



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO CINÉTICO DA CLORAÇÃO DO SILÍCIO

EMÍLIA SATOSHI MIYAMARU SEO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:

Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi

**São Paulo
1997**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO CINÉTICO DA CLORAÇÃO DO SILÍCIO

EMÍLIA SATOSHI MIYAMARU SEO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi

São Paulo

1997



*Ao meu esposo Makoto,
às minhas filhas Juliana e Daniele e
aos meus pais Toshio e Someko*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi pelo incentivo, orientação, confiança e amizade demonstrados sempre.

Ao Prof. Dr. Roberto José de Carvalho, presente em todo o decorrer deste trabalho, pelas valiosas sugestões e auxílio no desenvolvimento do modelo matemático.

Ao Prof. Francisco José Moura pela contribuição no estudo da termodinâmica.

Ao Prof. Visitante do DCMM/PUC-RJ, Prafulla Kumar Jena, pelo inestimável auxílio no estudo do efeito das pressões parciais do gás cloro.

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal pela amizade, constante incentivo e pela contribuição na minha formação profissional.

Aos técnicos Edson Pereira Soares, Marco Andreoli, Maria Teresa Pérez Acevedo, Luís Carlos Elias da Silva e Elza Ulrich pelo inestimável auxílio na montagem da unidade de cloração e colaboração durante a execução do programa experimental.

Ao Valter Ussui pela orientação quanto ao uso do microcomputador e ao André Luís de Oliveira Santos pelo apoio na utilização do programa Turbo Pascal.

À Lia Maria Carlotti Zarpelon e à Dolores Ribeiro Ricci Lazar pela amizade e valiosas discussões durante a elaboração de gráficos e redação deste trabalho.

Aos amigos, Júlia, Rubens, Maurício, Hidetoshi, Liana, Nelson, Adriano, Angela Castro, Odília, Sônia Mello, Luís Filipe, pelo incentivo, companheirismo e solidariedade demonstrados.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) pelo fornecimento do silício metálico grau metalúrgico.

Ao Laboratório de Microeletrônica da USP pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas da Supervisão de Caracterização Química do IPEN, (MEQ), dos laboratórios de via úmida, de espectrografia , de fluorescência de raios X, da Supervisão de Caracterização Física do IPEN, (MEF), do laboratório de microscopia eletrônica de varredura e da Supervisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, (MMC), do laboratório de picnometria por gás hélio, pela execução das análises de caracterizações química e física.

Às Supervisões de Manutenção e de Eletrônica do IPEN, pela manutenção dos equipamentos e da linha experimental de cloração.

Aos CNPq e FINEP/PADCT, pelo auxílio financeiro prestado através de projetos aprovados.

À Companhia Aérea "TAM", pelo auxílio concedido nas passagens aéreas São Paulo/Rio de Janeiro/São Paulo, durante a execução deste trabalho.

Às secretárias das Coordenadorias, Marlene F. P. Marcelino, Elizabete dos Santos, Aldenice A. B. Teixeira, Sueli T. Venancio, Maria Aparecida Alves e Sueli C. Garcia , pela amizade e atendimento.

À Marycel E. B. Cotrim e à Marta Y. Maekawa pelo auxílio prestado na digitação do trabalho e na elaboração de desenhos.

A todos os colegas do IPEN, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha família pelo incentivo e compreensão.

ESTUDO CINÉTICO DA CLORAÇÃO DO SILÍCIO

Emília Satoshi Miyamaru Seo

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados do estudo da cinética de cloração do silício com o cloro gasoso, em leito fixo, etapa esta importante na obtenção de silício de elevada pureza. Nesse sentido, foram feitas abordagens termodinâmicas do processo de obtenção de cloretos de silício, as quais mostraram uma formação preferencial do tetracloreto de silício, embora tenha sido verificado a possibilidade de formação de cloretos de menor valência. Com base nos resultados experimentais, obtidos nos ensaios de cloração realizados em escala de laboratório, foi possível avaliar a influência das variáveis que afetam a velocidade global da reação, tais como: vazão do gás reagente, temperatura de reação, granulometria das partículas, pressão parcial de cloro e altura e porosidade do leito. Uma apreciação preliminar (teórica e experimental) identificou uma diferença do comportamento do silício, no sistema reacional, dependendo da faixa granulométrica ensaiada, onde, para uma determinada granulometria, o sistema é mais sensível ao efeito da transferência de massa ou à reação química. Observou-se que a velocidade global da reação é também alterada em função da temperatura (500 a 700°C), porosidade e altura do leito. O estudo de verificação da influência das pressões parciais de cloro possibilitou a proposta de um mecanismo para a reação de cloração do silício. Foi desenvolvido um modelo matemático que representasse os resultados experimentais referente à conversão percentual de silício ao longo do tempo. O equacionamento de tal modelo cinético foi efetuado através de um sistema de equações diferenciais para "uma" e "N" partículas grosseiras de silício (-4+14 malhas). Nesta etapa do trabalho foram elaborados programas computacionais para microcomputadores do tipo PC, para a solução do sistema de equações, utilizando a linguagem TURBO PASCAL. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com a curva do modelamento matemático, mostrando boa concordância. Esses resultados contribuíram no sentido de complementar as investigações experimentais sobre a velocidade global da reação.

KINETICS STUDIES ON SILICON CHLORINATION

Emilia Satoshi Miyamaru Seo

ABSTRACT

The kinetics studies on silicon chlorination in a fixed bed gaseous chlorine atmosphere is presented here. This process is an important route to obtain high purity silicon. Thermodynamic studies on silicon chloride synthesis have also been done and the results have shown a prior tendency for silicon tetrachloride formation, although chlorides of minor valence have been detected. Experimental results, obtained on a laboratory scale, have permitted evaluation of the influence of some variables such as gas flow rate, temperature, particle size, chlorine partial pressure as well as height and porosity of the bed on reaction rate. Preliminary theoretical and experimental evaluation showed a different behaviour in the reaction system as a function of particle size. Some intervals of particle size distribution have more influence on mass transfer than on chemical reaction. It has been observed that the global reaction rate is also a function of temperature (500 - 700°C), porosity and height of the bed. Studies related to the effect of chlorine partial pressure permitted the proposal of a mechanism for the chemical reaction of coarse uncompacted silicon particles. A mathematical model, that presents percent silicon conversion with time, has been developed. The kinetics models has been developed from differential equations for "one" and "N" coarse silicon particles (-4+14 mesh). Using a PC microcomputer and a TURBO PASCAL program, a computer program to solve the differentials equations has also been developed. The experimental results were compared with the mathematical models and they showed good agreement. Mathematical models have been shown to complement the experimental investigations on the global reaction rate.

SUMÁRIO

| | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS | 5 |
| 2.1. Histórico..... | 5 |
| 2.2. Reservas, produção e consumo..... | 10 |
| 2.2.1. Minério de silício..... | 10 |
| 2.2.2. Silício metálico graus metalúrgico, químico, eletrônico e solar..... | 12 |
| 2.3. Aplicações..... | 13 |
| 2.3.1. Silica..... | 13 |
| 2.3.2. Tetracloreto de silício..... | 14 |
| 2.3.3. Silício metálico grau metalúrgico e ferrosilício..... | 15 |
| 2.3.4. Silício grau químico..... | 16 |
| 2.3.5. Carbetos de silício..... | 16 |
| 2.4. Propriedades dos compostos envolvidos no processo de cloração de Si metálico..... | 17 |
| 2.4.1. Tetracloreto de silício..... | 17 |
| 2.4.2. Silício metálico..... | 18 |
| 2.4.3. Cloro..... | 19 |
| 2.5. Processos de Cloração - Revisão..... | 20 |
| 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 32 |
| 3.1. Considerações termodinâmicas..... | 32 |
| 3.2. Considerações cinéticas..... | 42 |
| 3.3. Fenômenos de transporte..... | 48 |
| 3.4. Modelagem matemática..... | 50 |
| 3.4.1. Modelo do núcleo não-reagido para sólidos de tamanho constante..... | 52 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.2. Modelo do núcleo não-reagido para partículas esféricas que diminuem de tamanho..... | 55 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 57 |
| 4.1. Matéria prima e reagentes..... | 57 |
| 4.1.1. Silício metálico grau metalúrgico..... | 57 |
| 4.1.2. Gases:- cloro e argônio..... | 57 |
| 4.1.3. Soda cáustica..... | 57 |
| 4.2. Equipamentos e acessórios..... | 58 |
| 4.2.1. Preparação das amostras de Si-GM..... | 58 |
| 4.2.2. Ensaio de cloração..... | 59 |
| 4.2.3. Equipamentos auxiliares..... | 63 |
| 4.3. Procedimento experimental..... | 63 |
| 4.3.1. Preparação das amostras de Si-GM..... | 63 |
| 4.3.2. Ensaio de cloração..... | 68 |
| 4.4. Procedimento analítico..... | 70 |
| 4.5. Técnicas de caracterização..... | 71 |
| 4.5.1. Determinação de impurezas presentes nas amostras de Si-GM..... | 71 |
| 4.5.2. Determinação da densidade específica do Si-GM..... | 72 |
| 4.5.3. Determinação do tamanho médio das partículas de Si-GM..... | 72 |
| 4.5.4. Análise da porosidade na superfície das partículas de Si-GM..... | 73 |
| 4.5.5. Determinação da porosidade do leito..... | 73 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 74 |
| 5.1. Apreciação do efeito da granulometria do silício sobre o comportamento do sistema reacional..... | 75 |
| 5.1.1. Comportamento fluidodinâmico..... | 75 |
| 5.1.2. Características da transferência de massa..... | 83 |
| 5.1.3. Aglomeração da carga e formação de produtos condensados..... | 85 |
| 5.1.4. Comportamento do silício em faixas granulométricas distintas em relação ao modelo do núcleo não-reagido com controle por reação química..... | 91 |
| 5.1.5. Apreciação preliminar do efeito da temperatura em faixas granulométricas distintas (-4+14 e -65+200 malhas Tyler)..... | 97 |
| 5.1.6. Efeito da pressão parcial do gás cloro em faixas granulométricas distintas (-4+14 e -65+200)..... | 104 |

| | Página |
|--|----------------|
| 5.2. Cloração do silício - granulometria -4+14 malhas Tyler..... | 108 |
| 5.2.1. Efeito da vazão do gás reagente..... | 108 |
| 5.2.1.1. Cálculo da velocidade de reação supondo controle por transferência externa de massa | 109 |
| 5.2.1.2. Cálculo da velocidade de reação supondo controle por reação química | 110 |
| 5.2.1.3. Cálculo do número de moles de Cl ₂ alimentados por segundo no reator..... | 113 |
| 5.2.1.4. Cálculo do número de moles de Cl ₂ consumidos por segundo no reator..... | 113 |
| 5.2.2. Desenvolvimento matemático para interpretação dos resultados experimentais..... | 118 |
| 5.2.3. Efeito da temperatura..... | 142 |
| 5.2.4. Efeito da porosidade do leito (compactação)..... | 145 |
| 5.2.5. Efeito da altura do leito..... | 150 |
| 5.3. Cloração do silício - granulometria -65+200 malhas Tyler..... | 156 |
| 5.3.1. Efeito da vazão do gás reagente..... | 156 |
| 5.3.2. Efeito da temperatura..... | 158 |
| 5.3.3. Efeito da porosidade do leito (compactação)..... | 159 |
| 5.3.4. Efeito da altura do leito..... | 162 |
| 5.4. Visão integrada do sistema reacional em função das variáveis envolvidas na cloração do silício..... | 166 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 170 |
| APÊNDICES | |
| APÊNDICE 1 - Dados termodinâmicos..... | 173 |
| APÊNDICE 2 - Resultados experimentais..... | 184 |
| APÊNDICE 3 - Memorial de cálculo para porosidade do leito..... | 217 |
| APÊNDICE 4 - Programas CLORSIL e SILCLOR- Modelagem matemática para cloração de Si em leito fixo..... | 220 |
| APÊNDICE 5 - Dados relativos ao silício e ao cloro utilizados na seção 5.1..... | 241 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 243 |

FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Fluxograma envolvendo as principais etapas do processo de obtenção de diversos compostos de silício e de diferentes formas de silício metálico..... | 2 |
| Figura 3.1 - Variação da energia livre de reação (ΔG°) em função da temperatura..... | 37 |
| Figura 3.2 - Variação da energia livre de reação (ΔG°) em função da temperatura..... | 38 |
| Figura 3.3 - Diagrama de predominância para o sistema Si-O-Cl à 300K (a) e à 700K (b)..... | 39 |
| Figura 3.4 - Diagrama $\log P_{SiCl_4}$ versus temperatura para o sistema silício - cloro..... | 40 |
| Figura 3.5 - Diagramas de composição de equilíbrio..... | 41 |
| Figura 3.6 - Efeito da área de contato sobre a velocidade inicial da reação..... | 46 |
| Figura 3.7 - Efeito da altura do leito sobre a velocidade inicial da reação/mecanismos controladores..... | 47 |
| Figura 3.8 - Camada limite em torno da superfície de uma esfera..... | 49 |
| Figura 3.9 - Representação esquemática do modelo do núcleo não-reagido para partículas esféricas de tamanho constante..... | 54 |
| Figura 3.10 - Representação esquemática do modelo do núcleo não-reagido para partículas esféricas que diminuem de tamanho..... | 56 |
| Figura 4.1 - Detalhe do reator de cloração de quartzo (Escala 1:100)..... | 61 |
| Figura 4.2 - Vista geral do arranjo experimental da unidade de cloração Si-GM..... | 61 |
| Figura 4.3 - Representação esquemática do processo de cloração do silício..... | 62 |
| Figura 4.4 - Diagrama de blocos das etapas envolvidas no processo de obtenção de $SiCl_4$ | 64 |
| Figura 4.5 - Superfícies de Si-GM antes da cloração..... | 66 |
| Figura 4.6 - Superfícies de Si-GM antes da cloração..... | 67 |
| Figura 5.1 - Diagrama de Grace para 500°C, para partículas de Si -65+200 e -4+14 malhas e cloro..... | 79 |
| Figura 5.2 - Diagrama de Grace para 700°C, para partículas de Si -65+200 e -4+14 malhas e cloro..... | 80 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.3 - Diagrama de Grace para 25°C, para partículas de Si -65+200 malhas e cloro..... | 81 |
| Figura 5.4 - Diagrama de Geldart para 500 e 700°C, partículas de Si -65+200 malhas e cloro..... | 82 |
| Figura 5.5 - Aglomerado de partículas de Si com granulometria abaixo de 200 malhas..... | 88 |
| Figura 5.6 - Produtos condensados no resíduo da cloração..... | 88 |
| Figura 5.7 - Partículas de Si-GM antes da cloração..... | 89 |
| Figura 5.8 - Partículas de Si-GM após a cloração..... | 89 |
| Figura 5.9 - Superfícies de Si-GM após a cloração à 550°C (a) e 700°C (b)..... | 90 |
| Figura 5.10 - Curvas cinéticas da cloração de silício para diferentes faixas granulométricas, 5mm e temperaturas: 550°C (a) e 700°C (b)..... | 93 |
| Figura 5.11 - Curvas cinéticas da cloração de silício para diferentes faixas granulométricas, 10mm e temperaturas: 550°C (a) e 700°C (b)..... | 94 |
| Figura 5.12 - Curvas de $1-(1 - X_{si})^{1/3}$ versus tempo de reação para $P = 1\text{atm}$ e diferentes temperaturas, granulometrias e alturas do leito..... | 95 |
| Figura 5.13 - Taxas iniciais de reação em função da granulometria das partículas para as alturas do leito: 5mm (a) e 10mm (b)..... | 96 |
| Figura 5.14 - Efeito da temperatura na cinética de cloração de Si para granulometria -4+14 malhas e alturas do leito: 2,5mm (a) e 10mm (b)..... | 101 |
| Figura 5.15 - Efeito da temperatura na cinética de cloração de Si para granulometria -65+200 malhas e alturas do leito: 2,5mm (a) e 10mm (b)..... | 102 |
| Figura 5.16 - Curva $\ln k$ versus $1/T$ para amostras de Si com faixa granulométrica: -4+14 malhas (a) e -65+200 malhas (b)..... | 103 |
| Figura 5.17 - Influência da pressão parcial do gás cloro para amostras de Si: -4+14 malhas (a) e -65+200 malhas (b)..... | 106 |
| Figura 5.18 - Curva $\ln r$ versus $\ln P_{Cl_2}$ para amostras de Si: -4+14 malhas (a) e -65+200 malhas (b)..... | 107 |
| Figura 5.19 - Curvas cinéticas do efeito da vazão do gás reagente para as alturas do leito: -5mm (a), 10mm (b) e 15mm (c)..... | 115 |
| Figura 5.20 - Variação das resistências à transferência de massa e à reação química com a vazão do gás cloro..... | 116 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.21 - Variação do número de moles de Cl_2 alimentados por segundo e consumidos por segundo com a vazão do gás cloro..... | 117 |
| Figura 5.22 - Variação da razão entre o número de moles de Cl_2 alimentados por segundo e consumidos por segundo com a vazão do gás cloro..... | 118 |
| Figura 5.23 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas..... | 136 |
| Figura 5.24 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas..... | 137 |
| Figura 5.25 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas..... | 138 |
| Figura 5.26 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas..... | 139 |
| Figura 5.27 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas..... | 140 |
| Figura 5.28 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas..... | 141 |
| Figura 5.29 - Curva $\ln k_{r, mod}$ versus $1/T$ para partículas de Si -4+14 malhas..... | 144 |
| Figura 5.30 - Valores das resistências à reação química (RRQ) e à transferência de massa (RDF) com a temperatura de cloração..... | 144 |
| Figura 5.31 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, à temperatura de 550°C..... | 146 |
| Figura 5.32 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, à temperatura de 700°C..... | 146 |
| Figura 5.33 - Taxas de reação em função da porosidade do leito..... | 147 |
| Figura 5.34 - Relação entre k_r e k_g para diferentes porosidades do leito para altura do leito igual a 10mm..... | 148 |
| Figura 5.35 - Relação entre k_r e k_g para diferentes porosidades do leito para altura do leito igual a 5mm..... | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.36 - Curvas cinéticas de conversão percentual de Si ao longo do tempo para diferentes alturas do leito não compactado (a) e compactado (b)..... | 152 |
| Figura 5.37 - Massas volatilizadas de Si ao longo do tempo para diferentes alturas do leito não compactado (a) e compactado (b)..... | 153 |
| Figura 5.38 - Relação entre k_r e k_g para altura do leito não compactado..... | 154 |
| Figura 5.39 - Relação entre k_r e k_g para altura do leito compactado..... | 155 |
| Figura 5.40 - Efeito da vazão do gás reagente para granulometria -65+200 malhas e para alturas do leito 5 e 10 mm..... | 157 |
| Figura 5.41 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, à temperatura de 550°C..... | 160 |
| Figura 5.42 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, à temperatura de 700°C..... | 160 |
| Figura 5.43 - Taxas de reação em função da porosidade do leito..... | 161 |
| Figura 5.44 - Curvas cinéticas de conversão percentual de Si ao longo do tempo para diferentes alturas do leito não compactado (a) e compactado (b)..... | 164 |
| Figura 5.45 - Massas volatilizadas de Si ao longo do tempo para diferentes alturas do leito não compactado (a) e compactado (b)..... | 165 |
| Figura 5.46 - Representação esquemática do sistema reacional..... | 169 |

TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Reserva e produção brasileira de quartzo e quartzito..... | 11 |
| Tabela 2.2 - Mercado mundial de Si-GM. Capacidade instalada de produção..... | 12 |
| Tabela 2.3 - Evolução da capacidade instalada de produção das empresas nacionais..... | 13 |
| Tabela 2.4 - Principais aplicações do mineral sílica..... | 14 |
| Tabela 2.5 - Aplicações de compostos de silício de elevada pureza..... | 15 |
| Tabela 2.6 - Propriedades dos compostos de interesse no processo de cloração de Si metálico..... | 17 |
| Tabela 2.7 - Impurezas presentes no Si-GM..... | 19 |
| Tabela 2.8 - Temperaturas de fusão e de ebulição de cloretos, oxicloretos e clorosilanos..... | 21 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.1 - Resultados das impurezas presentes no silício grau metalúrgico..... | 58 |
| Tabela 4.2 - Parâmetros utilizados na cominuição do Si-GM..... | 65 |
| Tabela 4.3 - Dados gerais das condições experimentais..... | 69 |
| Tabela 4.4 - Valores das vazões de gases Ar e Cl ₂ utilizados para os ensaios experimentais a diferentes pressões parciais de cloro, a 700°C e amostras de silício com a altura de 5mm e faixa granulométrica -4+14 e -65+200 malhas Tyler..... | 70 |
| Tabela 5.1 - Resultados da cloração de Si em diversas faixas granulométricas para conversões totais da ordem de 50%..... | 87 |
| Tabela 5.2 - Valores das energias de ativação para amostras de Si com faixa granulométrica -4+14 e -65+200 malhas e alturas do leito iguais a 2,5 e 10mm..... | 100 |
| Tabela 5.3 - Pressões parciais de cloro e taxas de reação..... | 104 |
| Tabela 5.4 - Valores dos coeficientes instantâneos de transferência de massa (k_g) em função do tempo de reação para: T = 500, 550, 600, 650 e 700°C, L = 5mm, Q=1,80 L/min P=1 atm, $\epsilon=0,2709$, $d_p=0,2100$ cm..... | 129 |
| Tabela 5.5 - Valores dos coeficientes instantâneos de transferência de massa (k_g) em função do tempo de reação para: T = 500, 550, 600, 650 e 700°C, L = 10mm, Q=1,80 L/min P=1 atm, $\epsilon=0,2914$, $d_p=0,2100$ cm..... | 130 |
| Tabela 5.6 - Valores da constante cinética de reação (k_r), do coeficiente médio de transferência de massa (k_{gmed}), de z, das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ e RDF, calculados pelo programa CLORSIL. Condições: Q=1,80L/min, P=1atm, L=5mm, $\epsilon=0,2709$, $d_p=0,2100$ cm, t=30min..... | 131 |
| Tabela 5.7 - Valores da constante cinética de reação (k_r), do coeficiente médio de transferência de massa (k_{gmed}), de z, das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ e RDF, calculados pelo programa CLORSIL. Condições: Q=1,80L/min, P=1atm, L=10mm, $\epsilon=0,2914$, $d_p=0,2100$ cm, t=30min..... | 132 |

Tabela 5.8 - Valores do coeficiente médio da transferência de massa (k_g), das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ/RDF, calculado pelo programa SILCLOR. Condições: $T = 550^\circ\text{C}$, $Q = 1,80 \text{ L/min}$, $P = 1\text{atm}$, $k_{r \text{ med}} = 0,3727 \text{ cm/s}$, $d_p = 0,2100\text{cm}$, $t = 25\text{min}$ 133

Tabela 5.9 - Valores do coeficiente médio da transferência de massa (k_g), das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ/RDF, calculado pelo programa SILCLOR Condições: $T = 700^\circ\text{C}$, $Q = 1,80 \text{ L/min}$, $P = 1 \text{ atm}$, $k_{r \text{ med}} = 0,7525 \text{ cm/s}$, $d_p = 0,2100\text{cm}$, $t = 20$ e 25min 134

Tabela 5.10 - Valores das constantes totais obtidos experimentalmente e por modelo matemático para temperaturas de reação 500, 550, 600, 650 e 700°C e para leitos não compactados com alturas iguais a 5 e 10mm..... 135

Tabela 5.11 - Valores das constantes totais obtidos experimentalmente e por modelo matemático para temperaturas de reação 500, 550, 600, 650 e 700°C e para leitos compactados com alturas iguais a 5 e 10mm..... 135

1. INTRODUÇÃO

O silício é o segundo elemento químico do Grupo IV-A da Tabela Periódica e se caracteriza por ser um elemento estável, relativamente leve e de grande abundância. Sua presença na crosta terrestre é estimada entre 25 e 28%⁽¹⁾, superado apenas pelo oxigênio. Na natureza, o silício não é encontrado na sua forma elementar pois, devido sua afinidade com o oxigênio e/ou outros elementos, tende a formar óxidos de silício com diferentes estruturas cristalinas e silicatos.

Na sua forma elementar, o silício é classificado em quatro categorias de acordo com o teor de impurezas nele presente^(2, 3, 4), silício grau metalúrgico (Si-GM), silício grau químico (Si-GQ), silício grau solar (Si-GS) e silício grau eletrônico (Si-GE).

Além destas diferentes categorias de silício, existem ainda as ligas e compostos à base deste elemento os quais representam insumos de grande importância em diversos segmentos, principalmente na indústria eletrônica e nas áreas associadas com cerâmica avançada, química, metalurgia, telecomunicação e com a produção automobilística e bélica. Dentre os principais compostos e ligas de silício destacam-se o tetracloreto de silício (SiCl_4), os clorosilanos (SiH_2Cl_2 , SiHCl_3), o carbetto e nitreto de silício (SiC , Si_3N_4) e as ligas ferrosilício (FeSi) e cobresilício (Cu_2Si , CuSi).

A Figura 1.1 apresenta um fluxograma simplificado de obtenção de produtos de silício, onde é possível identificar alguns métodos utilizados nesta preparação, a partir da sílica.

O Brasil ocupa uma posição privilegiada neste diagrama produtivo de insumos, por ser detentor das maiores reservas de sílica do mundo (quartzitos, areias silicosas, quartzo)^(5, 6), e com condições bastante favoráveis para exploração. Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de Si-GM e de ligas FeSi, com produção anual de cerca de 100.000 t e 240.000t, respectivamente^(7, 8).

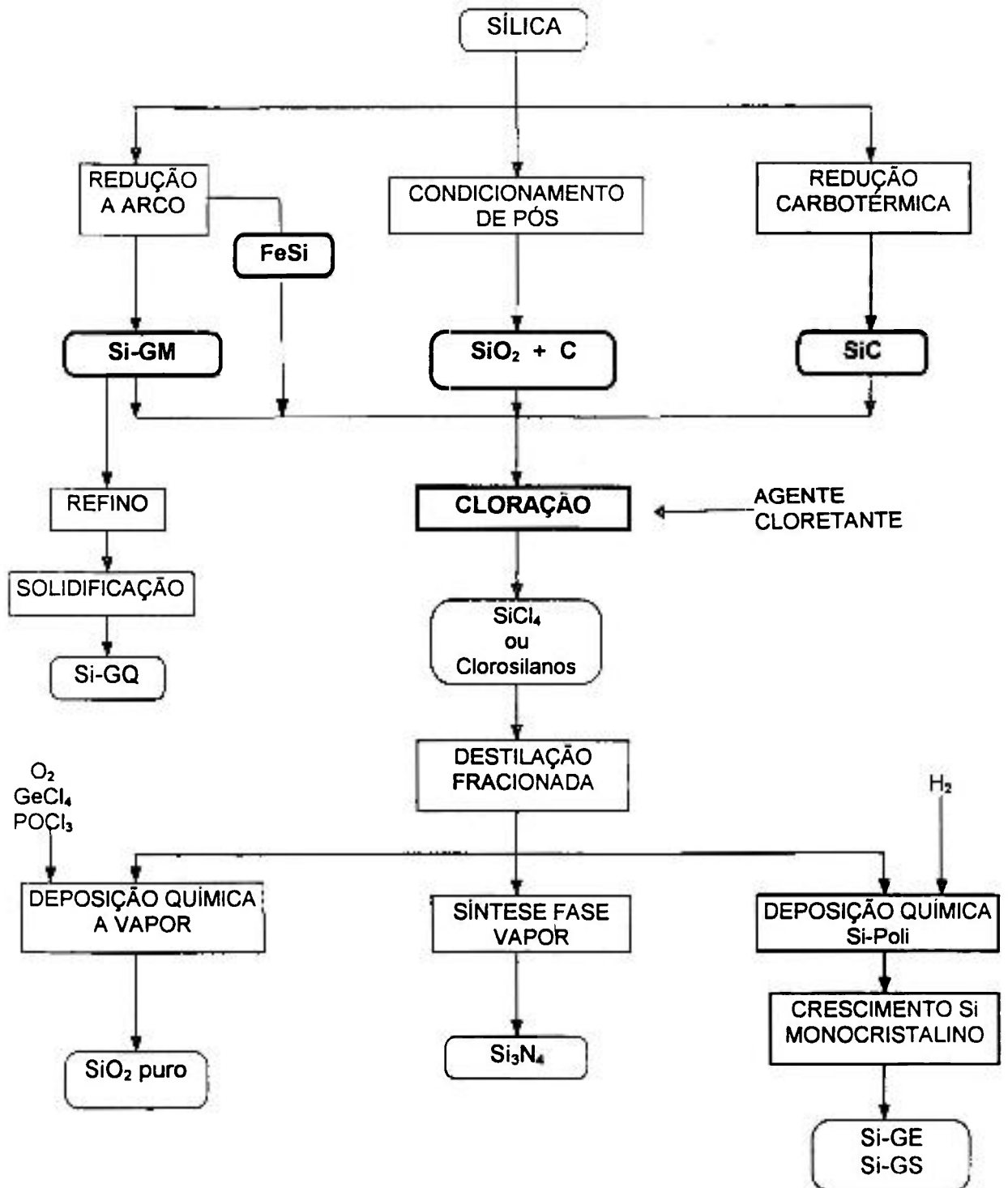


Figura 1.1 - Fluxograma apresentando as principais etapas do processo de obtenção de diversos compostos de silício e de diferentes formas de silício metálico.

A produção de Si-GM e de ligas de FeSi tem crescido a nível mundial^(2, 9 - 11). Além do grande consumo nas indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, o Si-GM vem também se constituindo numa importante fonte de obtenção de tetracloreto de silício e de clorosilanos. O tetracloreto de silício é reconhecido como precursor básico à obtenção de compostos de silício de elevada pureza, destacando-se nitreto de silício (Si_3N_4), sílica (SiO_2) e silício metálico de graus solar (Si-GS) e eletrônico (Si-GE). Tais compostos são utilizados principalmente nas seguintes indústrias: automobilística, cerâmica, eletro-eletrônica e de telecomunicações.

Dentre as várias rotas utilizadas para a obtenção de tetracloreto de silício e de clorosilanos, como compostos intermediários (precursores), destacam-se os processos pirometalúrgicos e químicos que conferem uma maior eficiência na eliminação de impurezas.

A cloração do Si-GM, ou ainda da sílica, do SiC, de ligas metálicas de silício, em destaque na Figura 1.1, é etapa importante na obtenção de silício graus eletrônico e solar (pureza de Si \cong 99,99999%), óxido de silício de elevada pureza (Si \cong 99,99999%) e de materiais cerâmicos de Si_3N_4 (Si \cong 99,9%), uma vez que os produtos obtidos (tetracloreto de silício ou clorosilanos) oferecem maior facilidade de purificação (ordem de ppb) na etapa seguinte do processamento (destilação fracionada).

A obtenção de clorosilanos (SiHCl_3 , SiH_2Cl_2), etc.) a partir da cloração do Si-GM na presença de cloreto de hidrogênio como agente cloretante e também a cloração direta do SiC com gás cloro têm sido objeto de inúmeros estudos^(12 - 18).

No Brasil, alguns estudos conduzidos segundo à rota de cloração do Si-GM na presença de cloreto de hidrogênio foram também realizados, contribuindo para a consolidação de tecnologias nacionais no campo de Si-GE e Si-GS^(19 - 24).

O desenvolvimento do presente trabalho está motivado na escassez de informações detalhadas quanto ao processo de obtenção de SiCl_4 via cloração do Si-GM em presença de gás cloro, cujo produto é de grande importância na produção de materiais cerâmicos de Si_3N_4 . Observou-se, especificamente, uma ausência considerável de estudos explorando aspectos importantes relacionados com a cinética deste processo na faixa de temperatura entre 500 e 700°C.

Assim sendo, os objetivos deste trabalho estão concentrados em uma investigação sobre o efeito de variáveis que afetam a velocidade global da reação. São dadas, ênfase maior, no efeito da granulometria, no desenvolvimento de um equacionamento matemático que descreva o progresso da reação de formação do SiCl_4 e na busca de um entendimento pleno do processo, onde seja possível identificar em função das condições experimentais, as relações existentes entre a reação química e o transporte de massa.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. HISTÓRICO

O tetracloreto de silício foi obtido pela primeira vez em 1823, por JONS JACOB BERZELIUS, a partir da reação do cloro gasoso com a mistura aquecida de sílica e carvão vegetal ^(25, 26). Um ano depois, BERZELIUS obteve o silício na sua forma metálica, por meio da redução do tetracloreto de silício com o potássio metálico aquecido ⁽¹⁾.

Em 1871, TROOST E HAUTEFEUILLE obtiveram tetracloreto de silício por duas rotas: cloração da sílica com o tricloreto de boro como reagente e a cloração direta do silício metálico com o cloro gasoso, em um reator de porcelana, em leito fixo e à temperaturas de operação bastante baixas, da ordem de 280°C ^(26, 27).

