definidos, respectivamente, em 5°C/min e 60 minutos para ambas amostras. As temperaturas finais alcançaram 430°C para amostras Bag1 e 520°C para Bag2, e respectivamente, carbono fixo de 70% e 74% após carbonização. O rendimento termogravimétrico em ambas amostras de bagaço estiveram próximos a 15% (umidade inicial em aprox. 48% b.u.), Como esperado, quanto maiores as temperaturas de carbonização, maior o incremento em carbono fixo e menor o rendimento termogravimétrico.

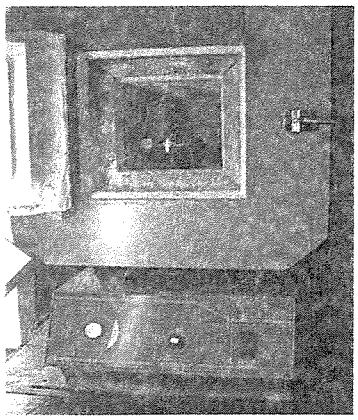


Figura 5.2. Forno elétrico para carbonização do bagaço.

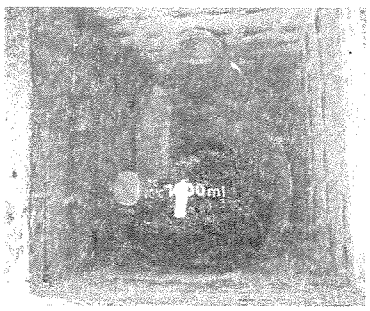


Figura 5.3. Balão de quartzo carregado com biomassa.

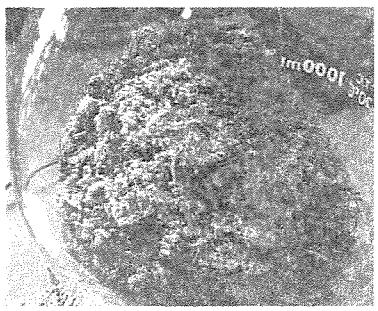


Figura 5.4. Biomassa ao final do processo de carbonização.

A terceira amostra de carvão de bagaço de cana, denominada por fuligem, foi coletada diretamente numa linha de produção de usina de cana-de-açúcar (Usina Éster localizada na cidade

de Cosmópolis). Este material carbonáceo, disponibilizado em grandes quantidades pelas usinas que promovem co-geração, surge através da carbonização do bagaço de cana em suspensão na entrada das caldeiras. Após tal carbonização, ele é aspirado através de um *ciclone* acoplado a um lavador de gases (Figura 5.5), o qual finaliza o processo precipitando o carbonáceo com aspersão d'água - ação que já induz a um prévio tratamento térmico (fig 5.6). A parte mais densa do carbonáceo em suspensão (cinzas constituída principalmente por sílica dispersa, que em grande parte é oriunda do corte mecanizado), precipita-se nas gelhas ao fundo da caldeira (Figura 5.7), segregando desta forma, a maioria dos particulados pesados contidos no carvão (fuligem). A breve exposição a alta temperatura (~780°C), num ambiente saturado com vapor d'água, também induz ao carbonáceo fuligem ao alcance de um alto nível de porosidade e área superficial (próxima a 300 m^2/g), característicos de alguns tipos de carvões ativados.

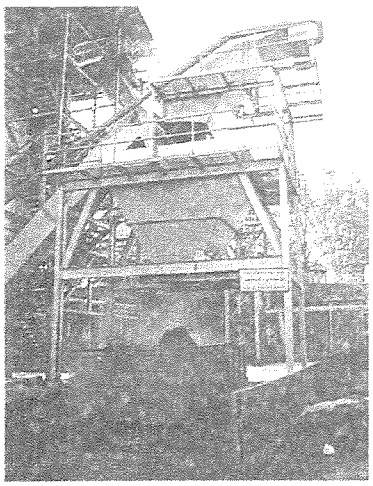


Figura 5.5. Ciclone acoplado a um lavador de gases.

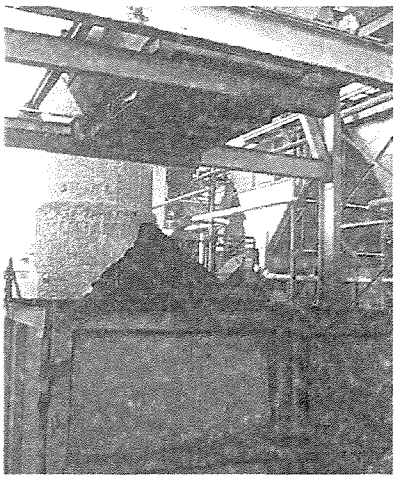


Figura 5.6. Vista do descarregamento da fuligem.

Figura 5.7. Precipitação das cinzas no fundo das caldeiras.

Prévias análises composicionais conduzidas para o carbonáceo Fuligem – através de espectrometria de fluorescência de raios –X (XRF- descrição no item 5.6.2); visualizadas na Figura 5.8, demonstram que esta atinge de 75 a 78% em massa carbono em média, estando a sílica entre 0,4 a 0, 5 % em massa (quase cinco vezes menor que os carbonáceos Bag1 e Bag2, que como citado, foram carbonizados sem prévio tratamento ou lavagem da biomassa precursora).

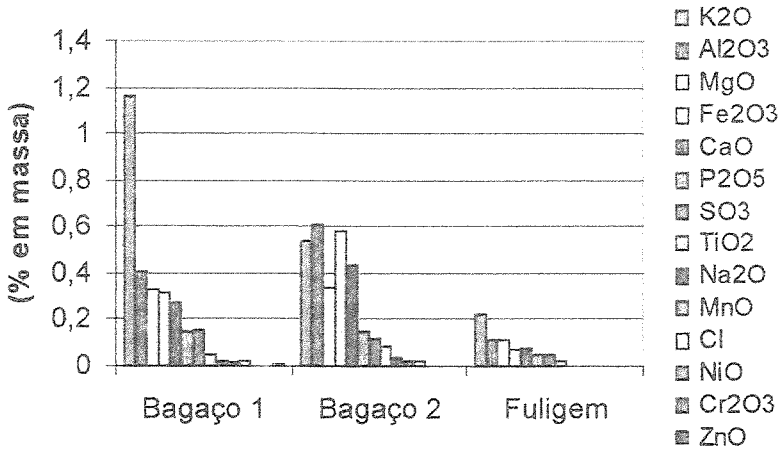


Figura 5.8. Análise por XRF comparando as impurezas contidas na Fuligem àquelas contidas nos carvões de bagaço carbonizado em fornos elétricos (Bag1 e Bag2).

5.2. Metodologia para comparação estrutural entre os diversos carbonáceos utilizados

O estudo da cristalinidade dos carbonáceos baseou-se nos perfis de difração por XRD, tendo como base a chamada estrutura turbostática (Figura 5.9), as quais envolvem a evolução de um arranjo de planos interplanares aproximadamente paralelos e eqüidistantes, que não alcançam uma estrutura grafítica típica (Figura 5.10). A estrutura turbostática caracteriza então por arranjos carbônicos de natureza não-grafitizavel, como no caso de biomassa carbonizada [**Marsh, 1989**]). Diversos trabalhos [**Hernandez et. al., 1982; Emmerich et. al., 1987; Haga et. al., 1988 (a), Kumar et. al.,1993**] embasam a interpretação dos difratogramas para tais amostras, durante a evolução da carbonização, mostrando dois tipos de perfis de difração: reflexão unidimensional dos planos paralelos (00l) e bidimensional do tipo (hk0), não existindo contudo, reflexões tridimensionais do tipo (hkl).

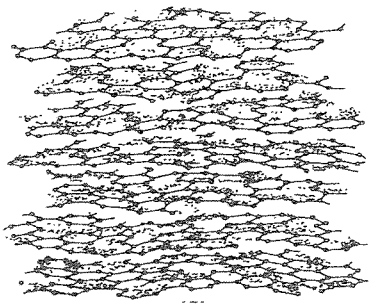


Figura 5.9. Arranjo carbônico de natureza turbostrática (limitada ordenação dos cristais)

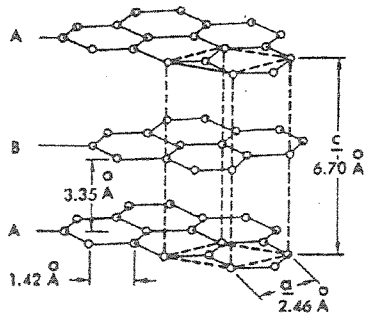


Figura 5.10. Arranjo grafítico para o qual a estrutura turbostrática tende a evoluir[d(hkl):3,35Å; Lc:6,70 Å]

Sendo assim, determina-se a dimensão dos planos grafíticos (diâmetro cristalino *La*), por meio da equação (i):

$$La = \frac{1{,}84.\lambda}{B_{(hk0)}.\cos\theta} \quad , \tag{i}$$

onde:
K, (igual a 1,84), é a constante devida ao fator de forma do cristalito no plano em questão
θ, o ângulo de difração em graus,
λ, o comprimento de onda da radiação utilizada em Å,
B, a largura à meia altura (FWHM) do perfil de difração bidimensional (110) medida em radianos. Portanto, o diâmetro cristalino médio, neste caso será expresso em angstron (Å).

De forma análoga, a determinação da espessura na direção perpendicular a tais planos grafíticos, medido perpendicularmente à direção de um grupo de planos paralelos (*Lc*), pode ser estimado pela equação de Scherrer - equação (ii), permitindo o cálculo do tamanho da partícula, a partir da largura média (B) das linhas quando estas originam-se por reflexão cristalina ordinária, geralmente adotando-se a direção 002;

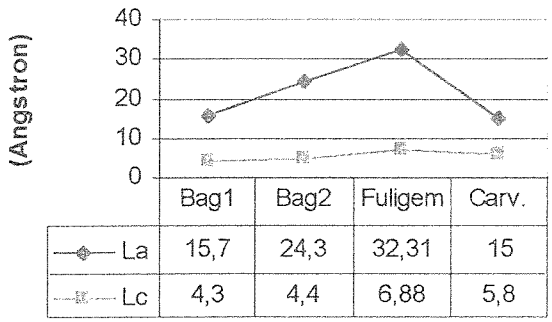
$$Lc = \frac{0{,}89.\lambda}{B_{(00l)}.\cos\theta} \quad . \tag{ii}$$

Em relação ao estudo da distância interplanar dos materiais carbonosos, correlaciona-se à intensidade máxima (pico) a apresentada a reflexão tridimensional (002), aplicando a conhecida lei de Bragg [**CULLIT, 1978**], conforme equação (iii);

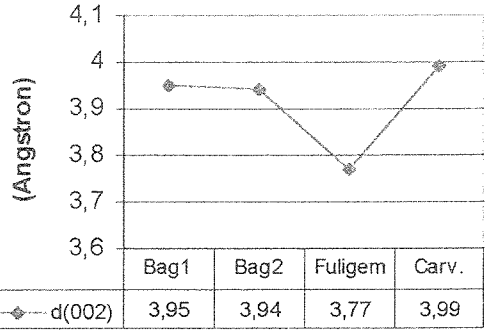
$$n.\lambda = 2.d_{(002)}.sen\,\theta_{(002)} \quad , \tag{iii}$$

onde:
n é um número inteiro, referente ao fator de interferência construtiva quando da reflexão da onda de Raio-X (n=1, 2, 3, ...)
d_{hkl}, é a distância interplanar entre os diversos planos formadores (referenciados pelos índices de Miller (hkl)) para os diferentes sistemas Bravais em função dos parâmetros e ângulos do reticulado).

A evolução do diâmetro do microcristalito grafítico (*La*) será mais notória somente para carbonização acima de 1200°C. A ativação térmica, induz, geralmente a certa plasticidade nas ligações carbônicas, estimulando ordenadamente, a coalescência (agregação), o realinhamento e a fusão numa estrutura mais organizada para o cristalito, culminando num arranjo grafítico (limitado contudo, devido a grande relação O/H, inerente na biomassa).



	Bag1	Bag2	Fuligem	Carv.
La	15,7	24,3	32,31	15
Lc	4,3	4,4	6,88	5,8



	Bag1	Bag2	Fuligem	Carv.
d(002)	3,95	3,94	3,77	3,99

Figura 5.11. (dir.) Variações no diâmetro (*La*) e altura do microcristalito (*Lc*) das duas amostras de carvão de bagaço (Bag1 e Bag2); carvão eucalipto (carv.) e Fuligem ; e (esq): Variação na distância interplanar referente ao microcristalito grafítico (d_{002}) para as mesmas amostras.

Os incrementos nas alturas dos microcristalitos (*Lc*) demonstrados na Figura 5.11 (dir.) - especialmente para o carbonáceo de bagaço de cana denominado fuligem, aliado a simultânea diminuição do valor da distância interplanar para valores próximos àquele de arranjo grafítico típico (grafite: distância interplanar 3,35 Å e fuligem: diminuição para 3,77Å em média, conforme Figura 5.11 (esq.)); demonstram a real tendência a grafitização desta *Fuligem*; a qual, mais eletricamente condutora, tornar-se-á também mais adequada à aplicação em processos de termoredução a plasma por arco transferido. Não obstante, mesmo a limitação quanto a uma integral grafitização, também ajuda no equilíbrio reativo do sistema a carboreduzir, pois mantém bons níveis de oxigênio e de porosidade dentro do carbonáceo [**Shimoo et. al., 1995, Lin et.al., 1999; Oberlin, 1984; Paull et. al., 1978, Vodop'yanov, 1983 (b)**].

5.3 Primeiros ensaios por batelada usando o volume total do vaso do reator (Grupo A)

Nos primeiros ensaios conduzidos por batelada, cujos parâmetros operacionais estão reunidos na Tabela 5.1 e denominados por Grupo A, a ativação térmica procedeu-se com o reator fechado (com sua própria tampa refratária), possibilitando porém saída de gases para pressões relativas acima de 30 mmH_2O (~0,3 kPa).

Objetivando simular condições convencionais de operação e matéria-prima, utilizou-se uma mistura contendo quartzo (SiO_2) e carvão vegetal de eucalipto na proporção molar de 1:3 (já considerando teor mínimo de 80% em massa de carbono fixo no carvão) e faixa granulométrica entre 65 e 100 mesh, conforme prévia análise química.

O ensaio finalizou-se com resfriamento interno e lento do material sintetizado. A configuração da experiência, por questões de baixa condutibilidade elétrica no inicio do ensaios, requereu um caminho central feito com silício metalúrgico em pó (locado no centro do carregamento - mistura entre α-SiO_2 e C).

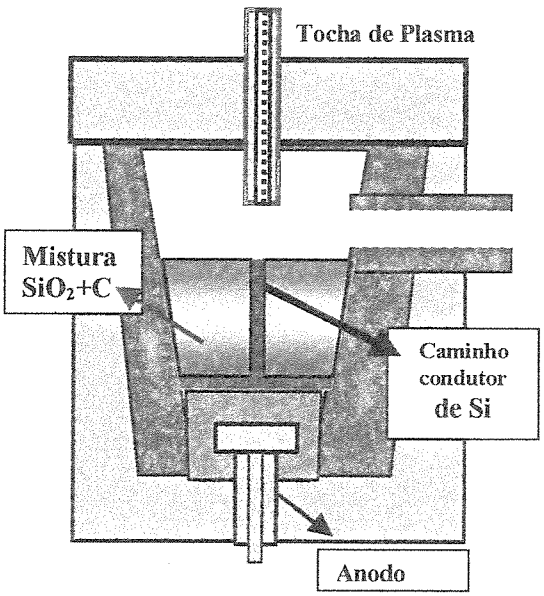


Figura 5.12. Esquematização para carregamento do reator.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

5.4 Ensaios de carboredução em cadinhos de grafite fechados sob diferentes temperaturas (Grupos B1, B2, B3).

5.4.1- Grupo B1: Carboreduções entre 1550°C e 1670°C

Todos os ensaios de carboredução do Grupo B foram realizados com cadinhos de grafite tampados, utilizando-se quartzo e carbonáceos na razão 1:3 sob a forma de pó (200mesh), com exceção dos ensaios do Grupo B3 (para o qual adicionou-se o próprio Si como matéria-prima inicial). Especificamente para o Grupo B1, realizaram-se quatro ensaios, sendo os dois últimos (ensaio 1 e 2), com uso de fuligem como carbonáceo redutor sob diferentes temperaturas. Vale ressaltar que no balanço estequiométrico das matérias-primas inseridas já compensou-se (por incremento na massa), as diferentes quantidades em massa de carbono fixo dos agentes carbonáceos utilizados, para os quais foram típicos os valores de ~ 98% em carbono fixo (CF) para o grafite, 80% CF para carvão de eucalipto, 70% CF para carbonáceo de cana Bag1 e ~ 75% CF para os carbonáceos Bag2 e de Fuligem.

Os carvões Bag1 e Bag2, foram carbonizados em estufa de porte laboratorial sob temperaturas de 430°C e 520°C, respectivamente. Cabe esclarecer que os carvões Bag1 e Bag2 não foram utilizados em todos os ensaios citados neste trabalho, devido as dificuldades para fixação de parâmetros de carbonização e de colheita de amostras de bagaço (necessidade de geração de amostras bem semelhantes em laboratório), bem como ao fato de que o carvão de fuligem - já acessível em grande quantidade e com menor nível de impureza, desestimula a produção de carvão vegetal de bagaço em laboratório ou plantas especificas.

Um resumo dos parâmetros de processos pode ser visualizado na Tabela 5.1.

Para o primeiro grupo de ensaio, somente uma das experiências experimentou parâmetros ligeiramente diferenciado das demais, utilizando carbonáceo de fuligem, com potencia média de 17,5 kW (250A e 70V) e incremento no tempo de ensaio para 9 horas. Neste, a temperatura alcançou (1670±60)°C na superfície do cadinho (monitorada com pirômetro), enquanto as demais (1550±50)°C.

5.4.2- Grupos B2 e B3: Ensaios de carboredução à temperaturas próximas a 1800°C.

Neste dois outros grupos de experimentos as misturas entre quartzo e carbonáceo (sempre fixando a estequiometria em 1:3), foram submetidas a potências progressivas de 15, 18 e 25 kW, por períodos médios consecutivos de 2,5 horas, atingindo temperaturas médias de (1780±60)°C.

Especificamente para o grupo B3, (configurado para parâmetros operacionais semelhantes ao grupo B2), adicionaram-se a cada uma matérias-primas carboreduzidas, 20% em massa de silício grau metalúrgico (99,3% pureza em Si livre), visando estudar possíveis ações catalisadoras para síntese do próprio silício.

Tabela 5.1. Síntese dos parâmetros de ensaios para os três grupos amostrais utilizados

	Mistura utilizada	estequiometria	*Parâmetros de utilização do plasma a arco transferido*						
			V (volts)	I (A)	Potencia (kW)	Temperatura alcançada (lado externo cadinho)	Tempo médio de ensaio (horas)	Vazão	Altura transferência
Grupo A	SiO_2 + C. Eucalipto	1:3	80	250	20,0	1600°C	12 horas	16	150
Grupo B1	SiO_2 + Grafite	1:3	54	248	13,3	1550°C	5 horas	19	100
	SiO_2 + C. Eucalipto	1:3	54	248	13,3	1550°C	5 horas	19	100
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaio 1)	1:3	54	248	13,3	1550°C	5 horas	19	100
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaio 2)	1:3	70	254	17,8	1670°C	9 horas	19	100
Grupo B2	*SiO_2 + Grafite*	1:3	Potências progressivamente crescentes de 15, 18, 25 kW			1780°C	~7,5 horas	20	110
	SiO_2 + C. Eucalipto	1:3						20	110
	SiO_2 + C. Fuligem	1:3						20	110
	SiO_2 + Carvão B1	1:3						20	110
	SiO_2 + Carvão B2	1:3						20	110
Grupo B3	SiO_2 + Grafite (+20% Si)	1:3	Potências progressivamente crescentes de 15, 18, 25 kW			1780°C	~7,5 horas	20	110
	SiO_2 + C. Eucalipto (+20% Si)	1:3						20	110
	SiO_2 + C. Fuligem (+20% Si)	1:3						20	110
	SiO_2 + Carvão B1 (+20% Si)	1:3						20	110
	SiO_2 + Carvão B2 (+20% Si)	1:3						20	110

O rendimento térmico do sistema e a energia utilizada para carboredução de todas as amostras estão apresentados no Apêndice I.

5.5. Ensaios de carboredução utilizando a câmara pressurizada, com amostras contidas ou não em cadinhos de grafite colocados em seu interior (Grupos C1, C2)

Continuando a geração do plasma com uso de duas fontes retificadoras em paralelo (exceção somente ao grupo A que utilizou as fontes retificadores configuradas em série, necessária a experiência por batelada que requer abertura de arcos longos), conduziu-se os ensaios dos grupos "C" com uso da câmara de reação pressurizada e disposta concêntricamente no fundo do vaso cerâmico do reator primário (descrito no item 4.1), com a matéria prima a sintetizar (basicamente SiO_2 + carbonáceos) também depositada em seu interior antes da inserção da tocha de plasma. Tais

matérias primas, sob a forma de pellets ou não, estiveram contidas por sua vez dentro de cadinhos de grafite (Grupo C2) ou simplesmente apoiada junto a ressalto feito sobre um disco de grafite (Grupo C1), conforme Figura 5.13.

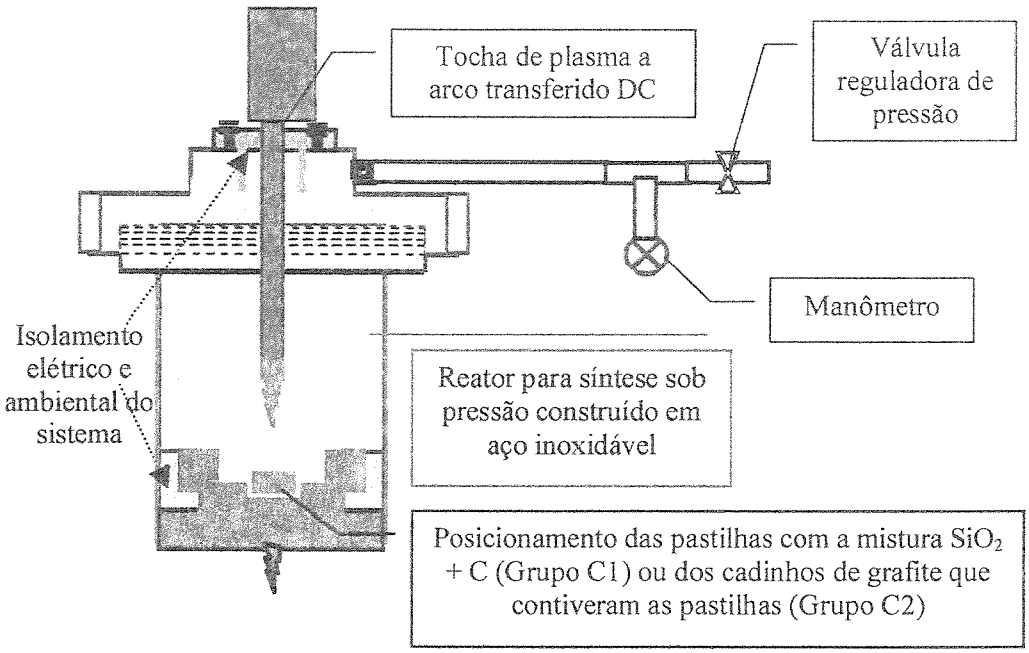


Figura 5.13. Detalhamento da câmara de reação pressurizada para síntese de Si e SiC com ativação térmica a plasma de arco transferido DC.

Sistematicamente, o início dos ensaios esteve configurado para potência de 10 kW (50V, 220A) e, para maiores potências, incrementadas gradualmente após 5 minutos de ensaio – tal procedimento evitou trincas prematuras do refratário condutor da câmara, mantendo sua adesão ao cilindro de inox, haja vista as grandes diferenças entre as dilatações destes materiais. Para todas as amostras pertencentes ao Grupo C1 (exceto para duas experiências iniciais conduzidas sem pressurização), mantiveram-se as pressões internas entre 0,3 a 0,6 kg/cm^2, conforme constata-se na Tabela 5.2

Tabela 5.2. Parâmetros de ensaios para carboredução das amostras compactadas e sintetizadas exclusivamente com a câmara pressurizada.

	Matéria-Prima compactada + % em massa do aglutinante (200 mesh)	Denominação	Estequiometria	Potencia (kW)	Granulometria (mesh)	Tempo de ensaio (min)	Pressão no reator (kgf/cm2)	Gás Ar_(lpm)
(Grupo C1) Arco sobre a pastilha contida pelo câmara pressurizada (exceto #, a qual esteve contida simultaneamente em cadinho)	**SiO_2 + Grafite +5% PVA**	RPGRAF1PVA	1:3	11,2	200	20	sem	14
	SiO_2 + Grafite +5% melaço	Grafmelaço	1:3	10,2	200	40	0,55	14
	SiO_2 + Grafite +5% goma	Grafgoma	1:3	11,4	200	60	0,6	14
	SiO_2 + Fuligem+5% PVA	RPFulPVA	1:3	10,6	200	20	sem	14
	SiO_2 + Fuligem + 5% melaço	Fulimelaço	1:3	15,3	200	15	0,55	14
	SiO_2 + Fuligem +5% goma	Fuliggoma	1:3	16,1	200	25	0,6	14
	$2SiO_2$+ SiC=3SiO+CO	[1]MPQTZSIC [2](DoisQtzSiC)	2:1	17,2	200	18	0,6	14
	(#)SiC + SiO=2Si+CO	SiCSiO	1:1	13,5	200	60	0,6	14
	SiO_2 + Grafite+10% melaço	Grafpastilh	1: 3	11,5	325	40	0,5	10
	SiO_2 + Fuligem+10% melaço	FulpastL2	1: 3	11,0	325	40	0,5	10
(GrupoC2) Arco sobre cadinho contendo pastilha, locada no interior da câmara pressurizada	SiO_2 + Fulige +10% melaço	Fuligctamp	1: 3	13,0	200	40	0,4	15
	SiO_2+Eucalipto+10% melaço	Eucactamp	1: 3	13,5	200	40	0,4	15
	SiO_2 + Grafite +10% melaço	Grafitctamp	1: 3	13,0	200	40	0,5	15
	SiO_2+SiC+C (sem ligante)	**SiO_2+SiC+C**	**1:1 :1**	**12,0**	**200**	**40**	**0,3**	**14**
	$2SiO_2$+SiC (sem ligante)	**$2SiO_2$+SiC**	**2:1**	**12,5**	**200**	**40**	**0,3**	**14**
	SiO_2+2SiC (sem ligante)	**SiO_2+2SiC**	**1:2**	**12,0**	**200**	**40**	**0,35**	**14**
	SiO_2+SiC (sem ligante)	**SiO_2+SiC**	**1:1**	**12,5**	**200**	**40**	**0,3**	**14**
	Silica amorfa+ Fuligem (sem ligante)	SiO2amfulg	1: 3	13,3	200	40	0,4	14
	Silica amorfa + eucalipto (sem ligante)	SiO2ameuclp	1: 3	13,2	200	40	0,45	12
	Silica amorfa + grafite (sem ligante)	SiO2amgraf	1: 3	13,4	200	40	0,4	13

Obs.:Para as análises por XRD as legendas: [1]MPQTZSIC, [2](Quartz2SiC), significam, respectivamente, [1] o perfil de difração para matéria prima SiO_2+SiC(comercial); [2] o produto obtido na análise da pastilha resultante.

5.5.1 Compactação das amostras para utilização na câmara pressurizada

Um estudo paralelo sobre compactação das amostras utilizadas na câmara pressurizada foi necessariamente conduzido, alterando-se os parâmetros de pressão, tipo de aglutinantes e aquecimento durante a prensagem, conforma mostra a Tabela 5.3.

Os principais objetivos convergiram para a manutenção da área de contato entre SiO_2 + C (proporcionando estabilidade dimensional das amostras durante o ensaio, sobretudo nos instantes iniciais do processo); a minimização da perda de carbono; o estudo dos efeitos da granulometria sobre o processo de compactação e após a síntese. As prensagens das pastilhas foram realizadas a temperatura ambiente ou com leve aquecimento, e posteriormente submetidas a secagem em forno elétrico (processo de "cura": 150°C durante 2 horas). A estabilidade alcançada para a pastilha (45 mm de diâmetro externo e ~ 25 mm de altura), foi arbitrariamente considerada "boa" quando não houve rachadura sob pressão mínima de 0,5 kg/cm^2.

Tabela 5.3. Estudo paramétrico sobre a compactação das pastilhas de SiO_2 + C (pré-moagem entre 170-200 mesh)

Pressão (MPa) (compactação para pellet com Ø 45 mm) {Força}	*Tipo de aglutinante (% em massa adicionado)*	*Carbonáceo(s) {1} Grafite {2} Eucalipto {3} Fuligem*	*Aquecimento durante a compactação (°C)*	*Resultado da compactação (ruim, regular, bom ou ótimo)*
43 Mpa {7 ton}	3 % PVA	{1};{2};{3}	Não	Ruim
92 e 123 MPa {15 e 20 ton}	5 % PVA	{1};{2};{3}	Não	Regular a ruim
43 e 92 MPa {10 e 15 ton}	5 % composto " *goma arábica*"	{1};{2};{3}	Não	Ruim
43 MPa *{7 ton}*	*5% melaço (siderúrgico pó)*	*{1};{3}*	*Não*	*Regular*
43 MPa {7 ton}	5% melaço (siderúrgico pó)	{2}	Não	Ruim
43 MPa *{7 ton}*	*10% melaço (siderúrgico pó)*	*{1};{2};{3}*	*Não*	*Bom*
43 MPa {7 ton}	***10% melaço (siderúrgico pó)***	***{1};{2};{3}***	***Sim (180 a 200°C)***	***Bom a ótimo***
61 MPa {10 ton}	***10% melaço (siderúrgico pó)***	***{1};{2};{3}***	***Sim (180 °C)***	***Bom a regular***

Nota: Particularmente, a resistência mecânica das pastilhas contendo carvão de eucalipto foram insatisfatórias, independente do aglutinante utilizado. Esta ocorrência impossibilitou maiores comparações entre este e outros carbonáceos. O álcool polivinílico (PVA) utilizado como aglutinante, foi preparado dissolvendo-o em 8% em massa para água destilada, simultaneamente agitado e aquecido a 40°C durante 30 minutos.

De modo geral, considerou-se apropriada a resistência mecânica das pastilhas de SiO_2 + C (moagem ~200 mesh), aglutinadas com uso de 10% em massa de melaço em pó siderúrgico, comprimidas entre 180 a 200°C sob força de 7 a 10 toneladas durante 15 minutos (tempo semelhante para todas as amostras). As densidades aparentes das pastilhas contendo SiO_2 + carbonáceo (1:3)

estiveram entre 0,23 g/cm^3 para carbonáceo de bagaço de cana; 0,34 g/cm^3 com uso de eucalipto e 0, 47 g/cm^3 para grafite como carboredutor.

5.6. Metodologia para análises estruturais e composicionais

5.6.1. Análises por difratometria de raios-X (XRD)

As análises das amostras nesta pesquisa através da técnica de difratometria a raios-X (XRD) foram as de maior importância neste trabalho. Todas as amostras foram moídas e homogeneizadas para faixa granulométrica próxima a 325 mesh (0,044mm de abertura de malha), o que permitiu comparações entre as intensidades das reflexões principais de cada fase, minimizando distorções relativas a efeito de grão e/ou anisotropia. O sistema utilizado foi o DMAX-2200 da Rigaku, radiação CuK_α, operando a 0,8 kW de potência (40 kV e 20 mA); varredura angular (2θ) entre 10° a 100°, velocidade angular 0,05°/3 segundos, configuração ótica com fendas DS e SS ½ ° cada, filtro Ni e detector de cintilação. A identificação das diversas reflexões de cada fase do material procedeu-se de modo manual, porém meticuloso, pois freqüentemente envolveu a identificação de polítipos de SiC, os quais apresentam pequenas variações no reticulado cristalino, conduzindo a posições angulares muito próximas para os diversos perfis de difração. As padronizações utilizadas para as identificações estruturais basearam-se no banco de dados cristalográficos contidos JCPDS - Joint Comitte Powder Diffraction Standards **[JCPDS-ICDD, 1995]**.

5.6.2. Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)

A espectrometria de Raios-X fluorescentes (XRF), utilizando o sistema RIX-3100, permitiu a análise composicional das amostras de modo rápido e não destrutuiva. Tal técnica baseia-se na detecção dos raios-X característicos para cada elemento constituinte da amostra. Estes raios-X característicos emergem no momento do preenchimento - por um elétron, do vazio deixado por outro elétron que tenha sido deslocado de seu orbital pela ação de uma onda eletromagnética ou mesmo por outro elétron. O sistema, tal como em difração a Raios-X, baseia-se na lei de Bragg **[Cullit, 1978]**, medindo o comprimento de onda, posição e intensidade gerada pelos fótons de Raios-X. Em análises por XRF, entretanto, para cada elemento (ou grupo deles) é selecionado automaticamente um tipo de cristal analisador, os quais refletem os raios-X característicos para um

detector contador proporcional de fluxo de gás quando se trata de elementos leves ou detector contador de cintilação para elementos mais pesados (acima do Carbono).