GATTERMANN E WEINLIG ⁽²⁸⁾, em 1894 obtiveram diversos cloretos de silício via cloração do silício bruto com cloro gasoso em um tubo aquecido na faixa de temperatura entre 300 e 310°C. O produto obtido continha cerca de 80% de SiCl₄, 20% de Si₂Cl₆ e 0,5 a 1 % de Si₃Cl₈ ^(26, 28). Estes autores também estudaram o processo de cloração da liga FeSi 50% e confirmaram que juntamente com o tetracloreto de silício (SiCl₄) havia formação de hexaclorodissilícico (Si₂Cl₆) e de octoclorodissilícico (Si₃Cl₈). No desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados cerca de 50 quilos de FeSi e 143 quilos de cloro e como resultado foram obtidos cerca de 3 quilos de Si₂Cl₆, 200 gramas de Si₃Cl₈ e mais de 54 quilos de SiCl₄ ⁽²⁸⁾. Os cloretos de silício formados foram purificados pela técnica convencional de destilação fracionada. Propriedades físicas e químicas destes compostos estão citadas no mesmo trabalho, assim como dados operacionais relacionados ao processo.

A partir de 1917, a tecnologia do silício teve um avanço bastante significativo quando foram desenvolvidos os vários processos de obtenção de tetracloreto de silício a partir da cloração da liga ferrosilício, carbeto de silício, sílica e silício metálico, bem como produção de silício metálico grau metalúrgico e de ferrosilício utilizados nas

indústrias de aço. Dentre estes processos pode-se citar o trabalho realizado por HUTCHIN ⁽¹⁸⁾, que apresenta algumas propriedades físicas e químicas do SiCl_4 e descreve diversas rotas de obtenção de SiCl_4 , em escala de laboratório. Dentre as rotas já citadas anteriormente o autor menciona: - cloração da liga cobresilício, da mistura magnésio-silica, do silício com passagem de HCl e naftaleno gasosos. Um outro procedimento citado na literatura ⁽²⁶⁾, refere-se à cloração da sílica com carvão vegetal utilizando cloreto sulfuroso ou fosfogênio como agentes cloretantes.

HUTCHIN ⁽¹⁸⁾ projetou dois tipos de reatores, sendo o primeiro, de quartzo com diâmetro interno de 1 polegada (2,54 cm) e o segundo tubo de grafite de mesmo diâmetro. Neste trabalho foi verificado que o tubo de grafite não é aconselhável, uma vez que devido à porosidade do material, os gases são exauridos ao ambiente. O autor discorre sobre a obtenção de SiCl_4 por cloração de SiC com o cloro gasoso, apesar deste processo exigir temperaturas muito elevadas, da ordem de 1000 a 1250°C. Nesta faixa de temperatura ainda permaneceu uma quantidade de carbono residual no leito.

Ainda em 1917, foi instalada a primeira unidade piloto de produção de SiCl_4 via cloração do SiC pela *Companhia Carborundum dos Estados Unidos*, com uma produção média de 13,6 kg/h de SiCl_4 e com rendimento da ordem de 94%.

Em 1940, ANDRIANOV ⁽²⁶⁾ faz citações no seu trabalho sobre a primeira patente americana divulgada em 1926, onde a rota adotada consistiu na cloração de aluminossilicato na presença de carvão e cloro gasoso. ADRIANOV, desenvolveu um processo de obtenção de SiCl_4 a partir da cloração de FeSi 35% e 65%, na presença de cloro gasoso. O SiCl_4 obtido por esta rota foi utilizado como insumo para a obtenção de ésteres de ácido silícico. A faixa de temperatura utilizada foi de 200 a 700°C, superior àquela utilizada por GUTTERMANN E WEINLIG ⁽²⁸⁾. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo e os condensadores utilizados eram refrigerados com gelo e água. Verificou-se que a exotermicidade da reação pode ser controlada pela passagem do gás cloro através do tubo, sem aquecimento externo do forno. Os resultados mostraram também que a variável temperatura é bastante relevante no rendimento da reação e na formação de diferentes cloretos de silício. À temperatura de reação acima de 450°C, as análises realizadas mostraram maior formação de SiCl_4 , cerca de 3 a 10% de Si_2Cl_6 em relação à massa de SiCl_4 e quantidade ínfima de FeCl_2 . Abaixo de 450°C, maior quantidade de Si_2Cl_6 foi obtida e somente acima de 600°C há formação somente de SiCl_4 . Observou-se também que o

aumento da vazão do gás reagente não influencia no rendimento de obtenção do SiCl_4 .

Em 1943, BRALLIER et alii ⁽²⁹⁾, patentearam um processo tanto de produção de TiCl_4 como de SiCl_4 , via cloração da mistura de $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{Si}$ comercial (pureza = 90%), utilizando o cloro gasoso como agente cloretante. A temperatura de reação foi de 1000°C e a temperatura na saída do reator foi mantida bem acima da temperatura de volatilização dos cloretos correspondentes, em torno de 400°C . Em seguida os produtos foram purificados por destilação fracionada. As matérias primas de partida para os ensaios de cloração consistiram na mistura de briquetes de TiO_2 e C e grânulos de Si comercial. O procedimento consistiu em um pré-aquecimento do forno, seguido da alimentação contínua de matéria prima e de gás cloro em contracorrente. Verificou-se que a quantidade de Si e C alimentados foi suficiente para manter a temperatura de reação, advindo da exotermicidade das reações envolvidas, sem aquecimento externo do forno.

Em uma outra patente, BEATTIE e MICHEL ⁽³⁰⁾ desenvolveram em 1955, um processo de produção de SiCl_4 a partir da cloração do SiC impuro denominado "firesand", contendo 80 a 85% de SiC, 10 a 20% de SiO_2 e cerca de 4 a 7% de C, com o gás cloro. O principal objetivo desta invenção é o aproveitamento de "firesand" apresentando faixa granulométrica entre 50 e 200 malhas Tyler, produzido na unidade piloto de obtenção de SiC, em sistemas de cloração em leito fixo e fluidizado. A faixa granulométrica do SiC já testada pelos outros pesquisadores foi bem maior, da ordem de 1 polegada (2,54 cm). Na unidade experimental em leito fluidizado foram utilizados pós de "firesand" com granulometria -150+200 malhas Tyler e na unidade de cloração em leito fixo foram preparadas pelotas de 1/4 polegadas (0,64 cm) de diâmetro, com adição de solução de melado. A faixa de temperatura utilizada por estes autores variou de 900 a 1100°C .

Estudos relacionados ao processo de obtenção de triclorosilano (SiHCl_3) também foram desenvolvidos. Tal composto é de grande importância na preparação de silício metálico de grau eletrônico e solar (Si-GE/GS).

O triclorosilano foi obtido pela primeira vez em 1857, por BUFF e WOHLER ⁽¹²⁾, fazendo-se passar uma corrente de cloreto de hidrogênio gasoso sobre o silício metálico quente.

O SiHCl_3 começou a ser produzido comercialmente a partir de 1947. A partir desta data, a tecnologia de obtenção de SiHCl_3 teve um grande avanço. Inicialmente a cloração foi realizada em leito fixo ^(13, 14, 16, 24) e atualmente o processo mais utilizado é através de leito fluidizado ^(21, 22, 31, 32).

Dois anos após, a *Companhia E. I. Dupont de Nemours* produziu pela primeira vez, o silício de elevada pureza adequada para aplicação em transistores e em outros equipamentos semicondutores ⁽¹⁾. Em 1951, com a produção de Si-GE em grande escala, as indústrias eletrônicas tiveram uma crescente expansão.

Com o rápido desenvolvimento da tecnologia dos circuitos integrados e, portanto da microeletrônica, e a rápida expansão do campo de aplicação dos mesmos, a partir da década de 70, o uso do silício como material semicondutor tem crescido muito rapidamente, e atualmente o consumo mundial é de mais de 6000 toneladas por ano ⁽²³⁾.

As pesquisas visando a melhoria da qualidade de compostos de silício e de novas aplicações continuaram, por exemplo, no desenvolvimento de obtenção de silanos, matéria-prima para a fabricação de silicones, de fibras ópticas e de cerâmicas à base de silício ^(33, 34 - 37).

A literatura técnica mostra que os trabalhos mais recentes estão essencialmente voltados aos estudos da cloração do Si metálico com HCl gasoso devido ao SiHCl_3 , produto da cloração, oferecer maior vantagem na etapa de preparação de Si policristalino por redução com H_2 , visando a obtenção de Si-GE e Si-GS ^(2, 3, 9, 14, 16, 31, 32).

No Brasil, as publicações relativas a metalurgia extrativa do silício estão voltadas ao estudo de produção de silício de grau metalúrgico, de preparação de SiHCl_3 e obtenção de Si-GE monocristalino.

Em 1980, CARVALHO ⁽²⁴⁾ da *Universidade de Campinas* e em 1982 ALEKSANDROWICZ ⁽¹⁹⁾ do *Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro*, estudaram a síntese de SiHCl_3 a partir de Si-GM na presença de HCl gasoso.

De 1988 até 1993, o *Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo* desenvolveu processos de obtenção de SiHCl_3 puro a partir da cloração de

Si-GM com HCl gasoso para posterior redução a Si-GE; conforme os trabalhos realizados por ALENCAR ⁽²¹⁾, VALENTE ⁽²²⁾ e CASELLA ⁽²⁰⁾.

GREGOLIN ^(4, 23) durante o período de 1979 a 1992 dedicou-se aos estudos dos processos de obtenção e purificação de SiHCl_3 a partir do Si-GM e HCl e também ao desenvolvimento do processo de deposição do silício policristalino.

Desde 1991, FERREIRA NETO ^(38, 39) do *Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)* de São Paulo, SP, e JOSÉ MARTINS ⁽⁴⁰⁾ do *Departamento de Engenharia Metalúrgica* da UFMG, MG, vêm contribuindo ao estudo da qualidade de silício metálico para a fabricação de Si-GQ para posterior obtenção de silicones.

A partir das diversas informações acima citadas, podem ser consideradas relevantes as seguintes:

- 1) A técnica de cloração é de grande potencialidade para obtenção de tetracloreto de silício a partir do silício metálico (Si-GM), das ligas a base de silício, da sílica ou do carbetto de silício. Estes compostos intermediários obtidos da cloração, apresentam maior facilidade de purificação (ordem de ppb) por destilação fracionada.
- 2) Observa-se que o HCl é preferencialmente citado, como agente cloretante, quando o produto desejado é triclorosilano.
- 3) O controle de temperatura durante a operação é importante, devido à formação de compostos diferentes de cloretos de silício. Os resultados da cloração da liga Fe-Si com o gás cloro mostram maior formação de tetracloreto de silício em temperaturas acima de 450°C e abaixo desta temperatura, hexoclorodisilano é formado. À temperatura da ordem de 600°C , a eficiência de obtenção de SiCl_4 aumentou consideravelmente. Na cloração do Si-GM com HCl gasoso, à temperatura abaixo de 350°C , há preferencialmente a formação de triclorosilano e acima desta temperatura há um aumento na formação do tetracloreto de silício. A cloração do carbetto de silício, com o gás cloro torna-se bastante efetiva à temperatura na faixa de 1000 a 1200°C .

- 4) No Brasil, trabalhos realizados pelos pesquisadores da *Universidade de Campinas (UNICAMP/SP)*, do *Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro* e da *Escola Politécnica da USP* (Departamento de Engenharia Química), estão voltados ao desenvolvimento de processos de obtenção e purificação do triclorosilano, utilizando HCl, como agente cloretante.

2.2. RESERVAS, PRODUÇÃO E CONSUMO

2.2.1. Minério de Silício

A presença de silício na crosta terrestre é estimada em torno de 25 a 28%, o que o torna o segundo elemento mais abundante, superado apenas pelo oxigênio ^(1, 33).

Os depósitos minerais de silício encontram-se distribuídos em toda a crosta terrestre, principalmente na forma de sílica (SiO_2) e de silicatos. Sob a forma de sílica é encontrada em quartzitos, areias silicosas e em numerosas variedades cristalinas, geralmente, de quartzo, tridimita, cristobalita e coesita ^(1, 33). Dentre estas variedades cristalinas, o quartzo é o polimorfo mais conhecido. Dentre os silicatos temos o ortossilicato de zircônio (zirconita), silicato de Zr, Fe, Ca e Na (eudalita), silicato e niobato de Na, Ca e Zr (wohlerita), entre outros ⁽⁴¹⁾.

Os depósitos de sílica podem ser classificados em ⁽¹⁾:

- a) Sílica primária: corpos pegmatíticos e diques de quartzo de origens hidrotermais;
- b) Sílica secundária: quartzitos e areias silicosas originados pela erosão, redeposição e compactação. A diferença entre quartzitos e areias silicosas é distinguida pela fratura.
- c) Sílica de substituição: ágatas e jaspes formados pela substituição metassomática da sílica.

No âmbito nacional, os depósitos minerais de sílica encontram-se distribuídos principalmente nas regiões sudeste, sul e nordeste, como pode ser observado na Tabela 2.1 ^(5, 8).

Tabela 2.1 - Reserva e Produção Brasileira de Quartzo e Quartzito.

| Estado | Quartzo | | | Quartzito | | |
|----------------|--------------|-----------|----------------|---------------|-----------|----------------|
| | Reservas (t) | Bruta (t) | Beneficiada(t) | Reservas (t) | Bruta (t) | Beneficiada(t) |
| | 1990 | 1992 | 1992 | 1990 | 1992 | 1992 |
| Bahia | 1646.743 | 1.300 | - | 5.117.835 | 1.267 | - |
| Ceará | 494.824 | 4.050 | 22.190 | - | - | - |
| Espírito Santo | 33.759 | 2 | - | - | - | - |
| Goiás | 131 | - | - | 1.945.368 | - | - |
| Minas Gerais | 14.138.135 | 27.435 | 1.509 | 637.608.555 | 92.278 | 14.773 |
| Pará | 46.631.034 | - | - | - | - | - |
| Paraná | 37.210 | - | - | 6.886.407 | 127.474 | - |
| Rio de Janeiro | 480.432 | - | - | 40.080.000 | 3.000 | - |
| Santa Catarina | 14.084.168 | 1.941 | 160 | - | - | - |
| São Paulo | 554.119 | 3.420 | 3.416 | 1.032.540.920 | 601.498 | 215.740 |

Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral^(5, 8).

Com relação aos cristais de quartzo, o Brasil produz a nível mundial, quase a totalidade de lascas de quartzo (matéria-prima básica para a produção de quartzo cultivado e quartzo fundido). O quartzo cultivado é um substituto do quartzo natural com propriedades piezoelétricas semelhantes, utilizado para produção de cristais osciladores, filtros, sensores, transdutores empregados nas indústrias eletro-eletrônicas, telecomunicações, automobilísticas e relojoeiras.

No Japão e Estados Unidos concentram-se os maiores produtores (90%) de quartzo cultivado obtido a partir de lascas de quartzo, importado do Brasil desde a 2ª Guerra Mundial ^(5, 33, 42). No Brasil, pode-se citar os extensos trabalhos desenvolvidos tanto pelo *Centro de Tecnologia (CETEC)* da UFMG, desde 1978, sobre a obtenção de quartzo cultivado, como pela empresa *ABC-XTAL* do Rio de Janeiro, que produz cerca de 1% da produção mundial de quartzo cultivado ⁽⁴²⁾.

2.2.2. Silício Metálico Graus Metalúrgico, Químico, Eletrônico e Solar

O Si-GM vem sendo considerado um insumo básico para obtenção de outras formas de silício utilizados em alta tecnologia, tais como: - Si-GQ, Si-GE e Si-GS.

A tecnologia de produção de Si-GM é amplamente difundida a nível mundial. Neste sentido, o Brasil vem sendo um dos maiores produtores mundiais de Si-GM, como pode ser observado na Tabela 2.2 ^(8, 43, 44). A capacidade instalada de Si-GM foi aproximadamente de 168.000 toneladas em 1995⁽⁴⁴⁾.

Dentre os produtores nacionais de Si-GM, a empresa *Ligas de Alumínio S.A. (Liasa)* destaca-se como a maior produtora desse metal ⁽⁴⁴⁾. Na Tabela 2.3 pode ser observada a evolução da capacidade instalada de produção das empresas nacionais de Si-GM, bem como a capacidade da *Liasa* com participação em torno de 25% da capacidade total brasileira, em 1995 ^(8, 43, 44).

O consumo interno de Si-GM atingiu cerca de 23% da capacidade instalada de produção e sua maior parte, cerca de 77% da produção, foi destinada para exportação⁽⁴⁴⁾.

Tabela 2.2 - Mercado Mundial de Si-GM. Capacidade Instalada de Produção^(8, 43, 44).

Unid: 10³ t

| País | Capacidade Instalada | |
|----------------------------------|----------------------|------------|
| | 1985 | 1992 |
| USA | 153 | 169 |
| Canadá | 25 | 25 |
| Subtotal Am. Norte | 178 | 194 |
| Argentina | 4 | 4 |
| Brasil | 39 | 175 |
| Subtotal Am. Sul | 43 | 179 |
| França | 70 | 80 |
| Alemanha Ocidental | 12 | 12 |
| Itália | 24 | 29 |
| Noruega | 125 | 140 |
| Portugal | 35 | 35 |
| Espanha | 12 | 12 |
| Suécia | 22 | 22 |
| Suiça | 10 | 10 |
| Iugoslávia | 40 | 40 |
| Subtotal Europa Ocidental | 350 | 380 |
| África do Sul | 42 | 45 |
| Índia | 5 | 5 |
| Austrália | 0 | 55 |
| Subtotal outros | 47 | 105 |

Tabela 2.3 - Evolução da Capacidade Instalada de Produção das Empresas Nacionais^(8, 43, 44)

Unid: 10³t

| Produtores | 1987 | 1988 | 1992 | 1995 |
|--|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Cia. Brasileira Carbureto de Cálcio (CBCC) | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 22,0 |
| Cia. Fluminense (CIF) | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Eletrometalur | 13,0 | 13,0 | 20,0 | 22,0 |
| Liasa - Ligas de Alumínio S.A. | 21,0 | 39,0 | 48,0 | 42,0 |
| Eletrolla S.A. | 17,9 | 17,9 | 17,9 | 10,0 |
| Camargo Corrêa Metais | - | 32,0 | 32,0 | 36,0 |
| Cataguazes | - | - | 26,0 | 16,0 |
| Cia. Ferroligas Minas Gerais | - | 7,5 | 22,5 | 18,0 |
| TOTAL | 61,3 | 118,8 | 175,8 | 168,4 |

A produção de Si-GE policristalino localiza-se basicamente nos EUA, Japão e Europa. No Brasil ainda não há produção de Si-GE policristalino. Algumas empresas brasileiras têm atuado nas diversas etapas do processamento de produção de Si-GE, como por exemplo, a empresa *Heliodinâmica de São Paulo* que tem produzido cristais de Si-GE monocristalino (a partir do Si-GE policristalino importado), que são cortados em lâminas para composição de células solares (Si-GS).

Com relação ao Si-GQ obtido a partir do Si-GM, os dados mais recentes revelam que a produção nacional, bem como o consumo interno de Si-GQ são bastante baixos, visto que a participação do Brasil neste setor é recente⁽⁴⁵⁾.

2.3. APLICAÇÕES

2.3.1. Sílica

Os depósitos de sílica encontrados na natureza podem ser classificados em quartzo, quartzito e em areias silicosas. Da lavra do cristal natural de quartzo originam-se 3 tipos (quartzo bruto, quartzo lascas, quartzo pó), de interesse industrial. Dos

quartzitos e das areias silicosas são classificados três tipos de granulados (A,B,C), dependendo da sua aplicação.

A Tabela 2.4 apresenta um resumo geral deste quadro, ilustrada com aplicações dos produtos obtidos.

2.3.2. Tetracloreto de Silício

A importância do tetracloreto de silício está na sua função de matéria prima intermediária para obtenção de compostos de elevada pureza como nitreto de silício (Si_3N_4), óxido de silício puro (SiO_2) e silício metálico grau eletrônico e solar (Si-GE / GS). Estes compostos encontram inúmeras aplicações em diversos segmentos das indústrias, conforme ilustrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 - Principais Aplicações do Mineral Sílica ⁽⁴²⁾

| MATÉRIA PRIMA MINERAL SÍLICA | APLICAÇÕES |
|--------------------------------------|---|
| QUARTZO | |
| Quartzo Bruto | - Osciladores, filtros, sensores, transdutores, sementes para cultivo (quartzo cultivado). |
| Quartzo Lascas | - Lascas para cultivo (quartzo cultivado), peças ornamentais. |
| Quartzo pó (100 - 200 malhas Tyler) | - Tubos de quartzo, envoltórios de lâmpadas de vapor de mercúrio ou sódio. |
| Quartzitos - Areias Silicosas | |
| Granulado A | - Fibras ópticas, tubos para fibras ópticas e para difusão, vidro óptico, vidraria, bulbos, lâ de sílica, fios de sílica, blocos de sílica, cadinhos. |
| Granulado B | - Si-GM, aços e ligas especiais, SiCl_4 , clorosilanos, silicones, Si-GE, Si-GS, fibras ópticas, Si_3N_4 , tubos e bastões, quartzo sintético. |
| Granulado C | - SiC (carborundum), vidro comum, abrasivos, refratários, vidros planos, vasilhames, vidraria. |

Tabela 2.5 - Aplicações de Compostos de Silício de Elevada Pureza.

| COMPOSTOS DE SILÍCIO | APLICAÇÕES | INDÚSTRIAS |
|--|--|-------------------|
| Nitreto de Silício | Ferramentas de corte, componentes de motor de combustão interna, turbinas a gás, rolamentos de alta velocidade, selos mecânicos, rotores turbo compressores, pistões, camisas de cilindros | Cerâmica Avançada |
| Óxido de Silício Puro | Fibras Ópticas | Telecomunicações |
| Silício Metálico Grau Solar (Si-GS) | Células fotovoltaicas para geração de energia elétrica | Elétrica |
| Silício Metálico Grau eletrônico (SI-GE) | Circuitos integrados, transdutores, transistores, tiristores, chips, detetores, retificadores. | Eletrônica |

Além das aplicações já abordadas neste trabalho, o SiCl_4 constitui um importante insumo principalmente na indústria química para a produção de silicones, sílica-gel, sílica coloidal, sílicas pirolíticas, silicato de etila e outros componentes silícicos e organo-silícicos.

2.3.3. Silício Metálico Grau Metalúrgico e Ferrosilício

Dentre os produtos apresentados na Figura 1.1, o Si-GM e as ligas FeSi são considerados os de menor sofisticação, onde a tecnologia para a sua produção é amplamente difundida a nível mundial. O grau de sofisticação, tanto a nível de processo como de produto, aumenta do Si-GM para Si-GE.

O Si-GM e o FeSi têm sido principalmente utilizados pelas indústrias metalúrgica e siderúrgica. O consumo nestes setores chega a atingir cerca de 50% da produção^(1,33). Destacam-se as seguintes aplicações:

- Indústria Metalúrgica: Si-GM como agente grafitizante é usado para fabricação de peças forjadas e de produtos fundidos.
- Indústria Siderúrgica: Si-GM é usado como agente desoxidante e como elemento de liga em aços especiais visando garantir as especificações químicas e elétricas e bem como aumentar o limite de resistência à tração, à

corrosão e à oxidação em temperaturas elevadas. É utilizado na fabricação de ligas, como as de Al, Fe, Cu e Ni⁽¹⁾.

O FeSi é utilizado como agente desoxidante e como elemento de liga na produção de aço e de aços especiais. O pó de FeSi, obtido durante o seu processamento, é também de grande uso na produção de ligas de magnésio.

Atualmente, o Si-GM vem se constituindo em uma matéria prima básica para a obtenção de outras formas de Si (Si-GE, Si-GS, Si-GQ), de elevado conteúdo tecnológico.

2.3.4. Silício Grau Químico

O Si-GQ tem se destacado como uma matéria prima de fundamental importância na moderna tecnologia. É utilizado principalmente para a produção de silanos de onde deriva a família de silicones, lubrificantes, plastômeros, agentes antiespumantes e compostos repelentes a água ^(34, 35, 46, 47). A participação do Brasil neste setor é recente, as entidades envolvidas com pesquisas, *IPT/SP* e *IPEN - CNEN/SP*, vêm atuando em um projeto integrado, o desenvolvimento de um processo controlado de obtenção de Si-GQ de elevada reatividade e seletividade para síntese de silanos empregados para a produção de silicones ^(39, 45).

2.3.5. Carbetto de Silício (SiC)

O carbetto de silício conhecido como carborundum, é um produto industrial de grande destaque devido à sua grande estabilidade térmica, boa resistência mecânica e à fluência, dureza e resistência à oxidação. Tem sido aplicado na área termo-mecânica onde são exigidos esforços mecânicos em altas temperaturas. Com estas características, o SiC é usado na confecção de ferramentas de corte, elementos de aquecimento de fornos elétricos, peças para instrumentação de precisão, peças para motores. Esse composto é também um precursor para a obtenção de tetracloreto de silício.

2.4. PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE CLORAÇÃO DE Si METÁLICO

No presente estudo, o processo adotado consiste na cloração do metal silício em presença do cloro gasoso. Dentre os compostos envolvidos, algumas propriedades são listadas na Tabela 2.6 ^(18, 48, 49, 50).

Tabela 2.6 - Propriedades dos Compostos de Interesse no Processo de Cloração do Si ^(18, 48, 49, 50)

| PROPRIEDADE | COMPOSTO | | |
|---|---|--------------------|-------------------|
| | Si-GM | Cl ₂ | SiCl ₄ |
| Massa Molar (g/mol) | 28,086 | 70,914 | 169,914 |
| Ponto de Fusão (°C) | 1410 - 1412 | -100,98 | -89 |
| Ponto de Ebulição (°C) | 2480 | -34,05 | 56,9 - 58 |
| Densidade a 25°C (kg/m ³) | 2320 ± 0,02 | 2491*; 1560** | 1480 |
| Pressão de vapor (Pa) | $\log P = -156,76T - 0,0042\log T + 0,0809$ | 20,6187 (T = 25°C) | 1,9614 (T = 25°C) |
| Calor latente de Fusão/evaporação (kcal/kg) | 11,1 ± 0,4 | 68,7 | 37 |
| Calor de formação (kcal) (Si + 2Cl ₂ ↔ SiCl ₄) | - | - | 128,80 |
| Temperatura crítica (°C) | - | 144 | 230 |
| Módulo de elasticidade (kg/mm ²) | 11.445 | - | - |

* Densidade do Cl₂ a 20°C

** Densidade do Cl₂ a -33,6°C

Outras propriedades e características dos compostos envolvidos na cloração merecem ser mencionadas, tais como:

2.4.1. Tetracloreto de Silício

O SiCl₄ é um líquido incolor, altamente tóxico por inalação, ingestão ou contato com a pele. Ao contato com a umidade libera vapores brancos em abundância, devido a formação de ácido clorídrico e sílica.

A presença de umidade em sistemas experimentais de cloração é prejudicial, pois o SiO_2 pode se depositar nas paredes dos tubos de passagem dos produtos voláteis, obstruindo-os.

Algumas das propriedades químicas do SiCl_4 são apresentadas abaixo ⁽²⁷⁾:

- À temperatura acima de 600°C , reage com o oxigênio, conforme a reação:
 $4\text{SiCl}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{Si}_2\text{OCl}_6(s) + 2\text{Cl}_{2(g)}$. E, acima de 1000°C , é oxidada a sílica;
- À temperatura acima de 1500°C e sob atmosfera de hidrogênio, reage prontamente com o carbono formando o carbetto de silício, conforme a reação: $\text{SiCl}_4 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{SiC} + 2\text{Cl}_2$;
- Reage com o Fe a partir de 900°C e com o Co e Ni a partir de 1200°C .
- Na faixa de temperatura entre 1000 e 1400°C , os vapores de SiCl_4 reagem com o Si metálico formando hexacloreto de silício segundo a reação: $\text{Si} + 3\text{SiCl}_4 \leftrightarrow 2\text{Si}_2\text{Cl}_6$;
- O SiCl_4 reage também com compostos orgânicos tais como: álcoois, fenóis e aminas.

2.4.2. Silício Metálico

Com relação à qualidade do metal empregado, a classe Si/4 da norma ABNT - NBR 6196-87 ⁽⁵¹⁾ para o Si-GM comercializado no Brasil é a que mais se aproxima da especificação internacional da *Dow Corning* para o Si metálico empregado na obtenção de SiCl_4 e de demais clorosilanos. A Tabela 2.7 apresenta as especificações do Si metálico encontradas na literatura ^(11, 51).

É importante mencionar que a pureza desta matéria prima pode chegar a 99,5% por meio de seleção do produto final e/ou tratamentos adicionais como a lixiviação.

O silício metálico apresenta diferentes estruturas cristalinas conforme o seu método de preparação, podendo estar na forma cúbica (diamante), hexagonal ou octaédrica ⁽¹¹⁾.

Quanto às propriedades químicas do Si metálico tem-se ⁽¹¹⁾:

- É praticamente estável em todos os ácidos em qualquer concentração, mesmo em ácido fluorídrico;
- Dissolve-se facilmente em soluções alcalinas (soda), com liberação de hidrogênio, segundo a reação: $\text{Si}_{(s)} + 4\text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{SiO}_{4(aq)}^{-4} + 2\text{H}_{2(g)}$;
- Dentre os elementos dos grupos alcalinos e alcalinos-terrosos, reage apenas com o lítio e magnésio formando-se LiSi e Mg₂Si respectivamente;
- Forma ligas com a maior parte dos metais (CuSi, FeSi, CaSi, etc.);
- Possui eletroafinidade pouco marcante, formando as ligações covalentes;
- Partículas bastante finas e em contato com uma corrente de oxigênio a quente, formam a sílica (composto estável). A reatividade varia em função do tamanho das partículas (granulometria), superfície específica e teor de impurezas.

Tabela 2.7 - Impurezas Presentes no Si-GM ^(11, 51)

| ELEMENTO (máx) | ABNT (Si/4) (% em massa) | DOW CORNING (% em massa) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Fe | 0,30 | 0,55 |
| Ca | 0,20 | 0,35 |
| Al | 0,40 | 0,35 |
| Pb | - | 0,001 |
| Bi | - | 0,002 |
| Cr | - | 0,03 |
| C | 0,10 | - |
| Outros | 0,50 | - |

2.4.3. Cloro

O cloro é um gás perigoso, extremamente irritante e sufocante. O cloro no estado líquido ou gasoso não é inflamável ou explosivo e sua coloração é verde-amarelada.

Com relação às propriedades químicas podem ser citadas ⁽⁵²⁾:

- Possui grande afinidade química com muitas substâncias, reagindo com a maioria dos elementos, com vários compostos orgânicos e inorgânicos. Em temperaturas elevadas reage violentamente com diversos metais;
- É 2,5 vezes mais denso que o ar;
- Na presença de umidade formam-se ácido clorídrico e ácido hipocloroso;

Quanto à sua reatividade com os metais pode ser mencionado que ⁽⁵²⁾:

- A velocidade de reação do cloro anidro aumenta rapidamente acima da temperatura crítica do metal;
- Abaixo de 121°C, os metais Fe, Cu, Pb, Ni, Pt, Ag e Ta, não reagem com o cloro anidro;
- À temperatura ambiente, o cloro anidro reage com Al, As, Au, Hg, Se, Tl, Sn e Ti;
- O aço carbono inflama-se a 251°C na presença de cloro;
- O cloro hidratado, principalmente em consequência dos ácidos clorídrico e hipocloroso formados por meio da hidrólise, é bastante corrosivo para os metais. Os metais tais como: platina, prata e tântalo são resistentes ao cloro.

2.5. PROCESSOS DE CLORAÇÃO - REVISÃO

A cloração é um processo pirometalúrgico envolvendo reações do tipo sólido-gás, onde os produtos formados são na sua maioria cloretos metálicos. Propriedades dos cloretos metálicos como baixo ponto de fusão e alta volatilidade, ou bem como alta reatividade do gás cloro com metais, viabilizam a utilização da técnica de cloração. A Tabela 2.8 ilustra as temperaturas de fusão e de ebulição de alguns cloretos, oxicloretos e de clorosilanos ^(12, 53). As características desses cloretos, oxicloretos metálicos e clorosilanos permitem a separação entre estes compostos pelo processo químico convencional de destilação fracionada.

A técnica de cloração tem sido empregada em várias etapas de extração de metais, beneficiamento químico de minerais, separação de elementos químicos com propriedades similares, preparação de ligas e produtos intermediários puros e refino de metais ⁽⁵³⁾. Esta técnica teve um grande impulso na década de 40 e 50 com a introdução do *Processo KROLL* ^(54 - 59) que trata da redução de cloretos pelo magnésio.