Não obstante, a significante dispersão quanto à composição e participação dos elementos constituintes das amostras, principalmente quando se emprega biomassa natural (caso do carvão vegetal); impõe limitações práticas ao uso de padrões. Optou-se assim, pela metodologia de análise quantitativa por parâmetros fundamentais em XRF (ou "*fundamental parameters*"), que utiliza, para cada elemento, curvas de sensitividades já padronizadas e disponíveis na biblioteca interna do equipamento, as quais, precedendo boa preparação para as amostras, permitiu erro máximo aceitável de 1,5% em massa para o principais constituintes (C, Si, O).

O procedimento de preparo das amostras para XRF envolveu a moagem (325 #), homogeneização e compactação sobre anel de borracha (11 MPa durante 50 segundos), utilizando ácido bórico (HBO_3) como substrato. Foi necessário o uso de aglutinante para manter-se uma superfície regular da amostra sob vácuo. Após vários testes, a adição de 2% de alcool poli-vinílico (PVA) (diluído a 5% em massa com água destilada), demonstrou ser o aglutinante mais adequado.

5.6.3. Análises por microscopia eletrônica (SEM)

O equipamento JEOL JXA 840-A para análises por SEM possibilitou a verificação dos tamanhos dos cristais e suas respectivas morfologias (amostras metalizadas com Au/Pd em espessuras próximas a 100Å). As imagens demonstrando a presença de cristais sintetizados foram conseguidas sem a moagem do produto obtido após a carboredução. Pontualmente, o reconhecimento dos elementos constituintes na amostra submetida a análise por SEM, utilizou-se da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

5.6.4. Análises complementares: Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG/DTA); análise de porosidade das matérias-primas (BET).

As análises termogravimétricas determinam a variação de peso amostra em função da temperatura, face a uma taxa de aquecimento/resfriamento constante. A análise térmica diferencial, conduzida simultaneamente, baseia-se na comparação entre uma amostra de substância inerte, que não deve sofrer nenhuma reação térmica. Desta forma, elas visaram neste estudo o estudo da

decomposição da matéria-prima SiO_2 + C e das mudanças de fases inerentes a esta carboredução SiC e Si. Tais ensaios foram definidos com relação molar silica-carbono de 1:2 e 1:3, a temperatura máxima (limitada pelo instrumental) de 1550°C, que teoricamente representa o início da síntese para SiC. Noutro equipamento, GEMINI V401 foram analisadas as porosidades dos principais carbonáceos utilizados (grafite, eucalipto e fuligem). Baseando-se na metodologia BET, procedeu-se moagem do carbonáceo para 200 mesh, fluxo de argônio e tempo de evacuação de 5 minutos à taxa de 100 mmHg/minuto.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análises estruturais por XRD

6.1.1. Grupo A: Ensaio por batelada

As análises por XRD dos produtos obtidos no primeiro ensaio (Grupo A -conduzido por "batelada"), resultou num produto sintetizado sob a forma geométrica de um "toróide", que simplificadamente, denominou-se "disco" (Figura 6.1). Neste, os perfis de difração demonstram a predominância da fase β-SiC nas camadas mais periféricas, sub-nomeadas por P1, P2 e P4.

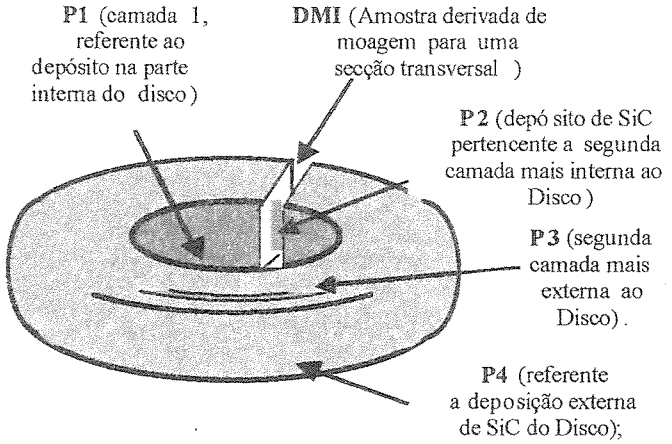


Figura 6.1. Procedimentos de análise que dividiu o disco em 4 secções radiais de ~15mm espessura cada (P1 a P4), além de outra camada transversal (DMI).

Registrou-se também a ocorrência de α-SiC (2H) nas camadas mais internas do disco (P1), a qual esteve mais próxima ao arco de plasma e conseqüentemente exposta a maiores taxas de aquecimento e temperatura. Na camada P2 notou-se a maior participação de Si neste ensaio (~3,5% em massa), o qual deve ter surgido pela condensação do SiO sobre o carbonáceo. Na camada radial intermediária P3, observou-se maior presença de α-quartzo não reagido e tridimita (Figura 6.2). Contudo a ausência destas últimas fases (α-quartzo e tridimita) na amostra DMI - obtida através da

moagem de uma secção transversal, demonstra que houve uma quase integral carboredução para fase SiC. No Apêndice II estão presentes os cálculos de rendimento mássico médio das amostras.

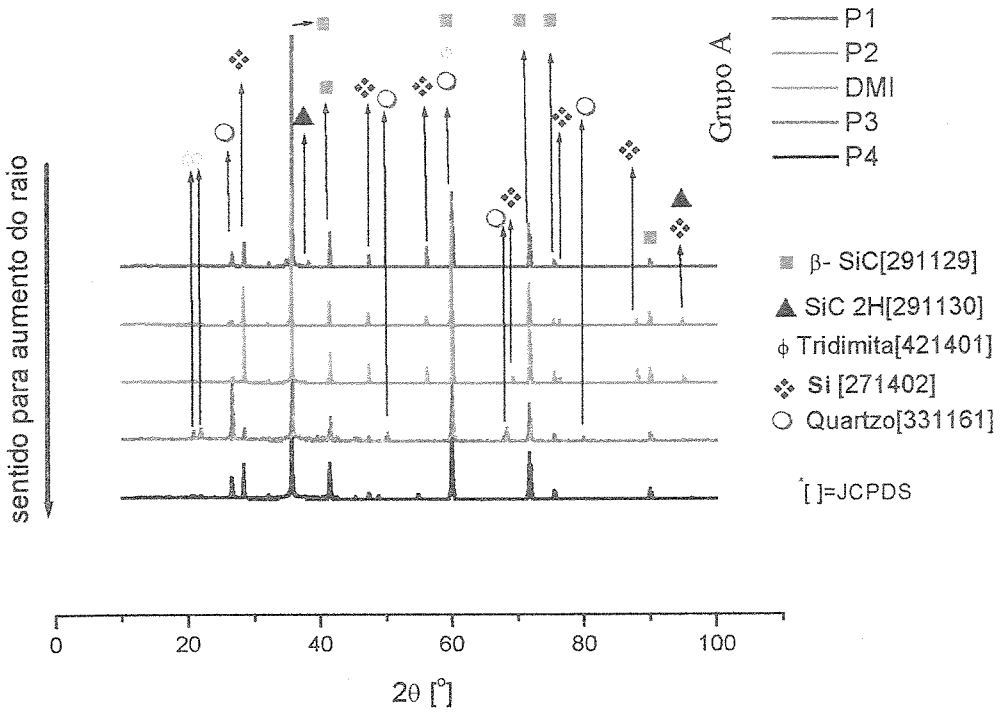


Figura 6.2. Perfis de difração de raios-X de todas as amostras pertencentes ao disco de SiC obtido.

6.1.2. Ensaios em cadinhos de grafite - Grupo B1(quatro primeiros ensaios de carboredução conduzidos para temperaturas de 1550°C e 1670°C)

Especificamente para os três primeiros ensaios citados com amostras referente ao Grupo B1(ver Tabela 5.1), nenhuma evolução para SiC ou Si foi detectada (Nota: detecção por XRD requerem, geralmente, participações acima de 1% em massa). Tais amostras apresentaram predominantemente α-quartzo remanescente (conforme Figura 6.3), constatando uma perda de peso insignificante após síntese (bem abaixo do teórico de 58% em massa para completa conversão em β-SiC). Análises por queima do carbono residual destas amostras (730°C durante 5 horas dentro do forno elétrico) confirmaram a baixa conversão para β-SiC, haja vista que as amostras ainda continham entre 22 a 25,0 % em massa de carbono livre remanescente.

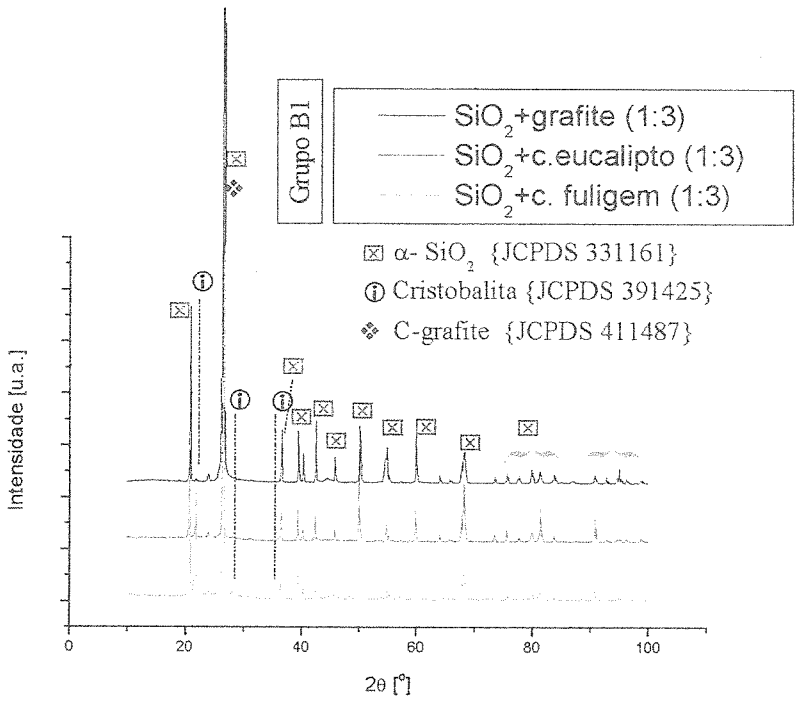


Figura 6.3. Perfis de difração de raios-X para as três primeiras amostras do Grupo B1.

A fase cristobalita foi detectada somente na amostra contendo fuligem (pertencente ao Grupo B1), sugerindo temperatura mínima de 1500°C alcançada por este grupo. Para avaliar principalmente a influência da temperatura neste tipo de amostra; novo ensaio foi conduzido com amostra contendo fuligem, em temperatura próxima a 1670°C ("ensaio 2" do Grupo B1 na tabela 5.1). Encontrou-se para esta última, fase β-SiC e minoritária participação de α-SiC (Figura 6.4). Cabe ressaltar aqui que, embora as altas taxas de aquecimento proporcionadas pelo plasma, o surgimento da fase α-SiC deve ser atribuída a maior duração do ensaio (9 horas), uma vez que as temperaturas mais adequadas para a formação de α-SiC estão próximas a 2000°C, verificadas tanto em processos convencionais de obtenção de SiC ou noutros relacionados a densificação de SiC através de dopagem/crescimento de cristais de α-SiC **[Izhevskyi et. al., 2000, Vernilli et. al., 2001]**.

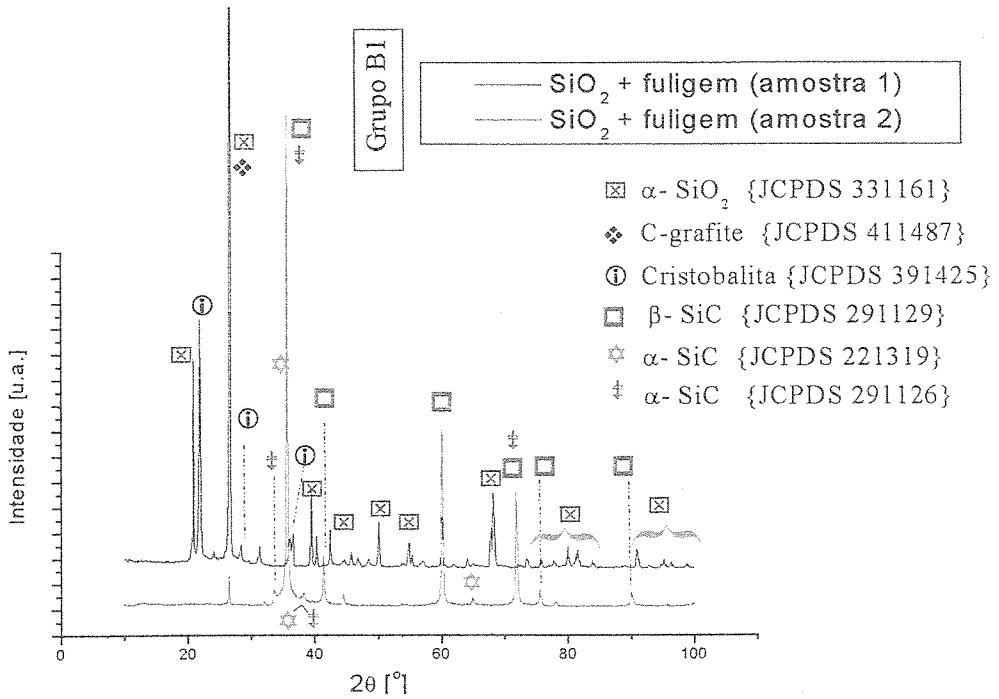


Figura 6.4. Comparação entre perfis de difração de raios-X relativos às duas amostras ensaios com utilização de carvão de fuligem, pertencentes ao grupo 1.

O surgimento de cristobalita somente para o ensaio com fuligem (ensaio 1) demonstra que, apesar das reações estarem todas dentro da faixa de formação da cristobalita (entre 1479°C e 1713°C sob pressão atmosférica -conforme diagrama de fase [**Segadães, 1987**]), sua ausência nas amostras contendo eucalipto e grafite (Figura 6.3), bem como na amostra sintetizada a maior temperatura (amostra 2 da Figura 6.4), evidenciam a importância da manutenção simultânea de carbono nos pontos de contato entre silica-carbono , principalmente durante os primeiros momentos da reação, assim como a necessária transformação de quartzo para cristobalita antes da formação do carbeto. A diminuição da intensidade das reflexões para o quartzo na amostra com fuligem pertencente a Figura 6.3, quando comparada as outras duas amostras, também ajudam a comprovar que a fase cristobalita necessariamente antecede a formação do carbeto de silício.

6.1.3. Ensaios em cadinhos de grafite - Grupo B2(Utilização de potências elétricas progressivamente crescentes para o plasma, alcançando temperatura de 1780°C)

Para amostras do Grupo B2, apesar da presença de α-SiO_2 remanescente verificada principalmente nas amostras sintetizadas com grafite, nenhuma forma alotrópica do quartzo foi encontrada (p. ex. cristobalita, tridimita), comprovando assim, a quase integral conversão do SiO_2

para SiC a 1780°C. Estes altos teores em SiC foram obtidos principalmente com o uso de carvão de bagaço Bag2 e fuligem, com o aparecimento de α-SiC como parcela do produto final. Sugere-se deste modo, que além das altas temperaturas, a grande área superficial do carbonáceo (~290 m^2/g para carvão de bagaço do tipo fuligem), pode ser um parâmetro ainda mais importante que o carbono fixo neste tipo de processo.

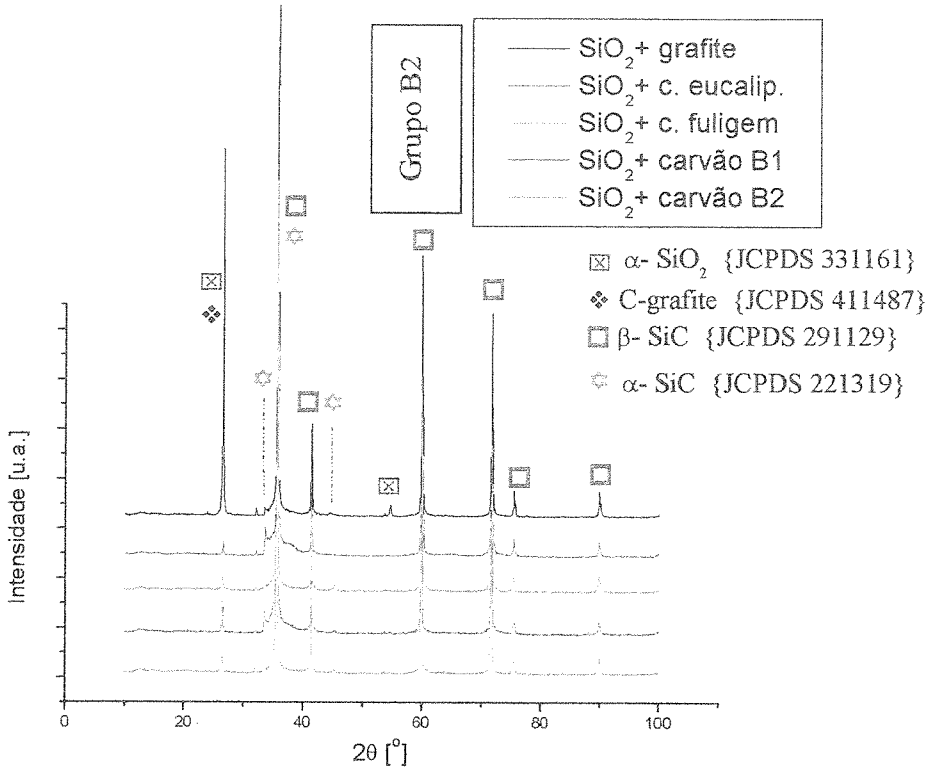


Figura 6.5. Comparação entre perfis de difração de raios-X relativos ao grupo B2.

6.1.4. Ensaios em cadinho de grafite – Grupo B3 (pré-inserção de Si metálico às amostras carboreduzidas a 1780°C).

Uma vez alcançado o ponto de fusão de silício (~1490°C) **[Gomes, 1983]** com relativa facilidade para todos os ensaios, foram propostos experimentos envolvendo sua pré-adição à amostra tipica de SiO_2+3C, de modo a estudar possíveis favorecimentos das reações secundárias para silício, as quais poderia incrementar o rendimento relativo a sua própria obtenção. (Supõe-se que mecanismos desencadeados por fusão e vaporização deste silício pré-inserido, estimulariam a geração e a sinergia entre as fases intermediarias envolvidas na síntese, particularmente SiO(l,g) e SiC(s)).

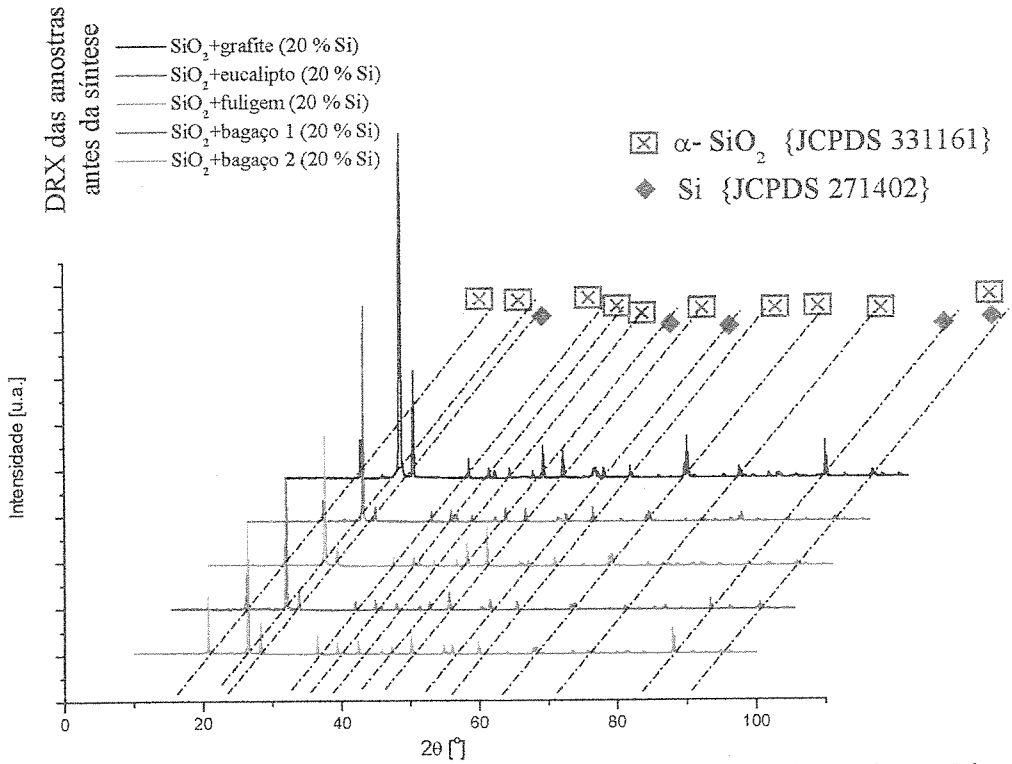


Figura 6.6. Perfis de difração de raios-X das matérias-primas usadas no Grupo B3 .

Assim definido, adicionou-se 20% em massa de Si à mistura entre quartzo e carbonáceo. Finalmente, visando quantificar o silício remanescente após o ensaio, trabalhou-se com curvas de calibração por adição dos elementos procurados à amostra, a fim de comparar as intensidades difratadas (análises por XRD) através da linha de reflexão principal destes elementos. No caso do silício, utilizou-se a intensidade da reflexão principal hkl (111) na equação gerada pela regressão linear obtida entre amostras nas quais adicionou-se quantidades conhecidas de silício (Tabela 6.1), possibilitando quantificar o silício livre contido na amostra final. A mesma metodologia foi utilizada para o caso do carbeto de silício. As Figuras 6.6. e 6.7. mostram os difratogramas destas amostras do Grupo B3 antes e após o ensaio de síntese a plasma. Analisando as curvas de calibração para o grupo B3, verificou-se no entanto, um decréscimo na quantidade de 20% em massa de Si que foi pré-inserida em cada amostra. A Figura 6.8. (dir.) exemplifica uma curva de calibração montada para quantificar o Si na amostra conduzida com carvão de bagaço Bag2 após síntese; e a Tabela 6.1 resume estes dados para todas as amostras do grupo B3.

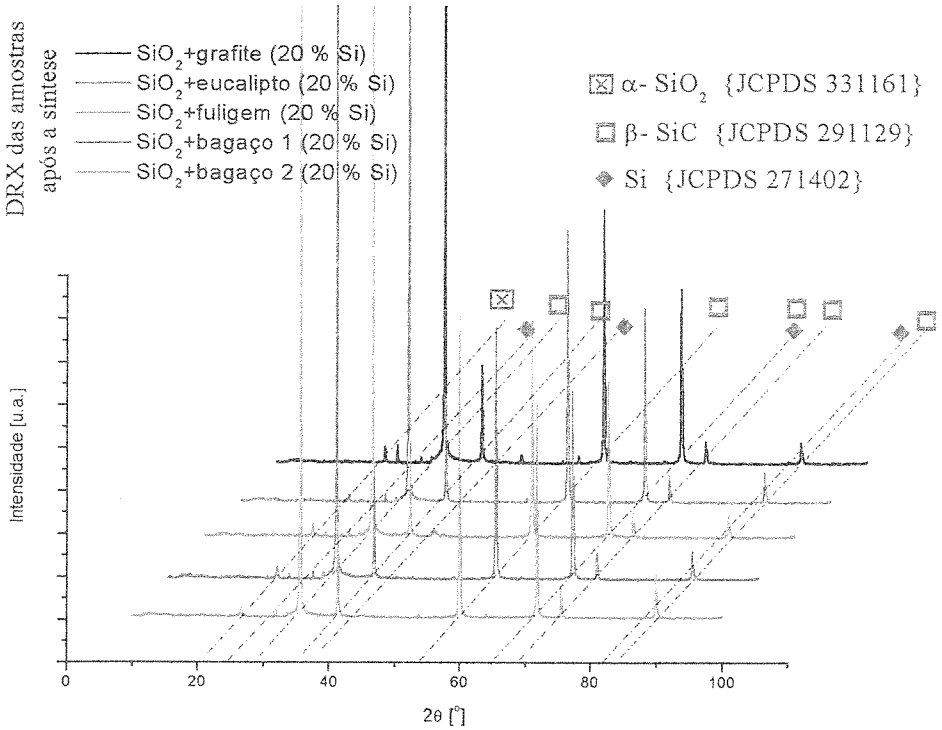


Figura 6.7. Perfis de difração de raios-X pertencentes ao grupo B3 após a síntese a plasma.

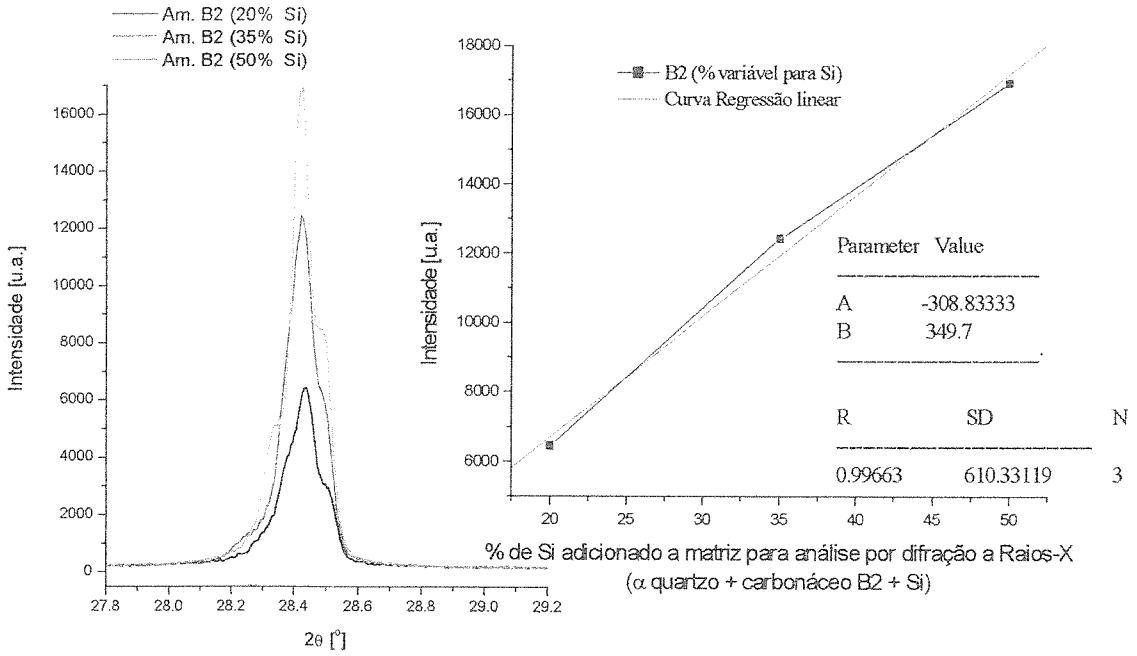


Figura 6.8 (*esq*): Monitoramento das intensidades do perfis de difração de raios-X baseados na reflexão principal do silício (111) e Figura 6.8 (*direita*): regressão linear obtida para construção da curva de calibração da amostra sintetizada com carvão de bagaço Bag2 (325 mesh)

Tabela 6.1. Resumo da participação final de Si em todas as amostras do grupo B3.

Amostra iniciais contendo SiO2 + ..("*carbonáceo* ")..+ 20% Si em massa	Intensidade alcançada por XRD nas amostras após síntese (valor *Y em cps*)	*Y* =B X +A (B e A: coeficientes das curvas de calibração conduzidas com 20, 35 e 50% de Si livre inseridos em cada uma das misturas SiO_2 + carbonáceo)			*% em massa de Si resultante (X)*	*Perdas de Si (% em massa)*
		B	A	*Correlação R*		
Adição Grafite	486	*272*	*524*	*0,95*	*3,72%*	*81,4*
Adição C.eucalipto	104	*419,4*	*4986*	*0,96*	*12,13%*	*39,3*
Adição C.fuligem	246	*276,9*	*591,5*	*0,99*	*3,02%*	*84,9*
Adição Bag1	179	*86,2*	*74,98*	*0,97*	*2,94%*	*85,3*
Adição Bag2	116	*349,7*	*308*	*0,99*	*1,22%*	*93,9*

Nota:*Y refere-se ao valor alcançado para a linha de reflexão principal (111) do Si*

Se comparadas ao grupo B2 (amostras sintetizadas sem silício pré-adicionado – Figura 6.5), o grupo B3 (Figura 6.7) demonstrou diminuição nas reflexões referentes a quartzo remanescente. Além disso, detectou-se β-SiC em todas as amostras do grupo B3, sem conter no entanto, a mínima presença de α-SiC detectável por XRD.

Analisando novamente a Tabela 6.1 anterior, a amostra conduzida com carvão de eucalipto teve a menor perda na quantidade de Si pré-inserido, seguidas pela amostra com grafite e por carbonáceos de bagaço de cana-de-açúcar; o que sugeriria que estes últimos pudessem ter alcançado maiores conversão para SiC. Todavia, conforme observa-se no difratograma da Figura 6.7, o maior consumo de Si pré-inserido durante a carboredução parece não ter sido o pré-requisito fundamental para maior conversão para SiC. Observa-se que mesmo na amostra que consumiu pouco Si, atingiram-se semelhantes teores em SiC. Por outro lado, o maior ou menor consumo de Si parece relacionar-se com o crescimento e morfologia dos cristais de SiC gerados, como será discutido mais adiante nas análises por SEM.

Dentre amostras que utilizaram carvão de bagaço, aquela contendo carbonáceo B2 (com carbono fixo ~4% maior que aquele denominado Bag1), foi a que apresentou as maiores perdas ("consumo") em Si (redução *93,9%* em massa do silício pré-adicionado). Contudo, constatou-se para esta e para aquela que usou carvão de fuligem como carboredutor, conversões para β-SiC ligeiramente maiores; além do fato de apresentarem os maiores crescimentos entre os cristais de SiC sintetizados com carbonáceos de cana. Sugere-se assim que uma característica facilitadora na formação do intermediário SiC através do incremento na geração do SiO (gás), que por sua vez é

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

conseqüência tanto da maior disponibilidade de carbono fixo no carbonáceo durante a carboredução da silica, como também da reação da própria silica com o silício para o caso deste encontrar-se pré-disponível na matéria-prima.

6.1.5. Grupo C1- Arco de plasma incidindo diretamente sobre a pastilha contida na câmara pressurizada

Nas duas primeiras amostras do Grupo C1 utilizaram-se aglutinante PVA para confecção da pastilha. Nestas, apesar de terem sido sintetizadas dentro da câmara pressurizada, o procedimento foi conduzido sem pressurização. Nestas notam-se que para mesma potência (~11 kW durante 20 minutos de ensaio), a amostra contendo fuligem apresentou novamente a melhor conversão para β-SiC, além de cristobalita remanescente (RPFulPVA- Figura 6.9.); enquanto que utilizando carboredutor grafitico, observou-se uma quantidade maior de quartzo e carboredutor remanescente, que para o caso trata-se naturalmente de grafite (RPGRAF1PVA).

Para ambos ensaios as pastilhas se dissolveram prematuramente em até 5 minutos, fato que impediu o necessário aprisionamento do SiO e do C para reações mais completas. O encontro de cristobalita, mesmo na amostra que apresentou a melhor conversão contendo (RPFulPVA), é um forte indicador da grande perda inicial em C fundamental à síntese (principalmente sob a forma de CO), pois caso contrario, a cristobalita remanescente estaria integralmente sujeita a conversão para SiC. Silício metálico (~3,0 % em massa) foi também encontrado na amostra RPFulPVA, depositado sobretudo nas paredes internas do reator. Nennhuma evolução para α-SiC foi notada nestas amostras conduzidas sem pressurização e com uso de ligante PVA.

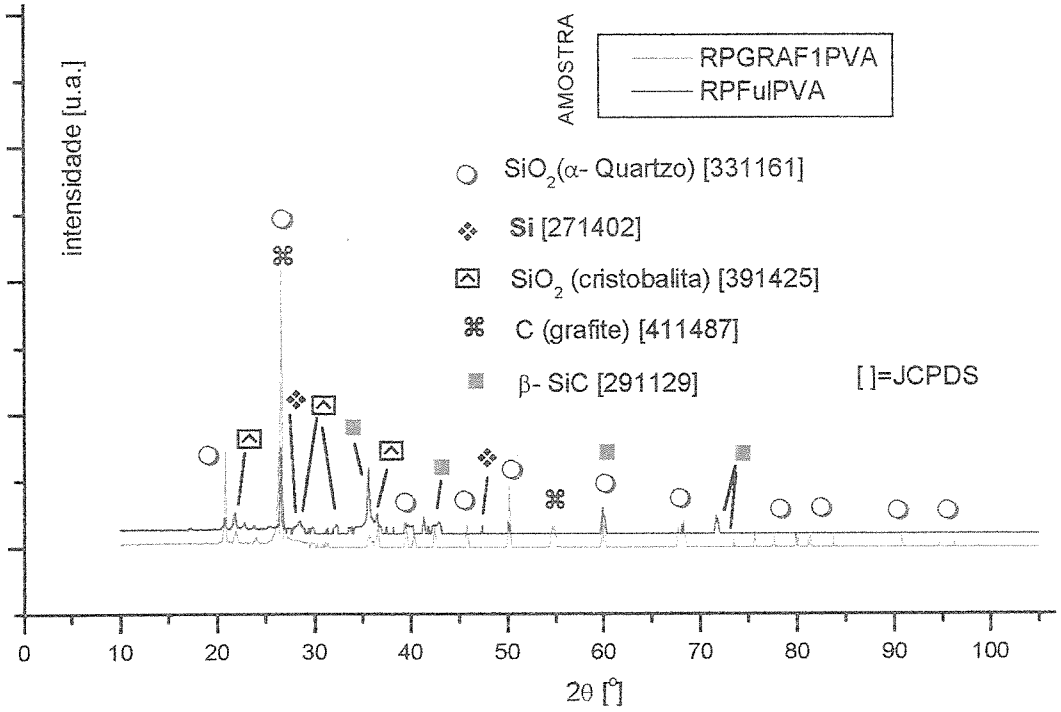


Figura 6.9. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com reator despressurizado (Grupo C1).

**Obs.:* A metolodogia para quantificar Si livre e SiC resultantes foi idêntica àquela outrora utilizada na Tabela 6.1., com uso de curvas de calibração por adição.

Os gráficos das Figuras 6.10. e 6.11. apresentam perfis de difração entre as amostras sintetizadas sem pressão (prefixo RP) e com câmara pressurizada, subdivididas também quanto ao tipo de carbonáceo utilizado - grafite e bagaço de cana sob a forma de fuligem. Os sufixos nas legendas abreviam o tipo de aglutinante utilizada (PVA, melaço em pó ou goma arábica).

Na amostra contendo grafite como carboredutor e melaço em pó como aglutinante (Grafmelaço - Figura 6.10), observou-se pequena concentrações (próximas a 4% em massa) de Si após a síntese, além de cristobalita remanescente. Até mesmo a utilização de goma arábica como aglutinante, trouxe uma concentração da fase β-SiC maior (ou no mínimo equivalente) àqueles primeiros ensaios conduzidos com o reator despressurizado; o que sugere a importância do tipo de aglutinante e da manutenção da pressão interna para conter os gases gerados pela pastilha durante a síntese.

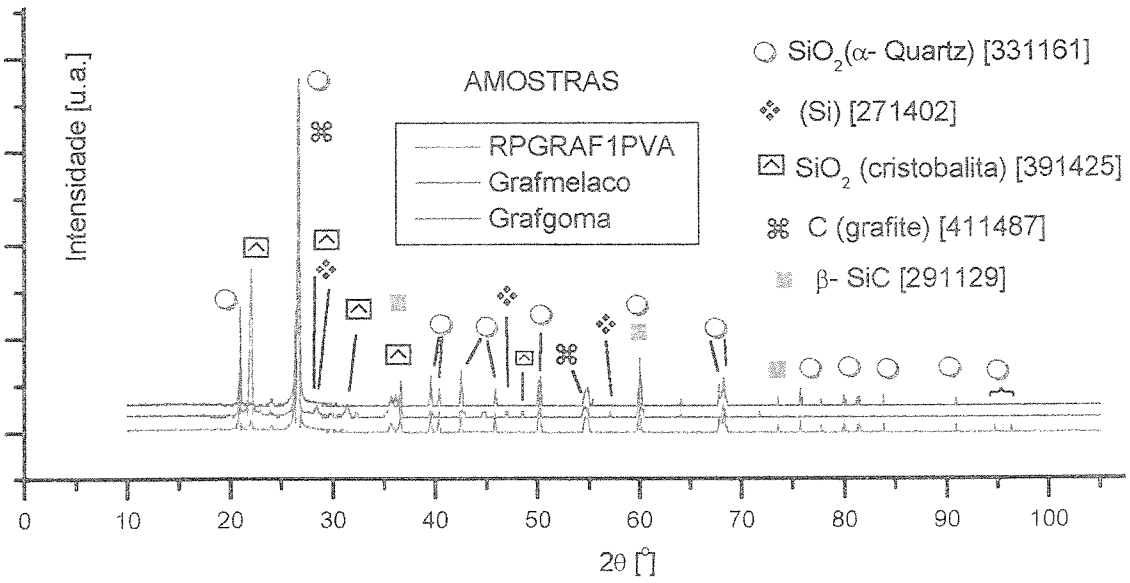


Figura 6.10. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com diferentes aglutinantes e utilizando grafite como carbonáceo (Grupo C1).

Não obstante, observou-se pelo difratograma da Figura 6.11. - o qual reúne a utilização de carvão de fuligem como carboredutor; que o produto gerado através da compactação com ligante de melaço de cana (Fulimelaço) tem alcançado o maior êxito relativo ao teor de Si metálico atingido (próximo a 7% em massa), se comparado a outros experimentos pertencentes ao grupo C1. Parcela deste silício precipitou-se sobre a superfície interna do reator, conforme ainda será discutido. Fases metaestáveis de β-SiC e α-SiC 21R também foram encontradas nesta amostra.

É interessante destacar que o aglutinante mais promissor aqui verificado para fabricação das pastilhas, derivou-se também de biomassa renovável (melaço siderúrgico em pó derivado de cana-de-açúcar).

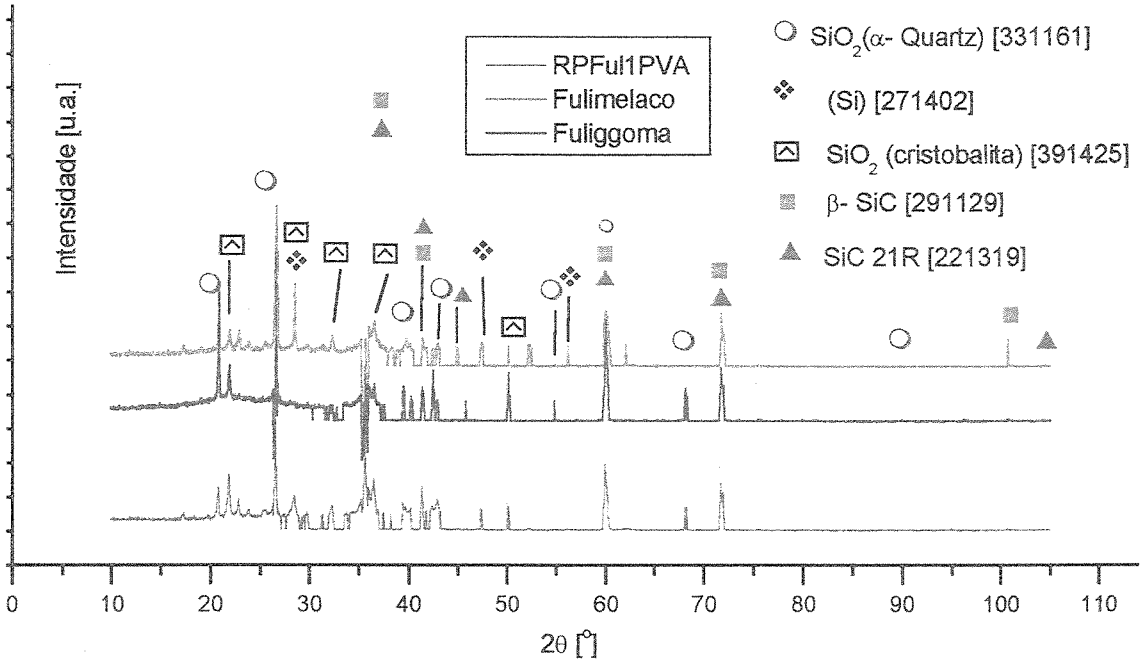


Figura 6.11. Perfis de difração de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes aglutinantes e utilizando carvão de fuligem de cana-de-açúcar como carbonáceo (Grupo C1).

Procurando simular a reação entre o SiC e o SiO_2, também conduziram-se ensaios com a pré-inserção destes materiais durante a prensagem da pastilha. Deste modo, o SiC substituiu o carbono, assumindo a função de carboredutor no sistema Si-C-O; que a princípio estimularia a geração de SiO já nos instantes iniciais do processo. A decomposição do SiO em temperaturas de ~1820°C geraria também o Si, segundo as já citadas equações 8 e 9:

$$2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO \qquad (8)$$

$$2SiO = Si + SiO_2 \qquad (9)$$

Contudo, o produto efetivamente gerado após este ensaio foi de característica muito leve e aspecto opaco e amarelado, sugerindo tratar-se de SiO reoxidado. Tal material, após nova correção na relação estequiométrica (inserção de mais SiC comercial), foi disposto a reagir novamente sob cadinho fechado de grafite (procedimento único para amostras do Grupo C1), conforme sugere a equação 7:

$$SiC + SiO = 2Si + CO \qquad (7)$$

As comparações baseadas no difratograma da Figura 6.12 permitem avaliar as reações decorrentes destas carboreduções entre SiO_2 com o SiC.

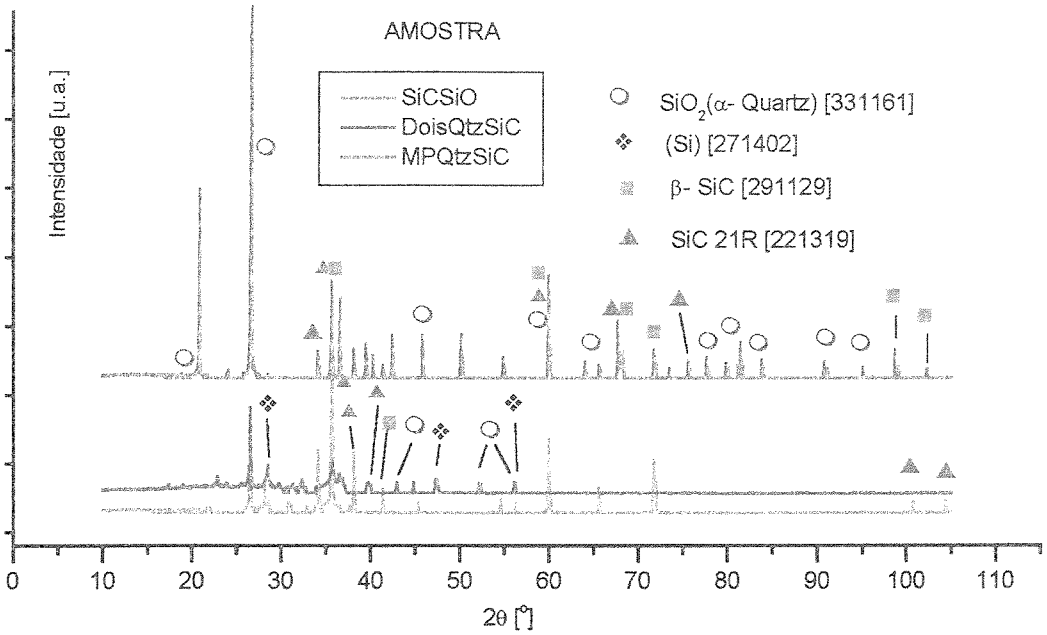


Figura 6.12. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com pré-inserção de carbeto de silício comercial agindo diretamente como agente redutor do SiO_2 (aglutinante 5% em massa de PVA) – Grupo C1

O material resultante após a síntese da pastilha que conteve relação molar 2:1 ente SiO_2 e SiC – ver equação 8 (legenda *DoisQtzSiC)*, se comparado ao perfil de difração da matéria-prima utilizada com a mesma relação estequiométrica (*MPQtzSiC),* demonstra uma diminuição na quantidade da fase β-SiC outrora nela contida. Contudo, destacável teor de Si (~6,5 %) foi gerado, com pouco quartzo remanescente (novamente o silício também foi parcialmente encontrado sob a forma de depósitos na parade interna do reator). A hipótese mais provável parece ter sido que, todo SiC (usado neste ensaio como carboredutor) tenha sido consumido nos pontos mais propícios quanto aos patamares de temperatura e pressão para sintetizar silício através da reação com o SiO sob a forma condensada ou gasosa.

Em posterior ensaio, baseando-se na equação 7, utilizou-se o material obtido (*DoisQtzSiC*) com sua relevante constituição em Si e SiO oxidado, que fora novamente submetido a síntese com correção na estequiometria através da adição complementar de SiC comercial até a relação 1:1. Tal procedimento resultou numa reconversão da parcela de Si já conseguido, para fases metaestáveis do SiC (Figura 6.12 - amostra nomeada por *SiCSiO*). A longa duração deste ensaio (1 hora numa

potência média de 16 kW) e a altíssima temperatura alcançada (~2000°C - monitorada com pirômetro óptico sobre parte externa do cadinho de grafite), sugere que fora demasiada a contenção do CO pelo cadinho de grafite, inibindo as reações secundárias do SiO, as quais poderiam, incrementar a quantidade de Si.

Mesmo contando com a alta estabilidade térmica do SiO gás (conseqüência também de sua alta energia de ligação (373 kJ/mol)), o possível processo desproporcional ($2SiO(g) \Leftrightarrow SiO_2 + Si(s)$) ocorrido durante a condensação deste fundamental gás intermediário ao processo pode estar sendo muito limitado devido a alta taxa de resfriamento dos gases resultantes[**Huczko et. al., 1989**], impedindo conseqüentemente a produção ou incremento para fase silício metálico. Ao contrário, nos processos convencionais conduzidos em fornos de algumas toneladas, onde a cavidade entre os eletrodos protegem o banho e os gases intermediários de um rápido resfriamento, faz com que o forno ainda produza Silício continuamente até 1 hora após interrompido o processo [**LIASA-Comunicação interna, 2003**]. Tal fato reflete a complexidade reativa do sistema e novamente a grande influência dos gases intermediários a reação. (ver item *7. Considerações..*).

Para as duas últimas amostras do grupo C1 (Tabela 5.2), diminuiu-se a granulometria das matérias-primas pra 325 mesh (Figura 6.13), submetendo-as entretanto, a similares padrões de ensaios – potências próximas a 11kW e duração de 40 minutos. Esta tentativa também não incrementou (como o esperado em função do aumento da área de contato entre partículas de SiO_2 e carbonáceo), o rendimento em Si e/ou SiC verificados anteriormente para amostras moídas à 200 mesh. Ao contrário, surgiu uma fase amorfa em ambas amostras, que pelas análises por SEM (adiante descritas), indica ter havido influência do ligante. Entretanto, novamente para amostra contendo carvão de fuligem (FulpastL2), observou-se maior conversão para α-SiC e Si (~2,5%) quando comparada a amostra com uso de grafite (Grafpastilh), embora tenham sido semelhantes as conversões para β-SiC.

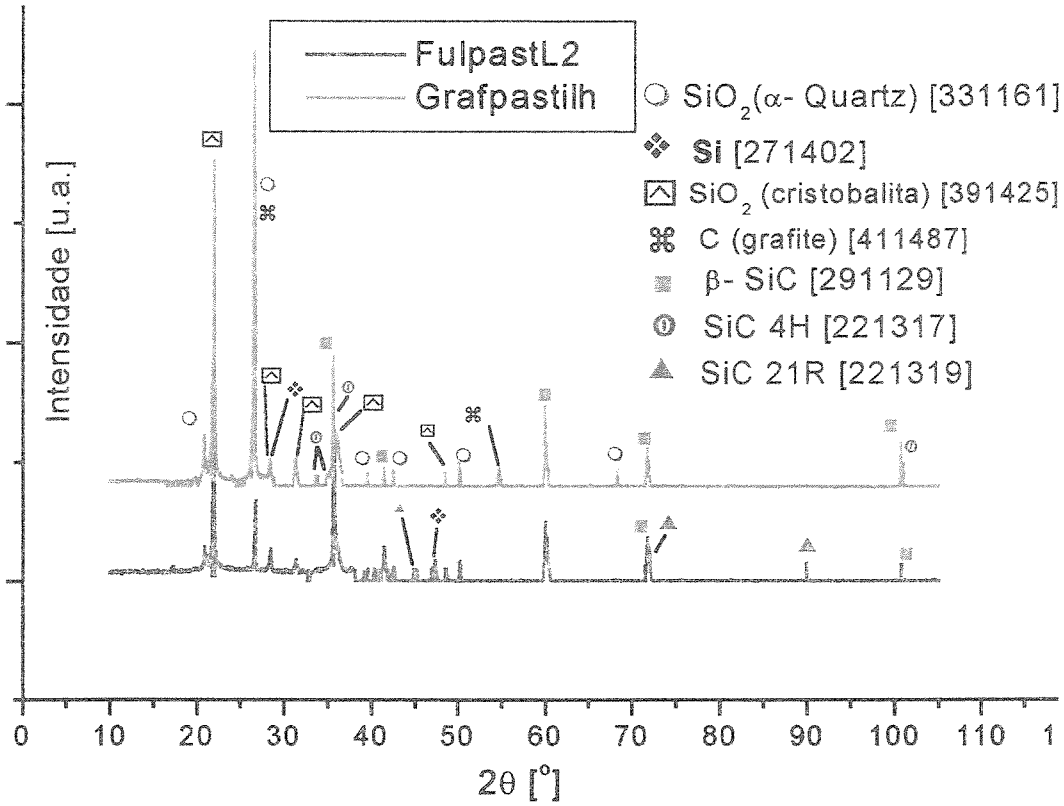


Figura 6.13. Perfis de difração de raios-X relativos das amostras sintetizadas com carbonáceo de fuligem e grafite moídos a 325 mesh e compactadas com melaço de cana (Grupo C1)

6.1.6. Grupo C2: Arco de plasma incidindo diretamente sobre o cadinho de grafite contendo matéria-prima e disposto interiormente à câmara pressurizada

As amostras conduzidas com pastilhas confeccionadas com matérias-primas a 200 mesh e locadas internamente num cadinho de grafite disposto dentro na câmara pressurizada, novamente enfatizaram melhores carboreduções quando da utilização do carbonáceo fuligem como agente carboredutor, obtendo quase integral conversão para β-SiC e desprezível quantidade de quartzo não reagido. Em menores magnitudes, tal tendência de síntese foi também notada nas amostras com grafite e eucalipto, com certo destaque a fase α-SiC para amostras com grafite (Figura 6.14). Em detalhamento adiante exposto (Figura 6.15), nota-se que esta última amostra (com grafite), revelou entretanto, uma maior heterogeneidade quanto ao produto gerado e por isso, tornou-se objeto de um estudo mais minucioso a saber: ponto A – local de maior transferência de calor – porção da amostra imediatamente abaixo do ponto de contato entre o arco de plasma e a tampa do cadinho; ponto B – "material esverdeado" encontrado na faixa de temperatura intermediária entre o ponto A e C ; e

ponto C – "material esbranquiçado", pertencente a região que atingiu menor temperatura relativa em relação ao ponto de contato do arco.

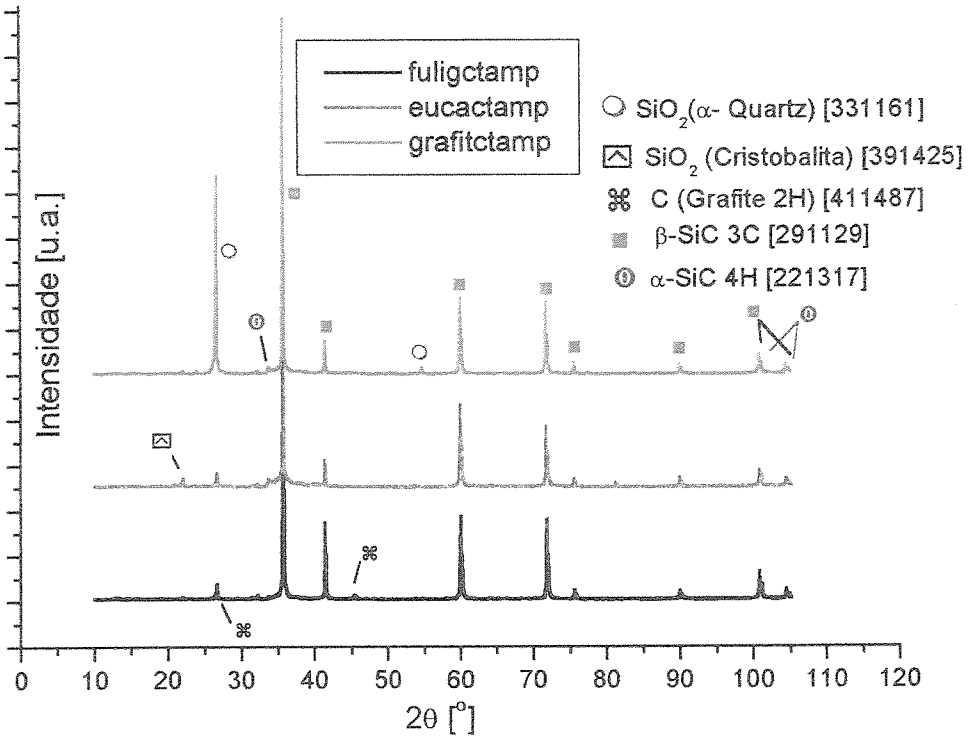


Figura 6.14. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com diversos carbonáceo moídos a 200 mesh e compactadas com melaço em pó; contidos em cadinho de grafite e este no reator pressurizado (Grupo C2)

Com auxílio novamente da análise por XRD, notou-se que para o produto visualizado na Figura 6.15, os pontos A e B apresentaram similares conversões para β e α-SiC, com diferentes morfologias para os cristais gerados (citados adiante nas análises por SEM); enquanto que a porção pertencente ao ponto C refere-se a fases cristobalita e de quartzo remanescente (difratograma da Figura 6.16). Isto demonstra a grande atenuação imposta as reatividades pelo alto gradiente de temperatura, crucial mesmo em pequenas amostras (conseqüência também da baixa condutibilidade térmica deste tipo de matéria-prima, bem como do encapsulamento do CO).

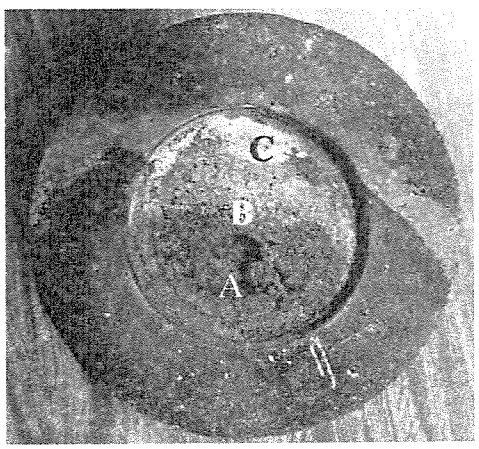


Figura 6.15. Detalhamento da amostra SiO_2 + grafite (+ 10 % melaço em pó) sintetizada dentro do cadinho de grafite com tampa

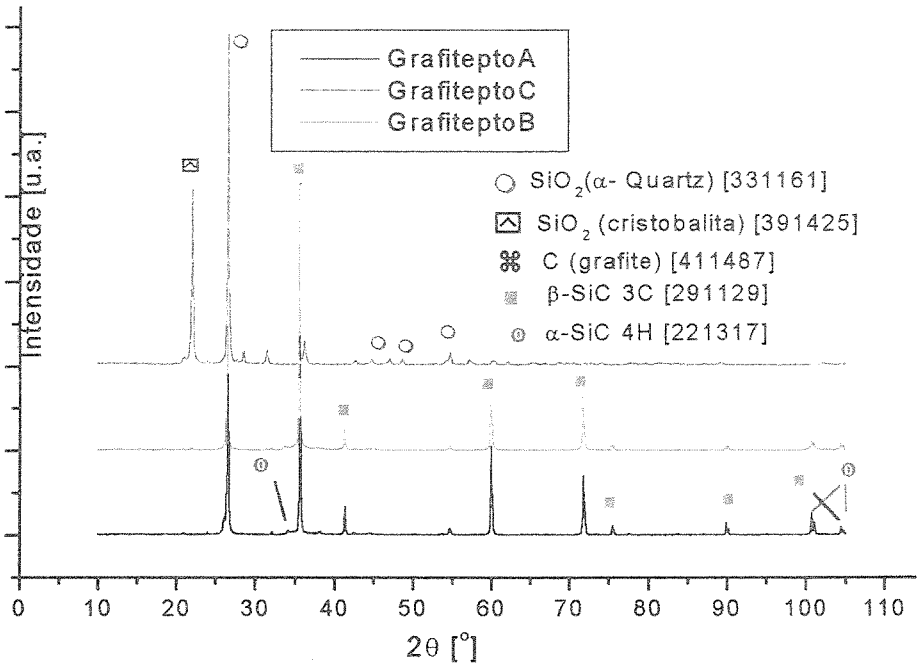


Figura 6.16. Perfis de difração de raios-X relativos ao detalhamento das fases encontradas nas diversas porções do cadinho mostrado na Figura 6.15 (amostras moídas a 200 mesh antes da síntese)- Grupo C2.

Analogamente ao procedimento outrora utilizado no Grupo C1, também para o Grupo C2 foram conduzidas alguns ensaios com inserção direta de SiC (comercial) para agir como carboredutor (porém agora em cadinhos de grafite fechados e dispostos ao fundo na câmara de reação). As variadas estequiometrias utilizadas agora (Figura 6.17), tiveram como objetivo simular as diversas reações ocorridas em processos de redução convencional (por eletrodo submerso), direcionadas a síntese do Si.

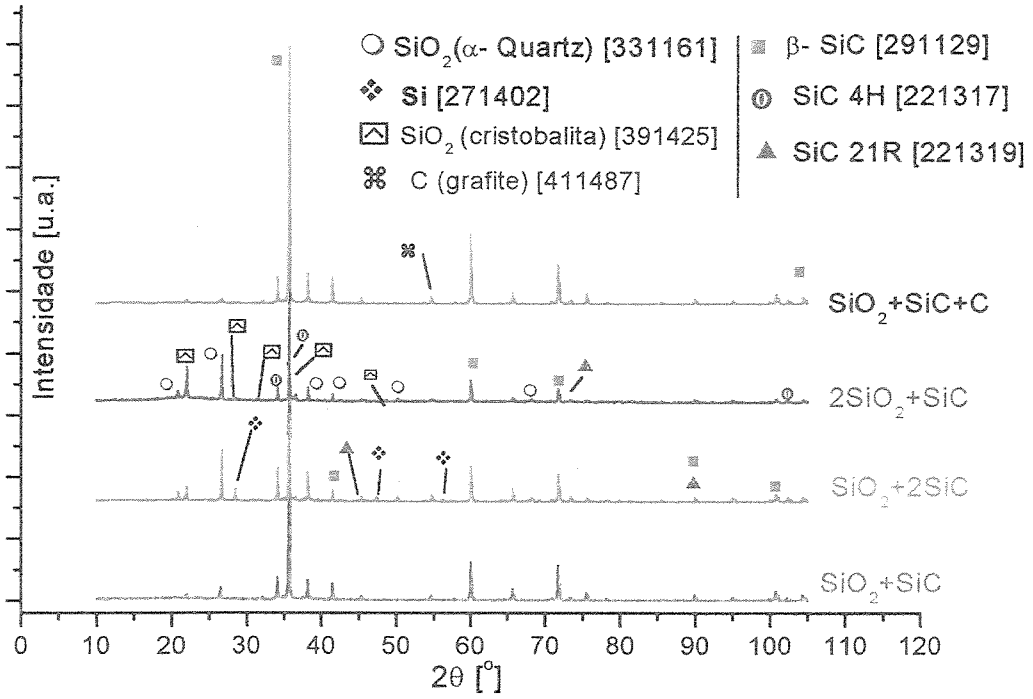


Figura 6.17. Perfis de difração de raios-X relativos à inserção de fases intermediárias de SiC (comercial) adicionado sob variadas estequiometrias ao quartzo (200 mesh) -Grupo C2.

Apesar da literatura citar que quase 50% da energia consumida na redução do SiO_2 para Si seja atribuída a síntese do SiC **[Dosaj et. al., 1991]**; a pré-inserção desta fase intermediária (SiC misturado ao SiO_2), também não estimulou à conversão para silício para as amostras em questão, com exceção da amostra SiO_2+2SiC, a qual apresentou ligeira conversão para Si (próximo 5 % em massa).

Neste grupo também vale ressaltar a obtenção dos polítipos 4H e 21 R. os quais foram mais pronunciados para a amostra produzida com relação molar 1:1 molar entre SiO_2 e SiC. Embora a amostra SiO_2+SiC+C também não tenha apresentado significativa conversão para Si (relação molar 1:1:1), nela houve incremento em relação a quantidade de β-SiC inserido inicialmente, fato atribuído a total carboredução do quartzo através do excesso de agentes carboredutores (tanto C como SiC).

Visando diminuir a energia de ativação necessária para carboredução para Si e SiC, substituiu-se o quartzo por sílica amorfa (proveniente de deposição de tetraclorosilano).

As pastilhas foram agora confeccionadas sem ligante, pois tentativas de uso deste último trouxeram novamente demasiada densificação, o que poderia dificultar a geração do SiO intermediário. O difratograma exposto na Figura 6.18, referente a sílica amorfa utilizada e aos produtos obtidos com uso de carbonáceos diversos, assinalam que o carvão de fuligem é o mais

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

indicado para conversão em β-SiC, seguidos pelo carvão de eucalipto e grafite. Nenhum deles porém apresentou síntese para silício. O ensaio com grafite demonstrou conversão bem menor para fases de SiC, com pronunciada participação de cristobalita e até mesmo grafite remanescente.

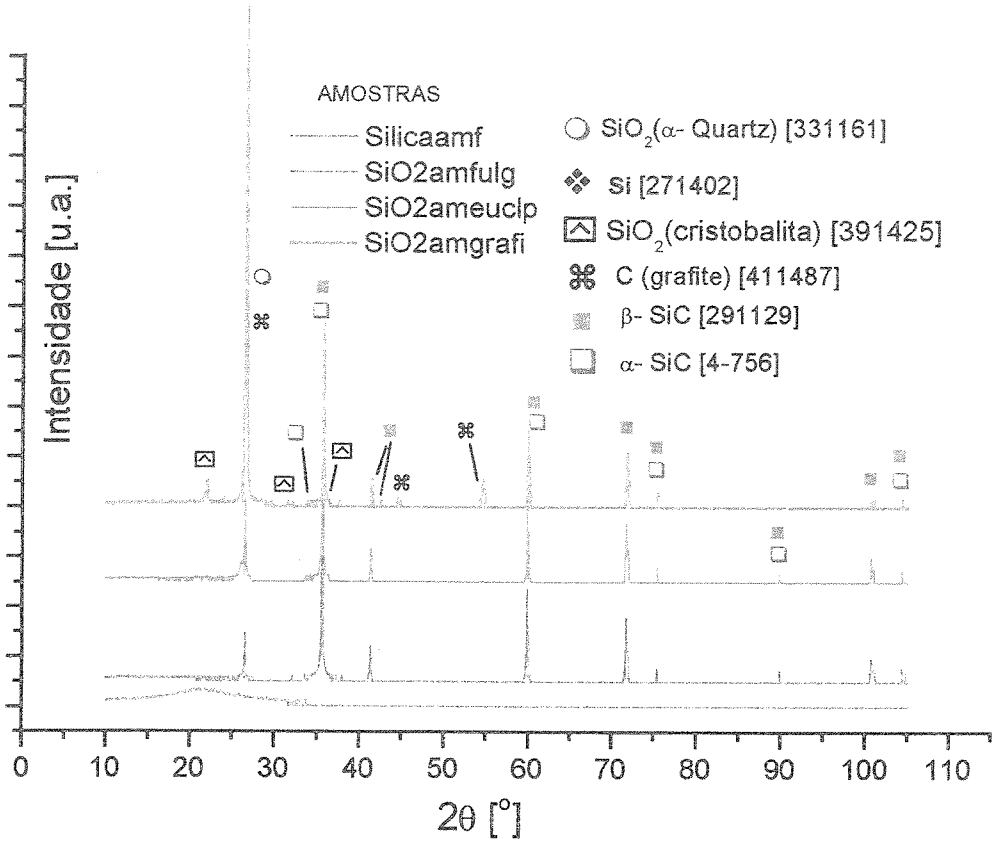


Figura 6.18. Perfis de difração de raios-X relativos às amostras sintetizadas com sílica amorfa e carbonáceos diversos (exceto amostra *Silicaamf*, a qual refere-se a matéria-prima *sílica amorfa*). (Grupo C2)

Tabela 6.1. Síntese dos resultados obtidos nas análises por XRD

	AMOSTRAS	RESUMO DAS ANÁLISES POR XRD
Grupo A	**SiO_2 + C. Eucalipto**	Amostra carboreduzida por batelada, gerando disco predominantemente de β-SiC, encontrado sobretudo nas faces mais internas e mais externas do disco, além de α-SiC na região próxima ao arco de plasma (camada P1) e menos freqüentemente na camada P3. Silício foi encontrado ~3,5% em massa na camada P2. Fase tridimita, carbono e α-SiO_2 não reagido, dominam a parte central do disco (P3 principalmente).
Grupo B1	**SiO_2 + Grafite**	Estas três amostras não apresentaram conversão para SiC, revelando somente cristobalita e α-SiO_2 não reagido, para ensaios a 1550°C durante 5 horas.
	SiO_2 + C. Eucalipto	
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaio 1)	
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaio 2)	Somente esta amostra do Grupo B1, sintetizada a ~1670°C durante 9 horas, apresentou satisfatória carboredução para β-SiC.
Grupo B2	***SiO_2 + Grafite***	Todas as amostras deste grupo apresentaram altos teores para fases de β-SiC e α-SiC, fato ocorrido menos intensamente para a amostra que utilizou grafite como carboredutor. Cabe maior destaque às amostras conduzidas com carbonáceo Bag2 e fuligem (área superficial do carbonáceo e carbono fixo ligeiramente maiores).
	SiO_2 + C. Eucalipto	
	SiO_2 + C. Fuligem	
	SiO_2 + Carvão Bag1	
	SiO_2 + Carvão Bag2	
Grupo B3	**SiO_2 + Grafite (+20% Si)**	Neste grupo, para todas as amostras houve a transformação de sílica em β-SiC, sem ocorrência de α-SiC ou quartzo remanescente. Curva de calibração mostrou que novamente as amostras conduzidas com carvão de bagaço (especialmente Bag2 e fuligem), alcançaram as maiores conversões.
	SiO_2 + C. Eucalipto (+20% Si)	
	SiO_2 + C. Fuligem (+20% Si)	
	SiO_2 + Carvão Bag1 (+20% Si)	
	SiO_2 + Carvão Bag2 (+20% Si)	

(Grupo C1) Arco sobre a pastilha (exceto #, que esteve contido em cadinho)	RPGRAF1PVA	Câmara despressurizada. Condições de síntese similar a amostra RPFulPVA, obteve-se β-SiC, porém em menor quantidade quando comparada a esta última, e ainda com grande presença de cristobalita e quartzo remanescente após a síntese
	Grafmelaço	Apesar de converter para 4% em Si (depósito interno), notou-se cristobalita em regiões da pastilha
	Grafgoma	Fase β-SiC num patamar equivalente às amostras conduzidas com reator despressurizado (RPGRAF1PVA e RPFulPVA)
	RPFulPVA	Câmara despressurizada. Condições de síntese similar a amostra RPGRAF1PVA, obteve-se β-SiC , alcançando ainda 3% em Si e pouca cristobalita.
	Fulimelaço	Conversão quase integral para β e α-SiC, além de 7% em teor de Si no produtor, verificado como depósito na parede do reator
	Fuliggoma	Pouca conversão para β-SiC, apresentando sílica não reagida e cristobalita.
	MPQtzSiC	Perfil de difração da matéria prima: 2SiO2+SiC utilizado nos experimentos do Grupo C1 que utilizaram SiC com redutor
	DoisQtzSiC	Material obtido por carboredução MPQtzSiC , mostrando presença de β-SiC e 6,5% Si, com parte deste silício sob a forma de deposito na parede do reator.
	SiCSiO	Síntese conduzida com amostras DoisQtzSiC , na qual houve reação de reconversão do Si outrora obtido para fases de SiC (principalmente β-SiC)
	Grafpastilh FulpastL2	Tais amostras moídas para 325 mesh mostraram ser de difícil carboredução, com surgimento de fase amorfa, apesar de constatar-se boa conversão para β-SiC e fases de α-SiC e Si (2,5%), verificada para amostra com fuligem (FulpastL2)
(GrupoC2) Arco sobre cadinho contendo pastilha (exceto #, que esteve contido em cadinho)	Fuligctamp	Estas amostras conduzidas sob pressão alcançaram progressivas conversões para β-SiC, com destaque a fuligem novamente. A amostra contendo grafite demonstrou grande heterogeneidade quanto a conversão e foi estudada mais detalhadamente, permitindo descobrir α-SiC no centro da amostra (fase esta somente encontrada em Fuligctamp e em pequena quantidade)
	Eucactamp	
	Grafitctamp	
	SiO_2+SiC+C	Nestes ensaios com SiC como carboredutor, a amostra SiO_2+2SiC (estequiometria 1:2) demonstrou ser a única converter Si (5% em massa). A amostra SiO_2+SiC sintetizou pequenas quantidade de SiC tipo 4H e 21R, e aquela referente a SiO_2+SiC+C destacou-se pelo incremento na quantidade de β-SiC, haja vista a ação redutora imposta pela adição de SiC e C.
	$2SiO_2$+SiC	
	SiO_2+2SiC	
	SiO_2+SiC	
	SiO2amfulg	Tais ensaios com sílica amorfa em ambiente pressurizado (sem compactação ou uso de ligantes), assinalam que o carvão de fuligem e eucalipto foram os mais propícios para conversão em β-SiC, tendo sido o ensaio com grafite o único a demonstrar conversão baixa . Si não foi encontrada em nenhuma das amostras.
	SiO2ameuclp	
	SiO2amgraf	

6.2 Análises composicionais por XRF

6.2.1. Grupo A: Ensaio por batelada

A análise composicional do produto obtido por batelada (Figura 6.19), demonstra um equilíbrio relativo entre proporções de Si e C encontrados entre as amostras P4 e P1 da amostra (disco), parâmetro que parece confirmar semelhante presença SiC nestas duas regiões (fato comprovado das análises por XRD). Comparativamente, há na camada P3 (menos convertida), maior concentração de O e C em relação à proporção de Si, sugerindo para esta uma limitada desoxidação do SiO_2, apesar de terem sido nela encontrados inúmeros cristais de α-SiC.