No Brasil, os trabalhos relacionados à cloração foram iniciados na década de 70 ^(60 - 62). Segundo esses trabalhos, a técnica foi empregada para a cloração de minérios visando a obtenção de cloretos de zircônio e titânio. Mais recentemente, vários trabalhos ^(63 - 81) sobre a cloração de materiais contendo zircônio, titânio, nióbio, tântalo foram publicados.

Tabela 2.8 - Temperaturas de Fusão e de Ebulição de Cloretos, Oxicloretos e Clorosilanos ^(12, 53).

| COMPOSTO | TEMPERATURA DE FUSÃO (°C) | TEMPERATURA DE EBULIÇÃO (°C) |
|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| SiCl ₄ | -68 | 58 |
| Si ₃ Cl ₈ | - | 216 |
| Si ₂ Cl ₆ | - | 147 |
| SiHCl ₃ | - | 31,5 |
| SiH ₂ Cl ₃ | - | 12 |
| SiH ₃ Cl ₃ | - | -10 |
| ZrCl ₄ | - | 334* |
| TiCl ₄ | - | 136 |
| AlCl ₃ | - | 187* |
| FeCl ₂ | 677 | 1012 |
| FeCl ₃ | 304 | 332 |
| NbOCl ₃ | - | 335* |
| NbCl ₅ | 204 | 250 |
| SnCl ₂ | 247 | 652 |
| TaCl ₅ | 217 | 240 |
| BaCl ₂ | 962 | 1066 |
| CaCl ₂ | 772 | 2077 |
| MgCl ₂ | 714 | 1418 |

* Temperatura de Sublimação

Um critério importante no projeto de um sistema de cloração é a seleção adequada de materiais de construção para os diversos componentes do sistema que

resistam ao ataque corrosivo de cloro, tipo de leito da carga, tipo de aquecimento do leito, propriedades físicas e químicas dos cloretos e oxicloretos metálicos e aspectos operacionais ⁽⁶³⁾.

A seleção de materiais de construção do sistema de cloração depende, basicamente, da temperatura de operação e da atmosfera. Alguns tipos de ligas à base de níquel são utilizadas para fabricação de reatores onde as temperaturas de cloração são mais baixas ($T < 500^{\circ}\text{C}$) ⁽⁶³⁾. Para temperaturas elevadas recomenda-se materiais como quartzo, grafite de alta densidade e cerâmica de alta alumina 99%.

O modelo matemático é uma ferramenta de grande importância na interpretação dos resultados experimentais da cinética da reação envolvida, no projeto e otimização de reatores e bem como na automação de equipamentos do processo.

De uma maneira geral, os cloretos e os oxicloretos metálicos, bem como os clorosilanos podem ser obtidos a partir de reações de:

- Cloração direta de metais e ligas;
- Cloração de óxido, de concentrado e de minérios geralmente na presença de um agente redutor e;
- Cloração direta de carbetos e nitretos.

Algumas publicações relativas à cloração direta do metal serão revistas, uma vez que o presente trabalho utiliza amostras metálicas de silício em diversas faixas granulométricas.

A cloração direta de metais é, geralmente, o método mais fácil de obtenção de cloretos metálicos. O produto da cloração mais estável é, normalmente, formado no estado de maior valência do metal.

Os primeiros estudos sobre as reações envolvendo metal e gás foram realizados em 1915 por LANGMUIR ⁽⁶²⁾, onde foi utilizado um filamento aquecido de tungstênio e os gases reagentes confinados em bulbos. Este trabalho mostra que a reação entre o tungstênio metálico e o cloro atômico é mais rápida do que o cloro molecular em baixas temperaturas de reação. Além disso, foi verificado que à medida que a temperatura aumenta, a reatividade entre cloro e o tungstênio diminui e os produtos intermediários da reação são instáveis.

Mais tarde, nas décadas de 50 e 60, estudos similares foram realizados por MC KINLEY E SHULER ^(83, 84), utilizando o níquel metálico. A reação foi realizada em uma câmara à vácuo, na faixa de temperatura entre 1200 e 1700K e pressões bastante baixas de 0,08 a 0,4 mmHg. Estes pesquisadores também verificaram que a cinética da reação não depende da temperatura uma vez que o valor da energia de ativação obtido é bastante baixo, da ordem de 2 kcal/mol. Observaram que a reação entre o cloro e o níquel é diretamente proporcional à concentração de cloro e sugeriram uma dissociação inicial da molécula de cloro na superfície do níquel metálico.

Em 1972, FRUEHAN ⁽⁸⁵⁾, realizou um estudo termogravimétrico da cinética de cloração de ferro (528 a 912K), níquel (890 a 1249K) e estanho (340 a 396K) utilizando uma mistura de gases cloro-argônio e hélio-cloro como agente cloretante. Nesta faixa de temperatura os produtos formados eram gasosos, sendo preferencialmente formados FeCl_3 , NiCl_2 , SnCl_4 . A matéria prima de partida consistiu de tiras de alta pureza (99,99%) de 10 mm de espessura e pelotas de 1,5 cm de diâmetro.

1. Cinética de cloração de ferro na presença de uma mistura de $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ e/ou $\text{Cl}_2\text{-He}$.

Nos experimentos iniciais de cloração de tiras de ferro metálico puro realizados com amostras não previamente tratadas com H_2 , os resultados de rendimento de cloração obtidos não foram reprodutíveis. Observou-se que quando as amostras foram submetidas a um pré-tratamento com H_2 , antes da cloração, as taxas foram reprodutivas, proporcionais à área geométrica. Na temperatura de reação entre 528 a 620K, houve formação de uma camada de cloreto ferroso (FeCl_2) na superfície da amostra.

FRUEHAN observou que para uma temperatura de reação de 620K, a cinética de cloração é controlada pela reação química e a energia de ativação é da ordem de 23 kcal/mol para a formação do complexo ativado $(\text{FeCl}_3)_2$. Verificou-se desta forma que a esta temperatura, a pressão parcial de Fe_2Cl_6 é alta e a cinética de reação não poderia ser controlada pela transferência desse cloreto através da camada de filme gasoso. A reação global a esta temperatura envolve uma série de etapas:

- a) O gás cloro reage rapidamente com o ferro para formar $\text{FeCl}_{2(s)}$ na superfície da amostra;
- b) O gás cloro reage com $\text{FeCl}_{2(s)}$ controlando a cinética de reação global.

Conforme o autor, o mecanismo de cloração do ferro ocorre inicialmente com a formação e crescimento da camada de FeCl_2 . Esta etapa é controlada pela difusão do gás cloro através desta camada, com velocidade inversamente proporcional à espessura. Após determinado tempo de reação, a espessura da camada irá continuar crescendo até um certo limite, dependendo da difusão de reagentes e de produtos através da camada limite.

Para temperaturas acima de 850K, a cinética da reação independe da temperatura, porém, apresenta uma influência da concentração do gás cloro bem como da mistura gasosa de He- Cl_2 e de Ar- Cl_2 . Os resultados obtidos levaram à concluir que para as temperaturas elevadas (> 850K) a velocidade de reação é controlada pela difusão da mistura gasosa através da camada limite do filme gasoso na superfície da amostra. Nestas condições, para a cloração de tiras metálicas de ferro, o coeficiente de transferência de massa é dada pela equação ⁽⁸⁵⁾:

$$J_{\text{Cl}_2} = \frac{k_g}{RT} P_{\text{Cl}_2} \quad [2.1]$$

Onde:

k_g = coeficiente de transferência de massa

J_{Cl_2} = fluxo molar de Cl_2

R = constante dos gases

T = temperatura

P_{Cl_2} = pressão parcial de gás cloro.

Conforme FRUEHAN, para esferas de ferro, em presença da mistura de He- Cl_2 a 923K, a difusão do Cl_2 através da camada gasosa em torno da esfera é a etapa controladora do processo e nesta condição o coeficiente de transferência de massa é dada pela equação:

$$k_g = \frac{D_{Cl_2}}{d_p} (2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3}) \quad [2.2]$$

onde:

d_p = diâmetro da esfera;

D_{Cl_2} = difusividade do cloro;

Re = número de Reynolds;

Sc = número de Schmidt.

Para a faixa intermediária de temperatura 680 - 850K, a velocidade de reação é controlada pelas duas etapas discutidas acima, em série.

ii. Cinética de cloração de níquel na presença de uma mistura de Cl_2 -Ar e/ou Cl_2 -He.

Quanto à cloração de tiras metálicas de níquel na presença de mistura de He- Cl_2 ou Ar- Cl_2 , em temperaturas de 890K e 1000K, FRUEHAN⁽⁸⁵⁾ considerou a possibilidade da ocorrência da reação em três etapas, a saber:

- a) Transferência de $NiCl_2$ gasoso através da camada limite do filme gasoso, pois a pressão de vapor de $NiCl_2$ é mais baixa do que a de $FeCl_3$. A cinética da reação depende da vazão do gás cloro e diminui com o aumento da concentração do gás cloro, devido à diminuição da difusividade de $NiCl_2$ com o aumento da relação Cl_2 :He.
- b) A transferência do gás cloro através da camada gasosa estagnada. Nesta etapa, a velocidade não depende da temperatura, dependendo entretanto da vazão do gás reagente, sendo a velocidade da reação proporcional à pressão parcial de cloro.
- c) Como a reação química na superfície da amostra é lenta, a velocidade independe da vazão do gás reagente, porém depende da pressão parcial de cloro e da temperatura de reação.

Os experimentos realizados por FRUEHAN⁽⁸⁵⁾, mostraram que para temperaturas abaixo de 1000K, a velocidade de reação é controlada pelo transporte do produto gasoso $NiCl_2$ através da camada limite do filme gasoso.

Para a faixa de temperatura entre 1100 e 1240K a velocidade da reação depende da vazão do gás cloro e é proporcional à pressão parcial de cloro, independente da temperatura. Concluiu-se que, nesta faixa de temperatura, a etapa controladora da velocidade é o transporte de Cl_2 através da camada gasosa estagnada ao redor da amostra.

Para a faixa intermediária de temperatura entre 1000 e 1100K, a velocidade é controlada pelo transporte de NiCl_2 ou de Cl_2 dependendo da temperatura e da pressão parcial de cloro utilizadas. Nesta faixa de temperatura, quando o transporte de Cl_2 é a etapa controladora da velocidade, não há dependência da temperatura e o valor encontrado para a energia de ativação é baixo, próximo ao valor determinado por MC KINLEY e SHULER ^(83 - 85).

iii. Cinética de cloração de estanho na presença de uma mistura de Cl_2 -Ar e/ou Cl_2 -He.

FRUEHAN ⁽⁸⁵⁾ conduziu também experimentos de cloração utilizando tiras metálicas de estanho, em uma faixa de temperatura bastante baixa comparada com aquela que vinha estudando para a cloração de outros metais, ou seja, entre 340 e 396K. Foi utilizada a mistura de He- Cl_2 como agente cloretante. Nesse estudo, observou-se que a velocidade de reação é proporcional à pressão parcial de cloro, depende da vazão do gás reagente e independe da temperatura. Verificou-se também, que a pressão de vapor de SnCl_4 é bastante baixa na faixa de temperatura estudada. Desta forma, como nos estudos anteriores, sobre a cloração de Fe e Ni, a velocidade neste caso é controlada pelo transporte de Cl_2 para a superfície da amostra, na faixa de temperatura estudada.

Um ano depois, em 1973, FRUEHAN e MARTONIK ⁽⁸⁶⁾ utilizaram o mesmo arranjo experimental de cloração de Fe, Ni e Sn com o cloro gasoso ⁽⁸⁵⁾, para estudar a cinética de cloração de Ni e Fe em presença de cloreto de hidrogênio gasoso. O $\text{HCl}_{(g)}$ utilizado foi de grau eletrônico (99,99%) misturado com gás hélio ou argônio, por meio de rotâmetros especiais.

iv. Cinética de cloração de níquel na presença de uma mistura de He-HCl:

O comportamento cinético da cloração de níquel com He-HCl, para temperaturas entre 850 e 920K, à pressões elevadas do gás reagente, foi similar à cloração do Ni com He-Cl₂, discutida anteriormente ⁽⁸⁵⁾. Neste estudo, o HCl_(g) inicialmente reage com o níquel para formar uma camada fina de NiCl_{2(s)} na superfície acarretando no aumento de peso da amostra. Observou-se que a velocidade de reação depende da vazão do HCl gasoso, independe das pressões parciais elevadas de HCl e varia apreciavelmente com a temperatura (850 a 920K). Concluiu-se que, a cinética da reação é controlada pela difusão de NiCl_{2(g)} através da camada limite do filme gasoso.

Para temperaturas elevadas (> 1000K), os resultados experimentais mostraram que não há formação de NiCl₂, sendo que a velocidade de reação depende da temperatura e é proporcional à pressão parcial de HCl. Estas observações mostraram que a etapa controladora é a reação química. Entretanto, os resultados obtidos mostraram também que a velocidade de reação depende da vazão do gás. À medida em que a concentração de HCl diminui com a diluição do gás argônio ao invés de hélio gasoso, a velocidade diminui, havendo maior tendência a um controle por transferência de massa. A velocidade é controlada pela difusão de HCl em contracorrente com NiCl_{2(g)} através da camada limite.

v. Cinética de cloração de ferro na presença de uma mistura de Ar-HCl ou de He-HCl:

A cloração do ferro pela mistura de Ar- HCl, para a faixa de temperatura entre 965 e 1175 K depende da vazão do gás reagente. A cinética de cloração pela mistura He-HCl é mais rápida do que pela mistura Ar-HCl sob às mesmas condições operacionais. O mecanismo e a etapa controladora da reação de cloração do Fe pelo HCl são similares àqueles para o sistema Ni/HCl, ou seja, a cinética é controlada pela difusão de FeCl_{2(s ou g)} através da camada limite do filme gasoso.

Para temperaturas elevadas, foi verificado que a etapa controladora da reação de cloração entre Fe e o HCl é similar àquela obtida para cloração do Ni pelo HCl, isto é, a cinética é controlada pela difusão em contracorrente entre HCl e FeCl_{2(g)} através da camada limite do filme gasoso de argônio.

Para a faixa intermediária de temperatura, tanto para a cloração de Ni como de Fe, existe um valor de pressão parcial de HCl crítico para o qual há formação de cloretos condensados. Se P_{HCl} for maior do que o valor crítico, há a formação dos cloretos condensados e a velocidade é controlada pela vaporização do cloreto. Se P_{HCl} for menor, a cinética é controlada pela difusão dos gases HCl e cloretos metálicos formados em contracorrente.

LANDSBERG & BLOCK⁽⁸⁷⁾ realizaram um estudo da cinética de cloração de Ge, Si, Fe, W, Mo, Nb e Ta, utilizando uma termobalança "Ainsworth AU-AV-1". Estudaram o efeito das variáveis tais como: temperatura, concentração de cloro, área superficial na cinética de cloração e a influência da radiação gama sobre o sistema de cloração. As matérias primas utilizadas neste estudo apresentaram três formas físicas:

- i. Fragmentos irregulares de Si e Ge policristalinos de grau espectrográfico em cadinhos;
- ii. Pequenos pedaços de Si e Ge perfurados e suspensos por fibras de quartzo;
- iii. Chapas finas laminadas de Fe, Ta e Nb e chapas de 0,020 polegadas (0,0508 cm) de Mo e W perfuradas em uma extremidade e suspensas por fibras de quartzo.

O procedimento adotado por LANDSBERG e BLOCK consistiu na passagem de gás argônio com uma vazão de 200 cm³/min durante um período não inferior a 15 horas. Após a passagem do gás inerte, aqueceu-se o reator de cloração e ao atingir-se a temperatura de operação, injetou-se gás cloro por 15 minutos e com vazão pré-determinada, através das amostras pesando 200 mg de metal.

As faixas de temperaturas estudadas e os valores de energia de ativação encontrados foram:

- i. Ge: 27 kcal/mol (233 - 241°C)*,
- ii. Si: 33 kcal/mol (375 - 485°C)*,
- iii. Fe: laminado a frio: 20 kcal/mol (259 - 325°C),
 recozido: 21 kcal/mol (293 - 337°C),
- iv. W: 43 kcal/mol (617 - 776°C),
- v. Mo: 37 kcal/mol (445 - 491°C),
- vi. Nb: 34 kcal/mol (229 - 255°C),

vii. Ta: 29 kcal/mol (370 - 449°C).

* para cinética controlada por reação química

Os resultados obtidos neste estudo mostraram também que as cinéticas de cloração de Ge, Si, e Fe foram diretamente proporcionais à concentração de cloro, enquanto que as cinéticas de cloração dos outros metais (W, Mo, Ta e Nb) foram proporcionais a uma potência entre 0,5 e 0,6 desta concentração.

As etapas controladoras da cloração do Si, Ge e Fe foram supostas ser as formações do SiCl_2 , GeCl_2 e FeCl_2 para posterior obtenção de seus cloretos estáveis. Nestes casos, o processo foi controlado pela difusão através da camada limite ao redor do sólido. Em particular para o silício, tem-se a ocorrência das etapas:



A etapa [b] torna-se mais rápida, não permitindo o acúmulo de cloretos de silício de mais baixa valência sobre a superfície do metal.

Os resultados obtidos permitiram aos autores supor que a etapa controladora é a dissociação da molécula gasosa. O mecanismo de reação foi determinado como sendo da formação dos cloretos gasosos e posterior reação com o gás reagente, até a formação do cloreto metálico de maior valência.

Em alguns experimentos de cloração foi feita uma medida da radiação gama no interior do sistema de cloração. Para tal medida foi empregado um medidor Gauger com uma fonte de ^{60}Co próximo ao reator de cloração. Observou-se que não houve nenhuma alteração na velocidade de reação.

BRALLIER ⁽⁶⁸⁾ fez uma breve revisão dos processos de produção de cloretos de silício e de titânio por cloração de carbetos e carbonitreto, bem como dos processos de obtenção de cloretos de estanho, antimônio, zinco e alumínio via cloração direta dos metais.

O tetracloreto de silício foi obtido a partir da cloração da mistura de 90% em massa de Si metálico e 10% em massa de SiC, em temperaturas elevadas. Inicialmente foram alimentados 90% em massa de Si e em seguida 10% em massa de

SiC. Decorrido o tempo de reação, as raspas de SiC foram substituídas por “rodela” de SiC e um pouco de fragmentos de coque. Segundo o autor, o cloro reage com o silício em temperaturas superiores a 500°C e com o carbeto de silício, acima de 1000°C. Para o projeto de uma unidade piloto de cloração, o autor descreveu as dificuldades encontradas, a saber:

- Tipo de material do forno clorador que resista à ação de cloro;
- Conexões dos equipamentos de condensação dos cloretos formados, adequadas para manter a estanqueidade do sistema e evitar a obstrução na passagem dos produtos formados.

O tetracloreto de titânio foi obtido a partir da cloração do carbonitreto contendo 70 a 75% de titânio. O $TiCl_4$ se dissolve em água sob condições específicas sem decomposição do cloreto, enquanto que o $SiCl_4$ é decomposto rapidamente em água formando HCl e ácidos silícicos. O $TiCl_4$ quando exposto ao ar absorve a umidade formando um produto sólido hidratado de cor amarela.

O processo de cloração de Sn metálico é aparentemente simples. Neste caso, conforme o autor, o Cl_2 reage com o Sn à temperaturas baixas, variando de 100 a 114°C. Nestas condições, o material de construção do reator de cloração pode ser o ferro fundido ou o aço inoxidável. Apesar da reação entre o Sn e o Cl_2 ser altamente exotérmica, a velocidade de reação é bastante lenta na superfície do metal exposto. Verificou-se também que na temperatura de fusão de estanho, aproximadamente 232°C, o cloro reage pouco com o metal fundido, se fazendo então necessário um controle rigoroso da temperatura de reação. A fusão do metal compromete o rendimento da reação. Realizaram-se vários testes tentando se evitar a fusão de Sn e elevar a eficiência do processo, refrigerando-se os equipamentos externamente e submergindo o Sn em um banho de $SnCl_4$ ⁽⁸⁸⁾.

A cloração do antimônio metálico é bastante semelhante à cloração do estanho. Seu ponto de fusão é mais elevado, 630°C, e o clorador utilizado era refrigerado externamente para um controle efetivo da temperatura de reação. Uma quantidade razoável de $SbCl_3$ foi obtida em um clorador de ferro de 4 polegadas (10,16 cm) de diâmetro com um controle rigoroso da velocidade de reação.

BRALLIER ⁽⁸⁸⁾ menciona em seu trabalho, a cloração de zinco metálico com o cloro gasoso visando a obtenção de zinco anidro e hidratado. Neste estudo, o cloro

gasoso era injetado em metal fundido contido em um clorador de ferro fundido ou de aço inoxidável. Além disso, descreve o processo de obtenção de cloreto de alumínio via cloração do alumínio metálico, à temperatura de 450°C. O autor também menciona sobre a reatividade do gás cloro frente aos metais, a liberação de grande quantidade de calor de reação, o material adequado para a construção do clorador dependendo do metal a ser clorado e da temperatura de reação e a solubilidade dos cloretos anidros formados.

No final da década de 50, PALLISTER⁽⁸⁹⁾ desenvolveu um processo de produção de tetracloreto de silício via cloração de uma mistura de silício sólido e mais um tipo de diluente, na presença de cloro gasoso. Utilizou-se um sólido diluente juntamente com a matéria prima de entrada para manter a temperatura de reação. O silício metálico utilizado foi de grau comercial contendo 96 - 99% de Si na faixa granulométrica abaixo de 10 malhas Tyler. As proporções de silício e sólido inerte utilizadas variaram de 1:3 a 5:1 em massa. O reator utilizado consistiu de dois conversores tubulares de leito fluidizado, sendo um de 2 polegadas (5,08 cm) de diâmetro e 3 1/2 pés (106,68 cm) de comprimento e outro de 6 polegadas (15,24 cm) de diâmetro e 6 pés (182,88 cm) de comprimento. Segundo o autor, a técnica de cloração em leito fluidizado é mais vantajosa devido à reação envolvida ser altamente exotérmica o que minimiza a tendência da fusão do silício metálico e da formação de uma escória fundida de cloreto de cálcio. A fusão de fragmentos de Si e a produção de escória fundida de CaCl_2 no leito são responsáveis pela formação de canais preferenciais no interior do leito, tornando o processo ineficiente.

A taxa de obtenção de SiCl_4 foi de 8 lb/h (3,63 kg/h) para o conversor pequeno e 216 lb/h (97,98 kg/h), para o grande, por um período de 5 horas de reação.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, serão apresentados aspectos termodinâmicos relativos ao processo de obtenção de cloretos de silício, bem como uma apreciação sobre cinética, transporte de massa e modelos matemáticos de reações gás-sólido.

3.1. CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

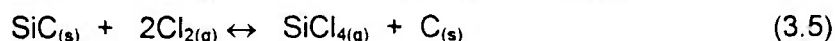
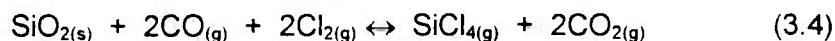
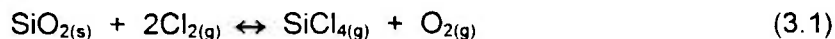
A termodinâmica pode ser aplicada para a avaliação quantitativa da tendência de uma reação ocorrer em uma dada direção, ou seja, para determinar a composição de um sistema no equilíbrio, bem como para prever as condições, sob as quais, o produto desejado pode ser obtido.

A abordagem termodinâmica relacionada ao método de cloração normalmente envolve uma análise dos diagramas de variação de energia livre em função da temperatura e dos diagramas de predominância dos compostos formados, verificando-se a viabilidade e/ou predominância da ocorrência de determinada(s) reação(ões) química(s).

Tendo em vista as possíveis formas de obtenção dos cloretos de silício (capítulo 2), o estudo termodinâmico teve início na determinação dos valores da variação de energia livre padrão, para as reações com formação destes cloretos, a partir do óxido, do carbetos, do elemento e de cloretos de menor valência, na faixa de temperatura entre 400 e 1500K.

Os dados termodinâmicos dos compostos envolvidos nas reações, utilizados nos cálculos da variação de energia livre padrão, foram extraídos de BARIN & KNACKE⁽⁹⁰⁾, e de PANKRATZ⁽⁹¹⁾, e as notações empregadas para estes dados encontram-se listadas no Apêndice 1.

Tais reações estão representadas a seguir:



A Figura 3.1, ilustra os resultados obtidos para as reações 3.1 a 3.9. No que se refere à cloração direta do óxido (reação 3.1), verifica-se que os valores da energia livre padrão são positivos para toda a faixa de temperatura entre 400 e 1500K, indicando que a mesma não ocorre em condições normais de operação (ex: $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$).

Nestas condições, para que as reações de cloração do óxido atinjam níveis satisfatórios, é necessário diminuir o potencial de oxigênio, o que é feito usando um agente redutor tal como o carbono. Desta forma, o oxigênio formado na reação pode ser removido por uma das reações abaixo:



Portanto, a soma da reação (3.1) com (3.10), (3.11) e (3.12), resulta, respectivamente, nas reações (3.2), (3.3) e (3.4). Observa-se na mesma Figura 3.1 que as reações (3.2), (3.3) e (3.4) são favorecidas sob o ponto de vista termodinâmico, devido aos valores negativos de energia livre de reação para o intervalo de temperatura entre 400 e 1500K.

Verifica-se ainda na Figura 3.1, que a cloração de SiC (reação 3.5) também é viável sob o ponto de vista termodinâmico, atingindo valores comparáveis ao da reação 3.6 (cloração direta do elemento) em toda faixa de temperatura estudada.

A Figura 3.2 apresenta os resultados obtidos para as reações 3.9 a 3.13. Observa-se a pouca estabilidade do SiCl (reação 3.9), indicando que a formação do SiCl₄ deve ocorrer a partir do SiCl₂ (reação 3.8), para valores de temperatura acima de 600K. É possível observar também que a formação do SiCl₃ (reação 3.11) e do SiCl₄ (reação 3.12) são termodinamicamente competitivas, indicando a possibilidade de formação do SiCl₄ a partir do SiCl₂ (reação 3.13). Neste caso, identifica-se a pouca estabilidade do SiCl₂ e portanto, a formação do SiCl₄ dar-se-ia a partir do Si (reação 3.6). Para temperaturas menores do que 600K a formação do SiCl₄ se dá a partir do SiCl₃ devido a instabilidade do SiCl e SiCl₂.

Estas observações podem ser apreciadas a partir dos diagramas de estabilidade termodinâmica (predominância) dos compostos gerados dentro de um certo sistema.

Na construção dos diagramas de predominância para o sistema metal - oxigênio - cloro, supõe-se que todos os reagentes e produtos, com exceção do oxigênio e do cloro, apresentem atividades unitárias. Consequentemente, os diagramas de predominância conceitualmente exatos são aqueles elaborados para temperaturas inferiores às de formação de cloretos voláteis. Em particular para o sistema em que o metal é o silício, a formação do tetracloreto de silício volátil ocorre por volta de 330K.

A apreciação destes diagramas de predominância para os cloretos de Si formados foi realizada à 300K e à 700K visto que, para as temperaturas acima de 600K, o SiCl₄ é preferencialmente formado a partir de Si e não do SiCl₃. As ilustrações destes diagramas foram extraídas do "Software HSC (*Outokumpu HSC Chemistry for*

Windows)⁽⁹²⁾ e estão apresentadas na Figura 3.3. Embora se tenha constatado que para temperaturas baixas ($T < 600\text{K}$) a formação de SiCl_4 se dá a partir de SiCl_3 , os resultados constantes no item (a) da Figura 3.3 mostram que nesta faixa de temperatura as pressões parciais de cloro para esta reação (3.12) são maiores do que para a reação 3.6, (formação do SiCl_4 a partir do Si), indicando que a formação do SiCl_4 se dá segundo a cloração do silício. Conforme os resultados apresentados no item (b) da Figura 3.3, para temperaturas altas ($T > 600\text{K}$), reforça a constatação de que a formação do SiCl_4 é aquela com a de maior tendência termodinâmica.

Uma outra forma de apreciação termodinâmica é aquela baseada nas pressões parciais de equilíbrio dos produtos voláteis, considerando-se que a pressão de cloro seja de uma atmosfera. A Figura 3.4 apresenta o diagrama representativo desta abordagem, indicando as pressões de equilíbrio dos cloretos de silício separadamente em função da temperatura. Observa-se que embora decresça com a temperatura, a formação do SiCl_4 é a de maior tendência termodinâmica, devido à sua maior pressão parcial de equilíbrio, na faixa de temperatura estudada. Os dados utilizados estão apresentados no Apêndice 1.

Uma avaliação mais completa dos possíveis produtos das reações envolvidas na cloração do silício, é obtida por meio da construção do gráfico de composição de equilíbrio em função da temperatura.

Os reagentes considerados são o $\text{Si}_{(s)}$ e o $\text{Cl}_{2(g)}$, representados pela reação:



O "b" da reação acima refere-se ao número de moles do cloro gasoso que faz parte da equação química. No presente trabalho, atribuímos os valores de "b" iguais a 2 e 4. Para 2 moles de cloro, a reação ocorre segundo a equação (3.6), aquela de maior viabilidade termodinâmica. Foi atribuído o valor de 4 moles de cloro no sistema reacional, condições em que o leito de partículas de Si encontra-se com excesso de cloro.

A Figura 3.5 apresenta as curvas para $b=2$ e $b=4$, respectivamente, extraídas do "Software HSC (*Outokumpu HSC Chemistry for Windows*)"⁽⁹²⁾. Observa-se nestas Figuras, a obtenção de diversos cloretos de silício e também a presença das espécies

de cloro e de silício gasosos no sistema, segundo as curvas obtidas e os produtos listados na coluna à direita do gráfico. Em ambos os casos, o SiCl_4 apresenta uma quantidade de moles, no equilíbrio, maior que outros produtos presentes, o que é coerente com o fato de o SiCl_4 ser um composto de maior estabilidade termodinâmica. Com o aumento de número de moles cloro no sistema, as espécies de valências menores que quatro, apresentam no equilíbrio, quantidades menores em moles. Por exemplo, há formação de SiCl_2 , conforme ilustrado à direita do gráfico para "b"= 4, entretanto, a sua linha de equilíbrio não aparece no gráfico, pois a formação dessa espécie no meio com excesso de cloro, possui número de moles, no equilíbrio, bastante baixo. Nota-se também que, com o excesso de cloro no sistema, o número de moles de Cl_2 é maior que o número de moles de SiCl_4 , no equilíbrio, como era de se esperar.

Embora tenha sido detectado a possibilidade de formação de cloretos de menor valência em discretas proporções, o estudo termodinâmico indica claramente a forte tendência de uma formação privilegiada do SiCl_4 .