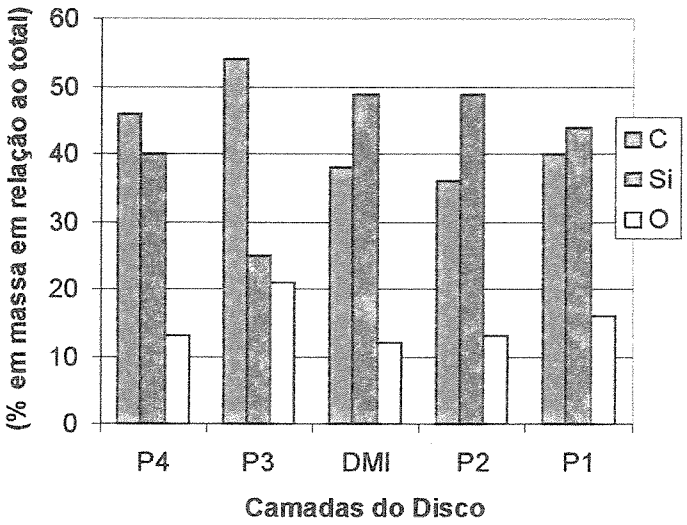


Figura 6.19. Composição química elementar majoritária das camadas do disco após síntese.

Analisando a seguir a Figura 6.20 , destaca-se o encontro do Fe, preferencialmente nas camadas mais externas do disco (denominada por P4), indicando que este migrou por difusão do local onde sua concentração era maior (Si perfazendo o caminho condutor para ignição do arco) até a superficie do vaso do reator (borda externa do disco sinterizado). Deste modo, o Fe (além de outros elementos do grupo VIII como Co, Ni) comprovam sua ação catalisadora no processo de carboredução da sílica para SiC - bem como na morfologia dos cristais de SiC formados, basicamente β-SiC [**Narciso-Romero et. al., 1996; Sidiqui et. al., 1985**]. O Al, ao contrario,

encontrado preferencialmente nas camadas mais próximas ao plasma (camada P2, p. ex.), parece não ter influência no processo síntese neste ensaio. Metais alcalinos e alcalinos terrosos (Ca, K, Mg e Na), a exemplo de contribuições que utilizaram casca de arroz como precursor carbonáceo [**Rodriguez-Reinoso et. al., 1991**], também aqui parecem exibir pouca ou nenhuma participação nos mecanismos de reação, tendo sido detectados preferencialmente na camada P3 (onde constatou-se a menor taxa de conversão para SiC). Demais metais como Cr, Ni e Ti também demonstram difusões para camadas mais externas do disco, enquanto Cl, P e S encontram-se dispersos.

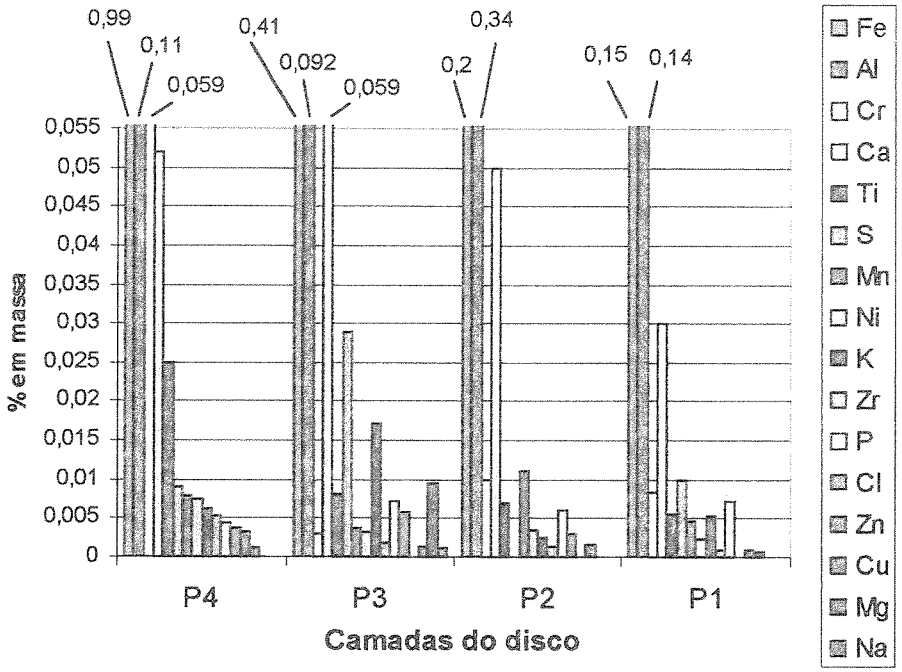


Figura 6.20. Distribuição das impurezas nas diferentes camadas do disco (Grupo A) analisadas por XRF (% em massa em relação ao total).

6.2.2. Grupos B1, B2 e B3: Ensaios em cadinhos de grafite

Comparado ao Grupo A, observou-se agora para o Grupo B semelhante comportamentos das impurezas durante a carboredução. Via de regra, metais alcalinos K, Mg e Na (e menos intensamente o Ca), são preferencialmente volatilizados próximos ao arco de plasma, sendo mais detectados nas bordas do material obtido. Os metais apresentam-se geralmente dispersos pela

matriz, contudo com menor participação relativa em relação ao Grupo A, haja vista o menor tamanho da amostra e conseqüentemente, a maior densidade energética imposta a ela. No grupo B1, como esperado em função da menor temperatura alcançada, as participações dos metais estiveram, em média, 23% maior se comparadas àquelas verificadas para o Grupo B2 (influência direta da temperatura e tempo de síntese). As impurezas com baixa temperatura de vaporização, apresentam similares participações entre amostras do Grupo B1 e B2. Assim, priorizou-se as análises composicionais para amostras do grupo B3 (o qual adicionou-se silício).

Tabela 6.2. Análise composicional por XRF dos elementos majoritários presente nas amostras do Grupo B3, mostrando concentrações iniciais(inic) e finais (fim) e comparando o uso de carboredutor grafitico, de eucalipto e outros três de bagaço de cana denominados por Fuligem, Bag1 e Bag2 (% em massa em relação ao total).

	Graf (inic)	**Graf (fim)**	**Euca (inic)**	**Euca (fim)**	**Fuli (inic)**	**Fuli (fim)**	**Bag1 (inic)**	**Bag1 (fim)**	**Bag2 (inic)**	**Bag2 (fim)**
C	*32,55*	*31,60*	*34,98*	*31,47*	*32,49*	*30,25*	*36,34*	*31,01*	*36,48*	*30,86*
O	*28,88*	*3,58*	*26,17*	*3,71*	*27,96*	*6,58*	*25,75*	*5,67*	*25,28*	*5,38*
Si	*37,42*	*64,35*	*37,52*	*64,62*	*38,24*	*61,09*	*37,42*	*62,73*	*37,75*	*62,88*
Σ	***98,86***	***99,54***	***98,68***	***99,81***	***98,70***	***97,93***	***99,52***	***99,42***	***99,51***	***99,13***
Σimpurezas	0,11	0,35	0,18	0,12	1,17	2,03	0,42	0,516	0,466	0,75
TOTAL	**98,97**	**99,90**	**98,86**	**99,94**	**99,87**	**99,96**	**99,94**	**99,94**	**99,98**	**99,88**

Particularmente nas amostras conduzidas com grafite e eucalipto deste grupo B3, notaram-se acentuadas quedas na participação de oxigênio, com acréscimo de silício sob a forma elementar. No entanto, para estabelecer correlações com o carbono, é necessário quantificar o silício participante das ligações para formação das fase SiC.

Considerando que toda silica converteu-se para β-SiC (como sugere os difratogramas da Figura 6.7), subtraiu-se a quantidade de silício livre remanescente da amostra (também detectado por XRD), conforme mostra a Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Diferença entre o carbono elementar e o carbono ligado à formação do carbeto nas amostras obtidas referentes ao grupo B3. (% em massa em relação ao total)

	graf(fim)	**euca(fim)**	**fuli(fim)**	**Bag1(fim)**	**Bag2(fim)**
Si elementar por XRF após síntese (ver Tabela 6.2)	64,36	64,62	61,10	62,73	62,89
Si livre remanescente (análises por XRD – ver Tabela 6.1)	***3,71***	***12,14***	***3,02***	***2,95***	***1,21***
Si ligado ao C, gerando β-SiC	60,64	52,48	58,07	59,79	61,67

Pelo exposto, os carbonáceos de cana apresentaram semelhantes conversões para SiC (entre 59 e 62% de SiC), com certo destaque as amostras com carbonáceo Bag2, a qual registrou maior consumo de Si para síntese do SiC (do teor de 20% em Si inseridos para esta amostra, restaram pouco mais que 1% após a síntese).

Conforme análise composicional relacionada às impurezas, exposta na Tabela 6.4, as amostras conduzidas com carbonáceos de fuligem, Bag1, Bag2 e grafite, mostraram nesta ordem, decrescentes perdas de Fe, Al e Ti após síntese, quando comparadas às suas amostras precursoras. Somente a amostra com carvão de eucalipto apresentou decréscimo para todas as impurezas após a síntese.

Elementos leves como K, S, Na e Cl, apresentaram pouca participação após síntese, sobretudo quando se utilizou carboredutores derivados de bagaço.

Tabela 6.4. Impurezas minoritárias encontradas por XRF para grupo B3 (% em massa em relação ao total).

	Graf (inic)	**Graf (fim)**	**Euca inic)**	**Euca (fim)**	**Fuli (inic)**	**Fuli (fim)**	**Bag1 (inic)**	**Bag1 (fim)**	**Bag2 (inic)**	**Bag2 (fim)**
Ca	0,035	0,011	0,017	0,012	0,115	0,025	0,042	0,018	0,053	0,007
Fe	0,031	0,210	0,084	0,049	0,260	1,103	0,050	0,210	0,079	0,327
S	0,018	0,004	0,004	0,003	0,214	0,018	0,022	0,006	0,018	0,002
Na	0,013	0,006	0,033	0,007	0,010	0,042	0,004	0,016	0,007	0,000
Al	0,010	0,065	0,008	0,054	0,210	0,670	0,084	0,230	0,130	0,345
Cl	0,002	0,000	0,003	0,000	0,030	0,006	0,006	0,000	0,007	0,000
K	0,001	0,000	0,032	0,000	0,310	0,014	0,210	0,008	0,160	0,002
Ti	0,000	0,057	0,000	0,005	0,023	0,159	0,006	0,029	0,012	0,071
Σ impurezas	*0,110*	*0,353*	*0,181*	*0,129*	*1,172*	*2,036*	*0,424*	*0,516*	*0,466*	*0,752*

Nota: cada 0,01% em massa equivale a 100 ppm

6.2.3. Grupo C1: Arco de plasma incidindo diretamente sobre a pastilha contida na câmara pressurizada

As análises dos materiais obtidos no grupo C1 demonstraram ligeiro decréscimo na participação dos metais pesados (Fe, Al, Cr, Ti) após a síntese - 6 a 8% menor, se comparados às amostras do Grupo B. Elementos mais leves (p. ex. Na, K, S) são quase totalmente volatilizados, chegando a proporções mínimas entre 0,005 a 0,0001 % em massa, o que representa reduções entre

75 a 98% em massa comparada àquelas inicialmente contidas. A exceção refere-se as amostras moídas a 325 mesh (Grafpastilh, FulpastL2), que devido a extrema compactação, impediu o desprendimento das impurezas de seu interior (principalmente Fe, Al , Ca, Ti e Ni)

6.2.4. Grupo C2: Arco de plasma incidindo diretamente sobre o cadinho de grafite contendo matéria-prima e disposto interiormente à câmara pressurizada

O comportamento geral das impurezas não se alterou para amostras do Grupo C2 se comparada ao grupos B1 e B2, com dispersão de metais pesados e diminuição na participação dos metais alcalinos K, Mg e Na e outros com baixo ponto de vaporização. Sendo assim, procurou-se detalhar pontualmente a composição da amostra.

Desta forma, a análise composicional mostrada nas Figura 6.21 e 6.22, particulariza às amostras sintetizadas utilizando grafite (relacionadas ao difratograma da Figura 6.16). As progressivas conversões para SiC, verificada nos domínios das regiões A e B (SiC sob a forma de whikers e cristais), apontam igualitárias proporções de Si, O, C; enquanto que a região C (na qual a carboredução foi mais limitada), nota-se, respectivamente, maiores participações em O (Figura 6.21), que refletem uma limitada carboredução da sílica (predominância da fase cristobalita).

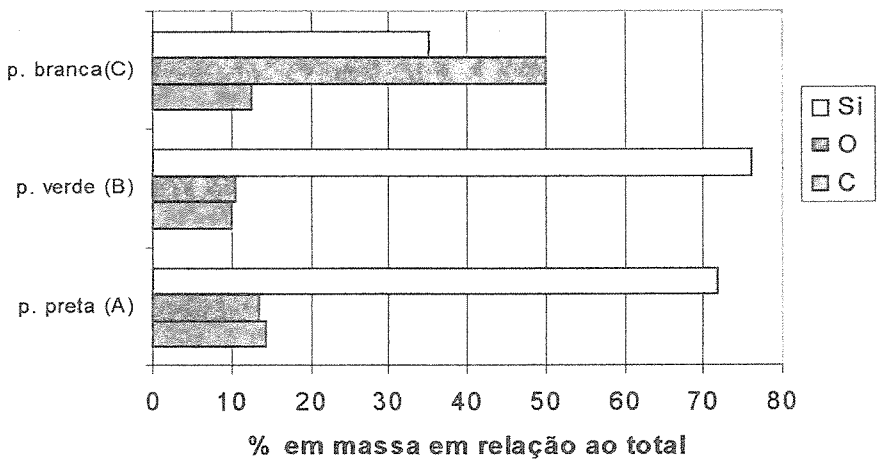


Figura 6.21. Participação dos elementos majoritários na conversão usando grafite como carbonáceo

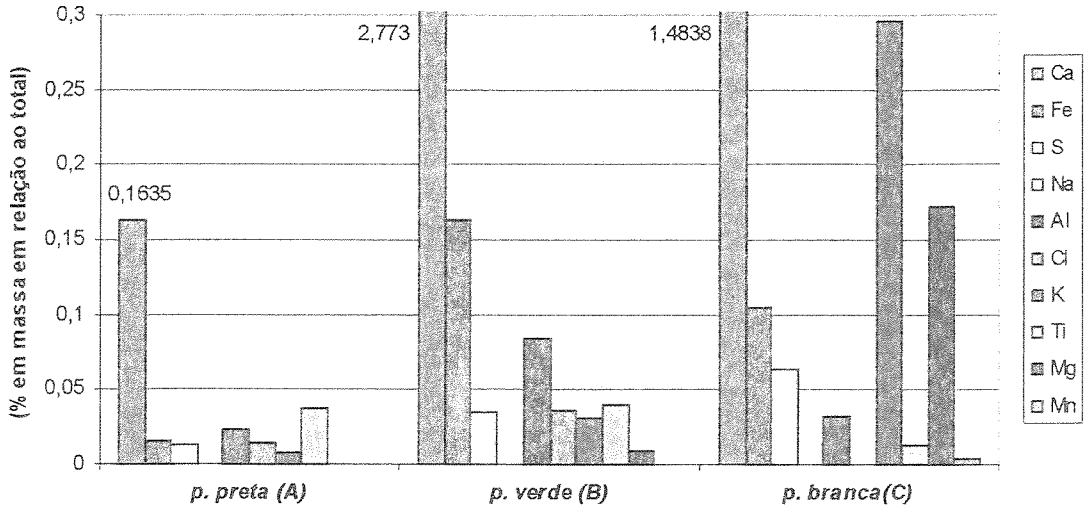


Figura 6.22. Participação dos elementos minoritários na carboredução utilizando grafite como carbonáceo (Grupo C1).

Quanto à análise das impurezas nesta amostra, exibida na Figura 6.22, aprecia-se a migração das impurezas para a parte intermediária (parte verde "B")), onde metais como Al e Fe, novamente parecem induzir ações catalisadoras para geração de cristais de SiC, promovidas principalmente por nucleações homogêneas (responsáveis pelo surgimento de pequenos e numerosos cristais de SiC no interior da amostra). Particularmente, elementos como Al e B (grupo III da tabela periódica), são conhecidos por estabilizar fases de α-SiC tipo 4H, como as encontradas nas partes A e B desta amostra **[Schwetz, et. al., 1980; Izhevskyi et. al., 2000]**. Elementos pesados como Ti mantém suas participações mesmo nas regiões mais quentes (pontos A e B); enquanto que os elementos com menor peso atômico (ou menor ponto de ebulição), como S, K e Mg difundem-se para regiões relativamente mais frias (próximas ao ponto C – Fig. 6.22.)

A interpretação do gráfico da Figura 6.23 (também Grupo C2), relativa a composição das amostras sintetizadas com o SiC inserido sob diversas estequiometrias - para agir com carboredutor à SiO_2 (difratograma da Figura 6.17); traduz que, a amostra contendo mistura 1:1 entre SiO_2 e SiC, foi mais apropriada para carboredução dos polítipos de SiC, com incremento na quantidade de Si ligado a formação do SiC (sem contudo experimentar-se apreciável conversão para Si livre). A única conversão para este metalóide para tal grupo de amostras (SiC como carboredutor) relaciona-se a razão molar 1:2 entre SiO_2/2SiC, que apresentou Si livre próximo a 5% em massa após a síntese.

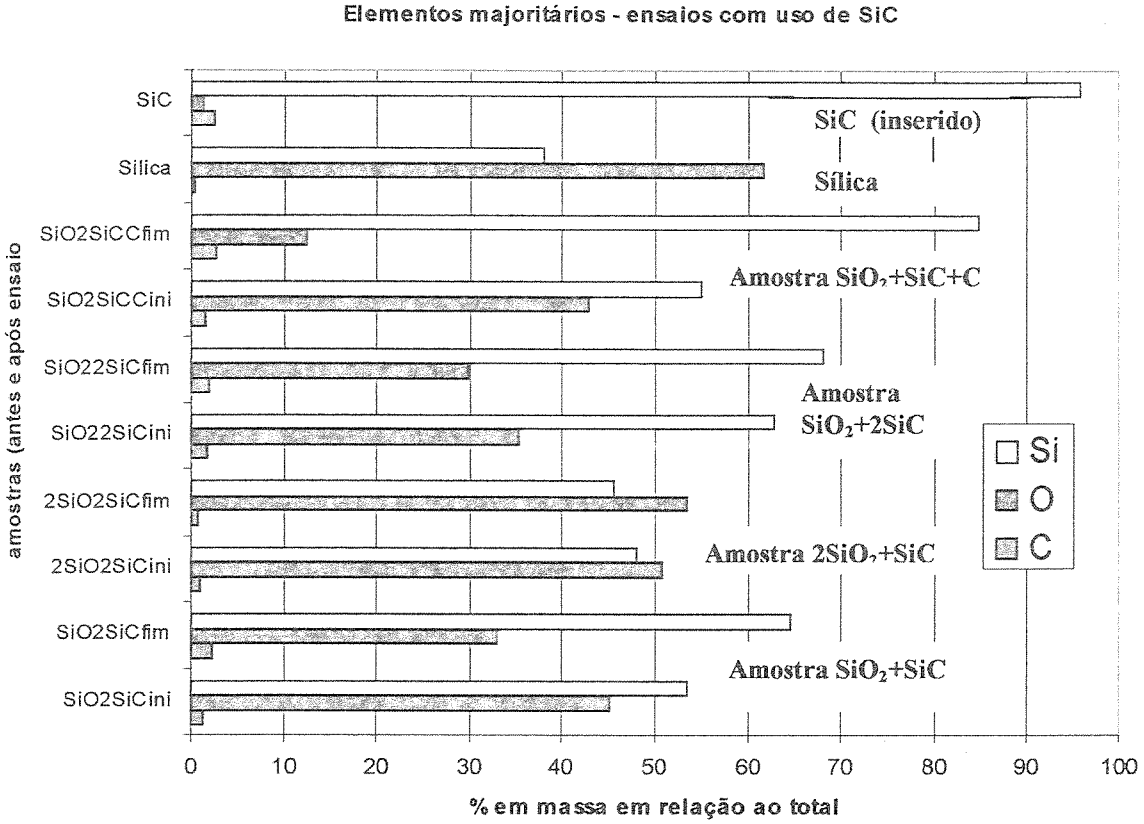


Figura 6.23. Participação dos elementos majoritários na conversão com inserção de SiC. Amostras antes e após carboredução ("ini" e "fim" , respectivamente - Grupo C2).

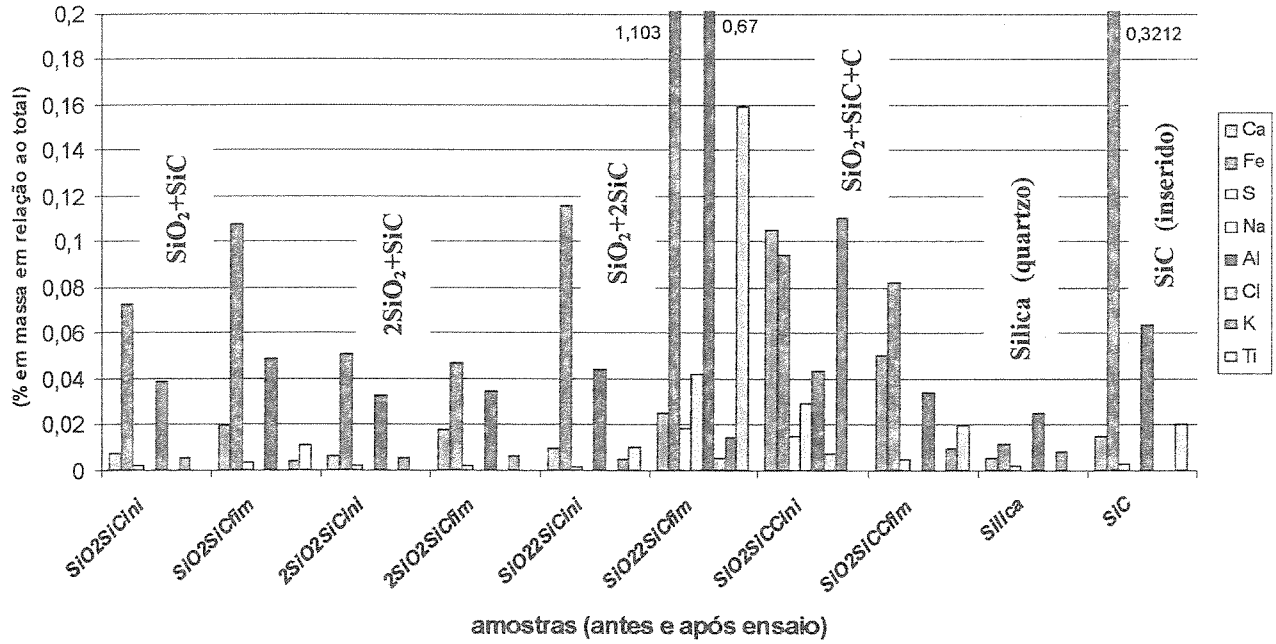


Figura 6.24. Participação dos elementos minoritários na conversão com inserção de SiC. Amostras antes e após carboredução ("ini" e "fim" , respectivamente -Grupo C2).

A somatória da participação das impurezas para estas amostras com SiC inserido estiveram entre 0,08 a 0,20% em massa, com destaque para o Fe, Al e Ti naquelas amostras conduzidas com maior participação molar em SiC (o qual detém alto teor desses elementos). Outras impurezas com S, K, Na e Ca mantiveram-se semelhantes participações após a síntese, com exceção da amostra SiO_2+SiC+C, que teve reduzida as participações de S, Na, Cl e K ao final da síntese (legenda *SiO2SiCCfim*). A presença destes elementos nesta última amostra pode ser justificada pela adição simultânea do carbono, haja vista que é mínima a contribuição da sílica e SiC quanto a inserção de tais elementos (impurezas) à matéria-prima a ser carboreduzida (constituição da *sílica* e *SiC* na Figura 6.24 anterior).

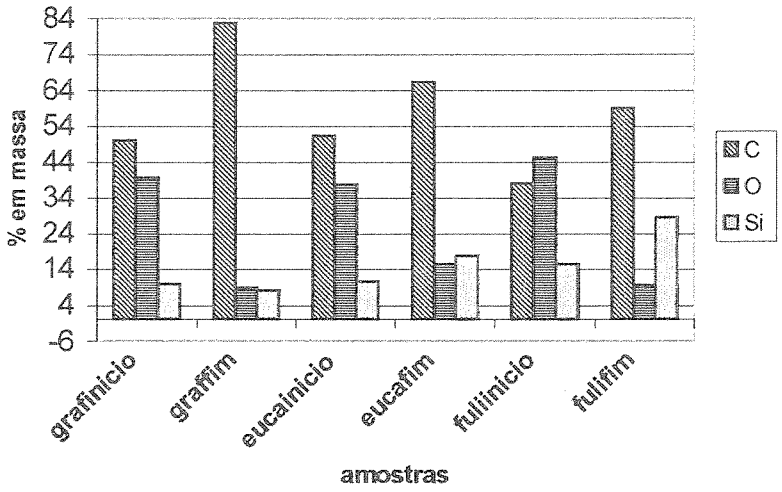


Figura 6.25. Composição para amostras carboreduzidas com sílica amorfa, mostrando concentrações finais e iniciais em relação a síntese.

Nas amostras contendo sílica amorfa, encontrou-se grande quantidade de carbono residual para amostras contendo grafite, concordando com os dados de difração que revelam menor conversão para β-SiC neste ensaio (Figura 6.25). Em contrapartida, a amostra com fuligem alcançou um maior equilíbrio na relação C e Si, com relativo menor oxigênio residual.

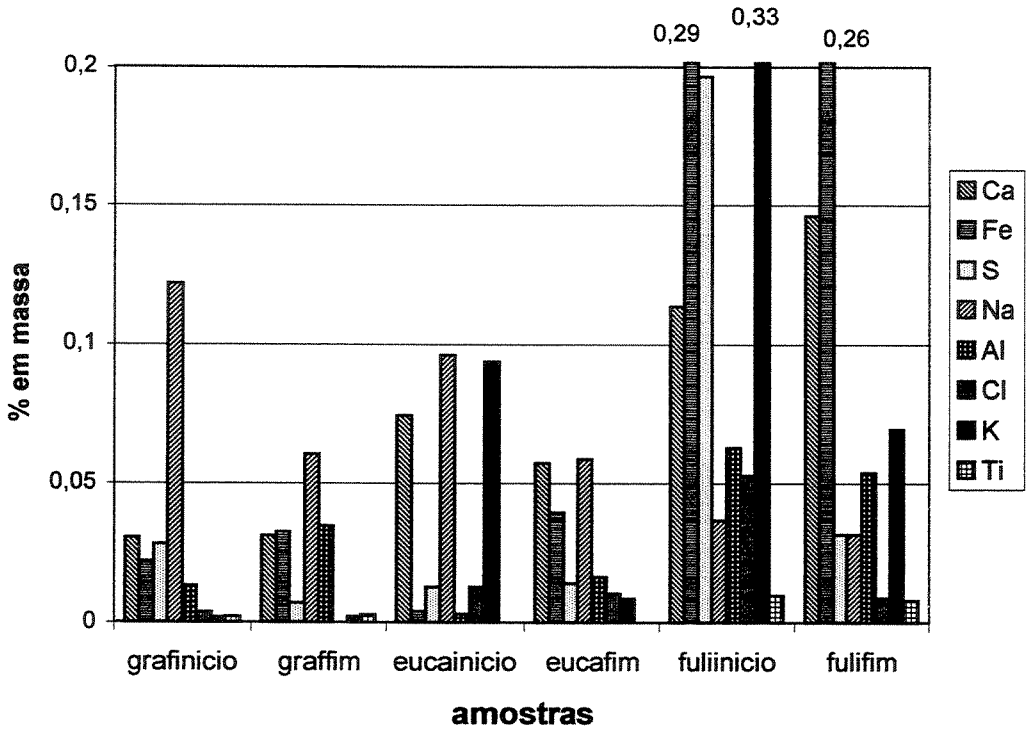


Figura 6.26. Participação dos elementos minoritários com amostras utilizando sílica amorfa - amostras antes e após carboredução (siglas"inicio" e "fim" , respectivamente)-Grupo C2.

Todavia, a análise da Figura 6.26 mostra que apesar de apresentar o menor índice de conversão, a amostra de grafite contém menor quantidade de impurezas, conservando-as porém durante a síntese, com exceção do Na. Enquanto que o uso do carboredutor de eucalipto parece manter estáveis as impurezas (com decréscimo acentuado somente para K); noutras amostras utilizando Fuligem seguem a tendência de manutenção de metais (Fe, Ti, Al, Ca, ti) e desprendimento de elementos mais leves como S e Cl.

A maior pureza da sílica amorfa (análise química: 6,5 % de C; 60,37 % de O e 33,11% de Si) ajuda a deduzir que quase todas as impurezas são mesmo provenientes do carboredutor, pois a composição final do produto obtido em relação as suas impurezas não traz grandes oscilações se comparada as amostras sintetizadas com quartzo.

Cabe finalizar esclarecendo que, como a maioria das reações para cristais de SiC serão produzidas por reações sólido-sólido ou sólido-líquido, estes serão, via de regra, contaminados por compostos não reagidos, enquanto que aqueles formados via SiO gás tendem a ser mais puros, mas

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

constituem pequena fração da amostra total. Cabe aqui ressaltar que os ligantes utilizados industrialmente, para sinterização das barras de grafite usadas para confecção dos cadinhos, tendem a ser liberados durante as reações a altas temperaturas (sobretudo Fe S, Ca, Mg), contaminando conseqüentemente a matéria-prima [**Nagamori et. al., 1986**]. Também é conhecido que o uso de quartzo e carvão como matéria-prima induz a altos nível de impurezas, principalmente se a estequiometria entre quartzo e carbono estiver entre 1:2 ou 1:3, que corresponde ao caso mais comum [**Aulich et. al., 1982**].

Tabela 6.5. Síntese dos resultados obtidos nas análises por XRF

	AMOSTRAS	RESUMO DAS ANÁLISES POR XRF
Grupo A	**SiO_2 + C. Eucalipto**	As camadas mais externas e mais internas ao disco mostram semelhante quantidade de Si e C, enquanto que na camada P3 (meio do disco), sobrepõe participações maiores em O e C, bem como impurezas metálicas alcalinas (Ca, K, Na). A camada externa P4 registra também uma elevada participação relativa de Fe e metais como Ni, Cr, que deve ter se difundido pelo banho. Elementos leves como Cl, P e S encontram-se dispersos por todas as camadas
Grupo B1 e B2	***SiO_2 + Grafite***	Metais alcalinos K, Mg e Na e outros com baixo ponto de vaporização continuam sendo volatilizados próximo ao ponto de contato com o arco de plasma ou detectados nas bordas do material resultante. Metais mais pesados dispersam-se pela matriz, porém com menor participação relativa (~23%) para o Grupo B2 se comparado ao Grupo B1 (provável influência direta da temperatura).
	SiO_2 + C. Eucalipto	
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaios 1 e 2)	
	SiO_2 + Carvão Bag1	
	SiO_2 + Carvão Bag2	
Grupo B3	**SiO_2 + Grafite (+20% Si)**	Amostras carboreduzidas com Bag2 e fuligem registraram maiores consumos de Si inicial, porém alcançam maiores conversões para β-SiC. Nestas também, as perdas em Fe, Al e Ti após síntese foram maiores que nas amostras carboreduzidas com carvão de eucalipto e grafite. Igualmente, a volatilização de elementos leves (K, S, Na e Cl) foram mais acentuadas utilizando os carboredutores derivados de bagaço.
	SiO_2 + C. Eucalipto (+20% Si)	
	SiO_2 + C. Fuligem (+20% Si)	
	SiO_2 + Carvão Bag1 (+20% Si)	
	SiO_2 + Carvão Bag2 (+20% Si)	

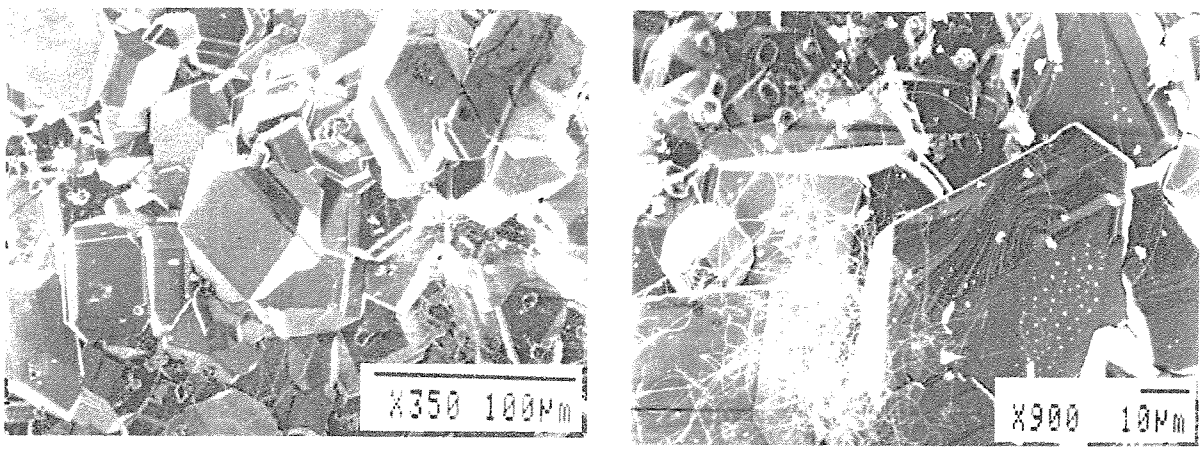
(Grupo C1) Arco sobre a pastilha	Grafmelaço Grafgoma	Para este grupo houve ligeiro decréscimo (~7%) na participação de metais como o Fe, Al, Cr, Ti após a síntese, se comparado a média composicional das amostras do grupo B. Elementos mais leves (p. ex. Na, K, S) são reduzidos a proporções mínimas de até 0,0001 % em massa (o que representa entre 75 a 98% de redução efetiva em relação a composição da matéria-prima), exceto para amostras moídas a 325 mesh para a síntese.
	Fulimelaço Fuliggoma	
	Grafpastilh FulpastL2	
(GrupoC2) Arco sobre cadinho contendo pastilha	Fuligctamp	Continua havendo a tendência para o Grupo C2, tal como citada nos grupos B1 e B2, de dispersão de metais pesados pela matriz e diminuição na participação dos metais alcalinos K, Mg e Na e outros com baixo ponto de vaporização. Particularizando para amostras com grafite (Grafitctamp), os elementos pesados como Ti mantém suas participações mesmo nas regiões mais quentes da amostra (Grafitctamp-pontos A) enquanto que elementos com menor peso atômico(S, K e Mg) difundem-se para regiões relativamente mais frias.
	Eucactamp	
	Grafitctamp	
	SiO_2+SiC+C	Amostras com adição de SiC sob diversas estequiometrias, destacam maiores participações iniciais de Fe, Al e Ti em função da quantidade de SiC inserido. Exceto pela amostra SiO2+SiC+C, que apresentou diminuição dos níveis de S, K, Na e Ca após a síntese, todas as outras mantiveram análogos participações desses elementos após a síntese.
	$2SiO_2$+SiC	
	SiO_2+2SiC	
	SiO_2+SiC	
	SiO2amfulg	Com uso de sílica amorfa, as amostras tendem a conservar os níveis de impurezas após a síntese., porém o uso de carboredutor grafitico e de eucalipto tendem a volatilizar quantidades pouco maiores de Na e K, respectivamente, após a carboredução. Utilizando Fuligem, verifica-se a manutenção de metais na amostra obtida (tais como Fe, Ti, Al, Ca) e maior desprendimento de S e Cl.
	SiO2ameuclp	
	SiO2amgraf	

6.3 Análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Devido a enorme seqüência de micrografias executadas, não serão priorizadas as amostras resultantes do grupo B1, que como citado, não apresentaram relevante conversões para SiC ou Si, quando comparadas àquelas dos grupos B2 e B3. Não obstante, as amostras conduzidas com SiC como redutor também serão suprimidas quanto a discussão dos resultados por SEM, por tratar-se de mecanismo de crescimentos que não envolveram carbono como carboredutor, e portanto não apropriadas à analogias.

6.3.1. Grupo A: Ensaios por batelada

Nas análises por SEM da camada P4 (mais externa ao disco), encontrou-se grandes cristais e agregados de β-SiC, ambos entre 40 a 70 μm (Figura. 6.27(esq.)). Por outro lado, nas camadas P1 (e menos freqüentemente na camada P3), houve também o crescimento de cristais de α-SiC (2H) e formações fibrosas, conforme Figura 6.27(dir.). Estes emaranhados fibrosos entre os cristais são formações atribuídas às reações de reoxidação do SiO para sílica amorfa, em pontos com quantidades insuficientes de sílica ou carbono, para realização da conversão completa à SiC [**Weimer et. al., 1993; Kuhn, 1963**].

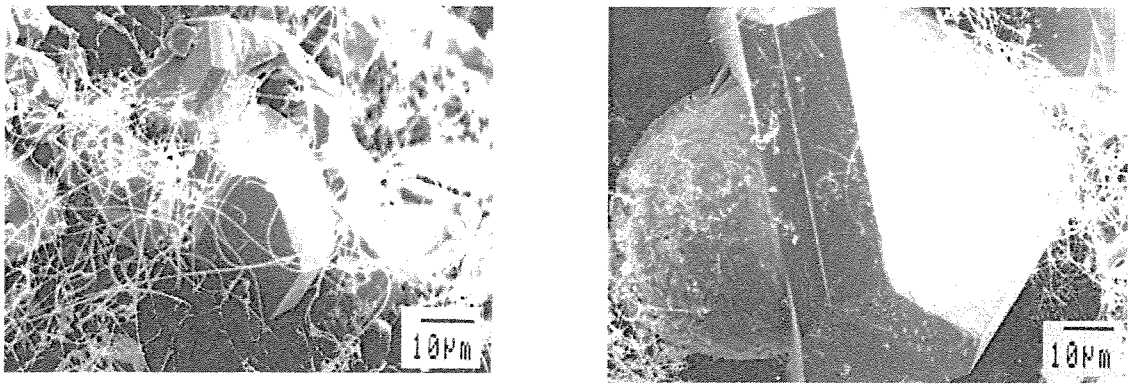


Figuras 6.27 (esq.) e (dir.): Análise por SEM das amostras de SiC colhidas nas última e penúltimas camadas do disco sinterizado por batelada (P4 e P3, respectivamente), mostrando ocorrência de β-SiC (3C), α-SiC(2H) e formações fibrosas.

Quanto a morfologia dos cristais encontrados, muitos se mostraram inicialmente, como um triângulo truncado com frente de crescimento originando-se das arestas (menos perfeitas que as faces dos cristais- Camada P3: Figura 6.28 (esq.). No decorrer do crescimento, outras faces vão

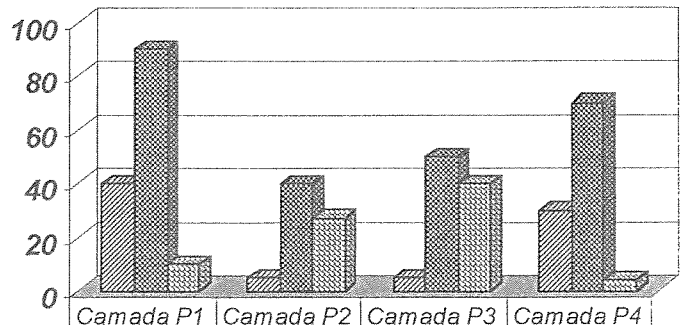
surgindo, resultantes do crescimento destas mesmas arestas. Algumas pesquisas relatam que nas regiões de maior temperatura (no caso mais próximas ao arco de plasma), a supersaturação de vapor seja relativamente baixa, induzindo ao crescimento epitaxial [**Kong et. al, 1987**].

Num detalhamento para camada P1, visualizado na Figura 6.28 (dir.)., exemplifica-se um dos inúmeros acoplamentos entre cristais de α-SiC em crescimento com partículas semi-esféricas, os quais ocorreram em regiões mais próximas ao arco. Com base nesta geometria, a primeira hipótese referiu-se em contaminação por Fe - conforme exposto noutros estudos [**Choi et. al., 1995**]; a qual foi descartada através de análise técnica por energia dispersiva (EDS) acoplada ao SEM. Por outro lado, a similaridade entre a composição do cristal e tais formações arredondada podem traduzir um processo de sinterização entre finas partículas policristalinas de SiC, oriundas de nucleações homogêneas provocadas por ambiente de superaquecimento simultaneamente a supersaturação de vapor [**Kong et. al., 1987**; **Mishra et. al., 1995**; **Khun, 1963**]. A relativa diminuição da porção fibrosa verificada próxima ao cristal (Figura 6.28 (dir.)), comprova que quase todo SiO foi consumido para seu crescimento, com uma mínima parcela reoxidando para SiO_2.



Figuras 6.28 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes microrregiões da penúltima e da primeira camada (P3 e P1 respectivamente); mostrando crescimento de cristais de SiC com morfologia irregular e relativo incremento da parte fibrosa. (Grupo A)

Pode-se estabelecer certa proporcionalidade entre o conteudo fibroso (% em área da fotografada por SEM) e o crescimento dos cristais de SiC (somente Grupo A), conforme sugere a Figura 6.29. Facilmente nota-se que quanto maior o tamanho dos cristais formados, menor a disposição fibrosa, indicando um consumo de SiO sobretudo nas extremidades externa e interna do disco, locais onde houve os maiores crescimentos para os cristais de SiC.



	Camada P1	Camada P2	Camada P3	Camada P4
mínimo	40	5	5	30
máximo	90	40	50	70
porção fibrosa (%)	10	27	40	4

Figura 6.29. Relação entre o tamanho dos cristais e a presença de formações fibrosas nas várias camadas do disco sintetizado no Grupo A

6.3.2. Grupos B1, B2 e B3: Ensaios em cadinhos de grafite

A Figura 6.30 (esq. e dir.), enfocam as amostras resultantes do uso de grafite e o eucalipto como carboredutor com tamanho médios de partículas próximos a 10 μm e 4 μm, respectivamente.

Aprecia-se também, conforme Figura 6.30 (esq.), a síntese de partículas de SiC sobre microfibras de grafite, ação que conduz à modificação estrutural (reforço das fibras de grafite através de crescimento de cristais de SiC ao longo dessas - conseqüências de reações com o SiO via fase gasosa. Este tipo de síntese, ao contrário daquela ocorrida via SiO (l) (nas quais as impurezas agregam-se aos cristais sobretudo por difusão); induz a cristais mais puros, até mesmo por estes utilizarem-se de poucos sítios para inicio da nucleação [**Pickles et. al., 1995; Weimer et. al., 1993; Kevorkijan et. al., 1992**].

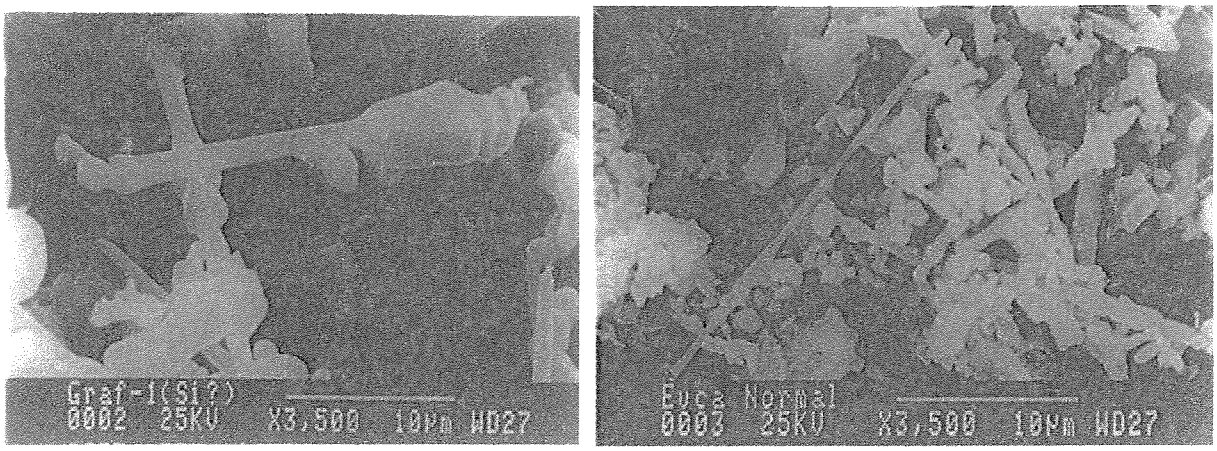
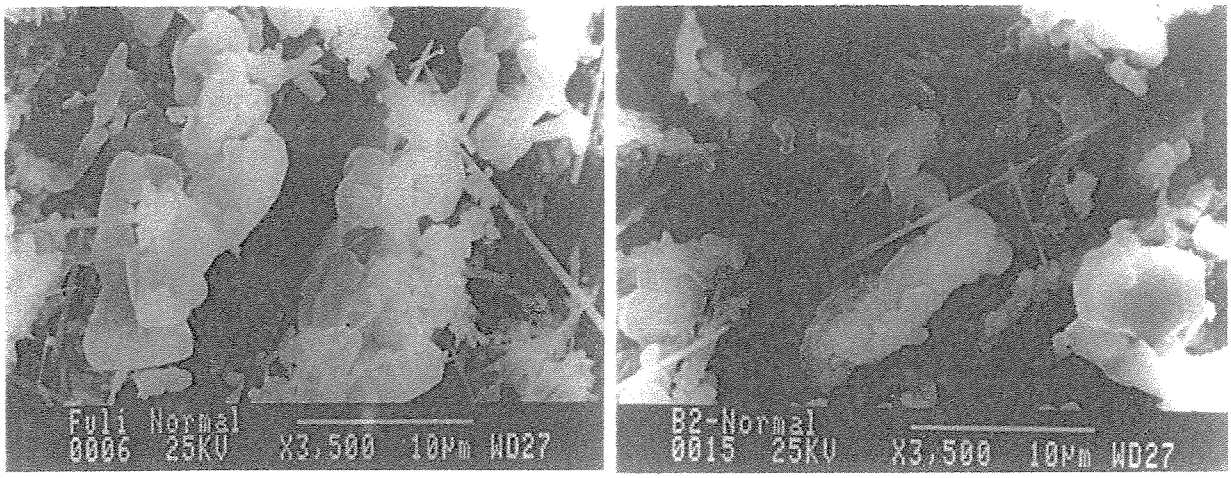


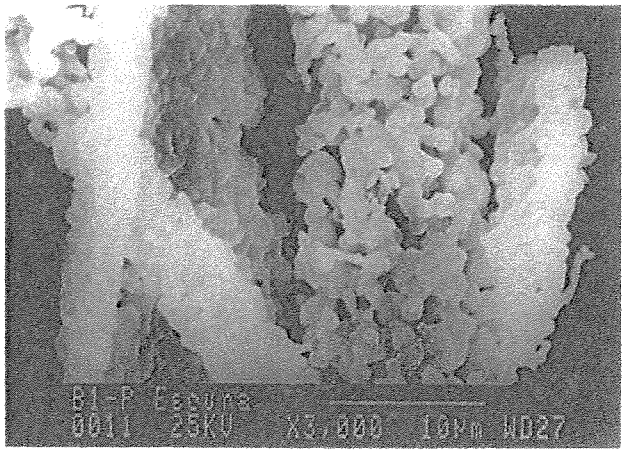
Figura 6.30. Análise por SEM das amostras resultantes que utilizaram grafite (a esquerda,) e eucalipto (a direita,). Amostras pertencentes ao Grupo B2 - sem moagem após síntese. Ampliação: 3.500X.

As amostras com eucalipto e bagaço (Fig 6.30(dir) e 6.31) perfazem inúmeros e pequenos cristais de SiC se comparados àqueles sintetizados com grafite, pois tendem a nuclearem-se sobre uma infinidade de pontos.



Figuras 6.31 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de carboredução conduzida com carvão de bagaço fuligem e Bag2, respectivamente - sem moagem após síntese (Grupo B2).

Para as amostras acima, visualiza-se apreciável similaridade entre o tamanho e a morfologia dos cristais de SiC quando comparados a estrutura macroscópica de seus respectivos precursores. Tal semelhança se potencializa para a amostra que conteve carvão Bag1 (Figura 6.32), apesar dos cristais individuais serem menores em relação as amostras com fuligem e Bag2. Registraram-se crescimentos de cristais de SiC até 40µm para Fuligem e Bag2, enquanto que; com uso de Bag1 (carbono fixo ~ 4% menor em massa) , eles situaram-se entre 5 a 20µm.



Figuras 6.32. Análise por SEM de carboredução conduzida com amostra de carvão de bagaço Bag1 (Grupo B2).

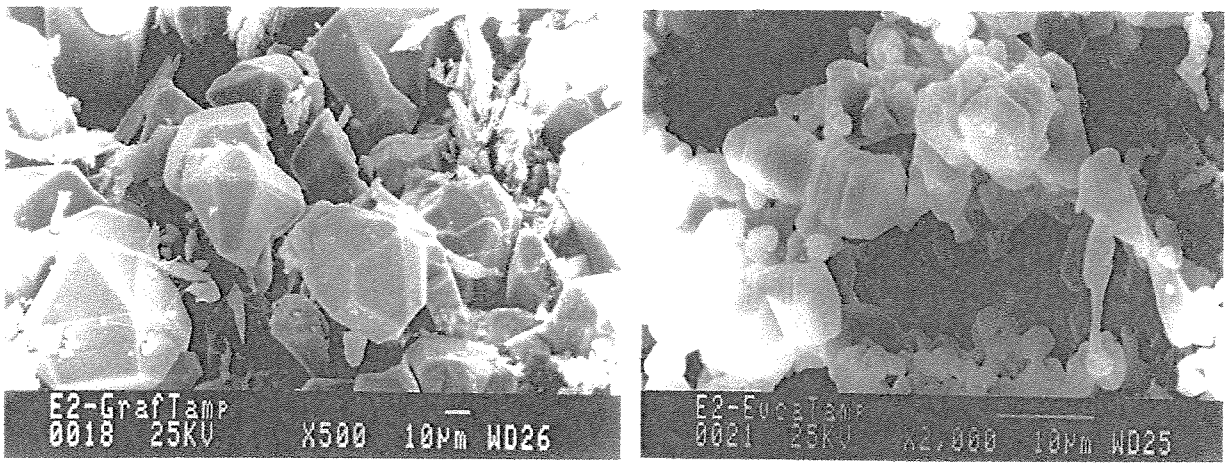
Para as amostras do Grupo B3 (as quais utilizaram pré-inserção de Si e que resultaram somente em fase β-SiC, conforme difratograma da Figura 6.7), visualizam-se cristais maiores (no mínimo 20% maiores) e de diferentes morfologias se comparados às amostras do Grupo B2. As amostras contendo Bag2 e fuligem, a exemplo do ocorrido para o Grupo B2, apresentaram novamente os maiores tamanhos para os cristais (Fuligem de 5 a 60 μm e Bag1 entre 5 a 25 μm)

Consumos diferenciados em Si pré-adicionados durante a síntese (Grupo B3) parecem ter sido fundamentais quanto a variação do crescimento dos cristais, porém menos relevante quanto ao índice de nucleação destes nas amostras; pois conforme verifica-se na Figura 6.33 (dir.), a amostra com carboredutor de eucalipto caracterizou o menor consumo de silício, apresentando contudo, similares nucleações de cristais de β-SiC quando comparadas a outras amostras, apesar destes alcançarem tamanhos menores.

Nas amostras do Grupo 3, não foram observados aglomerados cristalinos de SiC semelhantes ao tipo de precursor carbonáceo utilizado, apesar de terem sido utilizados os mesmos parâmetros de ensaio do Grupo B2, fato que reforça a grande influência da adição de Si à morfologia dos materiais resultantes.

Crescimentos de natureza epitaxial foram novamente verificados nas amostras carboreduzidas com grafite, com marcante presença de aglomerados de cristais de β-SiC, porém agora em tamanhos de até 60 μm (Figura 6.33 (dir.))

A morfologia dos cristais visualizados na Figura 6.33 (esq.)). também corresponde a mecanismos de crescimentos do tipo VLS (vapor-liquido-sólido), na qual há condensação inicial do SiO (g) na parede do cadinho e posterior crescimento via fase liquida com o silício(g) ou com o carbono. Tal mecanismo assemelha-se àquele já citado para Figura 6.30 (esq.) utilizando carboredutor grafítico, contudo para a Figura 6.33 (esq.)), tal ação deve ter acontecido já nos instantes iniciais da síntese e perdurou durante todo o processo, pois a solubilidade do SiO(condensado) em C (ou mesmo em SiC) é lenta e somente passível quando atingiu-se altas temperaturas. Já a solubilidade do SiO (l) no Si (s, l) é ainda menor, pois SiO (l) é um composto oxido, contrapondo-se ao Si (l), o qual refere-se a um fundido metálico[**Nagamori et. al., 1987**].



Figuras 6.33 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes microrregiões da amostras conduzidas com grafite e carvão de eucalipto, respectivamente (Grupo B3).

6.3.3. Ensaios utilizando a câmara pressurizada (Grupos C1 e C2)

Para o grupo C1, os cristais de SiC tornam-se maiores (entre 5 a 60μm), com o uso de grafite como carboredutor, ou quando convertidos sob maior aquecimento (principalmente quando a síntese for conduzida em ambientes onde a relação pressão parcial de SiO/CO seja próxima a 1 atm **[Solmer et. al., 1981]**). A tentativa de carboreduzir amostras nas quais as matérias-primas foram moídas a 325 mesh – Figuras 6.34 (esq. e dir.) - apesar de proporcionarem o aumento da área de contato entre SiO_2 e o carbonáceo, não incrementaram o rendimento para Si ou SiC. Houve, por outro lado, extrema densificação (aglomeração das matérias primas SiO_2/C), devido provavelmente ao uso do ligante (melaço em pó), comprovando ser inadequado para uso nesta faixa granulométrica . Tal ocorrência pode ter afetado o equilíbrio entre a geração e posterior contenção do intermediário SiO no interior da amostra, a qual deve ter, simultaneamente, alguma permeabilidade que possibilite a difusão deste gás por toda matéria-prima. **[Chen et. al., 1997, Vorob'yev, et. al., 1982].**

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

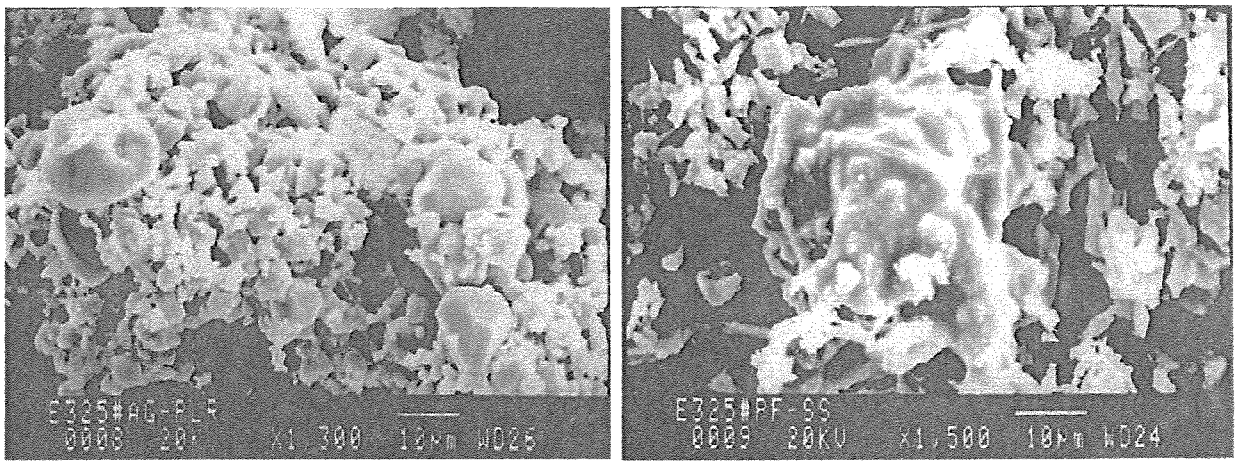
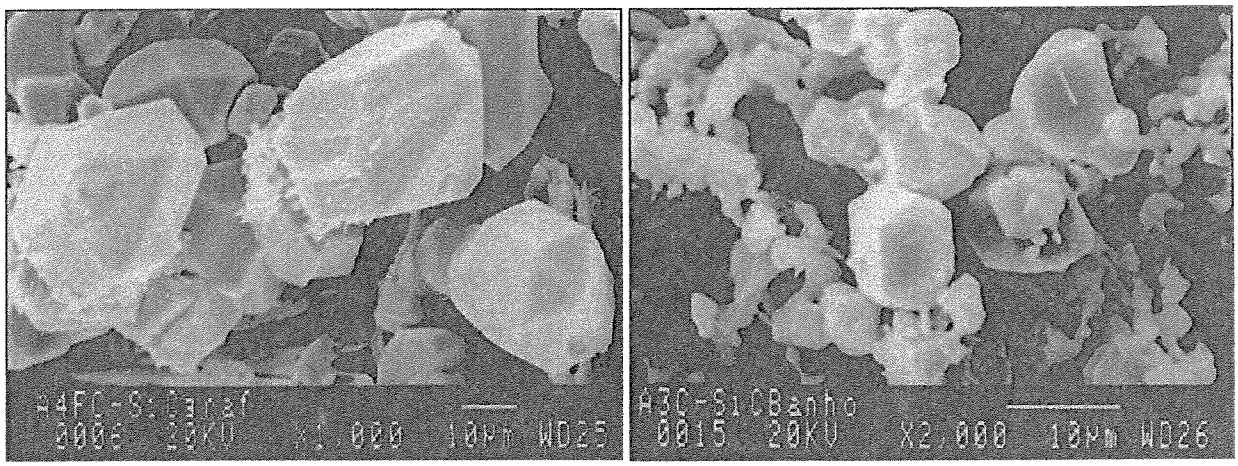


Figura 6.34 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes regiões das amostras com carbonáceo Fuligem e Grafite, respectivamente (moagem a 325 mesh antes da confecção da pastilha). Ampliação: 1.300 e 1.500X. (Grupo C1)

Em relação ao Grupo C2, observam-se nas Figuras 6.35 (esq.) e (dir.), as típicas morfologias e distribuição de cristais encontrados para as amostras denominadas Grafitctamp e Eucactamp, respectivamente. Para esta ultima - Fig 6.35 (dir.), apesar de expor um menor crescimento dos cristais de SiC; estes encontravam-se mais homogeneamente distribuídos pela amostras; característica oposta a apresentada na Figura 6.30 (esq) - amostra com grafite (Nota: A micrografia vista na 6.35 (esq.) ressalta apenas o ponto da amostra sujeita ao foco (contato direto) com o arco de plasma).



Figuras 6.35 (esq.) (dir.): Análise por SEM das amostras do grupo C2 que utilizaram grafite e eucalitpo, respectivamente. Ampliação: 1.000 e 2.000X.

A seqüência de fotos entre as Figuras 6.36 (a) até (d) detalha agora, a heterogeneidade quanto a morfologia e distribuição dos cristais de SiC para esta última amostra que utilizou grafite como carboredutor (Grafitctamp-conforme difratograma da Figura 6.3).

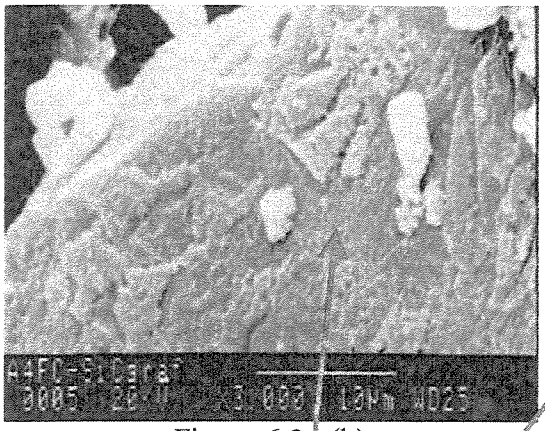


Figura 6.36 (b)

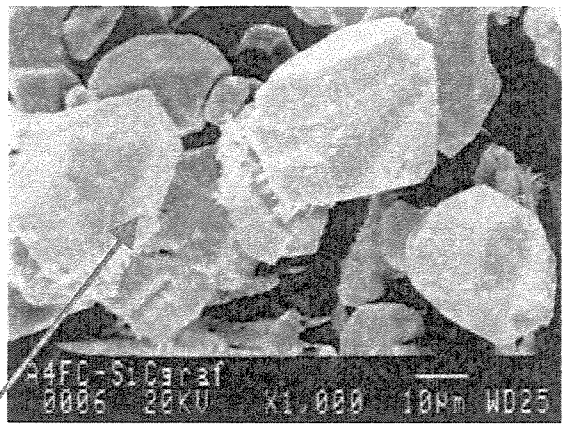


Figura 6.36 (c)

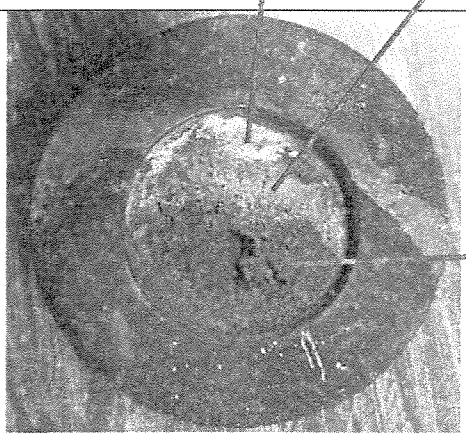


Figura 6.36 (a)

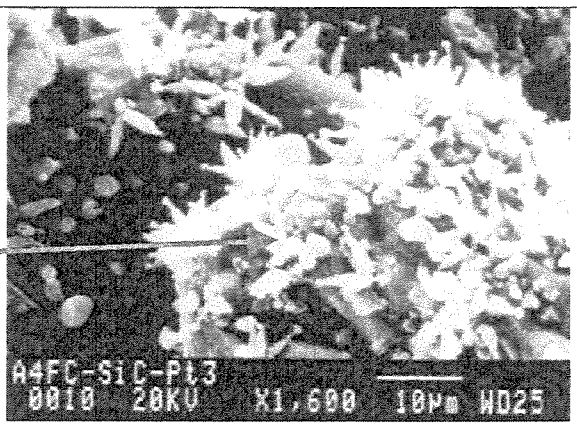


Figura 6.36 (d)

Figuras 6.36 ((a) até (d):Detalhamento para amostra sintetizada com carbonáceo eucalipto; onde (a) é a vista de topo do cadinho (já sem tampa), utilizado na carboredução com carbonáceo grafitico conduzida dentro da câmara de reação pressurizada; (b): porção que resultou em cristobalita e quartzo não reagido; (c): cristais de β e α-SiC na faixa "verde" (sugere nucleações homogêneas); e (d): cristais de β-SiC sob a forma de "whiskers" no local mais próximo ao contato com o arco de plasma - Grupo C2

Os cristais de SiC sob a forma de whiskers (Figura 6.36 (d)), foram observados nos locais onde houve predominância dos reagente sob a forma de vapor em virtude de altas temperaturas alcançadas, concordando com outras pesquisas [**Ryu et. al., 2001**; **Choi et. al., 1995**]. No entanto, contradiz as necessidades de haver decréscimos nas temperaturas de síntese, simultaneamente ao purgamento de CO [**Real et. al., 1997**] para caboreduções promovidas com mesma estequiometria e igualmente utilizando carbonáceo grafitico.