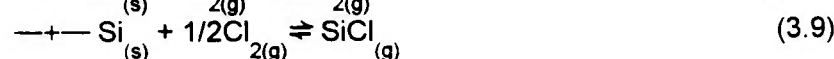
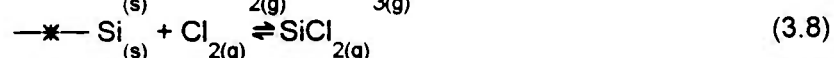
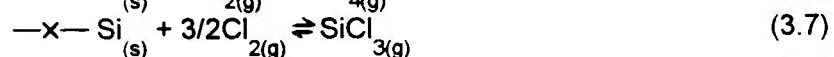
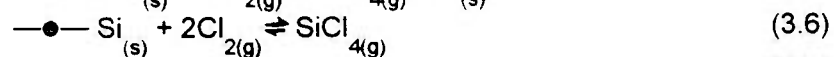
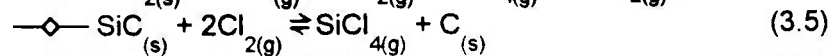
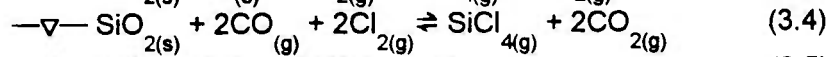
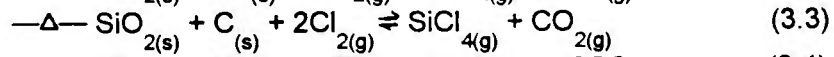
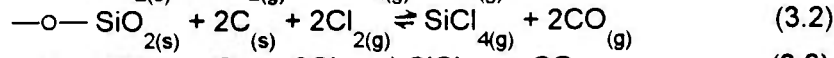
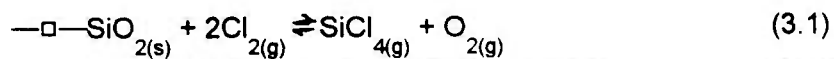
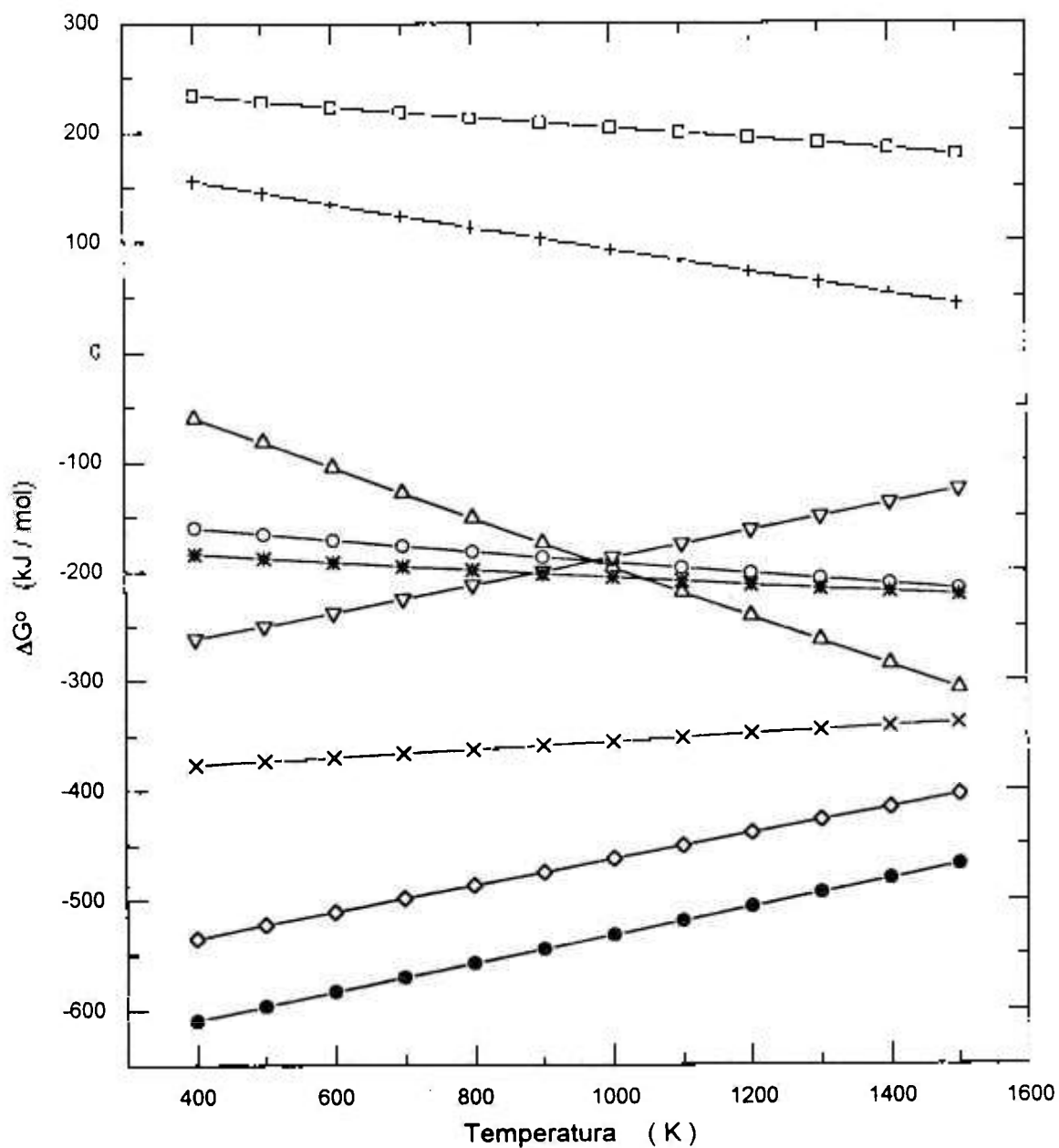


Figura 3.1 - Variação da energia livre de reação (ΔG°) em função da temperatura.

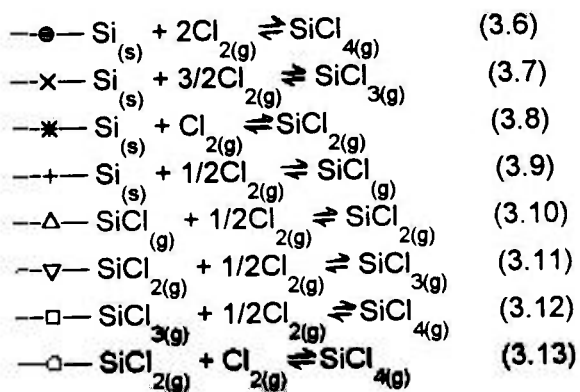
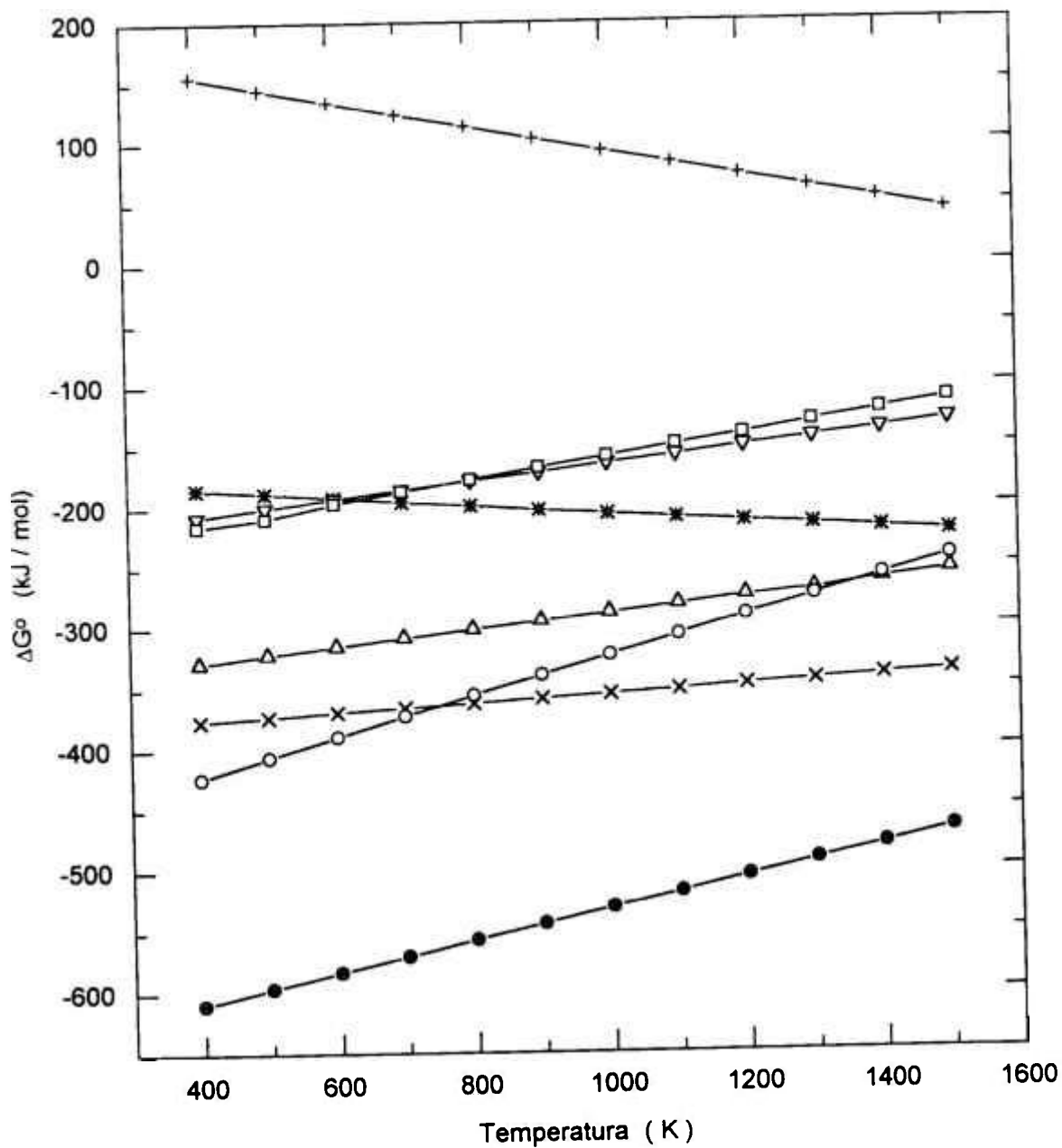
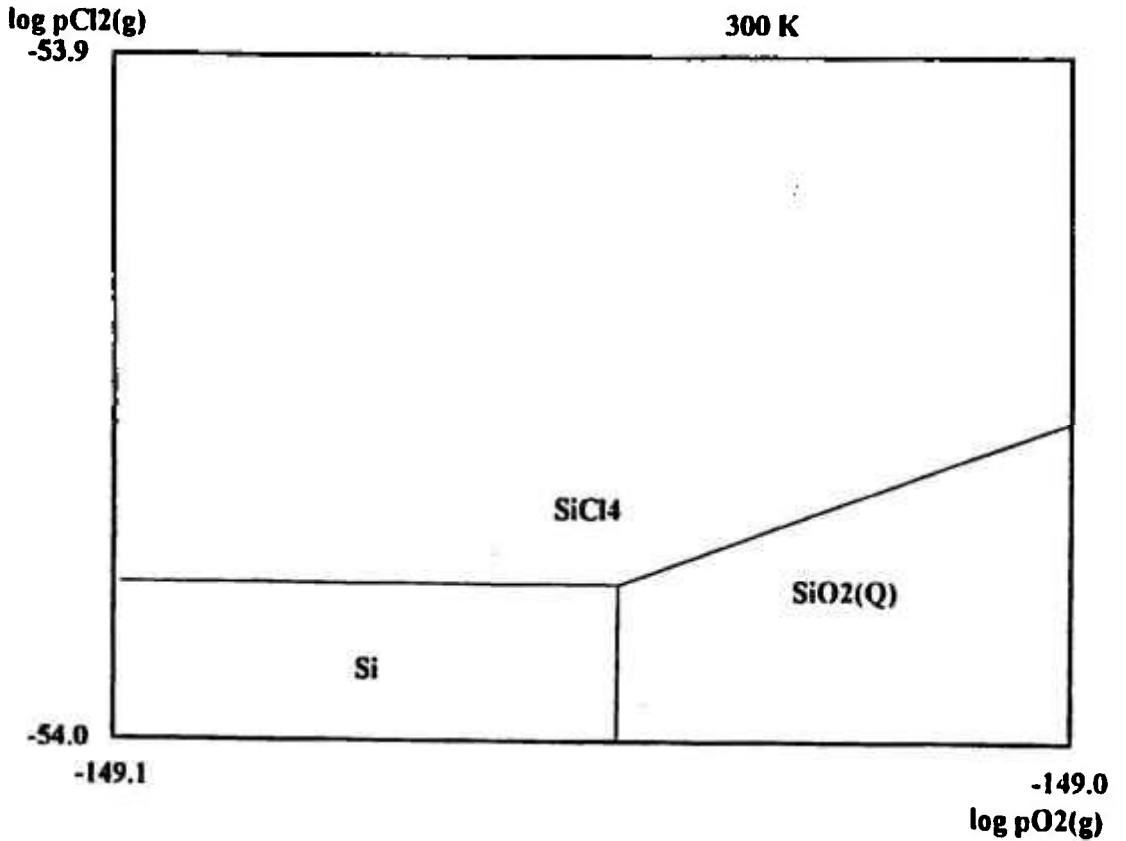
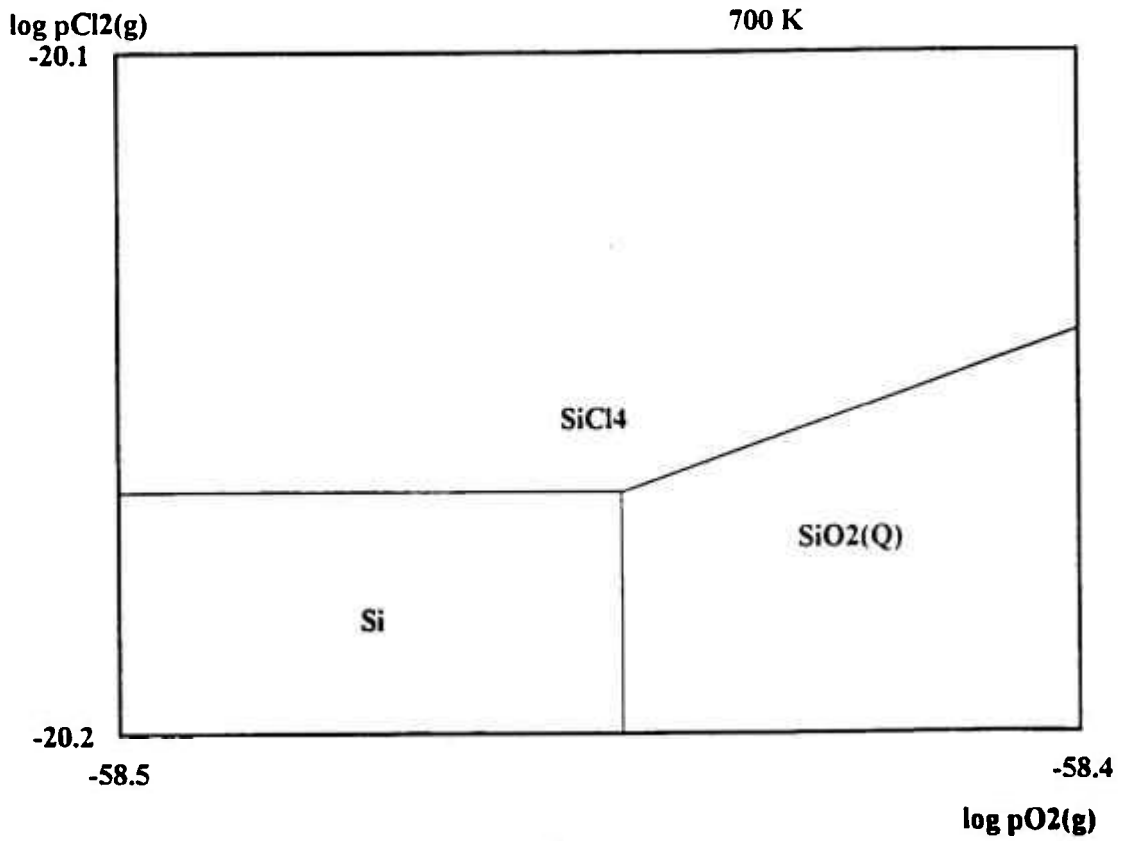


Figura 3.2 - Variação da energia livre de reação (ΔG°) em função da temperatura.



(a)



(b)

Figura 3.3 - Diagrama de predominância para o sistema Si-O-Cl a 300K (a) e a 700K (b).

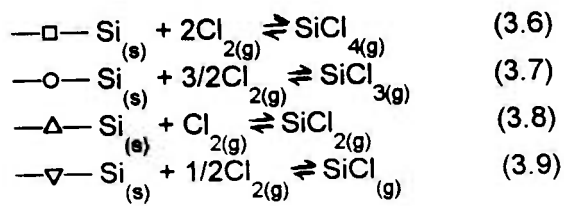
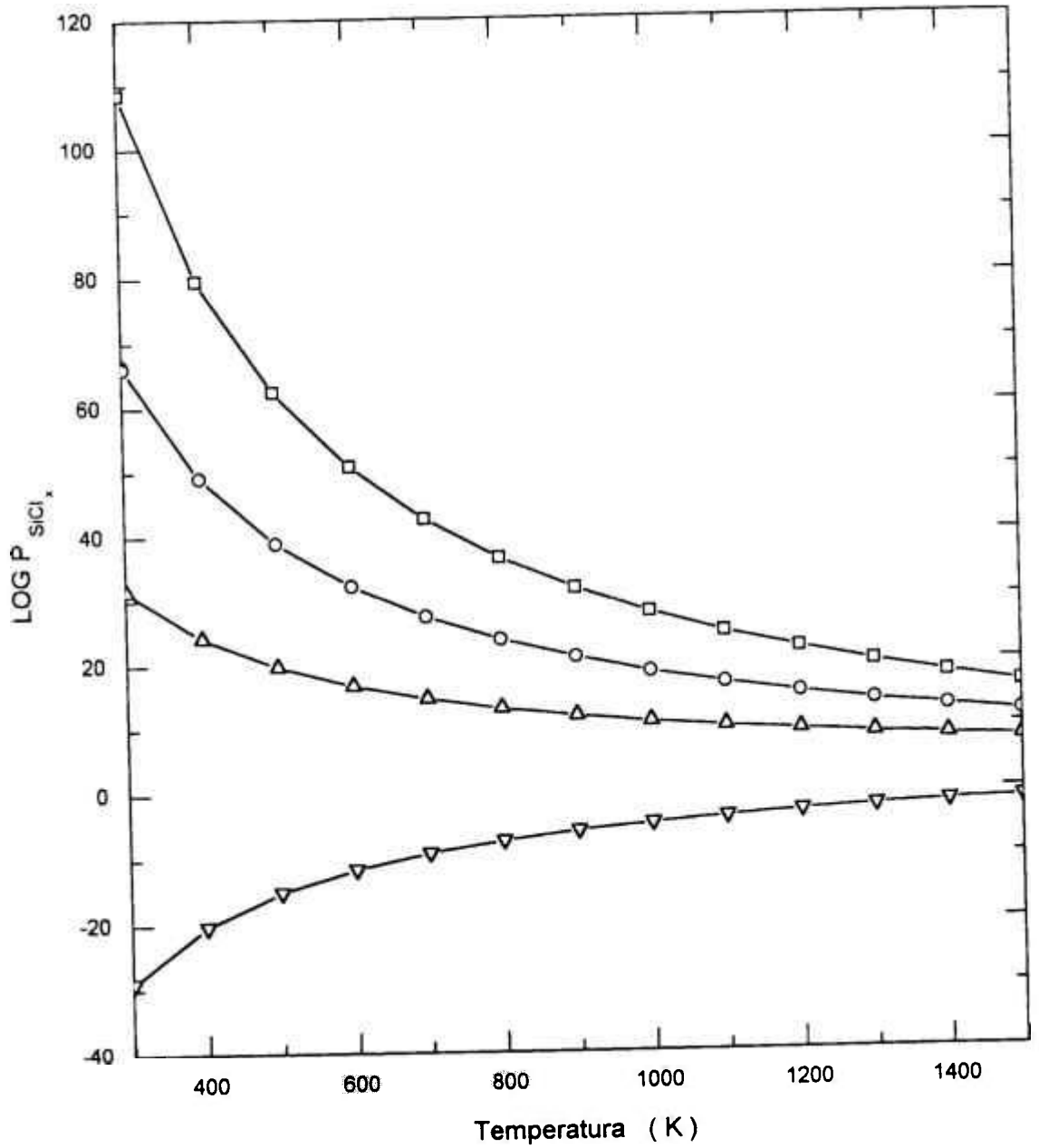
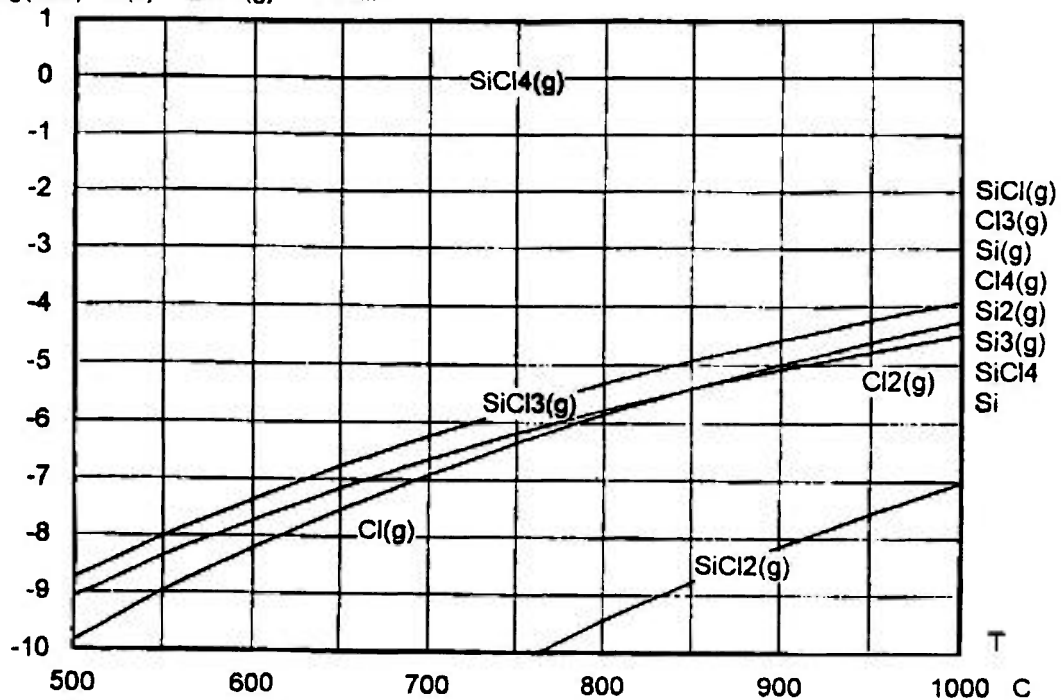


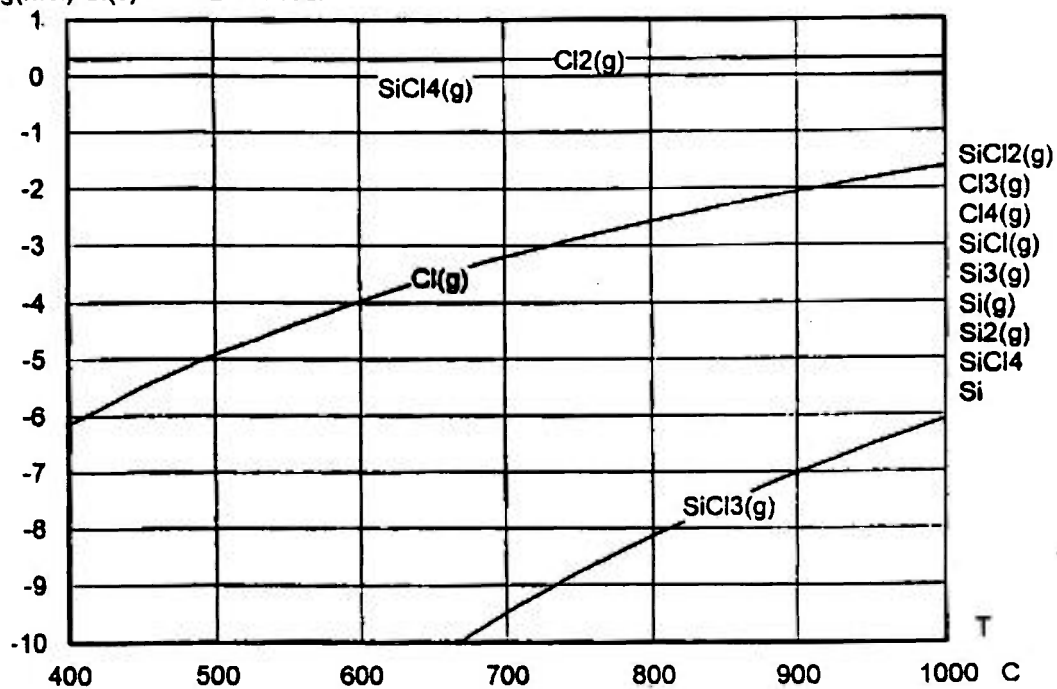
Figura 3.4 - Diagrama $\log P_{\text{SiCl}_x}$ versus temperatura para o sistema Silício - Cloro.

Log(mol) $\text{Si(s)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Prod.}$



$b = 2$

Log(mol) $\text{Si(s)} + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Prod.}$



$b = 4$

Figura 3.5 - Diagramas de composição de equilíbrio.

3.2. CONSIDERAÇÕES CINÉTICAS

A cinética fornece informações sobre a velocidade de reação e o mecanismo através do qual a reação química ocorre. Geralmente, uma análise da cinética das reações químicas é realizada com base nos resultados experimentais.

As reações químicas podem ser classificadas de várias formas, usualmente quanto ao número e os tipos de fases envolvidas, dividindo os sistemas em homogêneos e heterogêneos.

Em sistemas homogêneos, onde apenas uma fase é envolvida, os principais parâmetros relevantes que influenciam a velocidade das reações químicas são: - concentração, temperatura e pressão. Por outro lado, em sistemas heterogêneos, nos quais mais de uma fase está envolvida, a análise das variáveis é mais complexa, e outros parâmetros, tais como transferência de massa e calor, podem afetar significativamente a velocidade global da reação, dependendo das condições experimentais adotadas.

Em metalurgia extrativa, as reações químicas são geralmente heterogêneas, se processando em interfaces. Na pirometalurgia, as reações do tipo gás-sólido merecem destaque.

As reações gás-sólido, podem ser caracterizadas por uma série de etapas individuais, tais como ^(93, 94):

- 1ª etapa:** Transferência de massa do reagente gasoso, através da camada limite, para a superfície externa da partícula sólida.

- 2ª etapa:** Compreende uma série de subetapas, conforme descritas a seguir:
 - a) Difusão do reagente gasoso através da camada porosa que pode consistir-se de produto sólido ou de uma mistura de reagentes e de produtos sólidos.

- b) Adsorção do reagente gasoso na superfície disponível para reação.
- c) Reação química.
- d) Desorção do produto gasoso da superfície disponível para reação
- e) Difusão do produto gasoso de reação através da camada porosa.

3ª etapa: Transferência de massa do produto gasoso da superfície externa do sólido para o fluxo gasoso.

Dentre as etapas de uma reação gás/sólido é importante se determinar a mais lenta, ou seja, a etapa controladora do processo.

A determinação do mecanismo controlador de reações gás-sólido é normalmente bastante complexa, devido ao grande número de variáveis envolvidas e as correlações existentes entre elas.

Para se avaliar o mecanismo de reações que ocorrem no sistema metal-cloro é necessário realizar um estudo da cinética das reações envolvidas com base nos resultados experimentais. Este estudo fornece informações sobre a influência das variáveis na velocidade de reação.

Diversas variáveis são citadas como influentes no progresso das reações gás-sólido, tais como: vazão do gás reagente, temperatura, granulometria, porosidade, área de contato, altura do leito e pressão parcial do gás reagente.

A) Vazão do Gás Reagente

O efeito da vazão do gás reagente em um leito de partículas é estudado devido a formação de uma camada gasosa estagnada ao redor dos sólidos, que em alguns processos pode se constituir na etapa controladora da reação.

Para avaliar se o efeito da camada estagnada foi superado, são realizados experimentos em diversos níveis de vazão do gás reagente.

Quando a velocidade de reação aumenta com o aumento da vazão do gás, à temperatura constante, a transferência de massa somente controla a cinética da reação quando a variação na concentração do gás reagente através do leito é mínima, ou seja, quando o reator opera sob condições diferenciais. Se a concentração do gás reagente na saída do reator difere consideravelmente da concentração na entrada, ou seja, para reatores integrais, o aumento da vazão do gás pode aumentar a velocidade de reação devido à elevação da concentração média do gás reagente, sem qualquer influência de transporte de massa. Desse modo, existe a possibilidade de haver escassez de gás quando baixas vazões e leitos profundos são empregados. Conseqüentemente, a vazão do gás não pode ser analisada separadamente da altura do leito.

B) Temperatura

O estudo da influência da temperatura sobre a cinética da reação é normalmente realizado a partir da "Equação de Arrhenius", a qual contribui na indicação do possível mecanismo controlador da reação através do cálculo da energia de ativação da reação. Esta energia de ativação, é definida como a energia para que os reagentes alcancem os estados intermediários instáveis, formando os chamados complexos ativados, que geram espontaneamente os produtos finais da reação. Esta energia pode assumir valores aparentes ou intrínscos. Em situações que não há influência das variáveis físicas (efeitos de fenômenos de transporte) nas medições da velocidade global da reação, uma energia de ativação intrínscica é determinada. Por outro lado, se os efeitos de transporte influenciam ou são responsáveis pela velocidade global da reação, obtém-se uma energia de ativação aparente. A energia de ativação pode ser calculada segundo a relação $\ln k$ em função de $1/T$, utilizando a equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [3.1]$$

onde: k = constante cinética total

k_0 = constante de proporcionalidade

E_a = energia de ativação

R = constante dos gases ideais

T = temperatura

Mesmo que os valores de E_a possam indicar o possível mecanismo controlador da reação, é necessário um estudo mais aprofundado, onde se avalia não apenas a influência da temperatura, como também a evolução da estrutura física do sólido e/ou da composição da amostra (no caso de dois reagentes sólidos).

C) Granulometria das Partículas

No estudo da influência da granulometria sobre a velocidade global da reação, fatores como superfície específica e porosidade do leito também devem ser considerados. Os leitos constituídos de partículas finas normalmente apresentam baixa porosidade e alta superfície específica. Contudo, parte da superfície do sólido pode não estar disponível para o acesso do gás, devido à baixa porosidade do leito e/ou a existência de caminhos preferenciais (tortuosidade).

Por outro lado, leitos constituídos com partículas grosseiras, embora apresentem baixa superfície específica, tendem a ser porosos, favorecendo que toda a superfície esteja disponível para a reação.

Por meio do estudo conjunto das variáveis, granulometria, superfície específica e porosidade do leito é possível estimar seus efeitos e assim consolidar constatações sobre a velocidade global da reação e sobre as características do sistema reacional gás-sólido.

D) Área de Contato Gás-Sólido

O estudo da influência da área de contato gás-sólido pode fornecer informações que contribuam na definição do mecanismo controlador da reação. Assim, quando a velocidade inicial é proporcional ao aumento da área de contato gás-sólido, pode-se inferir que as reações ocorrem predominantemente na superfície da amostra. No entanto, quando a velocidade inicial é pouco sensível às variações da área de

contato, tem-se indícios de que não existe dificuldade para a penetração do gás reagente para o interior da amostra. A Figura 3.6 ilustra o efeito da área de contato sobre a velocidade inicial da reação e, os possíveis mecanismos controladores associados⁽⁹⁵⁾.

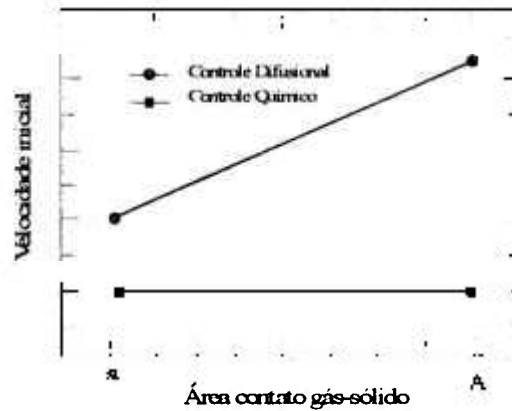


Figura 3.6 - Efeito da área de contato sobre a velocidade inicial da reação.

E) Altura do Leito

O estudo da influência desta variável pode contribuir na determinação do mecanismo controlador da reação. Para situações onde existe dificuldade da passagem do gás reagente (tendência para o controle difusional), as reações ocorrem preferencialmente na superfície da amostra e as taxas iniciais não dependem das variações da sua altura. Se a passagem do gás reagente for favorecida (tendência para o controle químico), a velocidade inicial poderá sofrer acréscimos com o aumento da altura, decorrentes de uma maior disponibilidade de massa para a reação. A nível de ilustração, a Figura 3.7 mostra o efeito da altura do leito sobre a velocidade inicial e os possíveis mecanismos controladores da reação para aglomerados (briquetes, pelotas, pastilhas, etc).

Condições Experimentais

(1) Alta T. Baixa ϵ

(2) Baixa T. Alta ϵ

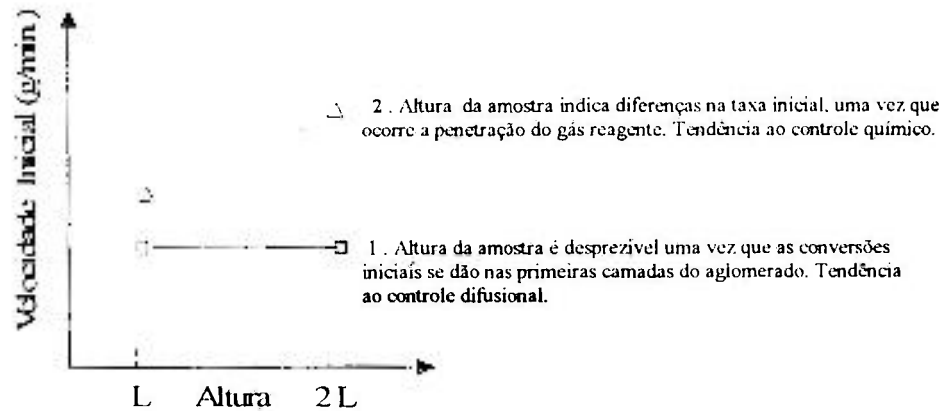
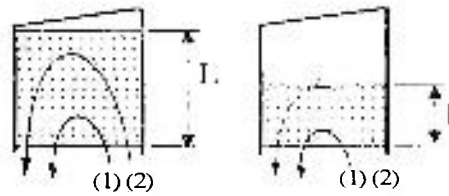


Figura 3.7 - Efeito da altura do leito sobre a velocidade inicial da reação/mecanismos controladores⁽⁹⁵⁾.