Com relação as amostras com carbonáceo fuligem do Grupo C2 (Fuligctamp), vale destacar dois produtos resultantes: i-)aquele que impregnou-se nas paredes do cadinho de grafite utilizado e ii-) o produto sintetizado no centro da amostra sob a forma de pastilha.

No primeiro caso (Figura 6.37 (esq)), verifica-se um crescimento do tipo dendrítico, induzido certamente por poucos pontos de nucleação (defeitos, poros, etc) e crescido progressivamente através de mecanismo tipo VLS (já citado), o qual é regido pela condensação gradativa do SiO [**Pickles et. al., 1995**]. Este tipo de crescimento foi estimulado pela alta temperatura atingida no processo (pontualmente acima de 2100°C). Já no interior desta mesma amostra (Figura 6.37 (dir.)), predominam cristais cúbicos e hexagonais bem formados e semelhantes àqueles verificados na Figura 6.36 (c) que utilizou grafite, porém com dimensões 20 a 30% menores.

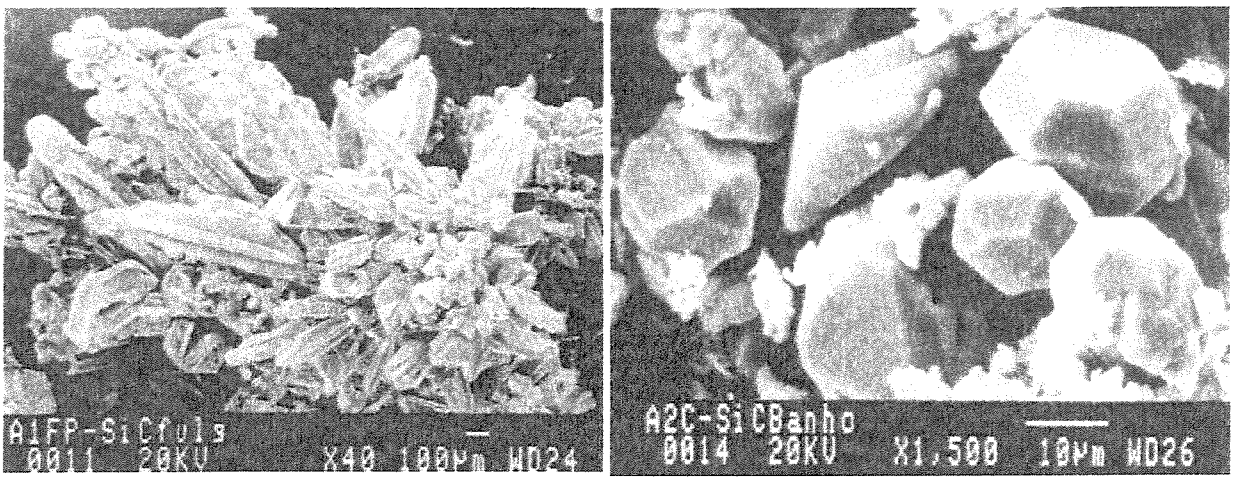


Figura 6.37 (esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes regiões da amostras na qual utilizou-se carbonáceo fuligem – Grupo C2. Ampliação: 40 e 1.500X.

Para as últimas amostras do Grupo C2 (utilização de sílica amorfa ao invés de quartzo), aquela conduzida com grafite (denominada *SiO2amgraf*), apresentou limitada conversão para β-SiC, com apreciável fase cristobalita. Notam-se também formações arredondadas (Figuras 6.38 (esq. e dir.)), sugerindo a passagem por zona fluida, agregados e depósitos de SiO reoxidados. Como não deve ter havido falta de carbono à reação (conforme grafite remanescente verificado através do difratograma da Figura 6.18), a compactação sem ligante (diminuindo o contato entre as partículas durante a síntese), aliada a baixa área superficial (característica da mistura entre sílica amorfa e grafite - ver Tabela 6.8) pode ter afetado a produção de SiO, inibindo maiores conversões.

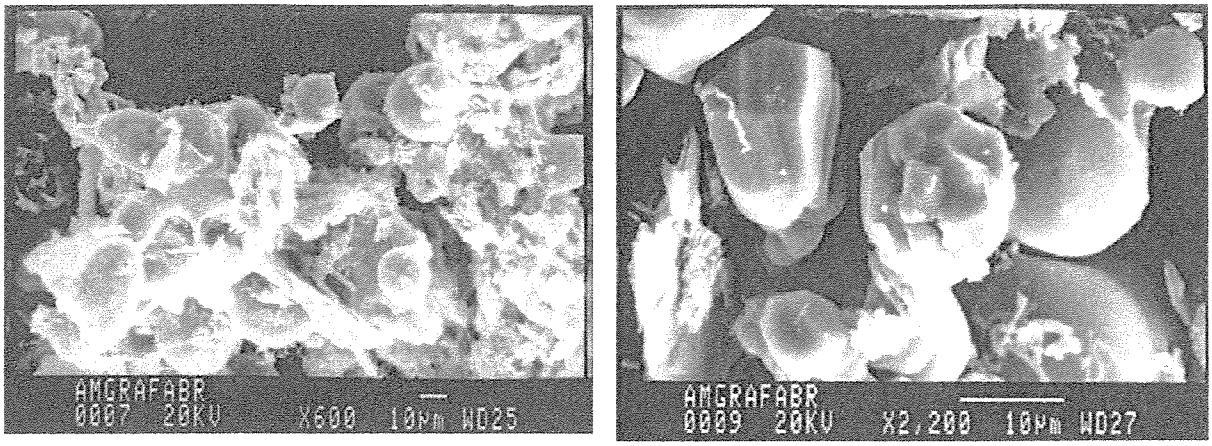


Figura 6.38 (esq.) (dir.): Análise por SEM de diferentes regiões da amostra que utilizou carbonáceo grafite para carboredução de SiO_2. Ampliação: 4000 e 2.200X.

Em relação ao uso de carvão de eucalipto e fuligem (Figuras 6.39 e 6.40), visualizam-se grandes formações cristalinas entre 10 a 50 μm (resultantes por nucleações homogêneas e heterogêneas), e aglomerados de cristais β e α-SiC. Contudo, tal evolução cristalina foi ainda maior nas amostras com carvão de fuligem (Figura 6.40). Ainda consta que para estas ultimas amostras em questão (SiO2amfulg e SiO2ameuclp), sublinha-se uma grande homogeneidade quanto a distribuição dessas fases, ocorridas num patamar até então não observado.

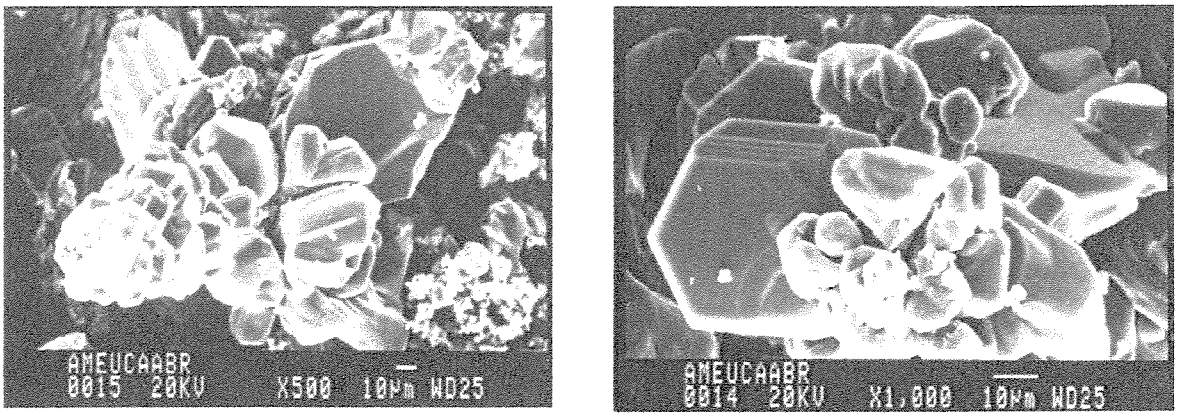


Figura 6.39(esq.) e (dir.): Análise por SEM de diferentes regiões da amostra que utilizou carbonáceo eucalipto para carboredução de SiO_2. Ampliação: 1.000 e 500X.

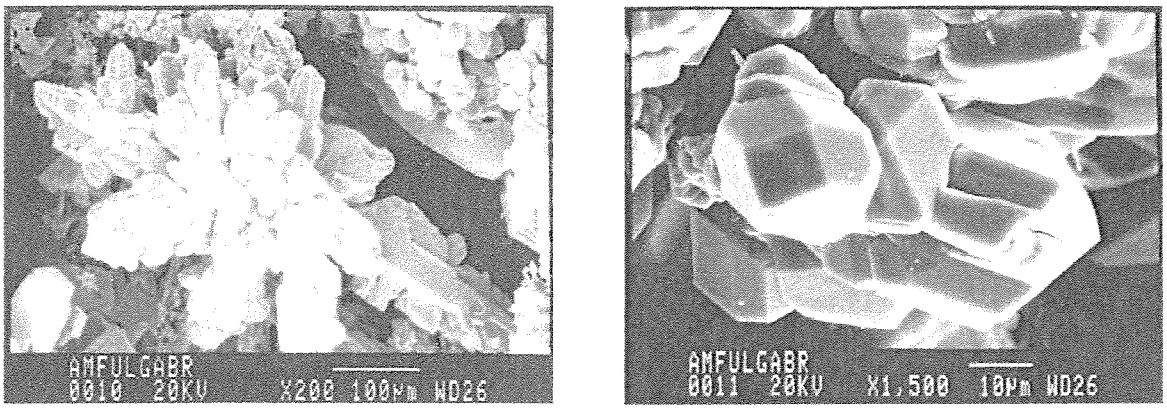


Figura 6.40 (esq. e dir.): Análise por SEM de diferentes regiões da amostra que utilizou carbonáceo fuligem para carboredução de SiO_2. Ampliação: 40 e 1.500X.

Tabela 6.6. Síntese dos resultados obtidos nas análises por SEM

	AMOSTRAS	RESUMO DAS ANÁLISES POR SEM
Grupo A	**SiO_2 + C. Eucalipto**	Nas camadas mais internas e externa (P1 e P4 respectivamente), predominaram grandes cristais (40µm a 70µm) e agregados de β-SiC. Emaranhados fibrosos foram encontrados tipicamente no centro da amostra (P3) e α-SiC foi convertido preferencialmente na região mais interna próxima ao arco de plasma(camada P1), mas também com menor freqüência na camada P3).
Grupo B1	**SiO_2 + Grafite**	Amostras praticamente sem satisfatória evolução para cristais de SiC ou Si, não priorizadas às comparações por SEM;
	SiO_2 + C. Eucalipto	
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaio 1)	
	SiO_2 + C. Fuligem (ensaio 2)	Amostra com satisfatório crescimento de cristais de β-SiC, atingindo tamanho entre 20 a 50 um e morfologia semelhante a amostra que conteve carvão Bag2, pertencente ao Grupo B2.
Grupo B2	***SiO_2 + Grafite***	*Amostras alcançaram alta conversão para* β-SiC, com pouco aparecimento de cristais hexagonais do tipo α-SiC. Contudo destacaram-se as amostras com carvão fuligem e Bag2, com crescimentos até 40µm para os cristais; enquanto Bag1 alcançou entre 5 a 20µm. O uso de carvão grafitico e de eucalipto resultaram em pequenos, porém numerosos, cristais de β-SiC.
	SiO_2 + C. Eucalipto	
	SiO_2 + C. Fuligem	
	SiO_2 + Carvão Bag1	
	SiO_2 + Carvão Bag2	

Grupo B3	SiO_2 + Grafite (+20% Si)	Destacaram-se neste grupo as amostras contendo Bag2 e fuligem, as quais se converteram em cristais maiores que aqueles encontrados para o grupo B2. Os cristais derivados das amostras com grafite alcançaram tamanhos de até 60μm
	SiO_2 + C. Eucalipto (+20% Si)	
	SiO_2 + C. Fuligem (+20% Si)	
	SiO_2 + Carvão Bag1 (+20% Si)	
	SiO_2 + Carvão Bag2 (+20% Si)	
(Grupo C1) Arco sobre a pastilha	Grafmelaço Grafgoma	Resumidamente, para as amostras contendo carbonáceos grafiticos houve um ligeiro maior crescimento dos cristais - entre 5 a 60 μm novamente. Noutras com carvão de bagaço detiveram crescimento cristalino médio de 40μm, contudo com distribuição mais homogênea dos cristais pela amostra.
	Fulimelaço Fuliggoma	
	Grafpastilh FulpastL2	Apesar de converterem-se para β-SiC e algum Si (2,5 % em massa para amostra com fuligem - FulpastL2), tais amostras apresentam cristais e aglomerados mal formados e até cristobalita remanescente, conseqüência talvez da alta densificação da amostra em função do ligante utilizado.
(GrupoC2) Arco sobre cadinho contendo pastilha	Fuligctamp Eucactamp Grafitctamp	A fase β-SiC foi encontrada perante todas as amostras, contudo grandes diferenças entre morfologia e tamanhos dos cristais de SiC foram mais expressivas para amostra com grafite. Tipicamente, estruturas dendríticas de SiC cresceram próximas as paredes do cadinho de grafite; enquanto cristais de até 60um foram encontrados no banho. Diferentemente de outros grupos analisados, as amostras contendo fuligem deste grupo C2 apresentaram cristais 20 a 30% menores que as amostras conduzidas com grafite.
	SiO2amfulg SiO2ameuclp SiO2amgraf	Usando sílica amorfa, as amostras contendo fuligem e eucalipto demonstram as maiores homogeneidades quanto ao crescimento e distribuição de cristais de SiC verificadas neste estudo; enquanto que a amostra utilizando grafite sintetizou maiores cristais entre 10 a 50 um (contudo, com menor conversão para β-SiC).

6.4. Análises termogravimétricas e térmica diferencial (TG/DTA) para mistura SiO_2/C e de porosidade para os carbonáceos

Um breve estudo cinético por TG/DTA (Figura 6.4.1), envolveu reações entre α-SiO2 e C (sob a forma grafite 6H), com partículas próximas a 200 mesh. A tabela 6.7 avalia dois ensaios conduzidos com molaridades silica-carbono, 1:2 e 1:3. Freqüentemente, a perda de peso apresenta-se mais intensamente, através da perda de carbono livre, enquanto que eventuais ganhos referem-se a redução para SiC e/ou SiO (e mesmo do Si caso existisse). O carbono livre do grafite começa a se oxidar principalmente para CO, logo após a total perda de umidade do material que ocorre a temperaturas próximas a 180°C. Tal oxidação pode, contudo, estender-se a taxas reduzidas, até início da transformação para β-quartzo (entre 520 a 750°C). Devido a relativa baixa temperatura

alcançada pelo instrumental de análise, a síntese de SiC foi incompleta, ficando limitada às partes superiores da amostra dentro do cadinho (≈ 2 mm de espessura), único local passível de suficiente interação com o SiO resultante nestas condições.

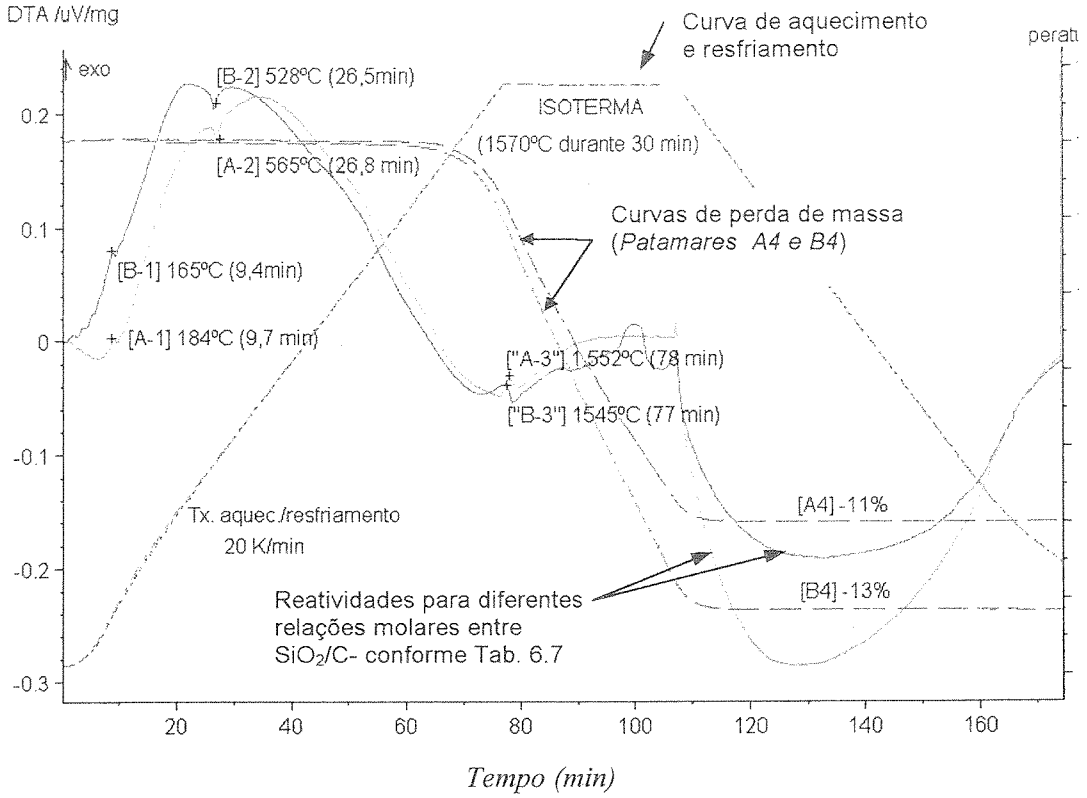


Figura 6.41. Ensaio por TG/DTA para carboredução de SiO_2/C (grafite) nas molaridades 1:3 e 1:2, com taxa de aquecimento/resfriamento de 20°C/min e temperaturas máxima de 1570°C.

Tabela 6.7. Síntese dos resultados dos ensaios por TG/DTA, usando mistura SiO_2 com carbono nas molaridades 1:3 e 1:2, respectivamente.

Visualização Gráfica	Linha (A) (Análise por TG/DTA; SiO_2/C, relação molar 1:3)	Linha B (Análise por TG/DTA; SiO_2/C, relação molar 1:2)
{Pontos: ( )1}	Reação de perda de umidade do agente carbonáceo	
{Pontos: ( )2}	Reação endotérmica de transformação de α-quartz para β-quartz	
{Pontos: ( )3}	Provável reação de início de nucleação para formação de cristais de β-SiC (3C). A reação esta acontecendo no início do patarmar isotérmico (a 1570°C), que representa o limite para o equipamento.	
{Trechos: ( )4}	Perda mássica em 11 e 13%, para misturas SiO_2/C com molaridades 1:3 e 1:2 (trechos A4 e B4, respectivamente).	

A julgar pelos valores encontrados para a área superficial interna dos carbonáceos por BET (conforme Tabela 6.8), nota-se que a área superficial para a fuligem aproxima-se de valores típicos para carvões ativados, mostrando-se bem superior se comparada ao eucalipto, ao grafite, ou mesmo a carbonáceos de cana pirolisados convencionalmente. De fato, durante sua geração, o carvão de bagaço fuligem carboniza-se em ambiente que reune características análogas à processos de fabricação de carvão ativado por ação física [**Bansal et. al., 1989**], ou seja, em temperaturas próximas a 700°C e sob influência de atmosfera redutora (CO, CO_2 e principalmente vapor d'água proveniente da própria umidade do bagaço na entrada das caldeira, que sozinha representa 45 a 50% em massa). Porém, esta elevada temperatura alcançada durante a geração da fuligem induz a um aumento nas velocidades de reação química; fazendo com que o mecanismo limitante do processo venha a ser a própria capacidade de difusão do agente ativante pelo interior da partícula de carvão, ou seja, os gases CO, CO_2, etc.; podem reagir novamente com o carbono antes de alcançar o interior da partícula. Consequentemente, há perdas no material carbonáceo através da queima superficial, limitando conseqüente, o alcance de uma estrutura porosa interna bem formada e distribuida [**Skille, 1995**].

O carvão de eucalipto, com ligações entre átomos de carbono igualmente fáceis de romper, também possibilitaria incremento da área superficial, caso sofresse análogo tratamento, porém com maior duração. O carbonáceo grafitico demonstra baixa área superficial sobretudo porque, a passagem deste pela mesofase – a qual representa o alcance de fase liquida durante a pirólise de carbono de natureza grafitizável [**Oberlim, 1984; Marsh, 1989**]; associada a utilização de aditivos para a sua fabricação (sinterização); o transformam num carbonáceo mais compacto quanto a sua estrutura interna, ou seja, incrementa-se a ocorrência de poros fechados.

Já a área superficial da sílica amorfa é extremamente dependente do processo de obtenção, apresentando a amostra utilizada em questão (derivada de deposição por tetraclorosilano - processo VAD), um valor médio entre as matérias-primas obtidas por este processo.

Embora entre os carbonáceos grafitico e de eucalipto haja uma significante diferença entre os valores de área superficial, tal característica parece não relacionar-se diretamente à taxas reativas apresentadas por estes carbonáceos quando sujeitos a carboredução para SiC , conforme mostrado nas análises por difração. Não obstante, conforme tabela 6.8, o volume total de poros apresentados pela fuligem e pelo carvão de eucalipto é quase 10 vezes maior que o contido no grafite, tornando-os bem mais acessíveis às reações com os intermediários gasosos durante a carboredução da sílica (reação com SiO(g) principalmente).

Em relação a distribuição de poros mostradas na Figura 6.42, nota-se que a grande área superficial da fuligem se deve ao grande volume de microporos (diâmetros até 20 Å conforme **Stoeckli, 1990**). Tal característica reflete a majoritária proporção de celulose em relação a lignina presentes no bagaço de cana, pois quase 70% do volume de celulose é constituído por micro e mesoporos (vale destacar que na lignina há semelhante percentual em volume atribuído à macroporos - **Gergova, 1994**). A Figura 6.42 mostra ainda que predominam micro e mesoporos na constituição dos carbonáceos grafitico e eucalipto, porém de modo menos concentrado por unidade de massa quando comparados a fuligem.

Um fato limitador a maiores reatividades entre o SiO e o carvão vegetal é que, se de um lado sua natureza anisotrópica facilita a condução destes gases através de canais com a parte interna do carbonáceo, por outro lado ela o torna muito susceptível à entupimento destes acessos pelo carbeto de silício formado ao longo da reação. Felizmente, conforme estudos anteriores, o carvão vegetal se situa entre aqueles carbonáceos que apresentam as menores reduções nas área superficial interna ao longo das reações, compensando a reatividade com um ligeiro aumento no fluxo de gases através dos canais remanescentes [**Vorob'yev et. al., 1882**]. (Vale lembrar que fundamentalmente, os estudos de área superficial interna somente são comparáveis entre matérias primas analisadas sob restritas faixas granulométricas e metodologias).

Tabela 6.8. Área superficial da sílica amorfa e dos principais carbonáceos utilizados (metodologia BET).

Carbonáceos (200 mesh)	*Grafitico*	*Fuligem*	*Eucalipto*	*Bag1*	*Bag2*	*Silica amorfa*
Área superficial (m^2/g) [± 0,8%]	22,01	285,06	89,54	13,55	42,67	14,43
Volume total de poros (cm^3/g) [± 1,5%]	0,00967	0,0693	0,082	0,011	0,038	0,0069

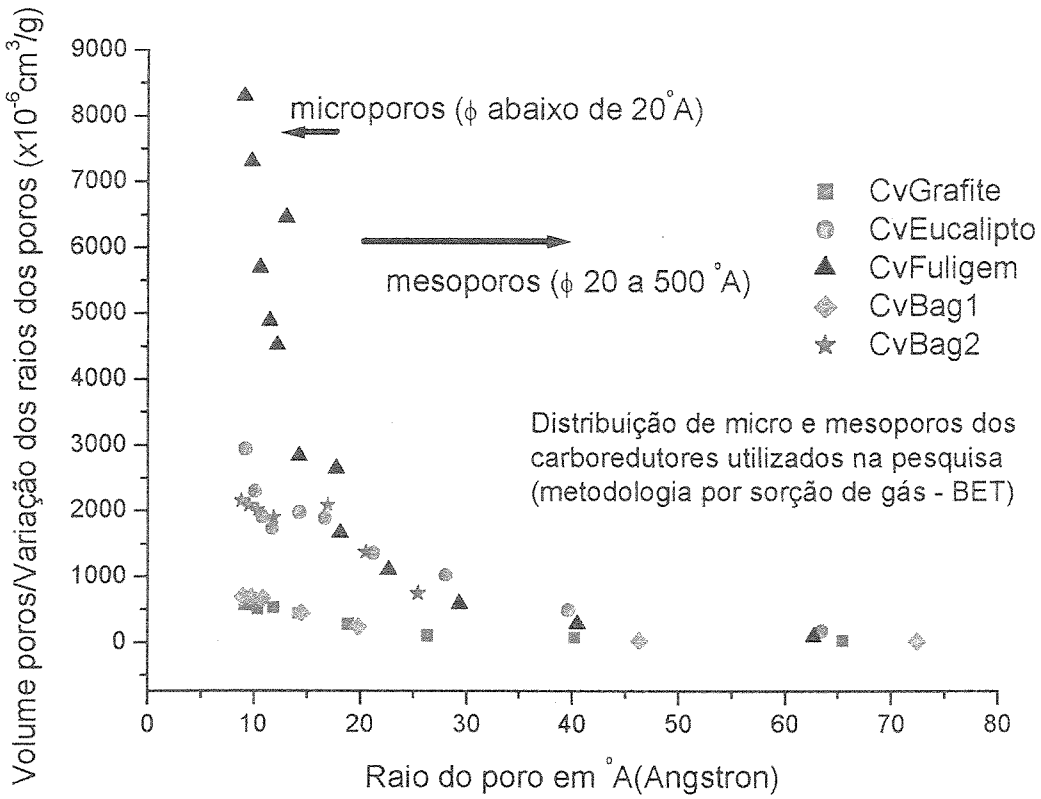


Figura 6.42. Relação entre a distribuição dos raio médio dos poros dos carbonáceos utilizados em função da razão entre seus respectivos volume e variação de raios dos poros, calculados pela metodologia de adsorção de gás (BET). A variação dos raios dos poros representam médias aritméticas entre diferentes faixas de tamanho de poros definidas através ao longo do ensaios por diferentes pressões parciais de equilíbrio do sistema.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 7

7. Considerações sobre as particularidades dos processos a plasma e convencional

Considerando temperaturas a partir do ponto de amolecimento ("fusão") da sílica (~1722 °C), defende-se a predominância de dois tipos de óxidos líquidos para o processo convencional de carboredução do quartzo: SiO(l) e SiO_2 (l); ambos com apreciáveis solubilidades entre si [**Nagamori et. al**]. Monitorou-se que, ao menos, as temperaturas alcançadas nas superfícies internas das cavidades formadas entre os eletrodos no processo convencional são suficientes para tanto, tipicamente em torno de 2050°C, [**Schei et. al., 1981**].

Assim, em sistemas que consideram a presença do SiO liquido (denominados sistema estáveis), haverá predomínio das reações entre o SiO (l) com SiC nas regiões mais aquecidas, sobretudo quando P_{SiO} (g) e P_{CO} (g) alcançam valores típicos próximos a 0,75 e 0,25 respectivamente. Uma comprovação deste fato é a observação de **Aulich et. al., 1982**, que, conduzindo ensaio num forno com características semelhantes ao convencional, e que teve sua síntese entre carvão e quartzo interrompida propositadamente, encontrou-se somente SiC e SiO_2 compondo as parede internas da cavidades dos fornos a arco submerso. Desta forma, a ausência total de carbono nesta parede foi um indício de que na zona de alta temperatura (parte inferior da cavidade nos fornos convencionas), a formação do Si metalico acontece pela reação do SiO_2 com SiO; ou do SiO_2 com SiC.

Encontrou-se ainda que na metade da seção da carga, a maioria do carvão já encontra-se reagido com SiO gás para formar SiC. Nestas porções, vistas por microscópio, o carvão apresenta numerosos sítios de SiC, os quais englobam inúmeros pontos de Si metálico, conforme Figura 7.1 abaixo.

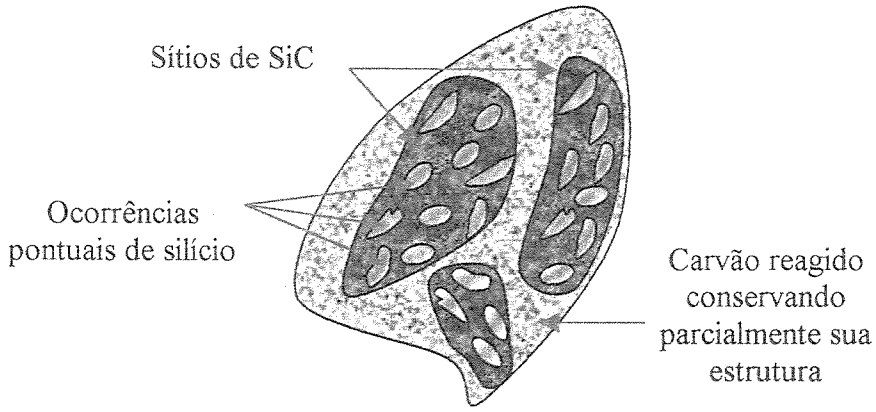


Figura 7.1. Estrutura carbonáceas contendo SiC que agrega pontos de Si em seu interior, encontrado em meio a carga do forno convencional

Por outro lado, registra-se que a utilização de pellets como matéria prima [**Chen et. al, 1997**], - também experimentados como carga em fornos convencionais [**Nagamori et. al., 1986**], requerem diferenciação nos parâmetros de ensaio. Exames da carga do reator, também após interrupção da reação, demonstram pellets não reagidos acima da região do arco, a qual esteve também coberta por uma camada densa e dura de SiC impregnado por Si.

De modo geral a análise do processo convencional esclarece que qualquer que seja o rearranjo instrumental (reator ou processo de ativação térmica), é imperativo haver diferença de temperatura entre pelo menos duas regiões do reator. Desta forma, há numa delas reações entre SiO gerado e C , que conduz a síntese de SiC a relativas baixas temperaturas (próximas a 1550°C, reação 3 principalmente); e noutras regiões, á aproximadamente ~1800°C (reações 2 e 4), induzem-se formações de SiO (s, l) por carboredução direta da sílica utilizando C ou SiC. A síntese para Si pode igualmente derivar-se da decomposição do SiO em Si e SiO_2 (inverso da reação 9) a partir de 1700°C. Nos processos a plasma por arco transferido, com altas concentrações de energia próximas ao arco, obtêm-se altos gradientes de temperatura, característica favorável ao desenvolvimento de projetos de reatores que englobem regiões com temperaturas independentes, aumentando a eficiência para síntese de Si.

Aliado a tais quesitos, a câmara pressurizada apresentada nesta pesquisa reúne perspectivas para um bom desenvolvimento. Mesmo as limitadas precipitações de silício metálico observadas

(sobretudo em suas paredes internas), indicam a importância desta diferença de temperatura e da validade do processo. Dentre as modificações possíveis para elevar sua eficiência podem ser citadas a injeção de finos de SiO_2 pelo fundo diretamente a zona de reação de alta temperatura (induzindo a reação da sílica com o SiC) e a construção de um dispositivo de saída (resfriado ou não), a fim de se coletar rapidamente o Si formado, evitando sua reconversão para SiO pelo contato prolongado com o SiO_2 (reação 9). Este comportamento foi verificado nesta pesquisa, sobretudo nos experimentos utilizando cadinho fechado de grafite, colocados ou não no interior da câmara pressurizada. A seqüência mostrada na Figura 7.2 propõe a forma de evolução para síntese das camadas de Si e SiC verificadas nas paredes da câmara pressurizada.

Em relação a baixa pressão conseguida no processo a plasma, apesar desta constar como uma desvantagem nos fornos convencionais objetivando síntese do silício, ela pode no entanto, ser usada para uma pré-produção do SiO , o qual pode ser posteriormente condensado e resfriado para SiO_2+Si; em reatores que sejam projetados de maneira a promover separação física das reações.

As observações conduzidas por SEM nesta pesquisas, relatando o crescimento do cristais de SiC, sugerem duas principais rotas para a síntese e crescimento de cristais de Si a saber:

1-) Transformação química direta de partículas (aglomeradas e não aglomeradas) para cristalitos de β-SiC sem relevante alteração no tamanho, ou seja, é mantida num primeiro instante a correspondência entre o tamanho dos cristalitos e das partículas de carbono, conforme sugere a Figura 6.31 e a Figura 6.32 das análises por SEM

2-) Este primeiro estagio citado por ser precedido por coalescência (fusão seguida por colapsamento da estrutura) dos cristalitos individuais de β-SiC para agregados policristalinos e aglomerados° por meio de difusão superficial (alterando tamanho e forma dos cristais). Neste ponto também é muito relevante o papel das impurezas, que conforme discutidas no item 3.3, podem induzir à catálise das reações (a exemplo do Fe [**Lee et. al., 1975**] ou transformações de fases [**Page, 1990**] .

Entretanto, parece haver consenso de que, independente do papel das impurezas, altas temperaturas conduzem a alta mobilidade dos átomos individuais [**Xu et. al, 2000**], resultando na

---

° A definição de *cristalito* refere-se a uma região do arranjo espacial que permite difração coerente; enquanto um *agregado* é uma partícula não porosa (composta por inúmeros cristalitos) e *aglomerado* (ou"cluster") relata um agrupamento mediamente poroso formado por cristalitos e/ou agregados [**Pampuch, et. al., 1983**].

formação de grande cristalitos, e em contrapartida, baixas temperaturas além de sintetizá-los para menor tamanho, ainda distorcem seu arranjo atômico.

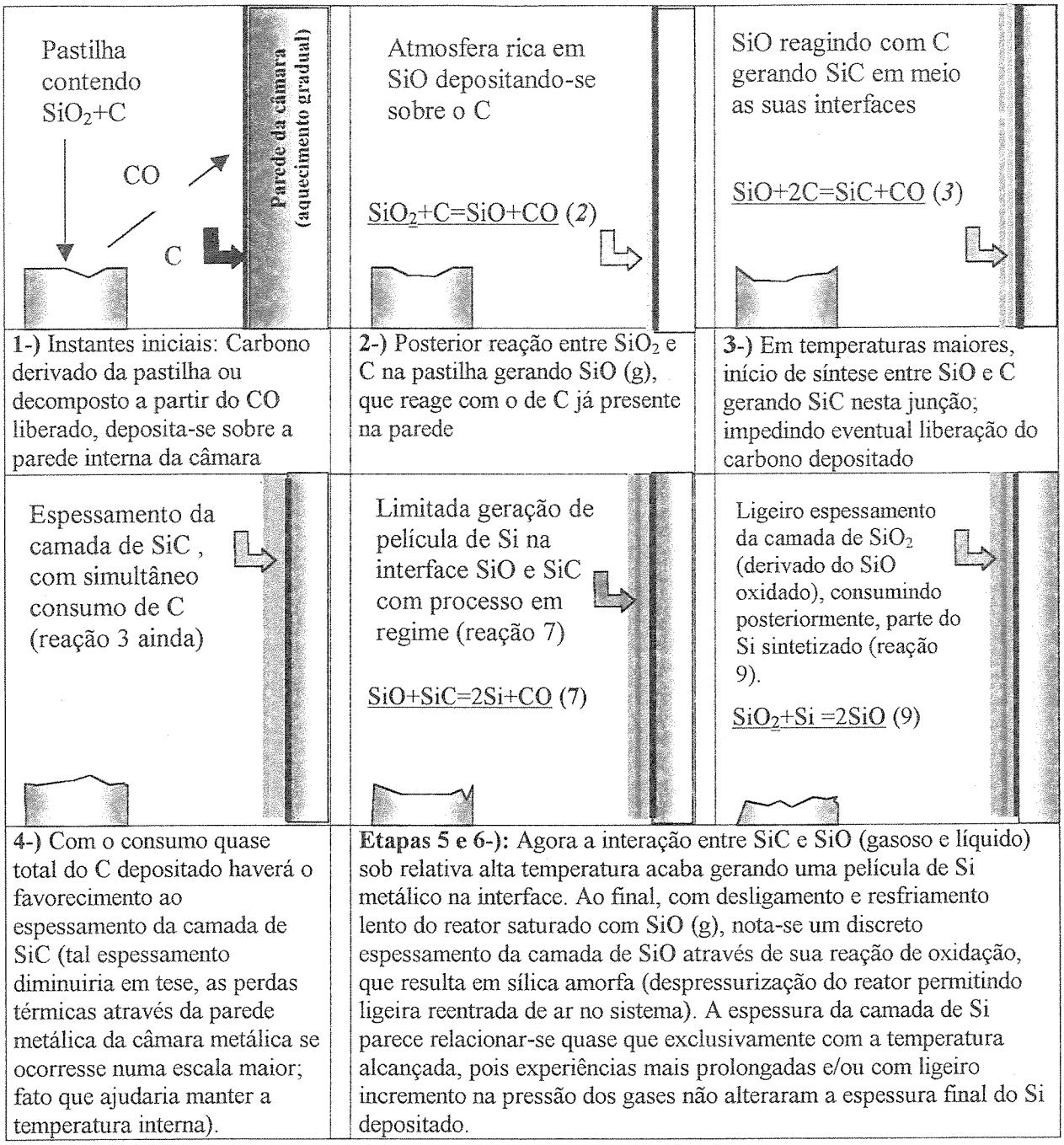


Figura 7.2. Diagrama proposto sobre a evolução para síntese de Si e SiC eventualmente depositados na superfície interna da câmara pressurizada

CAPÍTULO 8

8. Conclusões

Apesar do enfoque do trabalho tratar da obtenção do material proposto (Si e SiC) com uso de carbonáceo alternativo; grande esforço foi dedicado a instrumentação inerente ao processo ao longo da pesquisa. Esta ação contínua envolveu a construção e modificações na tocha de plasma, no forno em escala piloto e na câmara pressurizada, os quais trouxeram condições para estabilidade de arco durante longos ensaios, desprezível degradação e/ou consumo de refratários, fácil operacionalidade do sistema, grande vida útil do cátodo e aumento no controle ambiental para as reações. Não obstante, alcançaram-se parâmetros satisfatórios quanto as metodologias dos ensaios, os quais englobaram o tipo de matéria-prima, ligante mais adequado, tempo de ensaio, parâmetros e procedimentos de aglutinação para formação das pastilha, entre outros.

Entre os principais sucessos da pesquisas, está a real comprovação da obtenção de vários polítipos de carbeto de silício (e silício em menores quantidades), com a utilização de carvão de bagaço de cana como redutor. Justamente por tratar-se de material alternativo tido como subproduto sem nenhum valor agregado, tornam-se significantes as perspectivas de melhor aproveitamento dos carbonáceo de bagaço de cana, tanto que, foi possível solicitar um pedido de privilégio relativo ao uso deste material carbonáceo como carboredutor do quartzo para sintetizar silício e carbeto de silício.

A geração de grande quantidade de CO nas amostras contidas (fechadas) em cadinho de grafite e/ou a diluição, através do gás de plasma, do SiO gerado pela pastilha (quando estas estão expostas diretamente sob o arco de plasma), constituem-se nas principais resistência para o alcance de maiores teores em SiGM. Mesmo quando há excesso de SiO (caso das reações conduzidas dentro de cadinhos com tampa – Grupo C2), a síntese para Si é comprometida por reações de desproporcionalidade, as quais alternam ciclos de síntese entre o SiO e o SiC intermediário, fazendo com que o Si eventualmente gerado, seja reconvertido para SiC.

Contudo, apesar desta complexidade reativa e importância quanto a escolha da matéria prima e dos parâmetros de processo para carboredução por plasma a arco, certas tendências são notadas, a saber:

- Em relação ao parâmetros de processo, o item temperatura concorre entre os fatores mais importantes, conforme sugere a comparação entre as amostras com carbonáceo fuligem do grupo B1, onde um incremento na temperatura final de síntese de aproximadamente 120°C já foi suficiente para quase integral conversão da sílica para β-SiC na amostra sintetizada a 1670°C (ensaio 2 – Grupo B1).
- Quanto a pressurização das amostras durante a síntese, os ensaios conduzidos com carvão de bagaço tendem a ser os mais beneficiados, experimentando aumento dos teores para SiC e Si. Pressões relativas na câmara reativa entre 0,3 a 0,65 kgf/cm2, apesar de estarem abaixo daquelas conduzidas no espaçamento entre os eletrodos dos fornos convencionais (mínimo de 1 kgf/cm^2), mostraram-se bem influentes na carboredução se comparados aos ensaios conduzidos com o reator totalmente despressurizado.
- As amostras compactadas denotam ser mais apropriadas a síntese, sobretudo com o uso de aglutinante melaço de cana em pó (5 a 10% em massa de melaço), indiscutivelmente o mais apropriado entre os aglutinantes experimentados. Em relação aos parâmetros de compactação das pastilhas, os valores ideais indicaram moagem próxima a 200 mesh e pressão de compactação de 43MPa sob aquecimento simultâneo das amostras a180°C.
- Paralelamente, a relação estequiométrica utilizada 1:3 (SiO_2/C) em todas as amostras, demonstrou induzir à conversão de SiC. Por outro lado, a moagem das matérias primas para 325 mesh, apesar do esperado favorecimento da síntese pelo incremento da área de contato entre SiO_2 e C (induzindo a geração de SiO), não aumentou a eficiência na conversão para Si ou SiC; pois o necessário uso do aglutinante nestas amostras finamente moídas resultou numa grande densificação da pastilha, que pode ter desequilibrado a apropriada interação entre o SiO gerado em seu interior e/ou aquele para o qual a sua superfície estará exposta.
- Procedimentos com pré-inserção de Si a mistura SiO_2+C, independente do carbonáceo utilizado, ao contrario do esperado, não demonstrou incremento deste Si inicial. Registrou-se nestas amostras o consumo deste Si, o qual oxidou-se para SiO, acabando por resultar exclusivamente na fase β-SiC. Esta fase por sua vez foi composta por cristais maiores (até 60 um) quando comparados às amostras nas quais não adicionou-se Si (cristais até 40 um).
- As experiências com grafite denotam grande heterogeneidade quanto a distribuição tanto das fases presentes quanto do crescimento dos cristais de SiC (causada, entre outras, devido a baixa condutibilidade térmica a partir do ponto de contato do arco a plasma). Noutras

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

amostras com bagaço Bag1 e Bag2, eucalipto e principalmente fuligem, demonstramram-se ocorrências e distribuições mais homogêneas desses cristais, sobretudo naquelas conduzidas com sílica amorfa.

- Destacaram-se os resultados conseguidos com carbonáceo fuligem pertencentes ao grupo C1 (procedimento que utilizou arco de plasma direto sob a pastilha, os quais obtiveram a maior quantidade de Si da pesquisa (~7%)). Este fato parece seguir mecanismos regidos pela condensação do SiO sobre carbono nas regiões mais frias do reator pressurizado (sobretudo nas paredes internas deste), ação que sintetiza SiC e posteriormente Si conforme estágios propostos na Figura 6.44. Parcela desta ocorrência em Si (não superior a 22% em massa do silício sintetizado), também ocorreu sobre a superfície da amostra (pastilha); porém a tendência (devido a pressurização da câmara e turbulência sobre a região de contato com o arco) é que o Si (gasoso ou liquido), seja arrastado até a periferia (parede) do reator.
- Análises composicionais das amostras demonstram que apesar do uso de carvão de bagaço (Bag 1 e Bag2 principalmente) inserir maior nível de impurezas à mistura SiO_2+C, a volatilização destas quando submetidas a síntese a plasma acontece numa proporção maior que para as amostras de grafite e eucalipto. Elementos como Fe, Al, Ti, Cr geralmente dispersam-se pela amostra, enquanto elementos com menor ponto de fusão e/ou ebulição (p. ex. S, Cl, P, K) tendem ao desprendimento desta.
- As experiências com adição de SiC como carboredutor ao SiO_2 que obtiveram melhores resultados quanto a conversão para Si metálico aconteceram, respectivamente, com a estequiometria 2:1; tendo sido conduzidas dentro de cadinhos de grafite tampados e expostos ao ambiente pressurizado da câmara. Também a abertura de arco diretamente sobre a pastilha contendo SiC como agente carboredutor (destaque aqui para o Grupo C1), conferiu semelhante conversão para Si, sob forma de depósito em camada na parede interna da câmara pressurizada, conforme mecanismo já proposto.

Sugestões para trabalhos futuros:

i-) Promover a separação física da reação, com dispositivo que contenha e exponha o carbonáceo utilizado às reatividades com o SiO(gás), o qual poderá derivar-se de uma pastilha de SiO_2 exposta diretamente ao plasma, visando quantificar a reatividade somente entre o SiO e C.

ii-)Intensificar estudos (modelamento) para inserção de alimentação continua sob a forma de pó (previamente secos), conduzidos através dos gases de plasma até a zona do arco

iii-) Alterar a geometria para construção do forno e a posição de inserção da tocha (inserindo-a lateralmente ou mesmo através do face inferior do reator), para evitar grandes perdas térmicas advindas da própria refrigeração da tocha; induzir à alimentação direta de partículas de SiO_2 sobre o SiC eventualmente gerado; contornar o problema do excesso de CO na zona de reação desses dois últimos compostos (que inibi a síntese para silício).

iv-)Variar parâmetros do plasma em relação a potencia inserida e conduzir estudos com uso de gases redutores (como H_2 ou outros hidrocarbonetos) misturados ao argônio.

v-)Detectar a variação no fluxo de gás CO na saída do forno ao longo da carboredução (p. ex. através de espectroscopia por luz infravermelha) para avaliar o final da reação (esgotamento do carbono), visando otimização energética para o sistema.

vi-) Projetar o reator de maneira a possibilitar a síntese em regiões de diferentes temperaturas, promovendo assim condensação do SiO (g) em regiões relativamente mais frias, a fim de melhor aproveitá-lo em reações que conduzam a síntese para o silício.

Referências bibliográficas

ACHESON, E. G.,"Production of artifical crystalline carbonáceous materials"; *US Patent 492.767*, 28/Feb/1893

ADDONA, T.and Munz, R. J.; "Silica decomposition using a transferred Arc Process" - *Ind. Eng. Chem. Res.*; 38 , p. 2299-2309, 1999

ARADAS, M. E. C., Cortez, L. A. B. C and Lora, E. E. S.,"Bagasse as a brick kiln fuel" *Int. Sugar Jnl*, v 100, n 1189, pp. 16-20, 1998

ASTM F1391-93; *American Society for Testing and Materials*, norma F 1391-93

AULICH, H. A., Schulze. F. W. and Grabmaier, J. G.; "Production of solar-grade silicon by carbothermic reduction of silica"; *Siemens Forsch. –u. Entwickl.Ber. Bd.* v 11, n 6, pp. 332, 1982

AULT, N. N. and Crowe, J. T.; "Silicon Carbide", *Ceram Bull.*, 69 [5], pp. 878, 1990.

AVROV. D.D., Bakin, A.S., Dorozhkin, S. I., Rastegaev, V.P. and Tairov Y.M, "The analysis of mass transfer in system β-SiC - α-SiC under silicon carbide sublimation growth", J. of Crys. Grow. 198/199, pp. 1011-14, 1999

BANSAL, R. C., Donnet, J. B.,Stoeckli, H. F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc., v.1, 1989

BERTALOZZI, R., Arruda, A. C. F.; "Estagio atual dos processos de purificação de silício e produção de clorosilanos"; Contribuição Técnica nº 1987, *Metalurgia-ABM*, v 42, n 348, pp. 787-791, nov/1986

BEZZON, G. "Síntese de novos combustíveis sólidos a partir de resíduos agroflorestais e possíveis contribuições no cenário energético brasileiro" - Dissertação Mestrado –FEM/UNICAMP, 98p., 1994

BEZZON, G. "Avaliação de possíveis Impactos Energéticos e Ambientais derivados da introdução de Novas Tecnologias para obtençào eficiente de carvão vegetal e carvão ativado" - Dissertação Doutorado – FEM/UNICAMP, 135 p.; set/1998

BIND, J. M., *Mat. Res. Bull.*, p. 91-96, 1978.

BOKHARI, A. and Boulos, M.; *The Canad. J.. Chem. Eng.*, v 58, pp. 171-76, april/1980

BOKROS, J. C.; Chemistry and Physics of Carbon , v.5, pp.1-118, (Ed. by P.L.Walker Jr.) New York, 1965

BRAGA, A. F. B.; Dissertação de Doutorado, UNICAMP-FEM; 156 p., Dezembro/1997

BRUNNER, P.H., and Roberts, P.V., The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose, *Carbon* 18, v.3, p.217-224, 1980

BUSINESS COMMUNICATIONS Co. , Ceram. Bull, 69 [5], pp.768, 1990.

BUTLER, G. M; *J. Electrochem. Soc.*, , 104[10], pp. 640, 1957

CASTEEL, J.L., Pringle, O.A., LIN, J.S., Schmidt, P.W., Slocum, D.H., Mcguines, A. JR., and Beall, F.C., Small angle x-ray scattering study of porosity in charcoals -*Wood and Fiber* ,v.10, n.1, p.6-18, 1978

CHEN, L., Goto, T., Hirai, T., " Infrared absorption of B-SiC particles prepared by chemical vapour deposition" – *J. Mat. Sci.* 25 , p. 4273-78, 1990 (a)

CHEN, M. Y., Murray, P. T. "Deposition and characterization of SiC and cordierite thin films grown by pulsed laser evaporation" - *J. Mat. Sci*, 25, p. 4929-32, 1990.(b)

CHEN, S.H., Lin, C.I., "Effect of contatct area on synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide", *J. Mat. Sci. Let.*, 16 , pp. 702, 1997

CHEN, S.H., Lin, C.I., *J. Mat. Sci. Let.*, 17 [8], pp. 657, 1998

CHOI, H. J., Lee, J. G.;"Continuous synthesis of silicon carbide whiskers", *J. Mat Sci*, 30, pp.1982, 1995.

CODWELL, D. M. and Roques, R. A., *J. Electrochem. Soc.* [124], p.1986, 1977.

COOPER, R. M., Phillips, D. N., Barrow, I. S., Herbert, H. K., "Identification and analysis of slags produced during silicon manufacture"- *Brit. Cer. Trans.* , Vol. 94,n. 2, p. 64-67, 1995.

CORDERY, L. et. al.; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 7, pp. 618, 1990

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; *Tecnologia de Conversão Energética da Biomassa* Série: Sistemas Energéticos II, EDUA/EFEI, Manaus, 527 pags. , 1997

CULLIT, B. D. , *Elements of X-ray Diffraction*, 2ªedição, Londres, 1978

CUTLER, I. B., "Production of silicon carbide from rice hulls", U.S. Patente Nº 3.175.076, Aug/1973

DAHLBERG, et. Al., *U. S. Patent Nº 4.377.564, march/* 1983

DAVIS, R. J., Romatli, A. and Hopkins, H. R.; IEEE Trans. Dev., v 27, n 4, p. 677-87, 1980

DELLA SENTA, T.G., "Introduction to QITS", *Proc. First Workshop on QITS*, Published by The United Nations University, Institute of Advanced Studies, p.3-10, 1998

DOSAJ, V. D. and Rauchholz, A. W.; "Plasma smelting process for silicon", *U. S. Patent Nº 4.680.096*- Dow Corning Corporation, July/1987

DOSAJ, V. D., Rauchholz, A. W., Young, M. D. and Bokerman, G. N.; "Silicon carbide as a raw material for silicon production" *U. S. Patent Nº 4.981.668*, Dow Corning Corporation, Jan/1991.

DRUMMOND, A. R. F., Drumond, I.W, "Pyrolysis of sugar cane bagasse in a wire mesh reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, pp 1263-1268, 1996.

EMMERICH, F.G, Souza, J. C. Torriani, I. L and Luengo, C.A.; "Aplications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut, *Carbon,* 25[3], pp. 417-424, 1987

ESCHENBACH, R. C., Barckza, N. A. and Reid, K. J.; *Proc. of Plasma Tech. in Metal.* Proces.- chapt. 7 "*Plasma Torches and Plasma Torch Furnaces*"; Published by Iron & Steel Society, ISBN 0-932897-12-6, pp. 77-88, 1987.

FAUCHAIS, P.; Boulos, M. and Pfender, E.; *Proc. of Plasma Tech. in Metal. Process.*- Chapter 3 "*Physical and thermodynamic properties of thermal plasmas*"; Published by *Iron & Steel Society*, ISBN 0-932897-12-6, pp. 11-26, 1987

FAUCHAIS, P, A. Vardelle, A. and Denoirjean, A, Reactive thermal plasmas: ultrafine particles synthesis and coating deposition"; *Surface and Coat. Tech*, [97], pag 66-78, 1997

FILSINGER, D. H., Bourrie, D. B., "Silica to Silicon: Key carbothermic reactions and kinetics" - *J. Am. Ceram. Soc.* , Vol.73, n. 6, pp-1726-32, 1990

FLETCHER, A.; Phillips, D and Barrow, Determination of crystalline sílica in silica fume, Talanta, vol 41, n 10, p 1663-1668, 1994

FRANKLIN, R., *Proc Roy. Soc*, A209, 196 , 1951

FUENTES, R. I. "Silicon Carbide: Advanced Material Applications and Preparation" – *Chemistry & Industry*, n 21, p. 806-8, Nov/1992.

GANS, I, Gauvin, w.H, "The plasma production of ultrafine silica particles", *The Canad. J. of Chem. Eng.*; v.66, pp. 438-444, 1988.

GAUVIN, W. H., Drouet, M. G. and Munz, R. J. "Developments in Plasma Processes for Extractive Metallurgy" - *Journal of Metals*, p. 14-17, Dec/87.

GERGOVA, K., Petrov, N. and Eser, S, "Adsorption properties and microsctructura of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis" *Carbon, 32, n4,* p. 693-702, 1994.

GODOY P.H., Morales R.C., Suzuki CK; "The process of reducing quartz to silicon: feasibility study for improvement of production efficiency" *Proc. of the First Workshop on QITS: Materials Life-Cycle and Sustainable Development*,; p.47-54, mar/1998

GODOY, P. H., Morales R.C., Mendes, W., Szente, R. N., Suzuki, C. K., "Recycling of silicon slag using plasma technology", *V Internation Conference on Clen Technologies for the mining Industry*, Santiago, May 9-13, 2000

GOMES, M. R., "O silício grau metalúrgico" *Metalurgia-ABM*, Vol 39, n. 312, pp- 617-21, Nov/1983

GOMES, P.A., and Oliveira, J.B.; "Teoria da carbonizaçào da Madeira", In: *CETEC: Série de Publicações Técnicas/SPT-001*, Belo Horizonte, p.1-158, 1980

GRABIS, Y. P. et. al., *Izv. AN. Latv. SSSR Ser. Khim*, [6], p. 651, 1982.

GRAVITIS, J., Suzuki, C.K., Pereira, J.T.V., Morales R.C., Zandersons, J., Bikovens, O., "Energy and materials supply perspectives toward Zero Emissions. Part 1: a case of the QITS (Quartz Industrial Trade System) program", 2nd International Workshop on Advances in Energy Studies, Supplies, Constraints and Strategies, Porto Venere, Italy; May 2000.

GRAVITIS, J., Suzuki, C. K., Zandersons, J., Bikovens, O., Kokorevics, A., Morales, R. C., Kallavus, U., "Sugar Cane Bagasse Utilization Into Fiberr Materials and Value-Added Chemicals by Steam Explosion with the Zero Emissions Target" *6th BSCLWC - Brazilian Symposium on the chemistry of Lignin and other Wood Componentes*; Guaratinguetá/SP -Oct/1999

GUINIER, A.. Fournet, G. ,Walker C. B., and yudowitch, K. L. *Small angle scattering of X-rays*. J. Wiley and Sons, New York , 1955

HAGA, T, Nishiyama, Y.; Part 1: Non –Catalytic steam Gasification, *Fuel*, v.67, pp. 743; 1988 (a)

HAGA, T., Nishiyama, Y.; Parte 2: Ni-catalysed steam gasification, *Fuel*, v.67, pp. 748, 1988

HAGEDORN, G.; Hellrieget, E., Umweltrelevante Masseneintrãgen bei der Herstellung verschiedener Solarzellentypen: *Endbericht-Teil I: Konventionelle Verfahren*, Forscheungsstelle für Energiewirtschaft, Munique, 1992.

HERNADEZ, J. G., Calderon, I. H., Luengo, C. A. and Tsu, R.; *Carbon*, 20[3], pp.201, 1982

HONG, J. D., Ceramurgia Internacional, v.5, p. 155-160, 1979.

HUCZKO, A and Meubus, P., "RF Plasma Processing of Silica"; *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, Vol 9, N° 3, p.371-85, 1989

ICCTC- Carbon, 27 [2], pp. 305, 1989

IZHEVSKYI, V. A., Genova, L. A., Bressiani, J. C and Bressiani, A.H.A.;"Review article: Silicon carbide. Structure, properties and processing; *Ceramica* [46], pp. 1-35, Mar. 2000.

JAGODZINSKI, H.; *N. J. Min. Monatsch* [3], pp 209-224, 1954.

JAIN, G. C., Chakravarty, B. C. and Prasad, A.; *J. App. Phys*, v 52, pp. 3700-01, 1981

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

JOHANNSON and Eriksson, *J. Electrochem. Soc.*, [131], n 2, pp 365-370, 1984

JOHNSON, S, Prochazka, S., in: Ceramic Microstructures '76, edited by Fulrath and Park , p. 366-378, 1977

KAMO, R, Bryzik, W; Cummins/TACOM; Ceramic Eng.. Sci Proced, V5, n 5-6, (1984), p. 312-338

KANDPAL, J. B. and Maheshwari, R. C., *Bioresource Techn.*, v 43, pp. 99-102, 1993

KEVORKIJAN, V. M, Komac, M. and Kolar, D.; "Low-temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermic reduction of colloidal SiO_2"; J. Mat. Sci., v.27, pp. 2705-12, 1992

KIM, D. H.; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, pp. 1431, 1990

KLINGER, N., Strauss, E. L., Komarek, K. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, pp.369, 1996.

KNIPPENBERG, W. F.; *Philips Research Reports* [18], pp. 161-274, 1963.

KOC, R. and Catamanchi, S. V., *J. Mater. Sci*, 33, pp.2537, 1998.

KONG, P. C., Pfender, E.,"Formation of ultrafine β-silicon carbide powders in an argon thermal plasma jet"; *Langmuir*, 3 [2], pp 259, 1987

KOZHEVNIKOV, G. N., Vodop'yanov, A. G, Nefedov, P. Ya., "Influence of oxides in the ash on the reaction between carbon and silicon monoxide" - *Russian Metall.*, v. 5, p. 24, 1973

KOZHEVNIKOV, G. N., Vodop'yanov, A. G., Chufarov, G. I., "Reactions between silicon monoxide and carbon" - *Russian Metallurgy*, Vol. 4, p. 51-54, 1972

KRSTIC, V. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, pp.170, 1992.

KUHN, W. E.;"The formation of silicon carbide in the electric arc"; *J. Electroc. Soc.*,110 [4], pp.298, 1963.

KUMAR, M; Gupta, R.C.; Sharma, T.; *J. Mat. Sci.*, v.28, pp. 805-10, 1993

LAY, P., Nouet, G., Coster, M, Chermant, L. and Chermant, J. L., *Revue de Physique Appliquée*, n 22, pp. 549-556, 1987

LEE, J. G. and Cutler, I. B.; Formation of silicon carbide from rice hulls, *Ceramic Bulletim*, 54[2], pp. 195-198, 1975.

LIASA- Siderúrgica - COMUNICAÇÃO INTERNA- maio/2003

LIN et.al., 1999 Preparation and properties do SiC modified carbon/carbon composites by carbotermal reduction reaction, J. Mat. Sic Let., 18, p. 1353-1355, 1999

LUA, Aik Chong; Guo, Jia; *Carbon* 36(11), 1998, pp. 1663-1670

LUENGO, C. A., Emmerich, F., "Fabricação de Carvão Vegetal" - Série Tecnologia agro-industrial – *Fund. Tropical de pesquisas e Tecnologia (FTPT)*, 81 p.; Out/1982

LUNDQVIST, D., *Acta Chem. Scand.*, [2], p. 177, 1948.

MACKAY, D.M, Roberts, P.V., "The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition", *Carbon* v. 20, n.2, pp.87-94, 1982.

MACRAE, D. R. "Plasma Arc Process Systems, Reactors and Applications" - *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, Vol 9, N° 1, p. 85S-118S, 1989

MARDIX, S. and Steinberger, I. T.; *Israel J. Chem.* [3], p. 243, 1966.

MARSH, Harry, *Introduction to Carbon Science*, Butterworths -1989
MASKE, K. U and Moore, J. J.; *High Temperature Technology*, pp. 51-63, August/1982
McMULLEN, J. C; *J. Electrochem. Soc.*,104[7], pp. 462, 1957
MEDEIROS, J. X., "Energia renovável na metalurgia: análise econômica e ambiental da produção de carvão em Minas Gerais", Tese de Doutorado, UNICAMP, 1995.
MENDES, W. ; "Propriedades e aplicações das Escórias de Silício", FEM-UNICAMP, Dissertação de Doutorado, 110 p., Jul/2003
MILLER, P. D., Lee, J.-G, and Cutler, I. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 , pp. 147 ,1979.
MISHRA, P K, NAYAK, B B, Mohanty, B;"Synthesis of silicon carbide form rice husk in a packed bed arc reactor"; *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [9], pp.2381-84,1995.
MME - Ministério das Minas e Energia do Brasil, *Balanço Energético Nacional - BEN/2002*(Base 2001)
MÖLLER, H. J., *Prog. in Mater. Sci*, n 35, pp. 205-418, 1991
MORALES, R. C., Mathieux, F., Godoy, P.H. and Suzuki, C.K., "Environmental implications of charcoal production in Brazil" - *Proc. First Workshop on QITS*, Pub, by The United Nations University (IAS), ISBN: 4-906686-03-6C, p. 23-30, 1998(a)
MORALES, R.C, Godoy, P. H., Shinohara, A. H., Suzuki, C. K., Kokorevics, A., Zandersons, J., Gravitis, J. Efeito da temperatura de pirólise do carvão vegetal preparado a partir do bagaço de cana de açucar, 13° CBECIMAT, Curitiba 1998 (b)
MORALES, R.C;"Caracterização Estrutural e Composicional do Carvão Vegetal derivado de Madeira e Bagaço de Cana-de-Açucar", FEM-UNICAMP, Dissertação de Mestrado, 116 p., Jul/l999
MURAKAWA, N., Nakajima, N., Maruyama, K., Isogaya, K., Yoshida, K.: in "High technology ceramics, Part A; *Materials Science Monographs*, 38A, pp. 501, 1987
NAGAMORI, M., Malinsky, I., Claveau, A., "The role of SiO(l) in the production of metallic silicon", *Metallurg. Trans. B*, 18B, pp.472-477, Jun/1987.
NAGAMORI, M., Malinsky, I., claveau, A.; "Thermodynamics of the Si-C-O system for the procudtion of silicon carbide an metallic silicon", *Metallurg. Trans. B*, 17B, pp.503, Jun/1986.
NARCISO-ROMERO J; Rodriguez-Reinoso F. J.; *Carbon*; 37 [1], pp.1771, 1999.
NARCISO-ROMERO J; Rodriguez-Reinoso F.J; *J Mat Sci*; 31, pp.779,1996
NAYAK, B. B., Mohanty, B. C., Singh, S. K.,"Synthesis of Silicon Carbide from Rice Husk in a DC Arc Plasma Reactor"- *J. Am. Ceram. Soc.* , Vol.79, n. 5, pp-1197-200, 1996
NETO, J.B.F; Tosetti, J.P.V, Wolvovich, J.J.; "Refino de Silício Grau Metalúrgico", *Revista Metalurgia&Materiais-ABM- 48° Congressso*, Contrib. Técnica n° 2.399, pp. 914-30,1994
OBERLIN, A. Carbonization and Graphitization, *Carbon* , Vol 22, n6, pp521-541, 1984
PADILHA, A. G.; Filho, F,A . *Técnicas de Análise Microestrutural,* Ed. Hemus -_ Cap. 1,2, 4 e 5, 1985
PAGE, T. F., *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. Edited by R.Freer, Kluwer Acad. Publishers, Netherlands, pp. 197-214, 1990.
PAMPUCH, R and Haberko, K, "*Ceramic Powders*" Elsevier - Amsterdan, 623 p., 1983
PATEL, M. and Kumari, P.; J. *Mat. Sci. Let.*, v 9, pp. 375-76, 1990
PATURAU, J. M.; "By products of the cane sugar industry, Elsevier Publishing Company – Amsterdam, 1969
PAULL, J. M., See, J. B., "The interaction of silicon monoxide gas with carbonáceous reducing agents" - *J. South African Inst. of mining and metallurgy*, p. 35-41, Sep/1978
PEREZ, L. E., Brossard, E; Cortez, L. [a] B., Potencial for the use of pyrolytic tar from bagasse in industry, Biomass and Bioenergy, V. 12, n5, p. 363-66, 1997
PFANN, W. G.; Trans. Amer. Inst. Min . *Met. Eng.*, 194 (7), pp. 740-745, 1952
PFENDER. E.; *Pure & Appl. Chem.*, v 52, pp. 1773-800, 1980
PHYLIPSEN, G. J. M., Alsema, E. A.; Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules; *NOVEM- Netherlands Agency for Energy and the Environment- Report N° 95057*, Sept 1995.
PICKLES, C. A., Toguri, J. M., Simpson, C. J., "Plasma arc production of silicon carbide crystals" - *British Ceramic Trans.* , Vol. 94, n. 3, pp- 89-96, 1995

RAMAKRISHNAN, S.; Stokes, A.D.; and lowke, J.J.; "An Aproximate Model for High-Current, Free-Burning Arcs"; *J.Phys. D*, v.11, pp.2267-2280;1978.
RAVEENDRAN, K., Ganesbh, A., and Khilar, K.C., Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*, v.75, n.8, p. 987-998, 1996.
REAL, C., Alcalá, D., Criado, J. M.,"Synthesis of silicon carbide whikers from carbothermal reduction of sílica gela by means of the constant rate thermal analysis (CRTA) method"; *Solid. State ionics*, v 95, pp. 29, 1997.
RECK, P. H., Golay, M. I. E., *Physical Review*, v 89, p. 1297, 1953
REVEL, G., Pastol, J. L., Hania, D. and Huynh, N. D.; Revue de Physique Appliquée, n 22, pp. 519-528, 1987
RYU, Z., Zheng, J., Wang, M., Zhang, B., "Synthesis and characterization of silicon carbide whiskers", Carbon, v. 39, pp. 1929-41, 2001
RODRIGUEZ-REINOSO F.J., Narciso-Romero J, *Anal Quim.*87, pp. 788, 1991.
ROSENQVIST, T., Tuset, J. Kr., "Discussion of Thermodynamics of the Si-C-O system for the production of silicon carbide and metallic silicon"; *Metal. Trans. B*, 18B, p.471,1987.
ROSKILL Information Service, *www.roskill.com*, may/2003.
SANTEM, et. Al., *U. S. Patent N° 4.439.410, march/* 1984
SAKAGUSHI; Y., Ishizaki, Aratani, F.; ISIJ International, v 32, n 5, pp. 643-649, 1992
SAKAGUCHI, Y. , Aratani, F, Uchino, K., – "Meted for producing high-purity metallic silicon and apparatus therefor", Canadian Patent *N°* 1336038- Jun/1995
SAMPAIO, R., - Comunicacão Particular, Nov/99
SCHWETZ, K. A and Lipp, A., *Proc. 10th Symp. On the Science of Ceramics*, Edited by H. Hausner, Deutsche Keram. Ges., p. 149-158, 1980.
SEGADÃES, A. M., *Diagrama de Fases – Teoria e Aplicação em Cerâmica*, Cap. II, Edit. Edgard Blucher, 184 p., 1987.
SHAFFER, P. T. B, Blakely, K., Janney: in Ceramic powder science, *Adv. Ceram.* 21, pp. 257, 1987
SHEI, A., Larsen, K.; *AIME Elect. Furn. Conf. Proc.*, 39, pp. 301, 1981
SHEI, A.; Proceed. of International Ferro Alloys Congress, v 4, pp. 397- 489, 1986
SHIMOO, T., Okamura, K., Akizuki, T., Takemura, M., "Preparation of SiC-C composite fibre by carbothermic reduction of silica", *J. Mat. Sci. v.30, pp. 3387-3394*, 1995
SHIMOO, T, Mizutaki, F, Ando, S, Okamura, K, *J Jp. Inst. Met.*, 52, pp.1945, 1998.
SHIN, D. W., Park, S. S., Choa, Y. H., Niihara, K., "Silicon/Silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal", *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, pp. 3251-53, 1999
SHVEIKIN, G. P., Perelyaev, V. A., "Processing of mineral and technogeneous raw materials by carbothermal reduction", *Russian Chemical Bulletin*, v.46, n.2, pp. 219-231, 1997
SIDIQUI S. A, Hendry, A.; *J. Mat. Sci*, 20, pp. 3230, 1985.
SKILLE, J., Production of activated carbon from biomass; Natural Energy Institute, University of Hawaii, Honolulu: Hawaii, Msc thesis, 1995.
SMITH, W. R. and Polley, M. H., J. Phys. Chem., v. 60, p.689-691, 1956.
SOLMER, S. O.; The silicon metal process; *Electric Furnace Proc.*, pp. 310-318, 1981.
SPIANDORELLO, F. M., Borsa, C. E., Kiminami, R. H. G. A.; "Pós de Al2O3/SiC obtidos a partir de reaçào de redução carbotérmica", *Cerâmica* v.45, n.296, pp.1-11, 1999
STENKVIST, S. E. and Bowman, B.; "High-Power, Graphite-Cathode DC Arc Plasma – Properties and Practical Applications for Steelmaking and Ferroalloys Processing" Proc. of Plasma Tech. in Metal. Proces.- chapter 8B; Published by *Iron & Steel Society*, ISBN 0-932897-12-6, pp. 103-110, 1987
STOECKLI, H. F., Microporous carbon and their characterization. The present state of the art. Carbon, v.28, n.1, p.1-6, 1990.
STINTON, D P, Besmann, T M, Lowden, R A, *Am. Ceram Soc Bull*, 67, pp. 350, 1988.
STRAMKE, et. al, German patent. N° 2.924.584/ Jan/1981
SUZUKI, C. K., "O quartzo brasileiro na industria eletrônica e de telecomunicaçãoes", 2° EMIET – Encontro sobre Materiais na Ind. Eletrônica e Telecomunicaçãoes; CPqD-Telebrás, p. 303-34, 1986.