F) Pressão Parcial do Gás Reagente

Os resultados obtidos no estudo da influência da pressão parcial do gás reagente contribuem para o estabelecimento do mecanismo da reação. Através desta variável é possível determinar a ordem da reação. Entre as diversas formas para determinação da ordem de reação, encontra-se o método diferencial⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾, ou seja:

$$r = k (P_{Cl_2})^n \quad [3.2]$$

onde: r = velocidade da reação

k = constante

n = ordem da reação

P_{Cl_2} = pressão parcial de cloro (atm)

ou ainda:

$$\ln r = n \ln(P_{Cl_2}) + \ln k \quad [3.3]$$

A partir desta expressão matemática pode-se determinar a ordem da reação em relação ao cloro, através do coeficiente angular da reta descrita pela equação [3.3].

A ordem da reação contribui na proposição de um mecanismo para a reação química propriamente dita.

3.3. FENÔMENOS DE TRANSPORTE

Em reações heterogêneas, a velocidade global da reação depende não só da cinética química intrínseca, mas também da taxa de transporte de reagentes e produtos para e da zona de reação (interface). Dois mecanismos principais estão envolvidos neste transporte de massa:

- i. - Um movimento puramente molecular resultante da tendência de uma espécie química se mover de regiões de altas concentrações para as regiões de baixas concentrações desta espécie, ou seja, a massa é transferida na direção de redução do gradiente de concentração existente. Este mecanismo é chamado de difusão.
- ii. - Outro, se deve ao movimento da massa fluída ("bulk motion" ou "bulk flow"), em sistemas fluídos, no qual contribui para o transporte da espécie em questão. Este mecanismo é chamado de convecção.

O efeito combinado da difusão molecular e convecção é usualmente chamado de transporte de massa.

Em reações gás-sólido existem dois mecanismos de controle por "difusão", como anteriormente mencionado na secção 3.2; ou seja, controle por transferência externa de massa (difusão externa/convecção) e controle por transferência interna de massa (difusão interna).

O controle por transferência externa de massa ocorre quando a difusão externa/convecção dos reagentes (ou produtos) através da camada limite para a superfície externa da partícula, oferece a maior resistência ao desenvolvimento da reação global. O controle é por transferência interna de massa quando a maior resistência é devido à difusão dos reagentes (ou produtos) gasosos através da camada porosa da partícula sólida.

Uma representação do perfil de concentração para um reagente A difundido através da superfície externa é ilustrada na Figura 3.8. A Figura 3.8, mostra que a concentração de A varia de C_{AO} para C_{AS} , ocorrendo em uma camada estreita próxima à superfície da esfera. O δ é definido como a distância entre o sólido e a concentração do gás reagente no ponto em que este é 99% da pressão máxima.

Nas reações controladas por difusão externa/convecção, as taxas de reação dependem do tamanho da partícula e da velocidade do fluido⁽⁹⁸⁾.

Estes mecanismos de transferência de massa têm sido exaustivamente estudados^(93,96,98 - 106). No presente trabalho, será dado maior ênfase às correlações empíricas desenvolvidas para a determinação do coeficiente de transferência de massa^(93, 98,103 - 105). Tais correlações e discussões das mesmas, são apresentadas no Capítulo 5 deste trabalho.

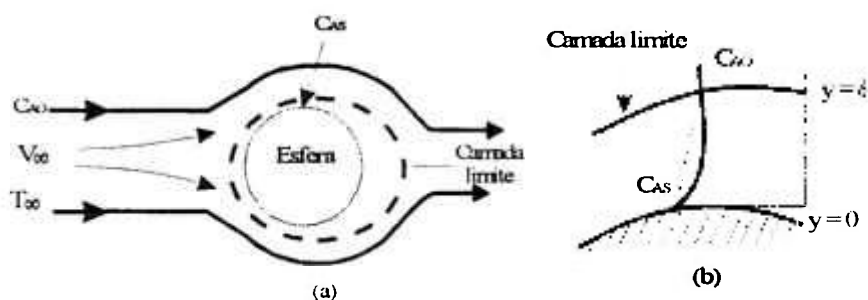


Figura 3.8 - Camada limite em torno da superfície de uma esfera.

3.4. MODELAGEM MATEMÁTICA

Modelos matemáticos podem ser empregados para identificar a influência das variáveis na cinética do processo e a utilização de condições operacionais adequadas ao processo. Por meio da comparação entre os valores previstos e os resultados experimentais obtidos é possível avaliar o modelo desenvolvido para expressar o progresso da reação. Desta forma, na elaboração de um modelo matemático é fundamental que ele represente a realidade experimental, sem complexidade excessiva, dentro de níveis estatisticamente aceitáveis.

O desenvolvimento de modelos matemáticos normalmente é baseado nos princípios de cinética heterogênea e de fenômenos de transporte. Estes modelos podem ser aplicados nas reações e modos de contato gás-sólido.

Recentemente, uma grande ênfase tem sido dada a modelagem e simulação de processos. A modelagem de sistemas reativos gás-sólido representa um grande desafio dada a pequena quantidade de dados disponíveis para as velocidades de reações químicas e as complicações devido às variações das características dos sólidos (composição, porosidade, granulometria, etc.), comportamento não isotérmico em algumas situações e escoamento não uniforme do gás.

Na modelagem matemática de sistemas reativos gás-sólido, os reagentes sólidos podem ser encontrados na forma de aglomerados porosos ou de leito granulados.

Os modelos matemáticos para os sistemas de multi-partículas admitem que a concentração do gás reagente em volta de uma partícula é afetada pela presença das outras partículas, geralmente variando com a altura do leito e com o tempo.

Em geral, aplicam-se equações diferenciais descrevendo a variação da concentração dos reagentes e, para o caso não isotérmico, a variação da temperatura no interior do leito.

Nos sistemas isotérmicos, os modelos matemáticos se baseiam no balanço molar através de um elemento diferencial de volume do leito para cada componente i na fase gasosa, cuja expressão matemática é:

$$-\vec{V} \cdot (\vec{u} C_i) + \vec{V} \cdot (D_{i,n} \vec{V} C_i) \pm r_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{mol} / \text{cm}^3 / \text{s}) \quad [3.4]$$

onde:

$\vec{V} \cdot (\vec{u} C_i)$ = velocidade de transporte de "i" por convecção.

$\vec{V} \cdot (D_{i,n} \vec{V} C_i)$ = transporte de i por difusão

$\pm r_i$ = velocidade de produção (+)/consumo (-) de i por reação química.

$\frac{\partial C_i}{\partial t}$ = taxa de acumulação de i no elemento de volume do leito.

Devido à complexidade dos fenômenos envolvidos, a equação [3.4] deve na maioria das vezes ser solucionada numericamente obtendo-se, assim, os perfis de concentração e conversão da espécie "i" ao longo do leito em vários instantes da reação e em função das variáveis do sistema como temperatura, granulometria dos sólidos, porosidade do leito, altura do leito, vazão e composição do gás.

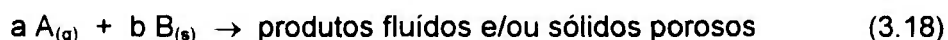
Na literatura técnica são propostos diversos modelos matemáticos isotérmicos e não-isotérmicos para as reações gás-sólido catalisadas e não-catalisadas ^(100 - 102).

Para as reações não-catalisadas podem ser considerados dois modelos ideais simples: modelo de conversão progressiva e modelo do núcleo não-reagido. O primeiro modelo, conhecido também como modelo volumétrico ou homogêneo, descreve a reação de sólidos porosos enquanto que o modelo do núcleo não-reagido aplica-se à sólidos densos.

A seguir são mostrados dois exemplos do modelo do núcleo não-reagido isotérmico para reações não-catalisadas.

3.4.1. Modelo do Núcleo Não-Reagido para Sólidos de Tamanho Constante

Este modelo ^(99, 100, 102, 107 - 109) descreve a reação entre um fluido e um sólido denso produzindo produtos fluídos e/ou sólidos porosos (cinzas) na superfície do sólido, de acordo com a equação:



A zona de reação move-se em direção ao centro do sólido, (existindo) contendo um núcleo não-reagido, que diminui de tamanho durante a reação, como mostrado na Figura 3.9 ⁽¹⁰⁰⁾. O sólido possui tamanho constante e a geometria do núcleo é a mesma da partícula.

Esse modelo foi primeiramente desenvolvido por YAGI e KUNII em 1955, que observaram a ocorrência de cinco estágios sucessivos durante a reação:

- a) Difusão do reagente gasoso (A) através da camada gasosa circundante à partícula para a superfície do sólido.
- b) Difusão de A no interior dos poros dos produtos sólidos (camada de cinza) até a superfície do núcleo não-reagido.
Essa difusão pode ser:
 - i. Molecular: se o caminho médio livre das moléculas for muito menor que o diâmetro médio dos poros;
 - ii. De KNUDSEN: se o caminho livre das moléculas for comparável ao diâmetro médio dos poros.
 - iii. Adsorção (e dessorção) dos reagentes (e produtos) gasosos.
- c) Reação química de A gasoso e o sólido reagente B na interface do núcleo não-reagido.
- d) Difusão dos produtos gasosos através das cinzas para a superfície externa da partícula.
- e) Difusão dos produtos gasosos através da camada gasosa para o fluxo gasoso.

As seguintes expressões matemáticas do modelo do núcleo não-reagido foram desenvolvidas e apresentadas por SZEKELY⁽⁹³⁾, HABASHI⁽⁹⁶⁾ e LEVENSPIEL⁽¹⁰⁰⁾, para várias formas de sólidos porosos e não-porosos de tamanho constante.

| EXPRESSÃO | | CONTROLE |
|--------------------------------------|--------|---|
| $kt = 1 - (1-X)^{1/F_p}$ | [3.5] | Geral |
| $kt = X$ | [3.6] | Difusão através da camada gasosa para $F_p = 1, 2$ e 3 . Reação química para $F_p = 1$ |
| $kt = 1 - (1 - X)^{1/2}$ | [3.7] | Reação química para $F_p = 2$ |
| $kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ | [3.8] | Reação química para $F_p = 3$ |
| $kt = X^2$ | [3.9] | Difusão através da camada de cinza para $F_p = 1$ |
| $kt = X + (1 - X) \ln (1 - X)$ | [3.10] | Difusão através da camada de cinza para $F_p = 2$ |
| $kt = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ | [3.11] | Difusão através da camada de cinza para $F_p = 3$ |

Onde:

- k = constante,
- t = tempo de reação (minutos),
- X = fração convertida,
- F_p = fator de forma das partículas (1 para placas planas, 2 para cilindros e 3 para esferas).

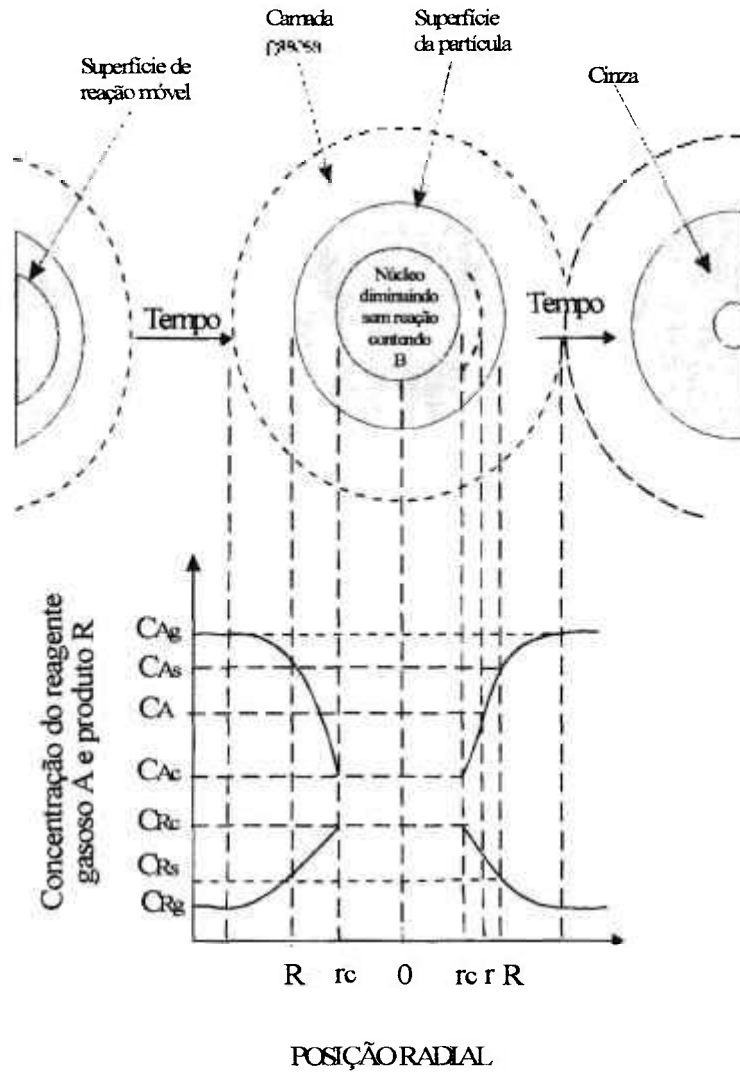


Figura 3.9 - Representação esquemática do modelo do núcleo não-reagido para partículas esféricas de tamanho constante⁽¹⁰⁰⁾.

3.4.2. Modelo do Núcleo Não-Reagido para Partículas Esféricas que Diminuem de Tamanho

Quando o fluido reage com o sólido produzindo apenas produtos fluídos, de acordo com a equação abaixo, o diâmetro da partícula diminui durante a reação^(99, 100, 102).



Neste caso, podem ser visualizados três estágios sucessivos durante a reação:

- a) Difusão do reagente A da corrente do fluxo gasoso através da camada gasosa até a superfície do sólido,
- b) Reação química na superfície entre o reagente A e o sólido B,
- c) Difusão dos produtos da reação da superfície da partícula através da camada gasosa, de volta para a corrente gasosa.

Nota-se que a camada de cinza está ausente, não contribuindo com qualquer resistência, conforme também pode ser observado na representação esquemática na Figura 3.10⁽¹⁰⁰⁾.

Quando a reação química é o estágio controlador, o modelo matemático representativo é idêntico àquele de partículas esféricas ($F_p = 3$) com tamanho constante, ou seja, $kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

Quando a resistência da camada gasosa é a etapa controladora, o modelo matemático representativo é dependente de inúmeros fatores, como a velocidade relativa entre a partícula e o fluido, tamanho da partícula e propriedades do fluido. Durante a reação, a partícula varia em tamanho; portanto o coeficiente de transferência de massa do fluido reagente A (k_g) varia. Em geral, k_g aumenta para um aumento na velocidade do gás e para pequenas partículas⁽¹⁰⁰⁾.

A equação abaixo relacionada é típica para o caso em que a difusão do reagente A através da camada gasosa é a etapa controladora da reação, no regime definido pela lei de STOKES, ou seja, para número de REYNOLDS da partícula $< 0,1$ ⁽¹⁰⁰⁾.

$$kt = 1 - (1 - X)^{2/3} \quad \text{para partículas pequenas} \quad [3.12]$$

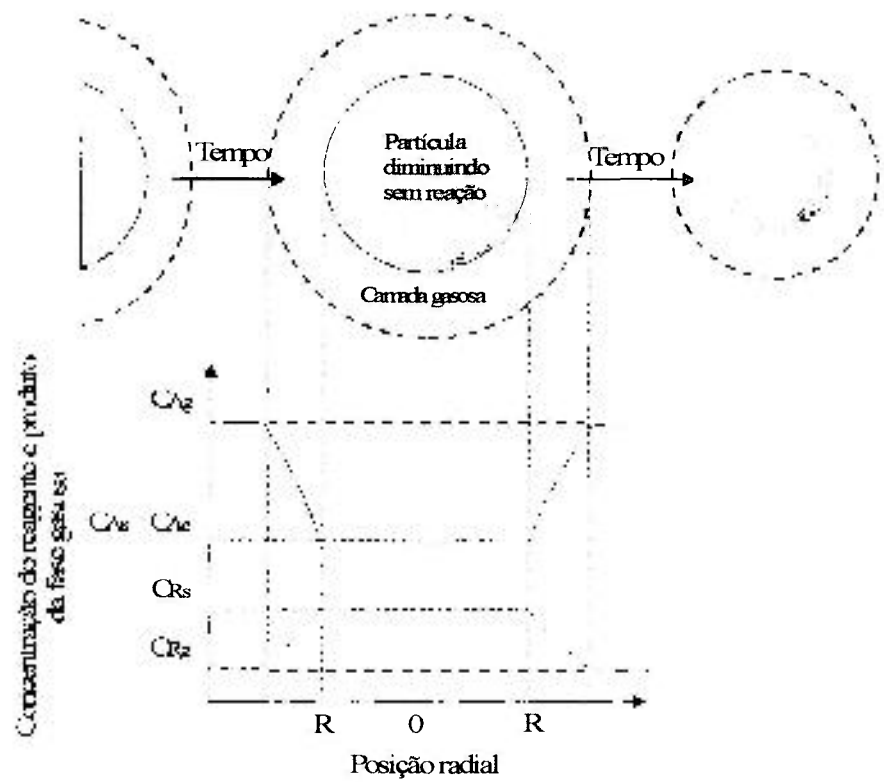


Figura 3.10 - Representação esquemática do modelo do núcleo não-reagido para partículas esféricas que diminuem de tamanho⁽¹⁰⁰⁾.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATÉRIA PRIMA E REAGENTES

4.1.1. Silício Metálico Grau Metalúrgico

A matéria-prima utilizada nos ensaios de cloração consistiu de silício metálico grau metalúrgico (Si-GM), produzido pela empresa *Camargo Correia* e fornecido pelo *Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)*.

Este material foi produzido via redução carbotérmica de quartzito, apresentando-se na forma de blocos e contendo algumas impurezas.

Após a britagem e moagem desse material, obteve-se o mesmo em diferentes faixas granulométricas, contendo algumas impurezas, conforme a análise apresentada na Tabela 4.1. Estas impurezas foram determinadas por espectrografia de emissão óptica, fluorescência de raios X e analisador de carbono e enxofre. De acordo com estes resultados, os principais contaminantes são ferro, alumínio, titânio e cálcio.

4.1.2. Gases: Cloro e Argônio

Utilizou-se o cloro gasoso com pureza igual a 99,999%, procedência *Sabará*. O gás argônio tipo U (ou ultra puro) foi fornecido pela *Oxigênio do Brasil*.

4.1.3. Soda Cáustica

Foi utilizada a soda cáustica de pureza comercial, em escamas, a fim de neutralizar o excesso de gás cloro na saída dos condensadores.

Tabela 4.1 - Resultados das Impurezas Presentes no Silício Grau Metalúrgico.

| Amostra Elemento | Si-GM | Si-GM |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| | -65+200 malhas Tyler Teor (ppm) | -4+14 malhas Tyler Teor (ppm) |
| Mg | < 200 | < 200 |
| Al | 258 | 275 |
| P | < 50 | < 50 |
| Ti | 1538 | 1880 |
| Mn | 99 | 94 |
| Fe | 2148 | 1892 |
| Co | < 10 | < 10 |
| Ni | < 10 | < 10 |
| Cu | < 10 | < 10 |
| B | 150 | 120 |
| Ca | 1000 | 700 |
| Ag | 12 | 15 |
| C | 65 | 80 |
| S | 38 | 6 |
| Cr | 1,37 | 4,77 |
| Sc | 0,436 | 0,219 |

4.2. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

4.2.1. Preparação das Amostras de Si-GM

Com o objetivo de preparar as amostras de Si-GM com granulometrias adequadas aos ensaios de cloração, os blocos de Si-GM foram cominuídos utilizando-se um britador de martelos e um moinho de bolas. O britador de martelos, marca TIGRE, é composto por martelos de aço carbono, como meio de britagem, peneiras de aço carbono para classificação das partículas e possui diâmetro interno de 15 cm e capacidade de 15 kg/h. O moinho de bolas, marca RENARD, apresenta diâmetro

interno de 12 cm, revestimento interno de alta alumina (> 95% Al_2O_3) e capacidade de 1600 cm^3 . Utilizou-se como meio de moagem cilindros e esferas de alta alumina.

Na etapa de classificação granulométrica, utilizou-se um vibrador de peneiras, marca PRODUTEST e uma série de peneiras da marca TYLER.

4.2.2. Ensaios de Cloração

Para os ensaios de cloração utilizou-se um sistema constituído por um forno, um reator, dois condensadores e acessórios específicos.

O forno é do tipo resistivo, com escala de 0 a 1200°C , potência total de 2 KW, marca FEL. A sua temperatura é monitorada por controladores digitais do tipo PID (Proporcional Integral Derivativo), a fim de se evitar grandes variações na temperatura de trabalho.

O reator de cloração, composto por um tubo de quartzo de 44 mm de diâmetro interno por 1000 mm de altura, possui suas extremidades abertas e uma placa porosa de quartzo soldada na região do tubo onde a temperatura do forno é elevada. A extremidade inferior é afunilada para a entrada dos gases no interior do reator, e a superior foi conectada a um cabeçote de vidro Pyrex por meio de uma junta cônica esmerilhada do tipo B 50/50. O cabeçote possui uma saída lateral também de vidro Pyrex com diâmetro interno de 30 mm e comprimento de 200 mm e na sua extremidade uma junta esférica esmerilhada SCHOTT, para facilitar o manuseio de retirada do material semi clorado. Esse reator foi fabricado pela empresa *Química Lab Produtos para Laboratórios Ltda.*, segundo nossas especificações e desenho esquemático. A Figura 4.1 mostra o reator de cloração em detalhe.

Parte dos produtos de reação foram condensados em dois condensadores de vidro Pyrex, tipo LIEBIG, de altura de 500 mm e em seguida coletados em um balão de vidro Pyrex de 3 vias, com capacidade de 3000 mL.

O restante dos produtos não condensados, juntamente com o excesso de cloro, foram neutralizados em um sistema de lavagem de gases antes de serem lançados para a atmosfera. O sistema de lavagem de gases é constituído por 3 frascos kitassatos com capacidade de 3000 mL, contendo uma solução de NaOH a

30% em massa no segundo frasco, água no terceiro frasco e o primeiro, funcionando como frasco de segurança entre os sistemas de condensadores e de lavagem de gases.

O sistema de admissão de gases inclui:

- Válvula reguladora de pressão, tipo YOKE, de aço inoxidável 316L para o cilindro de gás cloro, válvula reguladora de pressão de dois estágios para o cilindro de gás argônio e válvulas de agulha, de aço inoxidável, para controle da vazão dos gases;
- Rotômetros de vidro Pyrex para medidas de vazão dos gases argônio e cloro, fabricados pela *Omel Instrumentação e Controles Ltda.* O rotômetro para o gás cloro, modelo 1P50402X01, possui escala de 0 a 3 L/min, guarnições de entrada e saída e flutuador fabricados de teflon para evitar o ataque do gás e especificado para uma pressão de 4 kgf/cm² e temperaturas de operação de 25°C. Para o gás argônio, utilizou-se um rotômetro modelo 1P50302X01 construído com um flutuador de aço inoxidável, guarnições de entrada/saída de teflon, escala variando-se entre 0 e 3 L/min e especificado para pressão de 8 kgf/cm² e temperatura de 25°C;
- Frasco misturador de vidro Pyrex para mistura efetiva dos gases;
- Acessórios como tubulações dos gases de aço inox 316L e de polietileno (POLY FLO) com diâmetro externo de 3/8 polegadas, conexões, juntas, curvas de aço inox 316L e de latão, referência HI-SEAL e POLI FLO da *Metalúrgica Detroit.*

A Figura 4.2 apresenta uma vista geral do arranjo experimental do processo de obtenção de SiCl₄, enquanto que a Figura 4.3 mostra a sua representação esquemática.

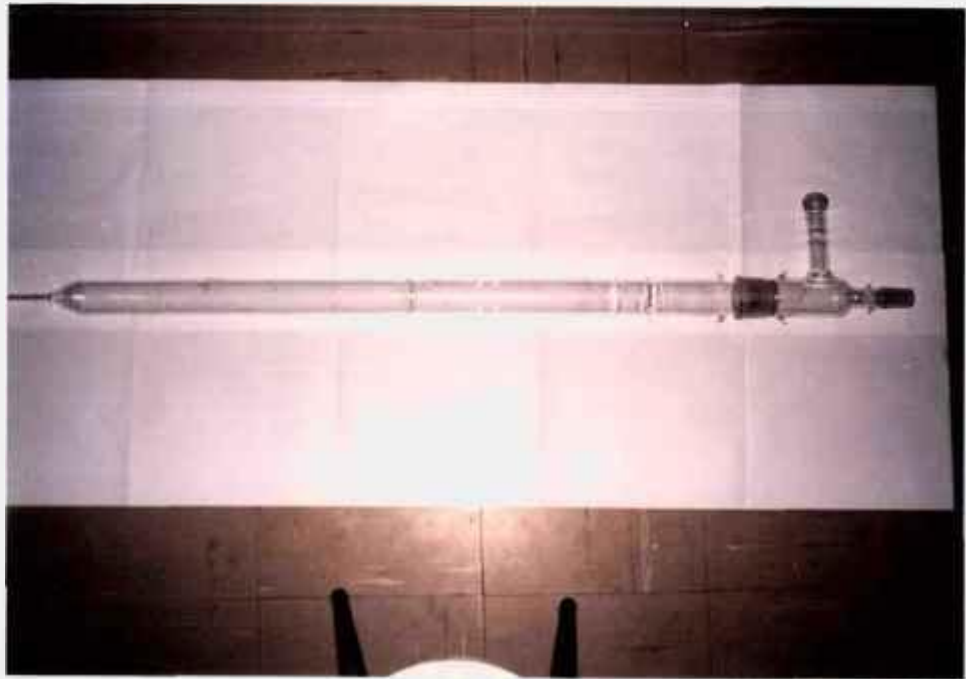


Figura 4.1 - Detalhe do reator de cloração de quartzo (Escala 1:100).



Figura 4.2 - Vista geral do arranjo experimental da unidade de cloração Si-GM.

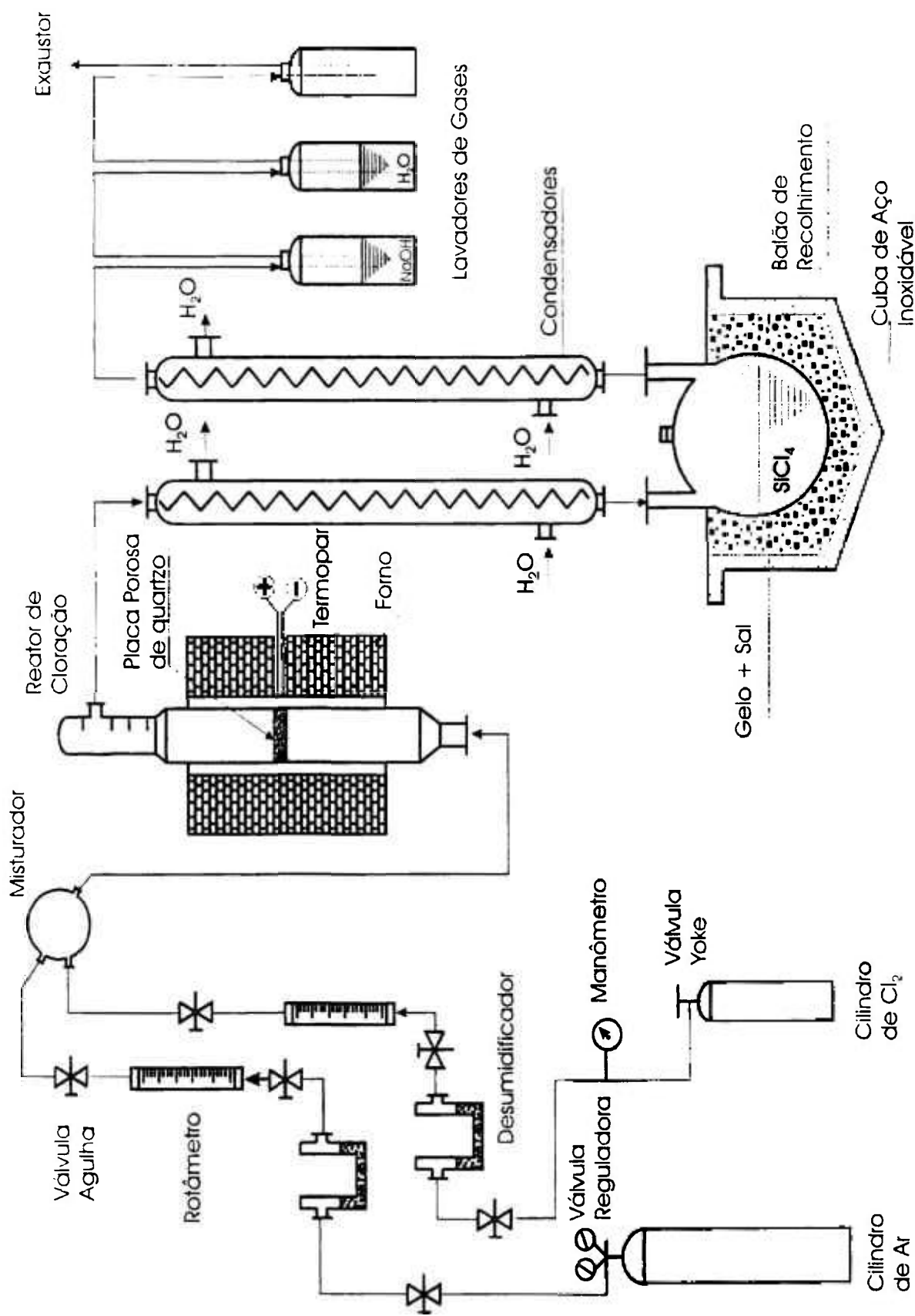


Figura 4.3-Representação esquemática do processo de cloração do silício.

4.2.3. Equipamentos Auxiliares

Uma balança analítica com capacidade de 280 g e precisão de 0,001 g, marca METTLER, foi utilizada para a pesagem inicial das amostras e para a determinação da perda de peso destas ao longo da reação.

Um exaustor industrial centrífugo de simples aspiração modelo ECS 250, marca SIEL, fabricado em fibra de vidro, com motor de 1750 rpm, 220V, potência de 1 CV e temperatura máxima de operação de 100°C, foi usado para sucção de gases liberados para o ambiente e para facilitar a alimentação das amostras de Si-GM.

Uma estufa de laboratório, marca FANEM, para secagem das vidrarias do arranjo experimental de cloração.

Um cronômetro marca HANHART para medição de tempo de reação em cada ensaio de cloração.

4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas conforme mostra o diagrama da Figura 4.4. A primeira etapa consistiu na preparação das amostras de Si-GM através de processos de britagem, moagem e classificação granulométrica. Na segunda etapa estão compreendidos os ensaios de cloração do Si.

4.3.1. Preparação das Amostras de Si-GM

Os blocos de Si-GM foram previamente cominuídos antes de serem alimentados no reator de cloração.

Na etapa inicial de processamento, utilizou-se um britador de martelos, conforme as condições mostradas na Tabela 4.2. Nesta etapa, obteve-se amostras de silício na faixa granulométrica entre -4+65 malhas Tyler. Para obtenção de amostras

de silício na faixa granulométrica entre -65+400 malhas Tyler utilizou-se moinho de bolas operando segundo os parâmetros apresentados na Tabela 4.2.