SUZUKI, C.K., "Integrated Quartz Cycle Processing and Sustainable Development"- *Proc. First Workshop on QITS*, Published by The United Nations University, Institute of Advanced Studies, p.11-20, 1998

SUZUKI; K., Kumagai, T. and Sano, N.; *ISIJ International*, v 32, n 5, pp. 630-634, 1992

SVERGUN, D. I., Semenyuk, A. V., Feigin, L. A., "Small-Angle Scattering Data by Regularization Method", Acta Crystallograpghy, Vol A-44, p. 244-50, 1988

SZYMANSKI, A., Podgorski, A, Huczko, A., *Z. Phys. Chem. Leipzig* [260], p. 1193, 1979.

TAYLOR, P. R. and Pirzada, S. A.;"An investigation of silicon carbide synthesis in a nontransferred arc thermal plasma reactor"; *Metallurg. Trans. B*, 23B, pp.443, 1992.

TICE; W. K. and Tan, T. Y., *App. Phys. Lett.*, v 28, n 9, pp. 564-565, 1976

TUSET, J. K., Raaness, O., "Reactivity of reduction materials for the production of silicon, silicon-rich ferroalloys and silicon carbide" - *Electric Furnace Proc. : Innovation and Imp. in Metall. Practices-ferroalloys-II*, pp. 101-107, 1976.

USHIO, M.; Szekely, J.; and Chang, C.W.; "Mathematical Modelling of Flow Field and Heat Transfer in High-Current Arc Discharge"; *Ironmaking and Steelmaking*, v.8, n.6, pp.279-286, 1981.

VAN DIJEN, F. K. and Metselaar, R., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 7, pp.177, 1991

VERNILLI, D. C, Jesus, R. M, Ribeiro, S and Strecker, K, Efeito da adição de α-SiC na sinterização do SiC aditivado com Y_2O_3/AlN, Anais do 45 Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1501401 a 1501408, Florianópolis/SC- Brasi, junho 2001

VODOP'YANOV, A. G., Baranov, S. V., Kozhevnikov, G. N., "Interaction of silicon monoxide with carbon at high temperatures" - *Russian Metallurgy*, Vol. 3, p. 28-32, 1983 (a)

VODOP'YANOV, A. G., Baranov, S. V., Moiseyev G. K., Kozhevnikov, G. N., "Interaction of carbon of various reducing agentes with silicon dioxide" - *Russian Metallurgy*, Vol. 5, p. 18-23, 1983 (b)

VOROB'YEV, V. P., Bakhireva, L.D., "Specific surface area and porosity of carbonáceous reducing agents used in smelting silicon alloys", - *Russian Metallurgy*, Vol. 1, p. 13, 1982.

WARREN, B. E., *Phys. Rev.* v. 59, pp 693, 1941

WEIMER, A W, Nilsen, K J, Cochran, G A, Roach, R P; "Kinetics of carbothermal reduction syntheis of β-silicon carbide", *Aiche J*,39 [3],pp.493, 1993.

WEISS, T. and Schwerdtfeger, K.; *Metall. and Mat. Trans. B*, v 25B, 497-504, aug/1994

WORNAT, M.J.; Hurt, R.H; Headley, T.J.,"Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion"; *Comb. and Flame,* v.100 , pp.131, 1995

XU, Y., Cheng, L., Zhang, L; "Composition, microstructure, and thermal stability of silicon carbide chemical vapor deposited at low temperatures", *J. Mat. Proc. Thec.*, v.101, pp.471, 2000.

YOUNG R. M., Pfender E., *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, v 5, n 1, pp. 1-37, 1985

YUGE, N., Baba, H., Sakagushi, Y., Nishikawa, K. and Terashima, H.; *Solar Ener. Mat. And Solar Cells,* n 34, pp. 243-50, 1994

ZANDERSONS, J., Zhurinsh A. and Gravitis, J.; "New environmentally friendly technology for charcoal production"; *Proc. First Workshop on QITS*, Published by The United Nations University, Institute of Advanced Studies, p.40-46, 1998

ZANDERSONS, J., Gravitis J; Morales R.C.; Godoy PH; et.al.; , Some characteristic features of dispersed lignocellulosic biomass carbonization chemistry, 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Pacifico Yokohama, Japan, June 6-10, 1999.

Apêndice I

CÁLCULOS REFERENTES A RENDIMENTOS TÉRMICOS

1-) Amostras pertencentes ao Grupo A

Temos no Grupo A o caso típico de sistema radial de transmissão de calor com distribuição concêntrica de energia a partir do arco a plasma, para qual considerou-se que o reator atingiu regime de processo quando a taxa de aquecimento esteve abaixo de 10°C/hora, ou seja, o tempo referente as últimas 8 horas num total de 12 horas de ensaio:

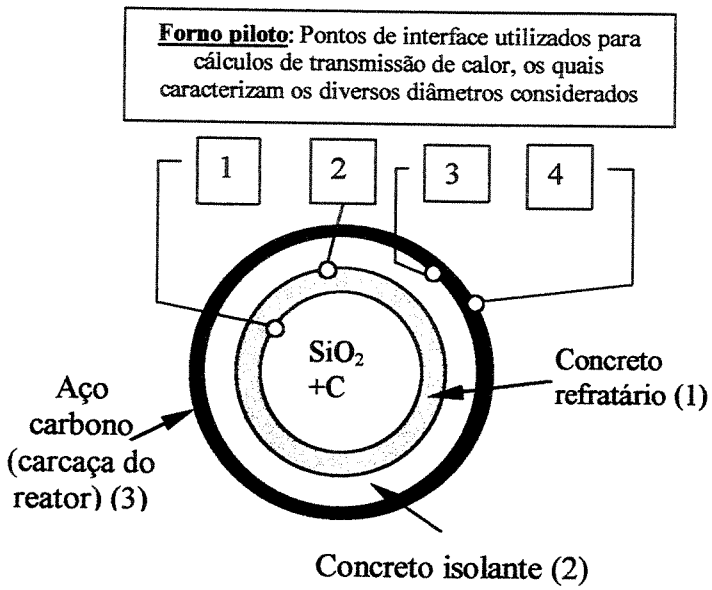


Tabela A: Propriedades térmicas dos materiais utilizados no forno.

Material	**Coeficientes de condutibilidade térmica [W/cm.K]**	**Diâmetro máximo das camadas (mm)**
Vaso reator	-	300 (d1)
Refratário	0,166	700 (d2)
Isolante	0,048	792(d3)
Aço	44	800(d4)

Assim, para os experimentos pertencentes ao grupo A – arranjo de cilindros concêntricos; onde a área de troca de calor será $A_{TC} = 2\pi.r.L$ (cm^2); L e r corresponderão a altura e raios do cilindro, obtendo-se por substituição que o fluxo de calor (q) implique em:

$$q = -k.A.\frac{dT}{dx} = -k.2\pi.r.L.\frac{dT}{dr},$$

q: Fluxo de calor (Watts = W)
k: coeficiente de condutibilidade térmica (W/cm.K)
A seqüência a seguir deduzirá esta formula citada para vários cilindros concêntricos, a saber:

$$\int_{ri}^{re} q.\frac{dr}{2\pi.r.L} = \int_{Ti}^{Te} -k.dt \Rightarrow \frac{q}{2\pi L}\int_{ri}^{re}\frac{dr}{r} = -k\int_{Ti}^{Te} dT$$

onde *re* e *ri* indicam raios internos e externos dos cilindros , respectivamente:

Temos portanto para condições de contorno limitadas por raios dos cilindros que:

$$\frac{q}{2\pi L}.\ln r\,|_{ri}^{re} = -k.(T_e - T_i)$$

ou ainda

$$\frac{q}{2\pi L}.(\ln r_e - \ln r_i) = k.(T_i - T_e)$$

simplificando a expressão acima e isolando-se o fluxo de calor (q), revela-se a expressão que envolve

onde R_T é a resistência térmica neste sistema radial:

$$q = \frac{T_i - T_e}{\frac{1}{2\pi.k.L}.\ln\left(\frac{r_e}{ri}\right)}$$

$$R_T = \frac{1}{2\pi.k.L}.\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right) \qquad (1)$$

Sendo o fluxo de calor considerado como a somatória de R_T nas várias paredes circulares:

$$q = \frac{T_1 - T_e}{\sum R_T}:$$

e particularizando para um forno piltoto com três interfaces distintas (concreto refratário, isolante e carcaça de aço) para transmissão de calor, teremos:

$$q = \frac{T_1 - T_4}{\frac{1}{2\pi K_{refratário} L}.\ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right) + \frac{1}{2\pi K_{isalante} L}.\ln\left(\frac{d_3}{d_2}\right) + \frac{1}{2\pi K_{aço} L}.\ln\left(\frac{d_4}{d_3}\right)} \qquad (2)$$

Por fim, considerando alturas iguais (L) entre os cilindros concêntricos , obtêm-se:

$$q = \frac{2\pi L(T_1 - T_4)}{\frac{1}{k_{refratário}}.\ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right) + \frac{1}{k_{isolante}}.\ln\left(\frac{d_3}{d_2}\right) + \frac{1}{k_{aço}}.\ln\left(\frac{d_4}{d_3}\right)} \qquad (3)$$

Condições monitoradas:

A leitura do termopar mais próximo ao banho (T_1' – ensaio referente ao Grupo A), foi obtida a 5cm da periferia do vaso que conteve a mistura SiO_2+C. Portanto o diâmetro a se considerar num primeiro instante na camada refratária será d1'= 300mm +5mm. Os valores abaixo implicam na monitoração do sistema em regime, a saber:

Temperatura da parade vaso(T_1')- leitura do termopar 6 = 1410°C (regime c^{te})
Temperatura externa da carcaça de aço = T_4=122°C (monitorada com termopar de contato)
L (altura do cilindros (altura do reator))= 500mm=0,5m

Substituindo os valores absolutos na equação 3 e utilizando coeficientes da Tabela A, teremos:

$$q = \frac{2\pi 0{,}5(1410 - 122)}{\frac{1}{0{,}166}.\ln\left(\frac{700}{305}\right) + \frac{1}{0{,}048}.\ln\left(\frac{792}{700}\right) + \frac{1}{44}.\ln\left(\frac{800}{792}\right)} = 132W$$

Com o valor do fluxo de calor, podemos agora calcular a temperatura para periferia do banho (comprovando ou não a temperatura de 1550±50°C monitorada com pirômetro óptico)

$$q = \frac{T_1 - T_{1'}}{\frac{1}{2\pi.k_{refrat}.L}.\ln\left(\frac{d_{1'}}{d_1}\right)}$$

$$132 = \frac{T_1 - 1410}{\frac{1}{2\pi.0{,}166.0{,}5}.\ln\left(\frac{305}{300}\right)} \Rightarrow T_1 = 1414°C\text{'}$$, ou seja, comprova-se a temperatura periférica do banho em valores próximos a 1500°C (leitura obtida por pirômetro óptico de dois comprimentos de onda foi de 1550 ±70°C, aparelho igualmente utilizado noutros ensaios).

Em relação a eficiência da tocha (η) deste ensaio, o monitoramento do processo em regime aconteceu para as seguintes condições:

Tea= Temperatura de entrada de água no sistema ~34°C (12 horas de ensaio há significativo aquecimento dágua do reservatório)
Tsa= Temperatura de saída do ânodo ~41°C
Tsc= Temperatura de saída do cátodo ~37°C, sendo assim:

$$P_a = \frac{9.5_{lpm} * 1 * (41 - 34°C) * 4.18}{60} = 4{,}63kW$$

$$P_c = \frac{6.6_{lpm} * 1 * (37 - 34°C) * 4.18}{60} = 1{,}37kW$$

Nota: a divisão por 60 transforma a unidade de vazão de lpm (litros/min) em lps (litros/s) e a multiplicação por 4,18 altera a unidade de calorias/s para Joules/s (Watts)

com $P_e = U * I, = 80 * 250 = 20kW$

$$\eta = 1 - \frac{(P_a + P_c)}{P_e} = 1 - \frac{(4{,}63 + 1{,}37)}{20} = 0{,}7$$

ou seja, somente 70% da potencia fornecida à geração do plasma (Pe) esta sendo usada efetivamente na ativação térmica (ou seja~14kW). Além disto, parte desta potência é perdida por convecção pelos gases gerados enquanto outra será dissipada pelo contato entre o material que esta sendo sintetizado com o refratário.
Desta forma, temos que:

Perda por convecção (pelos gases do processo):

$$q = m * c_p * \Delta T$$

onde *m* refere-se ao fluxo de massa gasosa (Argônio, com calor específico (c_p)= 0,53 J/g×K e densidade de $1{,}77X10^{-4}$ g/cm^3)

V= 20 litros/min = 330 cm^3/s

m= volume . densidade = 330 cm^3/s . $1{,}77X10^{-4}$ g/cm^3 = $5{,}84X10^{-2}$ g/s

T_1 = temperatura de saída do gás argonio ~600°C (873K) e de entrada 20°C(293k) (ΔT=580°C)

$q = 0{,}0584 * 0{,}53 * 950 = 29{,}40W$ (perda pelos gases do processo)

Devido a complexidade de cálculo para perdas por radiação do arco (as quais envolvem inclusive fatores de forma e emissividade pertinentes a cada material), estimou-se a perda por este tipo de transmissão de calor baseando-se nos trabalhos de **Ramakrishnan et. al, 1978** e **Ushio, et. al; 1981;** os quais encontraram que em sistema a arcos transferidos DC, aproximadamente 28% de energia é perdida para o forno, sendo 20% deste total sob a forma de radiação (já considerando a energia re-irradiada pelos refratários dos fornos ao banho após aquecimento de todo sistema). Sendo assim, considerando que a potência real da tocha será de 14 kW, teremos

Potência perdida por radiação = (0,28 *14kW) * 0,2 = 0,78 kW

Finalmente, a soma da potência utilizada ($P_{útil}$) inserida no banho será:

$P_{útil}$ = Preal – (Σ radiação +convecção + condução)
$P_{útil}$ = 14kW – (0,78kW+0,0294kW+0,132kW)= 13,06kW utilizados no aquecimento

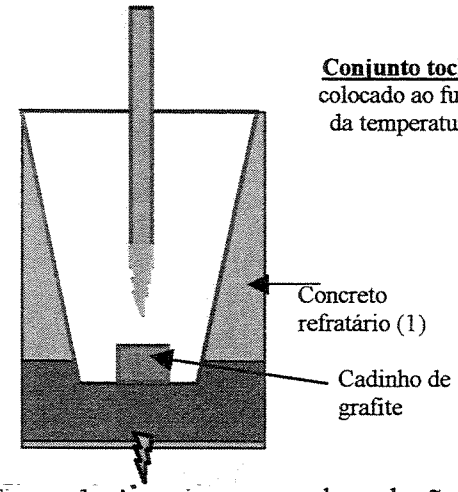
Consumo energético médio durante o processo (Grupo A):

Considerando somente o tempo de estabilização deste sistema térmico a plasma sendo de 8 horas, efetivamente utilizado para carboredução de uma carga de 3,5 kg de SiO_2 + 3C, teremos:

Consumo de energia dirigida ao material do ensaio do grupo A
= (13,06 kW X 8 horas)/3,5 Kg =
= 29,8 kWh/Kg de material sintetizado (essencialmente SiC)

(*Obs.: é mencionada na literatura que a síntese de carbeto de silício é realmente um processo altamente endotérmico. Como exemplo, (ver item 3.4 da tese), a temperatura requerida no processo industrial de geração de SiC é de ~2400°C e completa-se a reação para SiC após 36 horas. Tal processo requer de 2,3 a 3,2 Kg de matéria prima para cada 0,45 Kg/SiC* [**Ault et. al., 1990**])

2-) Amostras pertencentes aos Grupos B e C *(Apêndice I- continuação)*



Conjunto tocha a plasma+ forno piloto: cadinho colocado ao fundo do reator piloto. Monitoramento da temperatura do cadinho por pirômetro óptico.

Figura 1: Arranjo para carboredução referente ao Grupo B

Analogamente ao procedimento adotado para o grupo A, o cadinho de grafite foi monitorado com pirômetro óptico em sua superfície através de abertura na tampa do reator piloto. Esta temperatura foi considerada como a temperatura do banho, haja vista o tamanho reduzido do cadinho (cilíndrico de ~8 cm de altura por 4,5 cm de diâmetro esterno e 3,5 de diâmetro interno, confeccionado em grafite) aliado ao alto coeficiente de condutibilidade térmica deste material: 37,07 W/m.°C (ou 0,315cal/cm.s.°C) (T_2).

Aplicando-se as fórmulas anteriormente já deduzidas para cálculo da eficiência da tocha, é possível estimar a potência real inserida pelo arco a plasma ao sistema:

Tabela 2 : Potência real inserida pelo plasma às amostras do Grupo B

Ensaios Grupo B	**Potência nominal (kW)**	**ΔT cátodo (regime)**	**ΔT ânodo (regime)**	**η tocha (%)**	**(Argônio (lpm)**	**Tempo total/ tempo regime**	**P real plasma (kW)**	**Perda ânodo reator regime (kW)**	**Σ perdas (kW)**	**Consumo energético (kWh/kg)**
B1	54V x 248A **13,4 kW**	5,1	4,6	**59**	19	5/3,4 horas	**7,90**	7,0 kW (ΔT = 6,1°C)	7,20	**23,8**
B1 *(ens. 2)	70V x 254A **17,7 kW**	6,5	5,3	**63**	19	9/7,2 horas	**11,15**	7,5 kW (ΔT = 6,6°C)	8,4	**198,0**
B2	P.Média = **19,3 kW**	6,2	5,5	**66**	20	7,5/6 horas	**12,73**	7,8 kW (ΔT = 6,8°C)	8,9	**229,8**
B3	P.Média **19,3 kW**	6,3	5,1	**67**	20	7,5/6 horas	**12,92**	7,8 kW (ΔT = 7,0°C)	8,9	**241,2**

Nota: Σ perdas indicam perdas por convecção dos gases, condução e potência dissipada pelo ânodo do reator (dedo frio)]

Fluxo de agua do ânodo do reator = 16,5 lpm

Exemplificando Consumo de energia para amostras do Grupo B2:
$\mathbf{P_{amostra}}$ = Preal – [Σ perdas por convecção, condução e dissipada pelo ânodo do reator]
$\mathbf{P_{dirigido\ a\ amostra}}$ = 12,73– 8,9= **3,83 kW** utilizados no aquecimento somente da amostra

Consumo médio de energia durante o processo
Tendo em vista a inércia térmica representada pelo sistema neste arranjo (no qual a massa do porta amostra é muito pequena em relaçào ao conjunto tocha/reator), consideraremos para cálculo de consumo de energia somente o tempo em regime alcançado pelo sistema).

Portanto, sendo o peso amostral para amostras do Grupo B de 100 g (**0,1 Kg**), teremos:

Consumo de energia para síntese = (Potência ($_{\text{dirigida a amostra}}$) x Tempo $_{\text{(sistema regime)}}$)= (3,83 X 6 horas)/0,1 Kg = 229,8kWh/Kg amostra sintetizada.

Nota: esta grande energia dispensada nestes ensaios é devida a vários fatores, tais como : ***i-)*** grande inércia térmica a ser vencida para síntese (perdas p/ tampa dos cadinhos de grafite e para todo refratário do forno; ***ii-)*** as investigação sobre a influência de longo tempo de residência; ***iii-)*** ausência de indicadores sobre o índice de conversão atingido ao longo do processo.

Para amostras do Grupo C, teremos a inserção da câmara (ou reator) pressurizada dentro do vaso do reator piloto, conforme figura 2 abaixo:

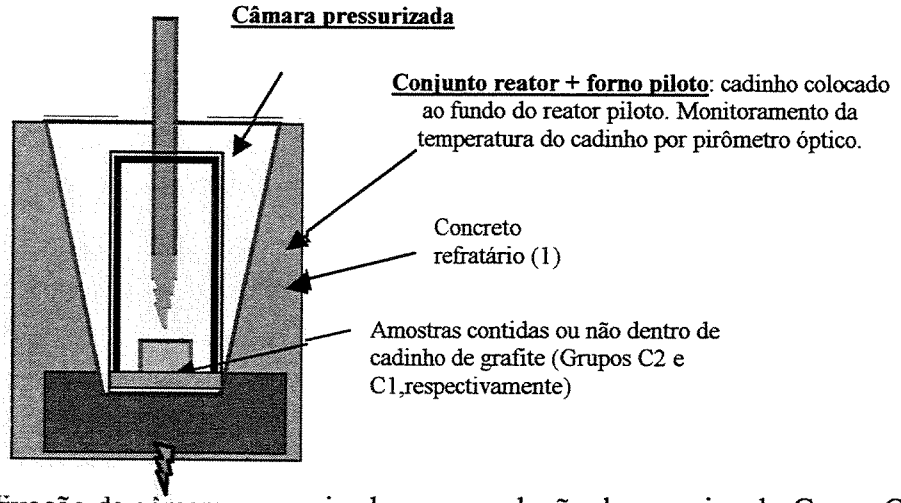


Figura 2: fixação da câmara pressurizada para condução dos ensaios do Grupo C

Tabela 3 : Potência real inserida pelo plasma às amostras do Grupo C

Grupos C1 e C2	Potência nominal (±0,4 kW)	ΔT cátodo (±0,5 °C)	ΔT ânodo (±0,4 °C)	η tocha (%)	Argônio (lpm)	Tempo ensaio (minutos)	P real inserida pelo plasma (kW)	Perda ânodo reator /(kW)	Σ perdas (kW)	Consumo de energia (kWh/kg)
RPGRAF1PV A RPFulPVA	**11,2**	4,1	3,6	**61,8**	14	20	**6,9**	4,4kW (ΔT = 3,8°C)	5,10	**20,0**
Grafmelaço	**10,2**	4,8	3,9	**53,0**	14	40	**5,4**	4,1kW (ΔT = 3,5°C)	4,85	**12,22**
Grafgoma	**11,4**	5,1	4,2	**55,0**	14	60	**6,3**	5,2 kW (ΔT = 4,5°C)	5,62	**22,66**
Fulimelaço	**15,3**	4,7	4,1	**68,1**	14	15	**10,4**	4,6 kW (ΔT = 4,0°C)	5,25	**42,5**
Fuliggoma	**16,1**	5,2	4,8	65,4	14	25	**10,5**	4,8kW (ΔT = 4,2°C)	5,60	**68,05**
Quartz2SiC	**17,2**	6,2	5,1	**63,8**	14	18	**10,9**	4,8kW (ΔT = 4,2°C)	5,52	**53,8**
SiCSiO	**13,5**	6,1	5,5	**52,2**	14	60	**7,0**	5,1kW (ΔT = 4,4°C)	5,70	**43,3**
Grafpastilha/ FulpastL2	**11,5**	5,5	4,1	**54,4**	10	40	**6,3**	4,4 kW (ΔT = 3,8°C)	5,36	**20,9**
Outras Grupo C2	**12,5**	5,1	4,1	**59,5**	13	40	**7,43**	4,8 kW (ΔT = 4,1°C)	5,68	**38,9**

Nota: A variação de temperatura do ânodo do reator para experiências do Grupo C foi estimada pela temperatura máxima alcançada, pois se referem a ensaios de relativa curta duração, insuficientes para alcance de um ciclo estável de troca de calor com o ânodo

Outras perdas térmica derivadas do sistema tocha/forno a plasma equipado com câmara pressurizada:

- Exemplificando para a amostra Fulimelaco (Grupo C1) – ver tabela 2, teremos:

Perda de calor por convecção do ar em contato com a carcaça de aço do reator cilíndrico:

$$q = h_{ar} * Area * \Delta Temp. \qquad (I)$$

h= coeficiente de transferência de calor por convecção: 4,5 $W/m^2.°C$ = considerando convecção natural por placa metálica vertical exposta ao ar ambiente) [*Ref.: J.P.* ***Holman*** *– ed. MacGraw Hill].*

Área total da câmara cilíndrica pressurizada que há troca de calor:

= *(área lateral +área tampa com furo)* $=(2\pi R_{reator}.\text{altura})+(\pi(R_{reator}^2 - R_{tocha}^2)$

$=\pi$ (2.0,075m.0,3m)+($0,075m^2 - 0,0031m^2$)

$=0,162\ m^2$

ΔT =temp. parede externa do reator – temperatura do ar cincurdante (ar circundante = espaço entre o refratário do reator piloto e a parede do reator cilíndrico metálico)
ΔT = 1050-190=**860°C**

Portanto o fluxo de calor por convecção da parede externa com o ar será:
q=4,5 $W/m^2.°C$X 0,1620 m^2 X 860 °C = **0,63 kW**
(exemplo para ensaios com potência média de 15kW)

Fluxo de calor (perda) por convecção através dos gases (argônio) :

$$q = m * c_p * \Delta T \quad \text{(II)}$$

sendo:

$c_{p\ Argônio}$ = 0,53 J/g.K

ΔT= temp. saída argonio – Temp. ar externo = 960-29=**931K**

m=Fluxo de massa =$V_{(Argônio)}$X $\rho_{(Argônio)}$

m = 14 lpm X $1,77X10^{-4}$ g/cm^3 = 233 cm^3/s X $1,77X10^{-4}$ g/cm^3 = **$4,13X10^{-2}$ g/s**

substituindo em (II):

q=$4,13X10^{-2}$ g/s . 0,53 J/g.K . **931K = 0,021kW**

Perda de calor através do ânodo do reator (Nota: para ensaios com cadinho de grafite (Grupo B) ou a câmara pressurizada (Grupo C), o ânodo do reator estará menos exposto ao calor derivado da tocha de plasma, refletindo conseqüentemente, um valor mínimo de perda térmica por esta via)

$$P_{anodotocha} = \frac{16,5_{lpm} * 1 * (29 - 25°C) * 4.18}{60} = 4,6kW$$

Finalizando, a potência fornecida à na amostra em questão será:

$P_{amostra}$ = Preal – [Σ (convecção das partes metálicas com ar)+ (dissipadas pelo gás) + potência dissipada pelo ânodo do reator (dedo frio)]

$P_{amostra}$ = 10,4 – (0,63+0,021+4,6)= **5,1 kW** utilizados no aquecimento

Consumo médio de energia durante o processo (exemplo para Grupo C: "Fulimelaco")

Sendo de 15minutos o tempo total deste ensaio [ou seja **0,25 hora**], com peso amostral (SiO_2 + 3C [1:3]) = 30 g (ou **0,03 Kg**), teremos:

Consumo de energia para síntese = (5,1kW X 0,25 hora)/0,03 Kg = 42,5kWh/Kg amostra sintetizada. (Vale lembrar que neste consumo incluiu-se também a energia necessária para aquecimento de todo o forno, haja vista que todos os ensaios foram iniciados com o reator frio).

Apêndice II

CÁLCULO DE RENDIMENTO MÁSSICO DAS AMOSTRAS DOS GRUPOS A, B e C

O rendimento mássico das amostras basearam-se na perda de material expressa em percentagem, calculada em relação ao total de material submetida a reação. Aplicando a razão estequiométrica de 1:3 entre SiO_2:C (utilizada em todas as amostras), teoricamente é esperada que haja perda de ~58% em massa fluindo sob a forma gasosa (SiO e CO principalmente), para o caso de conversão completa para SiC.

$$SiO_2\ (s) + 3C(s) = SiC(s) + 2CO(g) \qquad (10)$$

Naturalmente, a exemplo de carregamentos industriais citado no item 3.4 desta dissertação, tal perda tende a ser maior dependendo da pureza do SiC que se queira atingir, do tempo de residência, da potência utilizada no forno e das diferentes reatividades entre os precursores. Assim, os resultados mostrados na Tabela I não refletem necessariamente um maior rendimento em SiC, mesmo para amostras que alcançaram maior perda de massa, conforme já discutida na tese.

Tabela I: Perda em massa das amostras após a carboredução

	CARBONÁCEO UTILIZADO	*PERDA DE MASSA [MÉDIA P/ 3 ENSAIOS (%)]*
	Eucalipto (Grupo A)	42,8±3,6%
Grupo B1	Grafite	27±2,5%
	Eucalipto	29±3,3%
	Fuligem (*)	23,1±3,2%
	Fuligem (ensaio2)	34,8±3,4%
Grupo B2	Grafite	33,4±1,8%
	Eucalipto (*)	35,1±3,7%
	Fuligem	35,5±4,3%
	Bag1	42,9±2,8%
	Bag2	41,4±3,1%
Grupo B3	Grafite	41,3±2,1%
	Eucalipto (*)	45,4±3,5%
	Fuligem	38,3±3,5%
	Bag1	48,6±3,2%
	Bag2 (*)	46,6±3,6%

Notas: i-) (*) =média para 2 ensaios.
ii-) Comparativo somente referente à utilização de SiO_2 cristalino (quartzo).