Em seguida passou-se à etapa de classificação granulométrica, utilizando um vibrador de peneiras. Foram classificadas 05 faixas granulométricas de Si-GM para os ensaios preliminares de cloração, sendo:

| | |
|-----------------------|------------------------------|
| - 4+14 malhas Tyler | (-4760 μ m+1190 μ m) |
| -14+24 malhas Tyler | (-1190 μ m +707 μ m) |
| -24+65 malhas Tyler | (-707 μ m+210 μ m) |
| -65+200 malhas Tyler | (-210 μ m+74 μ m) |
| -200+400 malhas Tyler | (-74 μ m+37 μ m) |

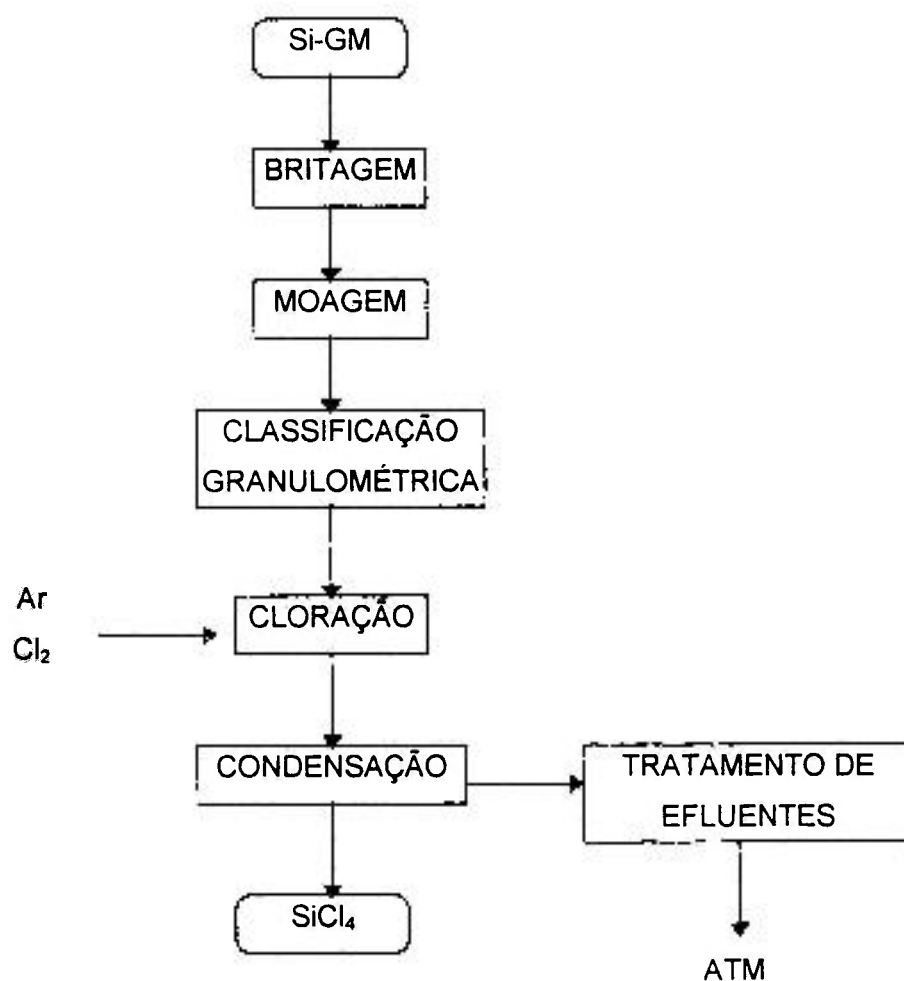


Figura 4.4 - Diagrama de blocos das etapas envolvidas no processo de obtenção de SiCl₄

Tabela 4.2 - Parâmetros Utilizados na Cominuição do Si-GM.

| PARÂMETROS | EQUIPAMENTOS | |
|--|----------------------|-----------------|
| | Britador de Martelos | Moinho de Bolas |
| Massa de material (g) | 10.000 | 3.000 |
| Relação massa/meio de moagem (em peso) | - | 1:2 |
| Teor de água (%) | a seco | a seco |
| Tempo de britagem ou moagem (h) | 2 | 24 |
| Velocidade de rotação (rpm) | - | 80 |

Pelo método de picnometria por gás hélio determinou-se a massa específica de Si-GM (-4+14 malhas Tyler) como sendo em torno de $2,29 \pm 0,069 \text{ g/cm}^3$ e para Si-GM (-65+200 malhas Tyler) igual a $2,42 \text{ g/cm}^3$, bastante próximas ao valor teórico ($2,32 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$)⁽¹¹⁰⁾.

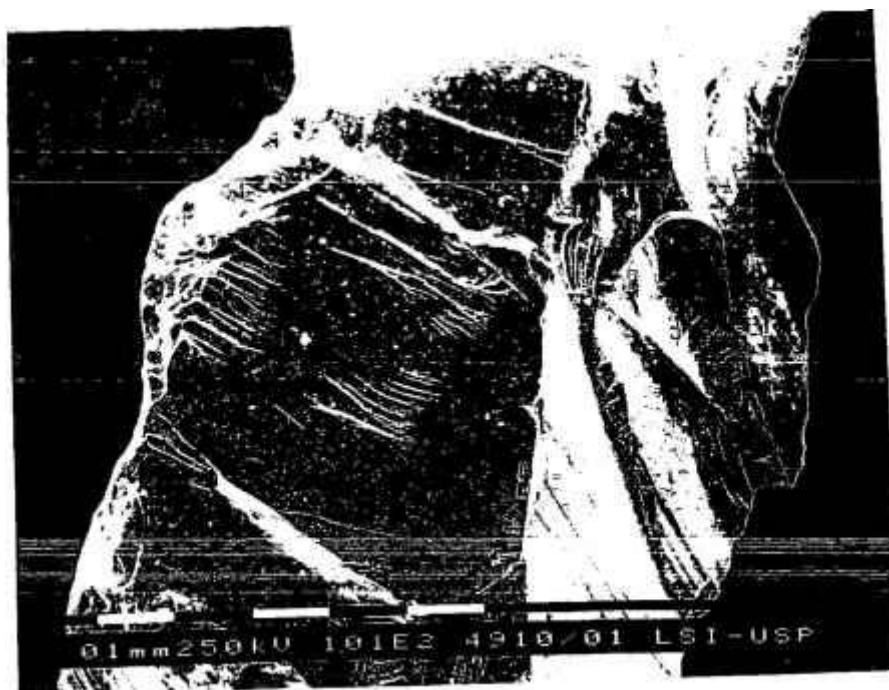
O tamanho médio das partículas de Si-GM foi determinado para cada faixa granulométrica pelo método de peneiramento^(104, 105). Os resultados do tamanho médio das partículas para cada faixa granulométrica submetida aos ensaios de cloração estão listados abaixo.

| GRANULOMETRIA | -65+200 | -24+65 | -14+24 | -4+14 |
|------------------------------|----------------------|----------------------|---------|--------|
| Tamanho médio das partículas | 131,73 μm | 370,37 μm | 1,19 mm | 2,10mm |

Para uma avaliação qualitativa da presença de poros na superfície do Si-GM antes da cloração, utilizou-se a técnica de análise por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias destas superfícies estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6. As superfícies antes de serem cloradas apresentaram fendas, com aspecto fraturado e sem a presença de poros.

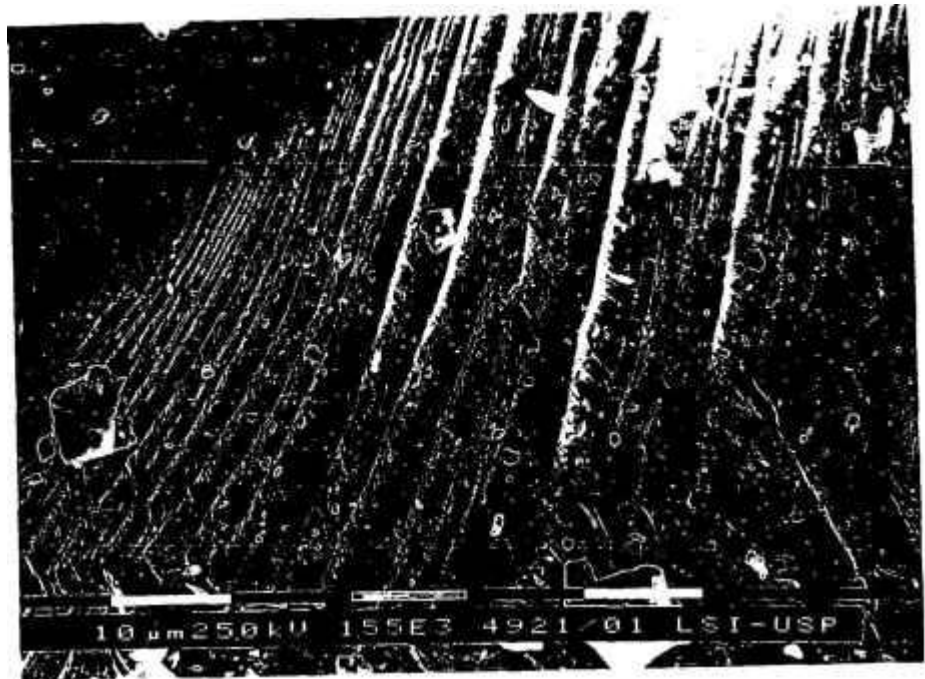


Si-GM: -4+14 malhas Tyler MEV (aumento 1000 X)



Si-GM: -14+24 malhas Tyler MEV (aumento 100 X)

Figura 4.5 - Superfícies de Si-GM antes da cloração.



Si-GM: -24+65 malhasTyler MEV (aumento 1500 X)



Si-GM: -65+200 malhasTyler MEV(aumento 400 X)

Figura 4.6 - Superfícies de Si-GM antes da cloração.

O estudo da porosidade do leito (compactação) foi realizado para as faixas granulométricas grosseira (-4+14 malhas Tyler) e fina (-65+200 malhas Tyler), determinando-se os volumes reais (V_R) e ocupados pelas amostras (V_D), conforme as equações citadas no Apêndice 3. O cálculo de V_R depende das dimensões do reator e da altura do leito. Para determinação do V_D , utilizou-se a massa específica determinada por picnometria por gás hélio e a massa de silício alimentada no reator foi calculada experimentalmente. Para o leito poroso e para uma altura do leito constante, a massa de silício adicionada no reator foi calculada sem realizar nenhuma compactação. Para o leito compactado de silício, tanto para altura de 5 como de 10mm mantidas constantes, a massa adicionada no reator foi obtida após 15 compactações manuais no leito de partículas do reator e para o leito mais compactado foram necessárias aproximadamente 20 a 22 compactações. O Apêndice 3 apresenta metodologia e os resultados obtidos na determinação da porosidade do leito.

4.3.2. Ensaios de Cloração

Os ensaios de cloração foram realizados com o objetivo de se estudar a influência da vazão do gás reagente, temperatura, altura do leito, pressão parcial do gás cloro e granulometria das partículas sobre a cinética de cloração de silício metálico com o cloro gasoso.

Segundo a metodologia aplicada em cada ensaio de cloração, uma amostra de Si-GM com uma determinada altura do leito era pesada em uma balança analítica. A amostra de Si-GM era introduzida no reator que já continha uma atmosfera inerte de argônio. Ao se atingir a temperatura de ensaio, o argônio era substituído pelo gás cloro com uma vazão pré-determinada e por um tempo pré-fixado.

No término do ensaio, o fluxo de cloro era interrompido e o gás argônio injetado novamente para o resfriamento da amostra e para a purga da linha de cloração por 10 a 15 minutos. Finalmente, o leito era retirado do forno, resfriado em um dessecador, pesado e analisado quantitativamente. Esta metodologia foi adotada nos ensaios em que se trabalhou com pressão de cloro igual a 1 atm.

Nos ensaios onde se utilizou pressões parciais de cloro menores do que 1 atm, ao se atingir a temperatura de ensaio diminuía-se a vazão do gás argônio e abria-se a válvula de cloro, de forma que se tivesse na linha a proporção desejada dos dois gases. De maneira a se obter a mistura efetiva dos gases foi instalado um frasco misturador na entrada do reator de cloração. Após decorrido o tempo de reação, o fluxo de cloro era interrompido e o de argônio mantido para resfriamento da amostra, por 10 a 15 minutos. Em seguida a amostra era pesada e analisada quantitativamente.

A Tabela 4.3 apresenta os dados gerais das condições experimentais utilizadas e a Tabela 4.4 mostra os valores da vazão do gás reagente na mistura clorada, em cada uma das pressões parciais adotadas.

Inicialmente, os experimentos foram realizados visando-se observar o desempenho dos equipamentos e dos materiais, uma vez que envolvem material altamente higroscópico e explosivo (SiCl_4) e reagente corrosivo e tóxico (cloro gasoso). Procurou-se também estabelecer:

- Um procedimento adequado de vedantes constituídos de silicone, teflon e vaselina nas junções de cada peça de vidraria, já que o SiCl_4 se hidrolisa instantaneamente na presença de umidade formando sílica e ácido clorídrico, apresentando riscos de entupimento durante a reação;
- Uma embalagem de garrafão de vidro Pyrex adequado para armazenamento de SiCl_4 , uma vez que este produto é volátil, explosivo e altamente tóxico por inalação, ingestão ou contato a pele.

Tabela 4.3 - Dados gerais das condições experimentais.

| PARÂMETROS | CONDIÇÕES |
|---|--------------------------------------|
| Granulometria das partículas (malhas Tyler) | -4+14; -14+24; -24+65; -65+200 |
| Temperatura (°C) | 500; 550; 600; 650; 700 |
| Pressão de gás Cl_2 (atm) | 1,00 |
| Altura do leito (mm) | 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 |
| Vazão de gás Cl_2 (L / min) | 0,20; 0,50; 1,00; 1,80 |
| | 300; 480; 600; 780; 900; 1200; 1320; |
| Tempo de reação (s) | 1500; 1680; 1800; 1980 |

Tabela 4.4 - Valores das vazões de gases Ar e Cl₂ Utilizados para os ensaios experimentais a diferentes pressões parciais de cloro, a 700°C e amostras de silício com altura de 5mm e faixas granulométricas -4+14 e -65+200 malhas Tyler.

| VARIÁVEIS | CONDIÇÕES | | | | |
|--|-----------|------|------|------|------|
| PP _{Cl₂} (atm) | 1 | 0,83 | 0,67 | 0,50 | 0,42 |
| Vazão de gás Ar (L / min) | — | 0,30 | 0,60 | 0,90 | 1,05 |
| Vazão de gás Cl ₂ (L / min) | 1,80 | 1,50 | 1,20 | 0,90 | 0,75 |

4.4. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

O procedimento analítico adotado para os ensaios foi baseado no método gravimétrico (perda de massa de silício, a cada instante, em relação à massa inicial), já que o material pesado consistia unicamente de silício contido no reator de cloração.

As fração convertida de silício por este método é dada segundo a correlação:

$$\text{Fração convertida de Si} = \frac{\text{Massa inicial da amostra} - \text{Massa após cloração}}{\text{Massa inicial da amostra}} \quad [4.1]$$

As massas iniciais e parcialmente reagidas de silício metálico e os valores das frações convertidas de silício estão listados no Apêndice 2 - Resultados Experimentais.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Determinação de Impurezas Presentes nas Amostras de Si-GM

As impurezas presentes nas amostras britadas e moídas de Si-GM foram determinadas segundo as técnicas analíticas, a saber, espectrografia de emissão óptica, fluorescência de raios X e analisador de carbono e enxofre.

A técnica de espectrografia de emissão óptica baseia-se na densidade de enegrecimento de suas raias espectrais registradas fotograficamente. O espectro característico de cada elemento é obtido quando a amostra é submetida a métodos poderosos de excitação, como centelha ou arcos elétricos ⁽¹¹¹⁾. O equipamento utilizado foi um espectrógrafo de emissão, montagem tipo EBERT, de 3,4 m, marca JARRELL - ASH Co., com fonte de excitação de arco de corrente contínua de 15 A.

Para os elementos que apresentavam maior concentração utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X, que baseia-se na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra submetida a um feixe primário de raios X ⁽¹¹²⁾. Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda RIGAKU DENKI, modelo semi-automático da série 3063 P, com gerador GEIGERFLEX de 3 KW de potência.

Os teores de carbono e enxofre foram determinados em um Analisador de Carbono e Enxofre, modelo CS-244, marca *Laboratory Equipment Company* (LECO). O princípio de funcionamento é baseado na detecção da alteração da radiação infravermelho que esses elementos provocam, na forma de CO₂ e SO₃, após a queima da amostra em um forno de indução. A vantagem deste método reside no fato da radiação de infravermelho possuir comprimento de onda bem definido para uma atmosfera de CO₂, gerando desta forma, resultados com alta precisão e com limite mínimo de detecção da ordem de 0,5 ppm.

4.5.2 Determinação da Massa Específica do Si-GM

Determinou-se a massa específica do silício grau metalúrgico pela técnica de picnometria por gás hélio. Utilizou-se um picnômetro multivolume da Micromeritics modelo 1305. Esta técnica permite a determinação do volume de materiais densos de formatos irregulares e de materiais porosos. A análise consiste em passar um fluxo constante de gás hélio pelo recipiente onde se encontra a amostra e medir o volume com e sem amostra, ou seja P_1 e P_2 respectivamente, bem como os volumes de célula e de expansão (V_{cell} e V_{exp}) obtidos experimentalmente pela utilização de esfera padrão. A partir da medida da massa dessas amostras e volume definido segundo a equação:

$$V = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right]} \quad [4.2]$$

obtem-se o valor da massa específica.

4.5.3. Determinação do Tamanho Médio de Partículas de Si-GM

A determinação do tamanho médio de partículas para cada faixa granulométrica de Si-GM foi realizada por método de peneiramento, segundo a correlação dada por^(104,105):

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d}} \quad [4.3]$$

onde:

- d_p = tamanho médio das partículas,
- x_i = massa acumulada de material na peneira (i) - massa acumulada de material na peneira ($i - 1$)
- d = média das aberturas das peneiras (μm).

4.5.4. Análise da Porosidade na Superfície das Partículas de Si-GM

As superfícies das partículas de Si-GM antes de serem cloradas foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Utilizou-se esta técnica por apresentar excelente profundidade de foco, permitindo desta forma analisar a superfície. Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 KV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante convergentes (50 a 200 Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. A imagem de uma superfície em um MEV é produzida pela acumulação simultânea dos elétrons secundários quando a superfície da amostra está sendo varrida sistematicamente com um feixe de elétrons focalizado. O microscópio eletrônico de varredura combina alta resolução (100 a 200 Å) com profundidade de campo 1000 vezes maior que as possíveis em um microscópio óptico⁽¹¹³⁾. O MEV utilizado foi PHILLIPS modelo SEM 515.

4.5.5. Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito foi medida pela razão entre a diferença de volumes real e ocupado pela amostra e o volume real; segundo a equação:

$$\varepsilon = (V_R - V_D) / V_R \quad [4.4]$$

onde;

| | | | |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| V_R | = volume real, | $V_R = \pi \cdot r^2 \cdot L$ | (cm ³); |
| V_D | = volume ocupado pela amostra, | $V_D = m_{Si} / \rho_{Si}$ | (cm ³); |
| r | = raio do reator | | (cm); |
| L | = altura do leito, | | (cm); |
| m_{Si} | = massa de Si com e sem compactação, | | (g); |
| ρ_{Si} | = massa específica do Si | | (g/cm ³) |

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos nos ensaios de cloração do Si-GM, em um leito estático de partículas, utilizando cloro gasoso como agente cloretante. A discussão dos resultados foi baseada no efeito individual de cada uma das variáveis selecionadas para estudo.

Tais variáveis foram:

- granulometria das partículas;
- temperatura de cloração;
- pressão parcial de cloro;
- vazão do gás reagente;
- porosidade do leito (compactação);
- altura do leito.

Após uma apreciação inicial sobre as possíveis diferenças de comportamento causadas por variação na granulometria do silício, levou-se a efeito uma discussão sobre a influência das principais variáveis, agora utilizando uma faixa granulométrica específica.

Desenvolveu-se, também, um modelo matemático para representar os resultados obtidos de conversão ao longo do tempo. Tal modelo aplica-se satisfatoriamente para a granulometria grosseira (-4+14 malhas).

O apêndice 2 mostra todos os resultados experimentais obtidos, pelo método gravimétrico, para as partículas de Si cloradas. Estes resultados estão apresentados em uma Tabela que contém as massas iniciais das amostras (MIA), massas finais das amostras no tempo t (MFA), massas volatilizadas de Si (MV_{Si}) e as respectivas frações convertidas de Si (X_{Si}).

5.1. APRECIACÃO DO EFEITO DA GRANULOMETRIA DO SILÍCIO SOBRE O COMPORTAMENTO DO SISTEMA REACIONAL

5.1.1. COMPORTAMENTO FLUIDODINÂMICO

No estudo de reações gás-sólido é importante a determinação das condições do leito, onde possam ser identificadas as situações de leito fixo, de fluidização ou arraste das partículas. Neste sentido, foi realizado um estudo teórico do comportamento fluidodinâmico do sistema cloro-silício assim como ensaios preliminares de fluidização a frio ($T = 25^{\circ}\text{C}$), para amostras de silício nas faixas granulométricas:

| | |
|-----------------------|--|
| -4+14 malhas Tyler | (-4760 μm +1190 μm) |
| -14+24 malhas Tyler | (-1190 μm +707 μm) |
| -24+65malhas Tyler | (-707 μm +210 μm) |
| -65+200 malhas Tyler | (-210 μm +74 μm) |
| -200+400 malhas Tyler | (-74 μm +37 μm) |

Nos ensaios realizados à temperatura ambiente, observou-se que em alguns pontos, as partículas de silício com faixa granulométrica entre 200 e 400 malhas Tyler começaram a vibrar e o leito tomar-se suspenso. Este comportamento é típico de um leito na condição de mínima fluidização^(104,105).

Para as demais faixas granulométricas, embora nos ensaios a frio as partículas permanecessem estáticas, realizou-se um estudo teórico do comportamento fluidodinâmico entre silício e cloro para as amostras com granulometria -4+14 malhas Tyler (grosseira) e -65+200 malhas Tyler (fina).

Para tal estudo, foram elaborados dois diagramas. O primeiro, chamado de diagrama de Grace^(114,115), permite correlacionar o diâmetro adimensional d_p^* com a velocidade adimensional u^* , segundo as equações:

$$dp^* = dp \cdot \left[\frac{\rho_{Cl_2} \cdot (\rho_{Si} - \rho_g) \cdot g}{\mu_{Cl_2}^2} \right]^{1/3} \quad [5.1]$$

$$u^* = u \cdot \left[\frac{\rho_{Cl_2}^2}{(\rho_{Si} - \rho_{Cl_2}) \cdot g \cdot \mu_{Cl_2}} \right]^{1/3} \quad [5.2]$$

onde:

u = velocidade superficial do gás, (m/s);

d_p = diâmetro das partículas, (m);

ρ_{Si} = massa específica do sólido, (kg/m³);

ρ_{Cl_2} = massa específica do gás, (kg/m³);

μ_{Cl_2} = viscosidade do gás, (Pa.s);

g = aceleração da gravidade, (m/s²)

Este diagrama mostra, através de suas fronteiras, a determinação das regiões de leito fixo, leito fluidizado e transporte pneumático (arraste).

A equação que descreve a fronteira entre o leito fixo e o fluidizado é dada por:

$$u^* = \left[\left(33,7^2 + 0,0408 \cdot (dp^*)^3 \right)^{1/2} - 33,7 \right] \cdot \frac{1}{dp^*} \quad [5.3]$$

As seguintes equações descrevem a fronteira entre o leito fluidizado e o arraste, para três faixas de número de Reynolds (Re):

$$u^* = \frac{(dp^*)^2}{18} \leftrightarrow \text{Re} < 0,4 \quad [5.4]$$

$$u^* = \left(\frac{4}{225} \right)^{1/3} \cdot dp^* \leftrightarrow 0,4 < \text{Re} < 500 \quad [5.5]$$

$$u^* = (3,1 \cdot dp^*)^{1/2} \leftrightarrow 500 < \text{Re} < 200000 \quad [5.6]$$

Foram elaborados diagramas de Grace para três temperaturas de reação (25, 500 e 700°C) e faixas granulométricas grosseira e fina (-4+14 e -65+200 malhas). Os diagramas fornecem três pontos relativos aos diâmetros mínimo, médio e máximo das partículas de Si nas faixas granulométricas especificadas. O gás fluidizante é o gás cloro com uma vazão de 1,80 L/min e partículas de Si com uma massa específica de 2320kg/m³. Os demais valores das variáveis encontram-se listados no Apêndice 5 para determinadas características das partículas e temperaturas de operação.

Os diagramas de Grace apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2 mostram que tanto à temperatura de 500°C como à 700°C, todas as partículas grosseiras, ou seja, partículas com diâmetros mínimo, médio e máximo, não fluidizam, enquanto que para as partículas finas de Si (todos os diâmetros) o leito encontra-se fluidizado, em ambas as temperaturas.

O diagrama de Grace para partículas finas de Si, à temperatura ambiente, está ilustrado na Figura 5.3. Esta Figura indica que as partículas com diâmetro máximo não fluidizam, as que possuem diâmetros médios encontram-se na fronteira entre leito fixo e fluidizado e aquelas com diâmetros mínimos chegam a fluidizar, na temperatura ambiente e o gás cloro com uma vazão igual a 1,80 L/min. Estes resultados sugerem que somente uma fração de partículas de Si na faixa granulométrica -65+200 malhas fluidiza acima do leito, embora os testes a frio tenham demonstrado que as partículas permanecem estáticas. Ou seja, o leito como um todo está estático, somente as partículas mais finas dessa faixa granulométrica fluidizam no topo do leito.

Tais considerações demonstram que as faixas granulométricas estudadas geram um comportamento diferenciado do sistema reacional, no que tange, por exemplo, as condições de transferência de massa.

Com relação às partículas de Si com granulometria fina (-65+200 malhas), pode-se ainda verificar o modo e o comportamento das partículas durante a fluidização. As condições são ilustradas no diagrama de Geldart^(116,117), conforme apresentado na Figura 5.4, para as mesmas condições dos diagramas de Grace. Para elaboração deste diagrama, as fronteiras estão discriminadas através dos grupos aerado, borbulhante e jorro; e estas são representadas pelas seguintes equações:

A fronteira entre os grupos aerado e borbulhante:

$$dp = 44000 \frac{\rho_{Cl_2}^{0,1} \cdot \mu_{Cl_2}^{0,9}}{g(\rho_{Si} - \rho_{Cl_2})} \quad [5.7]$$

A fronteira entre os grupos borbulhante e jorro:

$$(\rho_{Si} - \rho_{Cl_2}) \cdot dp^2 = 10^{-3} \quad [5.8]$$

Segundo Geldart^(116,117), este diagrama é representado por quatro grupos: A, B, C e D, apresentando características de fluidização diferentes.

Sendo que:

Grupo A (aerado): Partículas pequenas e de baixa massa específica que se fluidizam com um eficiente contato gás-sólido.

Grupo B (borbulhante): Caracterizado pela presença de bolhas que proporcionam um excelente transporte de massa e calor favorecendo as reações gás-sólido e a isotermicidade do leito.

Grupo C (coesivo): São difíceis de fluidizar uma vez que são muito susceptíveis a efeito eletrostáticos e a forças interparticulares. Normalmente, a fronteira entre grupos aerado e coesivo não é indicada no diagrama, dependendo, provavelmente, da presença de umidade no gás e das propriedades elétricas das partículas.

Grupo D (jorro): Partículas grandes e de alta massa específica com formação de canalização ao se fluidizarem.

No diagrama de Geldart, apresentado na Figura 5.4, observa-se que a faixa granulométrica -65+200 malhas fluidiza-se no regime aerado, nas temperaturas de 500 e 700°C. Tal fato significa que as partículas na faixa granulométrica fina fluidizam em condições não ideais para transferência de massa e calor no leito.

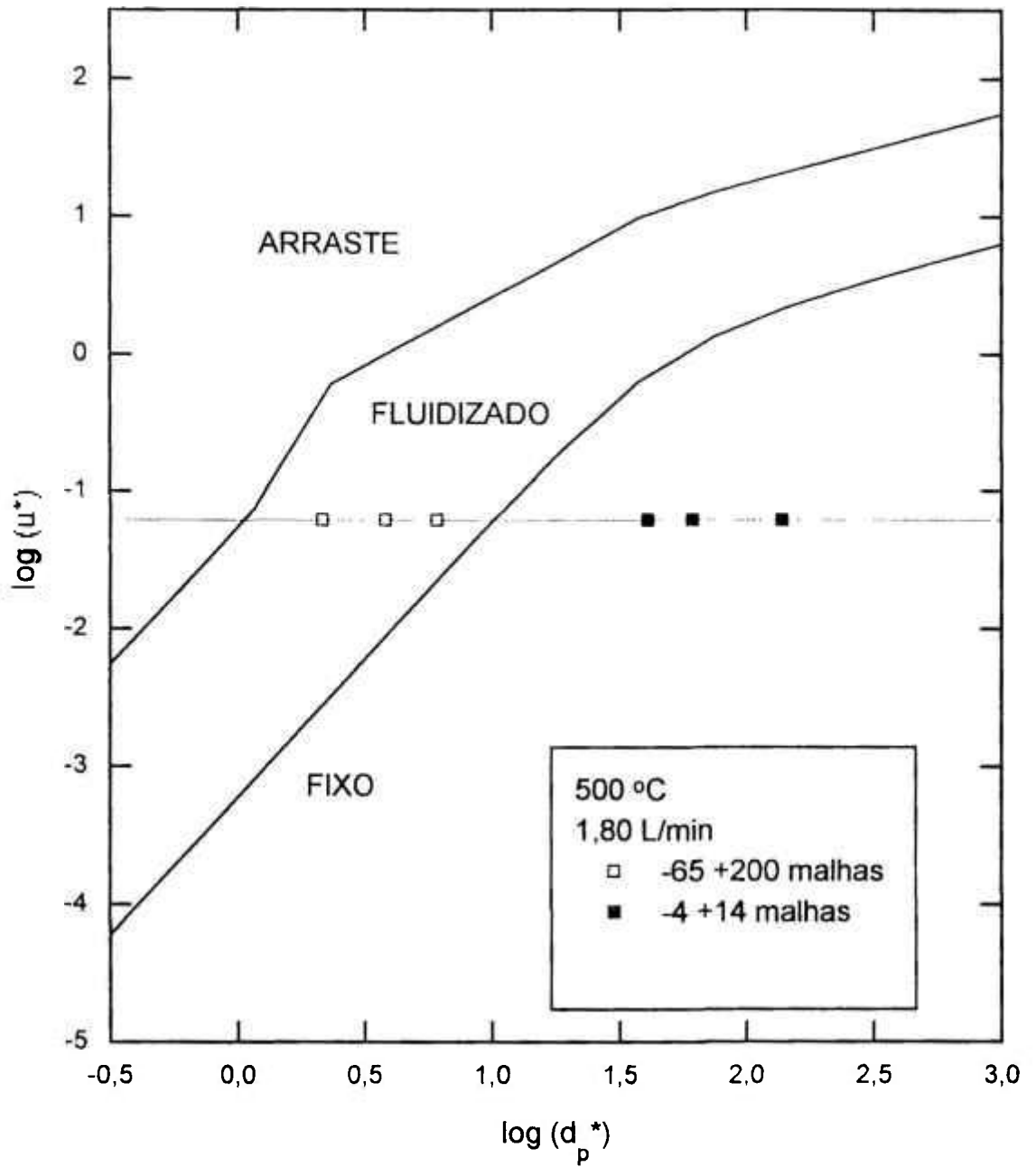


Figura 5.1 - Diagrama de Grace para 500°C, partículas de Si -65+200 e -4+14 malhas e cloro.

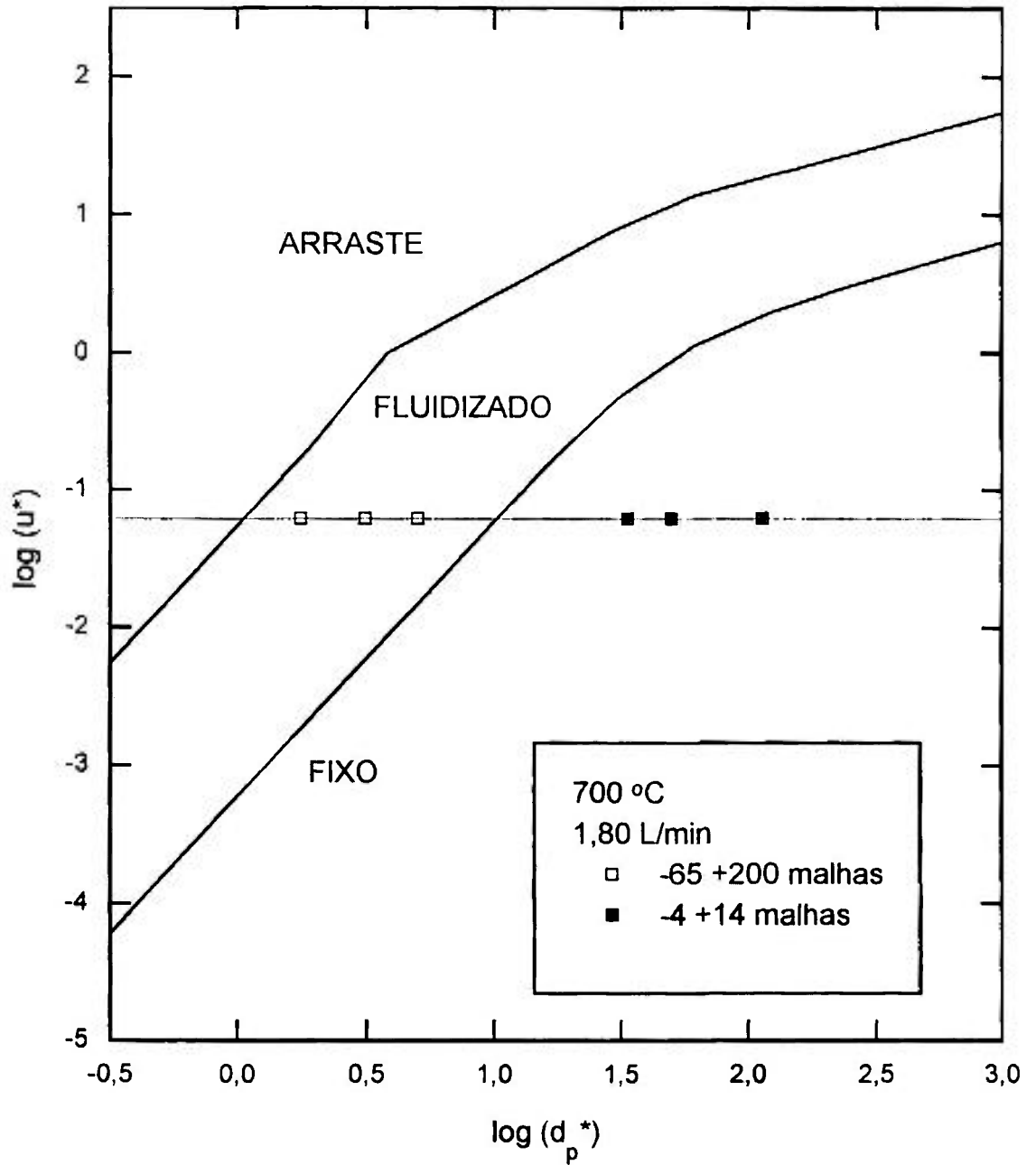


Figura 5.2 - Diagrama de Grace para 700°C, partículas de Si -65+200 e -4+14 malhas e cloro.

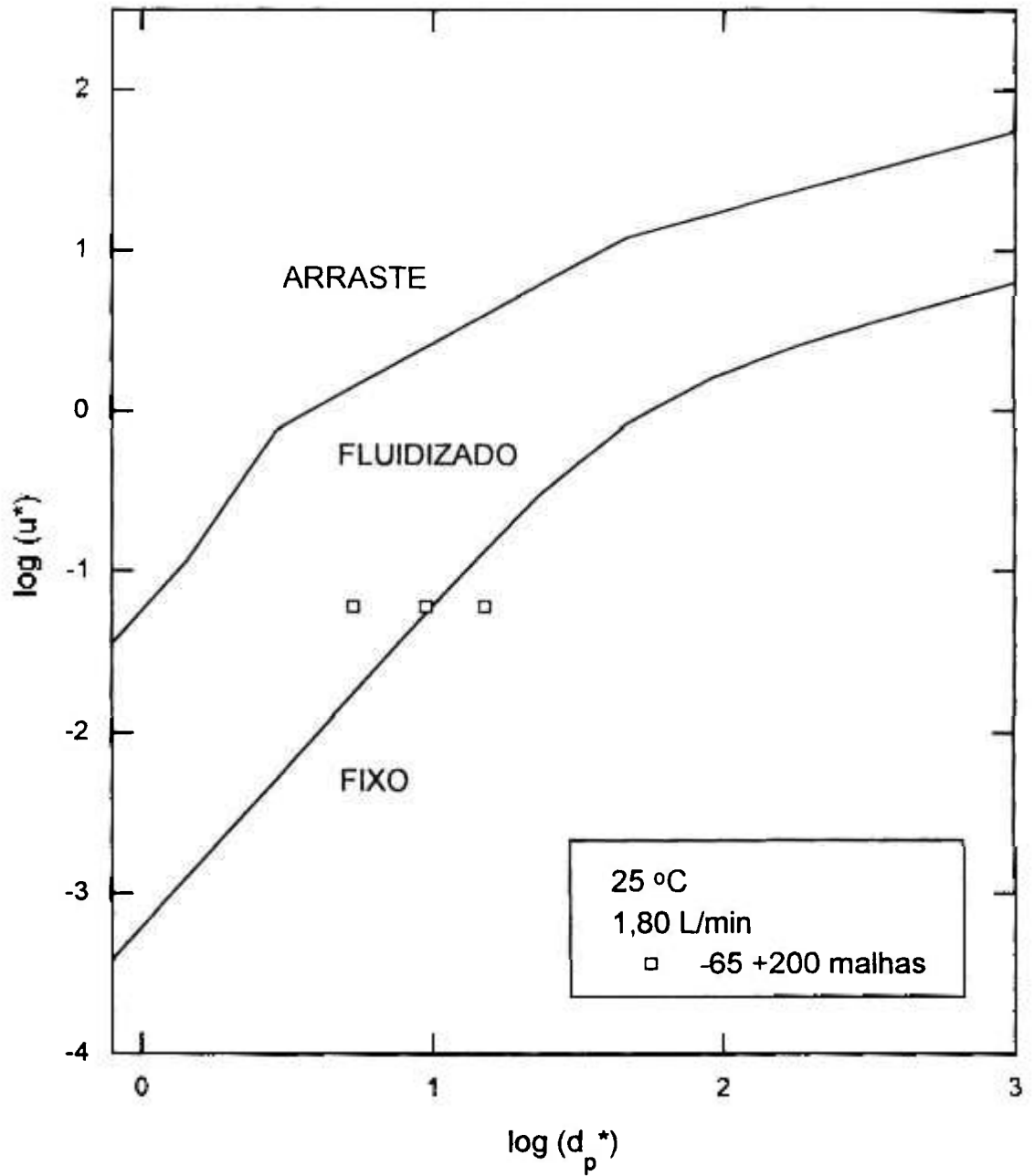


Figura 5.3 - Diagrama de Grace para 25°C, partículas de Si -65+200 malhas e cloro.

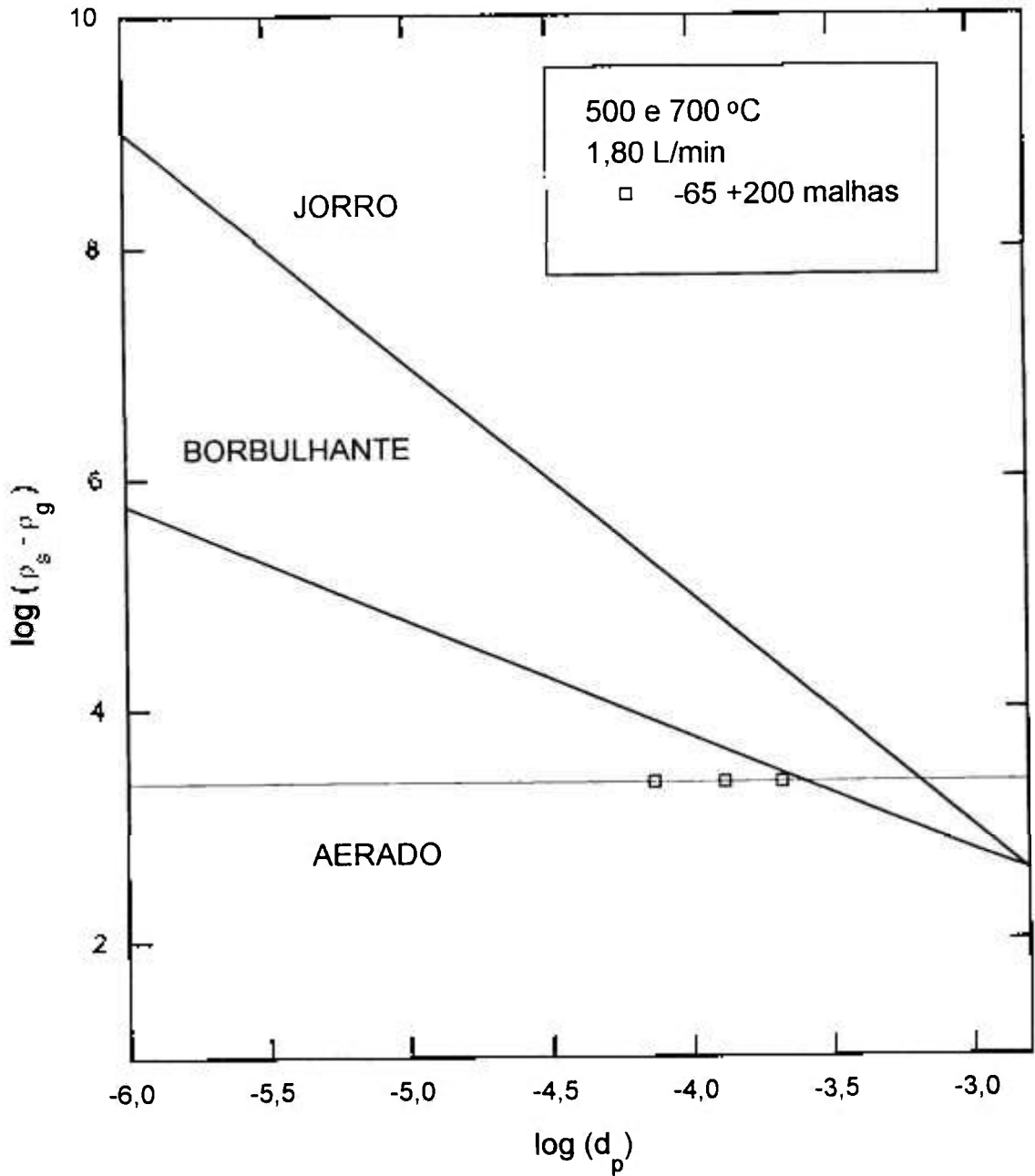


Figura 5.4 - Diagrama de Geldart para 500 e 700°C, partículas de -65+200 malhas e cloro.

5.1.2. CARACTERÍSTICAS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Outro aspecto relevante quando se aborda a granulometria das partículas em reações gás-sólido, é o estudo da transferência externa de massa.

A transferência de massa do gás reagente através da camada limite até a superfície de uma partícula depende das variáveis como velocidade do fluido, tamanho médio da partícula associado à faixa granulométrica da amostra ensaiada e propriedades do fluido. Inúmeras correlações têm sido propostas devido à sua influência em diversos processos químicos.

Em particular, será dado maior ênfase para o cálculo de coeficiente de transferência de massa (k_g) em sistema de leito fixo, operando em baixos números de Reynolds (Re). Algumas correlações para determinação do coeficiente de transferência externa de massa citadas na literatura^(93, 98, 100, 103 - 106), são:

$$Sh \cdot \varepsilon = 2,0 + 0,75(Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \quad \text{para } Re > 100 \quad [5.9]$$

$$J_d = \frac{1,127}{(Re')^{0,41} - 1,52} \quad Re' = d_p \cdot u \cdot \rho_{Cl_2} / \mu_{Cl_2} \cdot (1 - \varepsilon) \quad [5.10]$$

$$Sh = 2,0 + 0,60(Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \quad \text{para } Re > 1 \quad [5.11]$$

$$Sh = 2,0 + 1,8(Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \quad \text{para } Re > 80 \quad [5.12]$$

$$k_g \propto 1/d_p \quad \text{para } d_p \text{ e } u \text{ pequenos e } Re \leq 0,1 \quad [5.13]$$

$$Sh / Sc^{1/3} = 0,72[Re \cdot (d_p / L)^{0,6}]^{0,95} \quad \begin{array}{l} \text{para } 0,1 \leq Re (d_p / L)^{0,6} \leq 5,0 \\ \text{ou seja para } 0,1 \leq z \leq 5,0 \end{array} \quad [5.14]$$

Onde:

$$Sh = \frac{k_g \cdot d_p}{D_{Cl_2}} = \text{número de Sherwood}$$

$$Re = \frac{\rho_{Cl_2} u d_p}{\mu_{Cl_2}} = \text{número de Reynolds}$$

$$SC = \frac{\mu_{Cl_2}}{\rho_{Cl_2} D_{Cl_2}} = \text{número de Schmidt}$$

d_p = diâmetro médio das partículas (consideradas esféricas)

D_{Cl_2} = difusividade do Cl_2

ρ_{Cl_2} = massa específica do Cl_2

u = velocidade superficial do Cl_2

μ_{Cl_2} = viscosidade do Cl_2

L = altura do leito

z = $Re (d_p / L)^{0,6}$

Re' = Re modificado

Segundo Kato et alii⁽¹⁰³⁾, as equações [5.9] e [5.10] não estimam satisfatoriamente o coeficiente de transferência de massa para as partículas em um leito operando em baixos valores de Reynolds. É largamente utilizada a correlação de Ranz-Marshall⁽¹⁰⁶⁾, equação [5.11], para a determinação do coeficiente de transferência de massa para uma partícula esférica e $Re > 1$. Baseado nos estudos de Ranz-Marshall, a equação [5.12]⁽¹⁰⁴⁾ é usada para leitos fixos contendo partículas grosseiras e $Re > 80$. As equações [5.11] e [5.12] não atendem as características do leito em questão. Em geral, a correlação de Ranz-Marshall para as partículas finas é utilizada para leitos fluidizados⁽¹⁰⁴⁾. Da mesma forma, mesmo a correlação para uma partícula em um meio estagnado, $Sh = 2,0$, superestima o valor de k_g quando $Re < 10$. Empregando-se a lei de Stokes para $Re \leq 0,1$ ⁽¹⁰⁰⁾, conforme a equação [5.13], os valores calculados para k_g tornam-se super estimados. Mesmo para as condições à $700^\circ C$, vazão de $1,80 \text{ L/min}$ ($6,44 \text{ cm/s}$), massa específica igual a $8,88 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, viscosidade do gás $3,87 \times 10^{-4}$

g/cm.s e diâmetros médios 0,2100cm e 0,0132cm, os valores de Re estão acima do limite superior da faixa de validade do regime de Stokes.

A correlação proposta por Kato et alii⁽¹⁰³⁾, equação [5.14], é válida para leitos de partículas de silício na faixa granulométrica -4+14malhas Tyler ($d_p = 0,2100\text{cm}$). Conforme essa correlação, o número de Sherwood é função de números de Schmidt e Reynolds e da relação entre diâmetro da partícula e altura do leito (d_p / L). Por outro lado, para a granulometria fina [-65+200 malhas Tyler ($d_p = 0,0132\text{cm}$)]; o valor de z é:

$$z = \text{Re} (d_p / L)^{0,6} < 0,1;$$

logo, fica fora da faixa de validade da correlação usada para k_g . Neste caso, o Re e o k_g são extremamente baixos, dificultando a transferência de massa entre o gás e o leito. Tais considerações permitem concluir que na cloração de partículas finas de silício (-65+200 malhas Tyler) as condições de transferência de massa interferem no comportamento do silício frente a ação do cloro e conseqüentemente na apreciação teórica do sistema reacional.

5.1.3. AGLOMERAÇÃO DA CARGA E FORMAÇÃO DE PRODUTOS CONDENSADOS

É interessante mencionar também que, nos ensaios preliminares de cloração, constatou-se uma aglomeração das partículas de silício quando estas foram utilizadas com granulometria abaixo de 200 malhas Tyler. Tal fato é decorrente da sinterização intrínseca do material ou da formação de produtos condensados nas superfícies das partículas. A Figura 5.5 ilustra a formação deste aglomerado. Esta observação experimental indica que leitos constituídos de partículas finas são mais sensíveis à modificações nas condições de transferência de massa.

De maneira a apreciar tal constatação, a Tabela 5.1 retrata os resultados da cloração de silício em diversas faixas granulométricas para conversões totais da ordem de 50%. Tais resultados estão apresentados como porcentagem de Si retido na peneira de malha inferior das faixas granulométricas ensaiadas. Os valores encontrados mostram uma retenção nitidamente crescente com a diminuição da granulometria. Tal

fato pode estar associado com a possível aglomeração das partículas finas por sinterização ou pela presença de produtos condensados e ao mesmo tempo sugere que, no leito constituído por partículas mais grosseiras, a reação com o gás reagente é responsável pela diminuição no tamanho das partículas, devido à maior permeabilidade do leito.

Tais suposições são de fato evidenciadas na Figura 5.6, a qual ilustra a presença de eventuais produtos condensados no resíduo da cloração e nas Figuras 5.7 e 5.8, onde pode ser observado a diminuição do tamanho, de forma uniforme, na quase totalidade das partículas, fato este não constatado quando da apreciação microscópica do resíduo das partículas mais finas (-65+200 malhas). Observa-se, nitidamente, nas ilustrações da Figura 5.9 que as partículas finas de Si cloradas à 550°C e 700°C não reagem homoganeamente ao longo do leito, pois algumas partículas deixam de ser cloradas, como pode ser constatado comparando as superfícies reagidas com as superfícies antes de serem cloradas, apresentadas na Figura 4.6, seção 4.3.1, do capítulo 4. Estes resultados reforçam a constatação de que durante a cloração de partículas de Si com granulometria mais fina, tem-se um comportamento diferenciado no que se refere a passagem do gás cloro pelo interior do leito de partículas. Por exemplo, o fato das partículas finas aglomerarem, conduz ao aumento da influência da componente difusiva no mecanismo de transporte de massa.

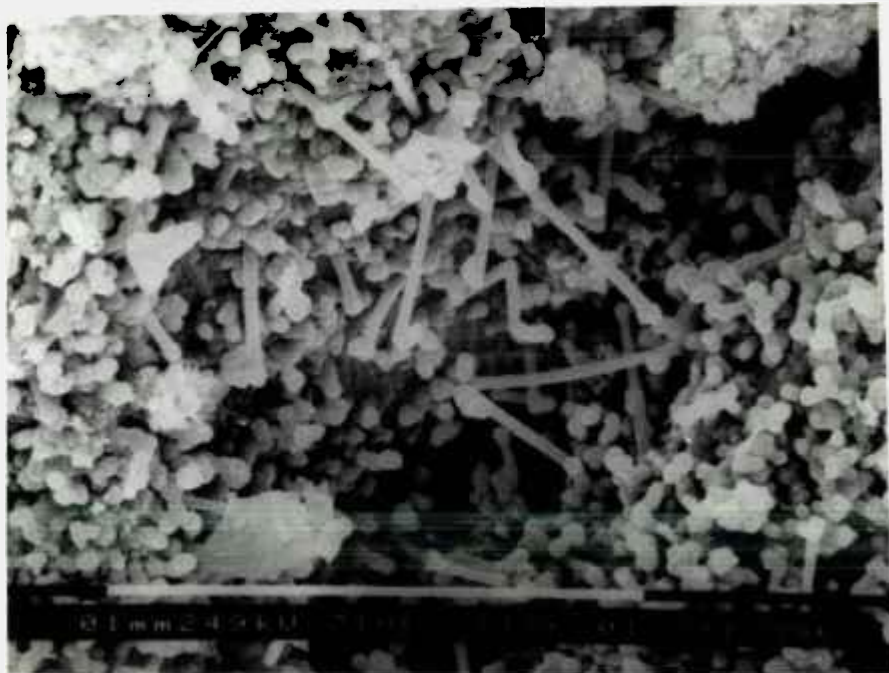
Estas observações reiteram a constatação de que o sistema reacional é muito sensível à variações na faixa granulométrica do silício, que pode, conseqüentemente, ser responsável por mudanças no comportamento/mecanismo da reação global.

Tabela 5.1. - Resultados da cloração de Si em diversas faixas granulométricas para conversões totais da ordem de 50%

| Temperatura (°C) | Tempo de reação (s) | Granulometria (malhas Tyler) | % de Si convertido | | % Si retida na malha inferior |
|---------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------|-------|-------------------------------|
| | | | 5mm | 10mm | |
| 550 | 900 | -4+14 | 52,72 | | 57,73 |
| | 900 | -14+24 | 49,21 | | 64,03 |
| | 1320 | -24+65 | 51,99 | | 96,92 |
| | 1320 | -65+200 | 50,65 | | 99,45 |
| 550 | 1200 | -4+14 | | 51,02 | 67,46 |
| | 1140 | -14+24 | | 51,26 | 69,02 |
| | 1260 | -24+65 | | 50,17 | 97,02 |
| | 1320 | -65+200 | | 51,40 | 99,58 |
| 550 | 1200 | -4+14 | | 49,24 | 68,32 |
| | 1140 | -14+24 | | 50,74 | 70,08 |
| | 1260 | -24+65 | | 50,74 | 96,80 |
| | 1320 | -65+200 | | 50,43 | 98,46 |
| 700 | 630 | -4+14 | 49,92 | | 66,38 |
| | 660 | -14+24 | 50,42 | | 70,15 |
| | 690 | -24+65 | 61,85 | | 96,90 |
| | 690 | -65+200 | 51,03 | | 99,38 |
| 700 | 600 | -4+14 | | 49,09 | 66,86 |
| | 920 | -14+24 | | 49,88 | 72,04 |
| | 1320 | -24+65 | | 53,01 | 97,11 |
| | 1320 | -65+200 | | 51,57 | 99,51 |
| 700 | 600 | -4+14 | | 49,21 | 68,02 |
| | 920 | -14+24 | | 49,39 | 69,58 |
| | 1320 | -24+65 | | 51,52 | 96,41 |
| | 1320 | -65+200 | | 50,71 | 98,86 |



Figura 5.5 - Aglomerado de partículas de Si com granulometria abaixo de 200 malhas



Si-GM -65+200 malhas Tyler - MEV - (aumento 700 X)

Figura 5.6 - Produtos condensados no residuo da cloração



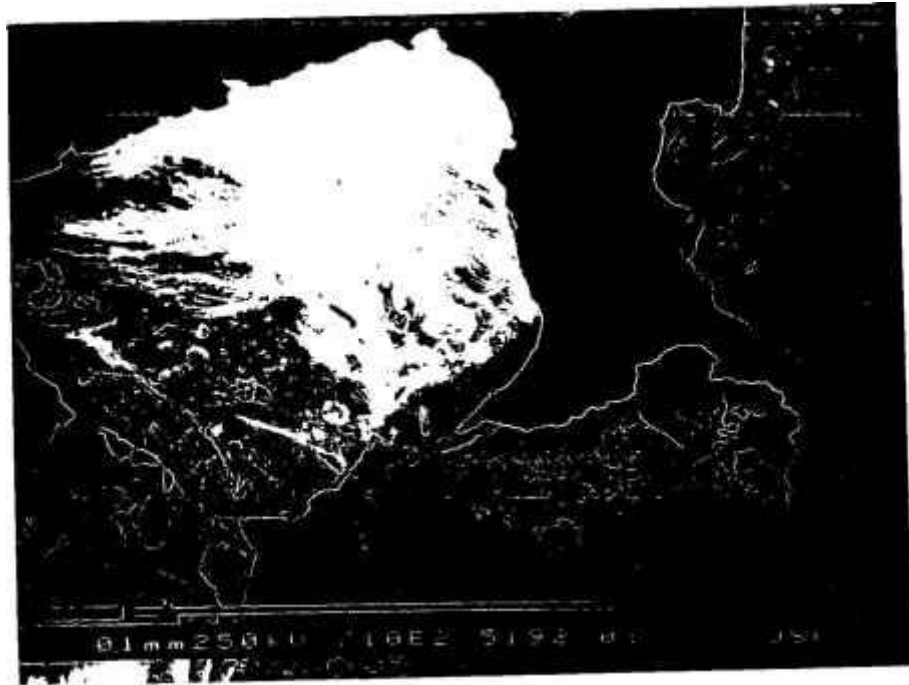
Si-GM -4+14 malhas Tyler - Microscópio estereoscópico - (Aumento 8 X)

Figura 5.7 - Partículas de Si-GM antes da cloração



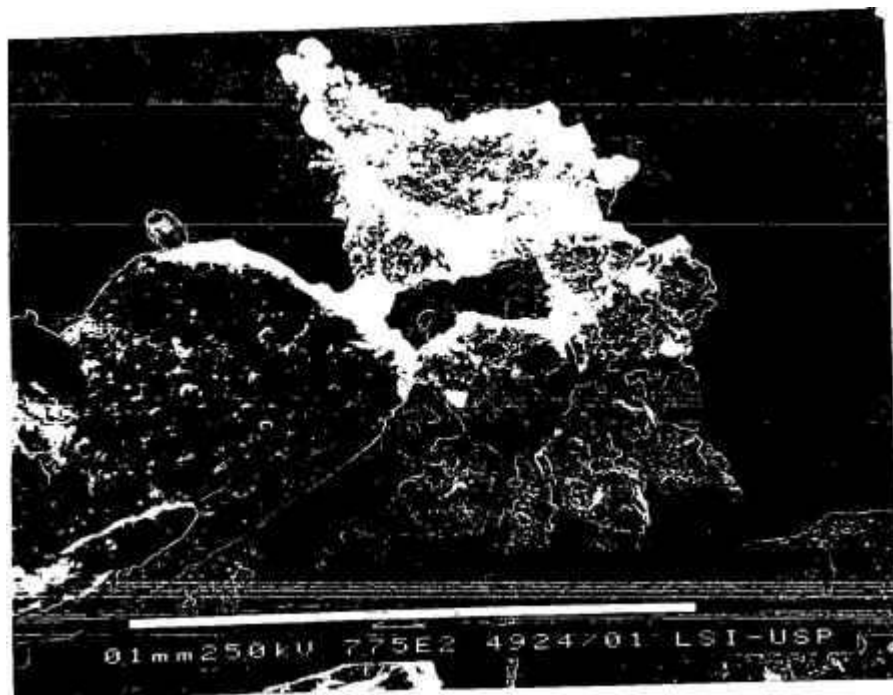
Si-GM -4+14 malhas Tyler - Microscópio estereoscópico - (Aumento 8 X)

Figura 5.8 - Partículas de Si-GM após a cloração



Si-GM -65+200 malhas Tyler - MEV - (Aumento 700 X)

(a)



Si-GM -65+200 malhas Tyler - MEV - (Aumento 700 X)

(b)

Figura 5.9 - Superfícies de Si-GM após cloração a 550 °C (a) e 700 °C (b).

5.1.4. COMPORTAMENTO DO SILÍCIO EM FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DISTINTAS EM RELAÇÃO AO MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO COM CONTROLE POR REAÇÃO QUÍMICA

Ensaio de cloração foram realizados para faixas granulométricas distintas e para as seguintes condições experimentais: temperaturas iguais a 550°C (baixa) e 700°C (alta); pressão e vazão de cloro iguais a 1 atm e 1,80 L/min, respectivamente; e, alturas do leito iguais a 5 e 10 mm.

Os resultados podem ser observados nas Figuras 5.10 e 5.11, sob diferentes condições experimentais e analisados em termos de fração convertida de Si ao longo do tempo de reação.

A análise das Figuras 5.10 e 5.11 mostra que, para temperaturas de cloração iguais a 550°C e 700°C e para ambas as alturas do leito (5 e 10 mm), menores níveis de conversão de silício ao longo do tempo são obtidos à medida que a granulometria das partículas diminui, embora a superfície específica nominal aumente (maior para menor granulometria). Novamente constata-se que as variações nos resultados obtidos estão associadas com a porosidade do leito, que por sua vez, é função da granulometria das partículas de silício. Em condições onde ocorre uma diminuição da porosidade do leito, caso da utilização de partículas finas, aumenta-se a influência da difusão no mecanismo de transporte de massa do gás através do leito.

Segundo os resultados, para uma temperatura de cloração elevada (700°C), os níveis de conversão de Si são máximos para a altura do leito mais baixa (5mm) e granulometria de Si grosseira (-4+14malhas Tyler), devido possivelmente à facilidade de passagem do gás cloro entre os poros do leito, abrangendo homoganeamente praticamente toda a sua altura.

Como mais uma forma de se observar a interferência da granulometria do silício no sistema reacional, procurou-se fazer um ajuste dos dados com a equação clássica do modelo topoquímico^(93, 96, 100), com controle por reação química na superfície da partícula. Os resultados estão apresentados na Figura 5.12. Observa-se nesta Figura, melhores ajustes entre o modelo topoquímico e os dados experimentais para a faixa granulométrica -4+14 malhas Tyler, com coeficientes de correlação maiores que 0,99. Por outro lado, para a granulometria -65+200 malhas Tyler, a concordância entre o

granulométrica -4+14 malhas Tyler, com coeficientes de correlação maiores que 0,99. Por outro lado, para a granulometria -65+200 malhas Tyler, a concordância entre o modelo topoquímico e os dados experimentais não foi tão boa, pois, os coeficientes de correlação são da ordem de 0,96. Estes resultados sublinham o fato que o comportamento do silício frente ao cloro não necessariamente responde a mecanismos semelhantes nas duas faixas granulométricas.

Embora as massas iniciais sejam diferentes é interessante observar que em termos de taxa inicial de reação (g/s), resultados semelhantes foram obtidos para todas as faixas granulométricas, nas temperaturas de 550 e 700°C e para as alturas do leito iguais a 5 e 10mm, conforme ilustrado na Figura 5.13. Estes resultados permitem supor que as taxas de conversão obtidas estão todas próximas de um limite, o qual é associado às condições experimentais impostas ao sistema cloro/silício. Todavia, as partículas grosseiras (-4+14 malhas) respondem de forma a manter uma elevada taxa inicial de reação, em termos percentuais e nos dois níveis de altura do leito, indicando que as condições reacionais do sistema são diferenciadas e dependentes da granulometria. Todavia, tais diferenças serão mais ou menos pronunciadas dependendo dos níveis das demais variáveis do sistema.

Levando-se em conta as considerações até então apresentadas neste capítulo, optou-se por uma discussão dos resultados que priorizasse, inicialmente, uma apreciação preliminar da diferença do comportamento do silício quando utilizado em faixas granulométricas distintas, a partir das variáveis temperatura e pressão parcial do cloro.

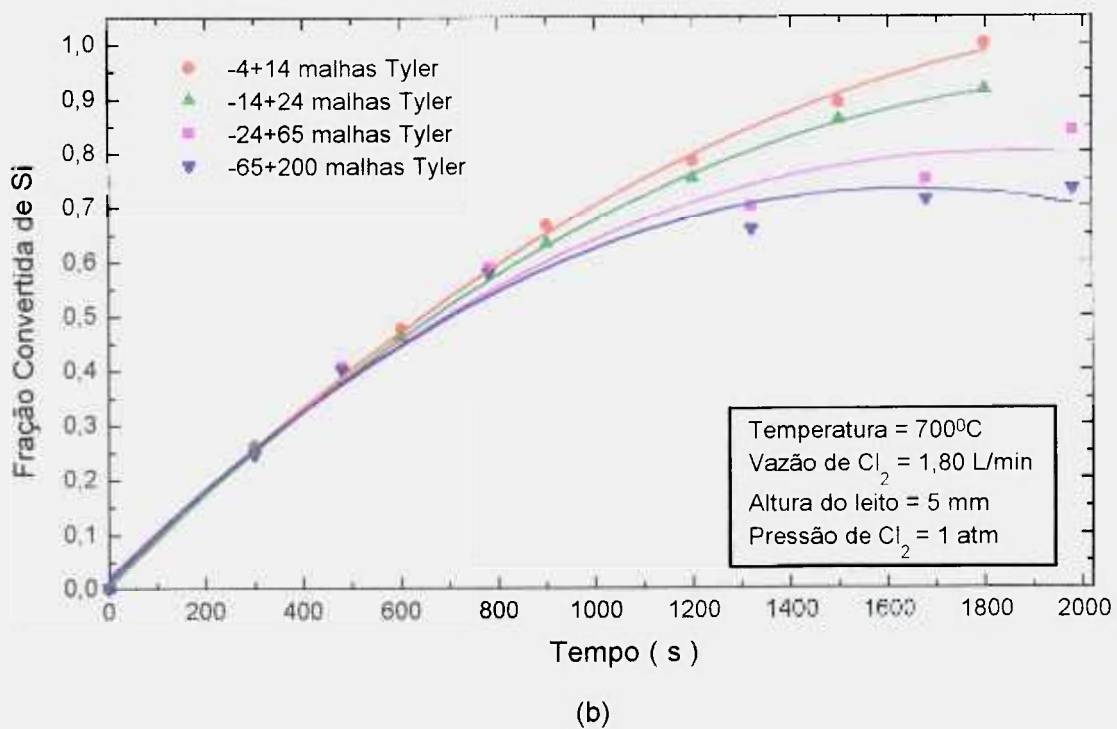
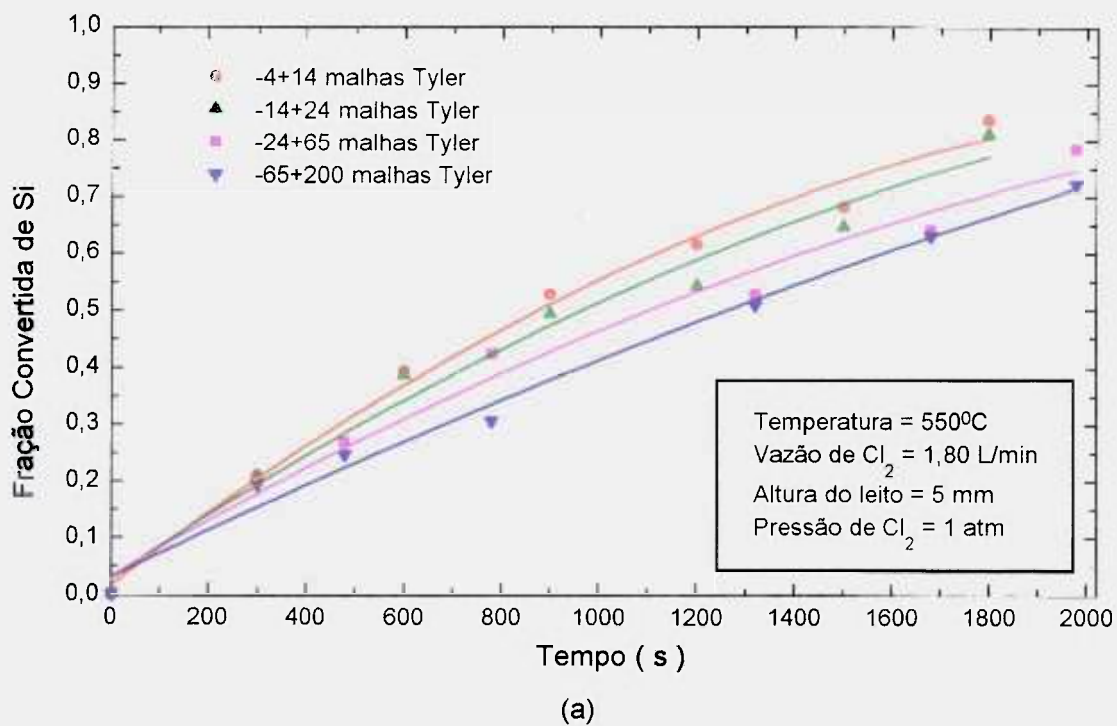


Figura 5. 10 - Curvas cinéticas da cloração de silício para diferentes faixas granulométricas, 5 mm e temperaturas: 550°C (a) e 700°C (b).

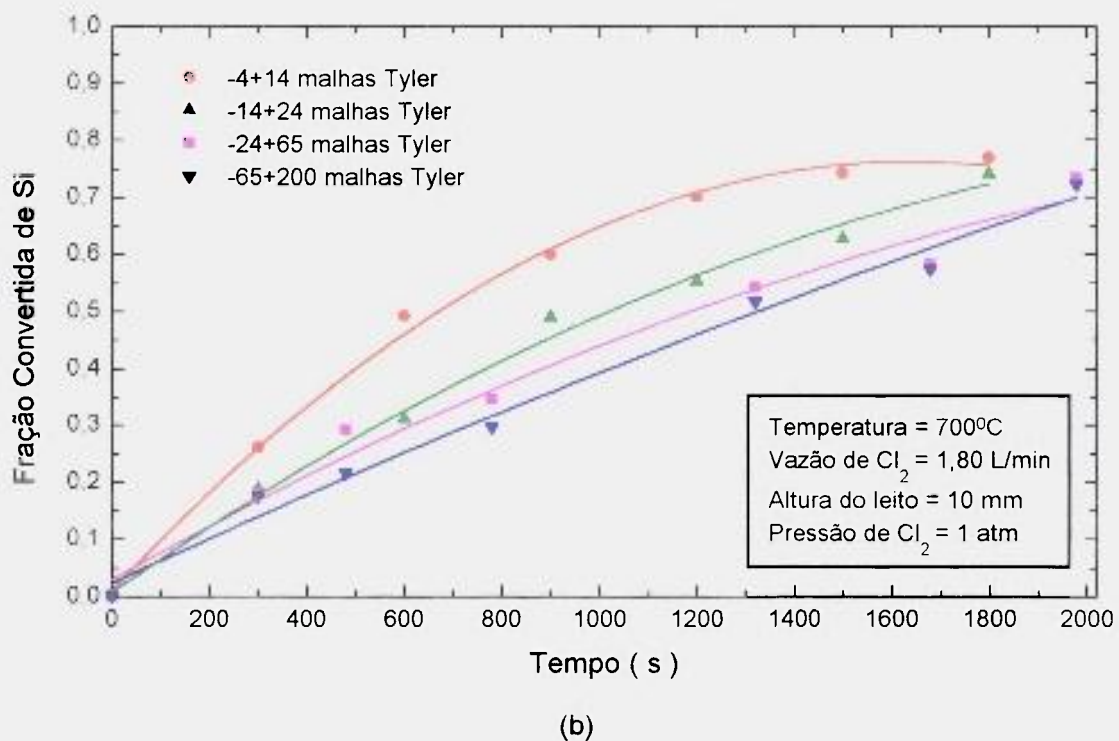
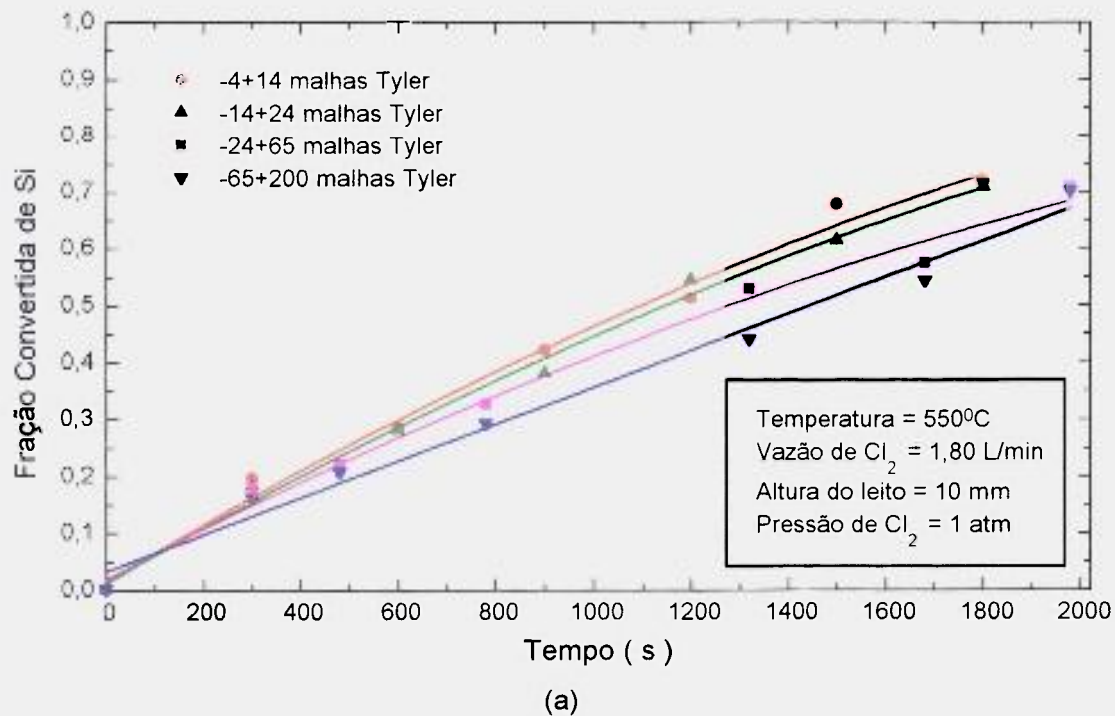


Figura 5. 11 - Curvas cinéticas da cloração de silício para diferentes faixas granulométricas, 10 mm e temperaturas: 550°C (a) e 700°C (b).

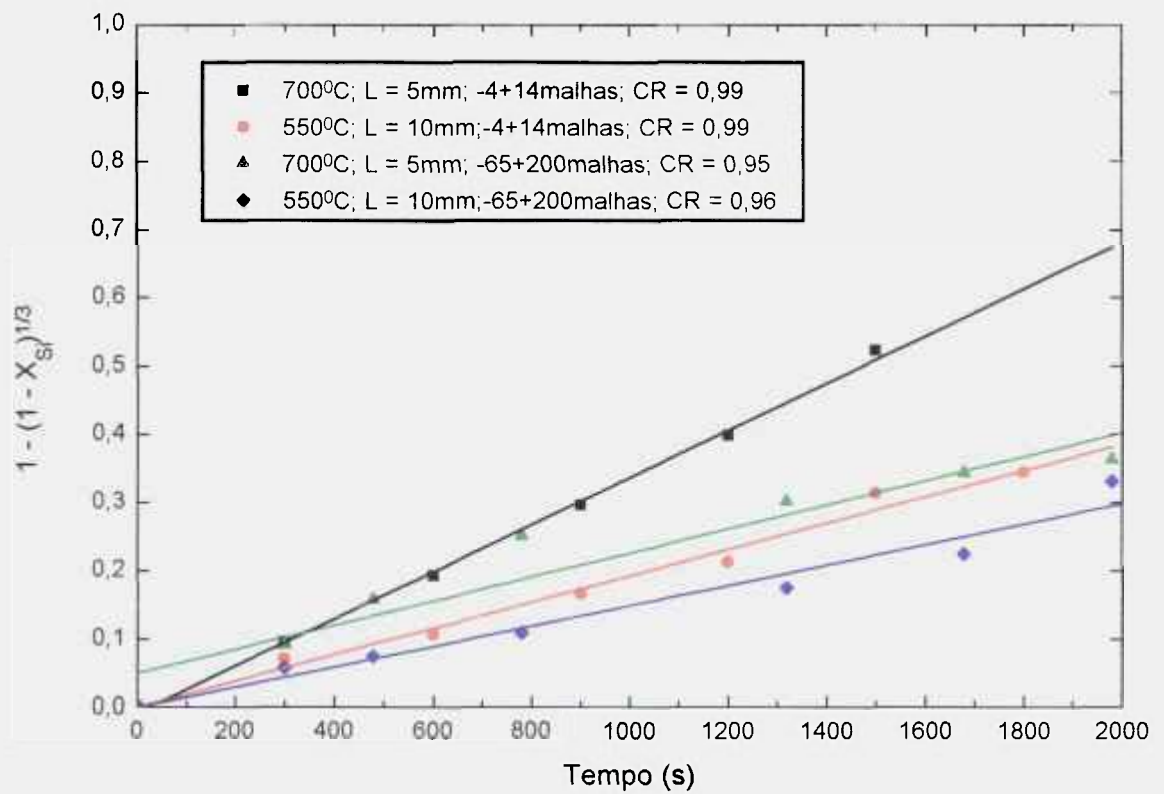


Figura 5.12 - Curvas de $1 - (1 - X_{Si})^{1/3}$ versus tempo de reação para $P = 1 \text{ atm}$ e diferentes temperaturas, granulometrias e alturas do leito.

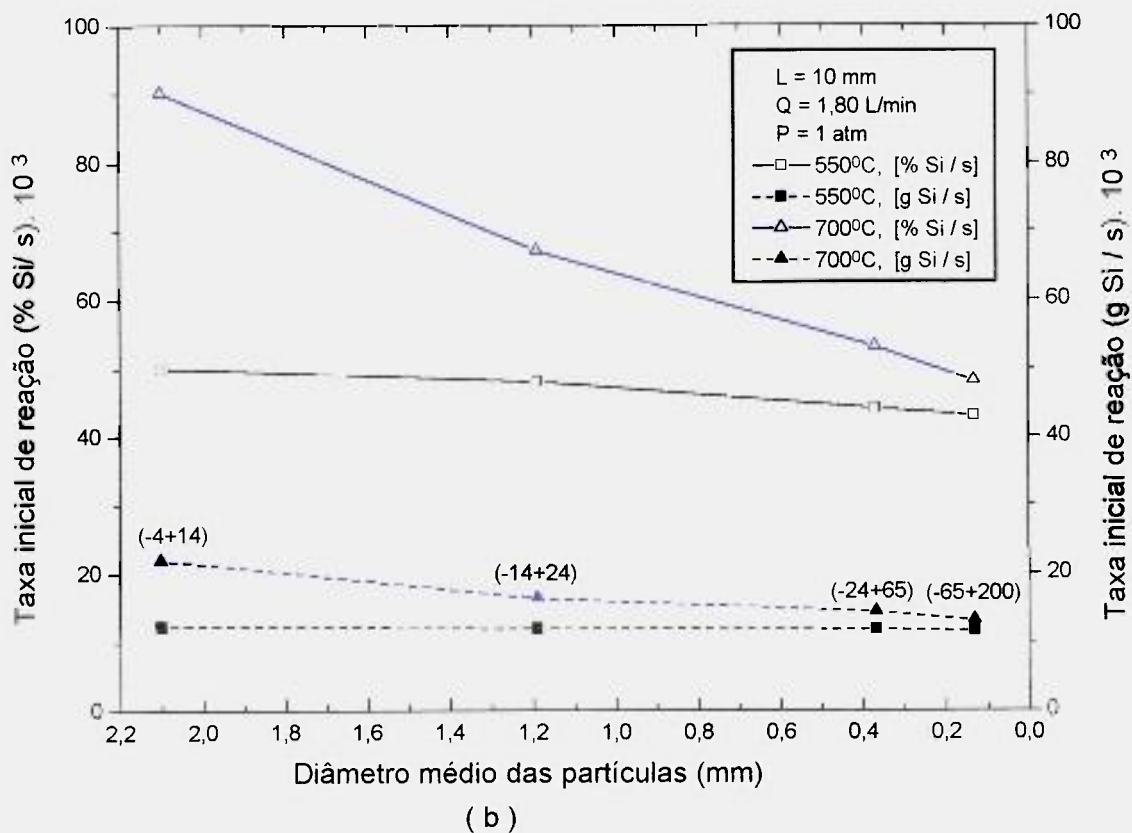
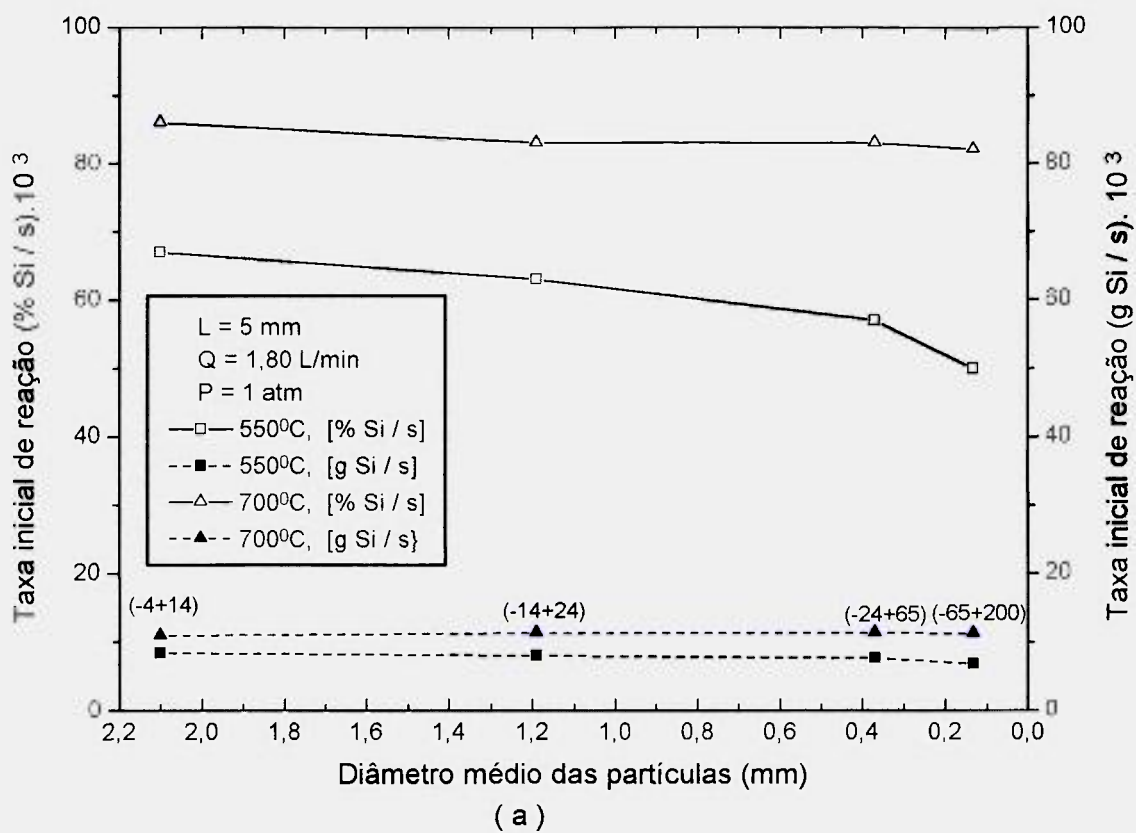


Figura 5.13 - Taxas iniciais de reação em função da granulometria das partículas para as alturas do leito: 5 mm (a) e 10mm (b).

5.1.5. APRECIACÃO PRELIMINAR DO EFEITO DA TEMPERATURA EM FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DISTINTAS (-4+14 e -65+200 Malhas Tyler)

Os ensaios realizados nas temperaturas de 550°C e 700°C e amostras de Si com granulometrias de -4+14 e -65+200 malhas Tyler indicaram que o efeito da temperatura pode ser mais ou menos pronunciado dependendo das condições impostas ao sistema. Todavia, como trata-se de uma das variáveis mais importantes no que tange à elucidação e definição de mecanismos da cinética da reação de cloração, sua influência será apreciada em condições experimentais mais detalhadas:

| | |
|--|---------------------------|
| Temperatura (°C)..... | 500, 550, 600, 650 e 700. |
| Faixa Granulométrica (malhas Tyler)..... | -4+14 e -65+200 |
| Alturas do leito (mm)..... | 2,5 e 10,0 |
| Pressão de Cl ₂ (atm)..... | 1,0 |
| Vazão de Cl ₂ (L/min)..... | 1,80 |

As curvas apresentadas nas Figuras 5.14 e 5.15, ilustram a cinética de cloração de silício metálico em termos de fração convertida de silício versus tempo. Observa-se que em todas as condições experimentais o aumento da temperatura e diminuição da altura do leito são responsáveis por uma elevação na conversão de silício metálico. Contudo, nota-se que para amostras de Si com altura do leito igual a 10mm e granulometria -65+200 malhas Tyler, as conversões alcançadas nas temperaturas de 500°C a 700°C apresentaram-se muito próximas. Este comportamento não é observado para as demais condições estabelecidas e constitui-se em uma indicação clara de que, para tais condições, a componente associada à resistência a transferência de massa apresenta uma influência significativa na apreciação do sistema global da reação.

Os resultados obtidos mostram que o Si metálico é bastante sensível à ação do cloro, uma vez que são altos os níveis de conversão alcançados. Todavia, percebe-se que para a maior altura do leito (L = 10 mm) e granulometria -4+14 malhas Tyler, assim como para todas as alturas do leito e granulometria -65+200 malhas, os níveis de conversão máxima (~2000 segundos) atingem os menores valores (~70%). Tal fato reforça o comentário anterior de que o sistema reacional é sensível às condições físicas do leito e que, desta forma, o balanço entre as resistências à reação química e ao transporte de massa é alterado em decorrência de variações na altura do leito e na granulometria das partículas.

Uma forma de se apreciar tal constatação é através do cálculo da energia de ativação aparente baseada na equação de Arrhenius (equação 3.1), expressa por:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

Tomando por base as alturas do leito de 2,5 e 10 mm (menor e maior) e para as duas faixas granulométricas (-4+14 e -65+200), a constante cinética (k) foi obtida a partir da expressão [3.2], ou seja,

$$r = k \cdot (P_{Cl_2})^n ;$$

Onde:-

k = constante cinética da reação;

P_{Cl_2} = pressão parcial de gás cloro;

n = ordem de reação;

r = velocidade de reação, definida pela taxa de variação da massa do reagente com o tempo, ou seja: $r = - \frac{dm}{dt}$

Portanto :

$$r = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (P_{Cl_2})^n ;$$

Os experimentos foram realizados a 1atm, logo:

$$r = k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

Contudo: $-r = \frac{dm}{dt}$ [5.15]

As frações convertidas de Si foram calculadas utilizando-se a expressão:

$$X_{Si} = (m^{\circ}_{Si} - m) / m^{\circ}_{Si} ;$$

Onde:-

X_{Si} = fração convertida de Si;

m°_{Si} = massa inicial da amostra de Si;

m = massa da amostra de Si no tempo t.

Então:-

$$\frac{dm}{dt} = m_{Si}^0 \frac{dx_{Si}}{dt} = r$$

Resulta:

$$r = m_{Si}^0 \frac{dx_{Si}}{dt} \quad [5.16]$$

Neste trabalho, os experimentos a diferentes temperaturas foram conduzidos à pressão de cloro igual a 1 atm.

Portanto:

$$r = k = m_{Si}^0 \frac{dx_{Si}}{dt} \quad [5.17]$$

Onde:

$$\frac{dx_{Si}}{dt} = \text{taxa de variação da conversão de Si com o tempo.}$$

A Figura 5.16 apresenta as curvas de $\ln k$ versus $1/T$ para a menor e a maior altura do leito (2,5 e 10 mm) e para as faixas granulométricas -4+14 e -65+200 malhas Tyler. Os valores das energias de ativação calculadas a partir destas curvas estão mostrados na Tabela 5.2.

Nota-se que os resultados de E_a apresentam alguma variação, sendo que o menor valor, corresponde às condições experimentais que menos favorecem a passagem do gás reagente pelo interior do leito, ou seja, maior altura e menor granulometria. Dessa forma, evidencia-se mais uma vez que, para a granulometria fina, a resistência à transferência de massa deve ser maior do que a resistência à reação química.

Observa-se também que o efeito da temperatura dentro dos níveis estudados para ambas as granulometrias (grosseiras e finas) não é expressivo, uma vez que os valores de E_a encontrados são relativamente baixos.

Tabela 5.2 - Valores das energias de ativação para amostras de Si com faixa granulométrica de -4+14 e -65+200 malhas e alturas do leito iguais a 2,5 e 10 mm.

| Altura do leito (mm) | Energia de ativação | | | |
|---------------------------|-------------------------|------|---------------------------|------|
| | -4+14malhas (kJ/mol) | CR | -65+200malhas (kJ/mol) | CR |
| 2,5 | 13,62 | 0,99 | 10,87 | 0,98 |
| 10 | 17,51 | 0,83 | 5,42 | 0,96 |

CR = coeficiente de correlação linear.

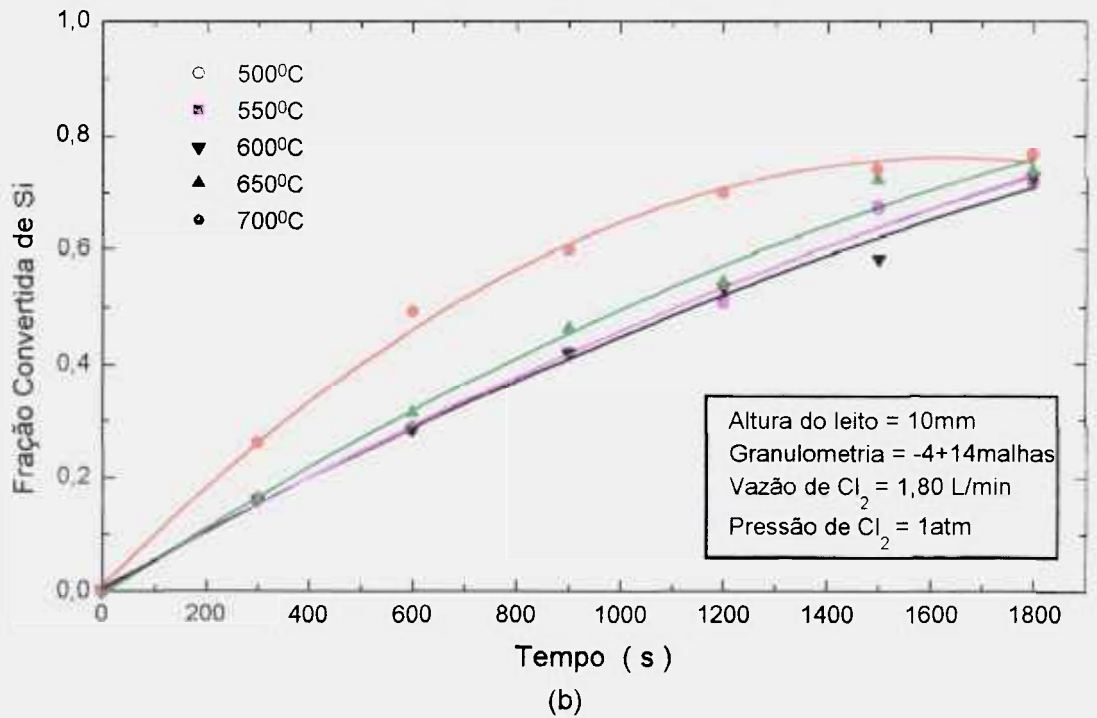
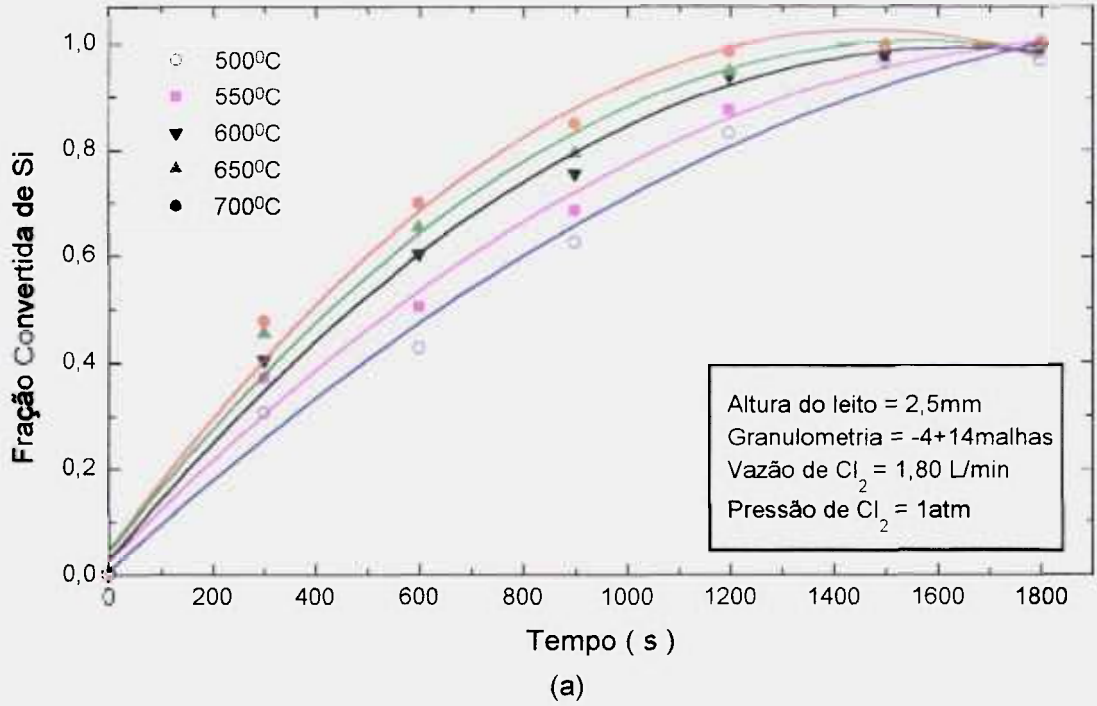


Figura 5.14 - Efeito da temperatura na cinética de cloração de Si para granulometria -4+14 malhas e alturas do leito: 2,5 mm (a) e 10mm (b).

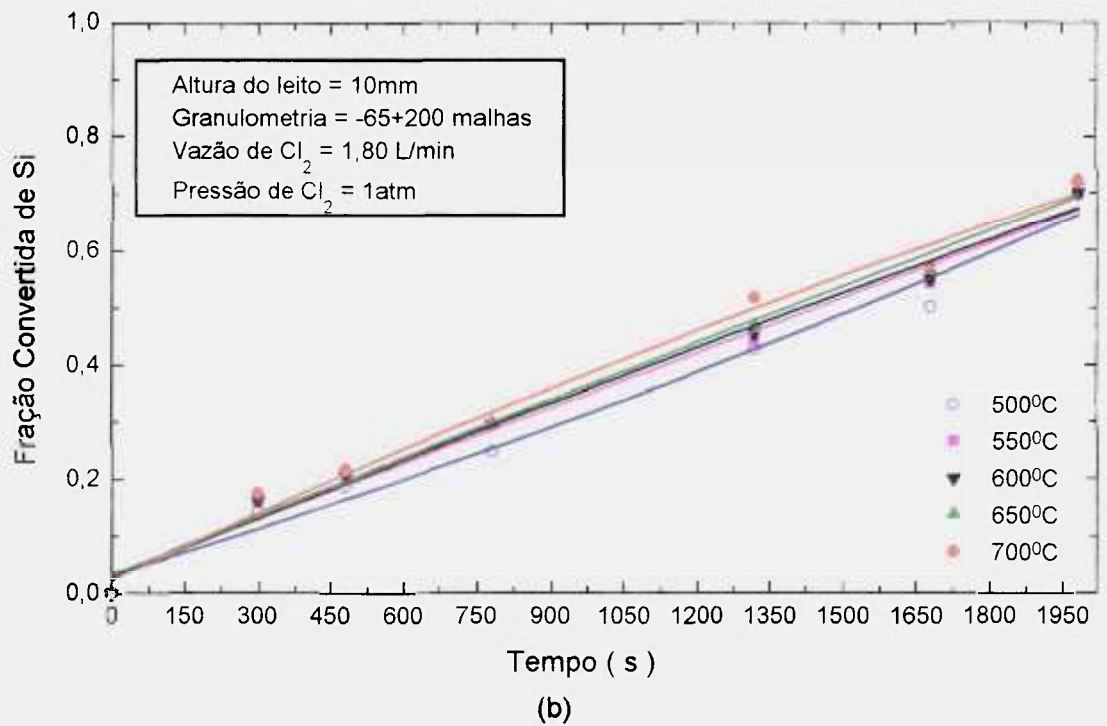
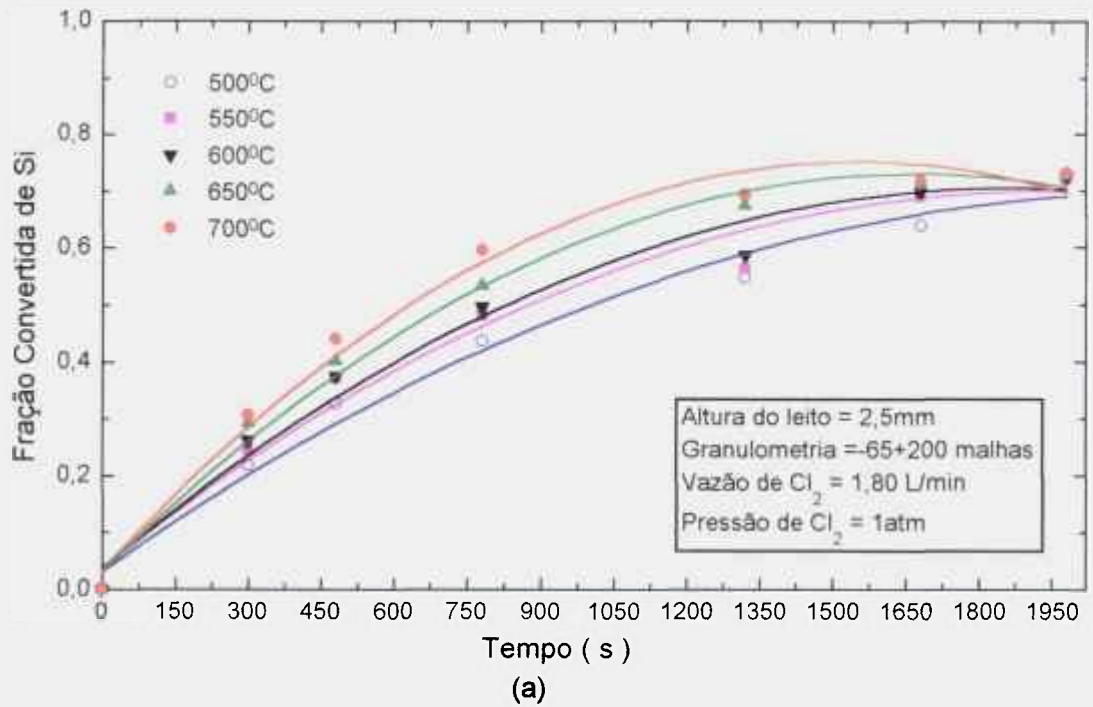


Figura 5.15 - Efeito da temperatura na cinética de cloração de Si para granulometria -65+200 malhas e alturas do leito: 2,5 mm (a) e 10mm (b).

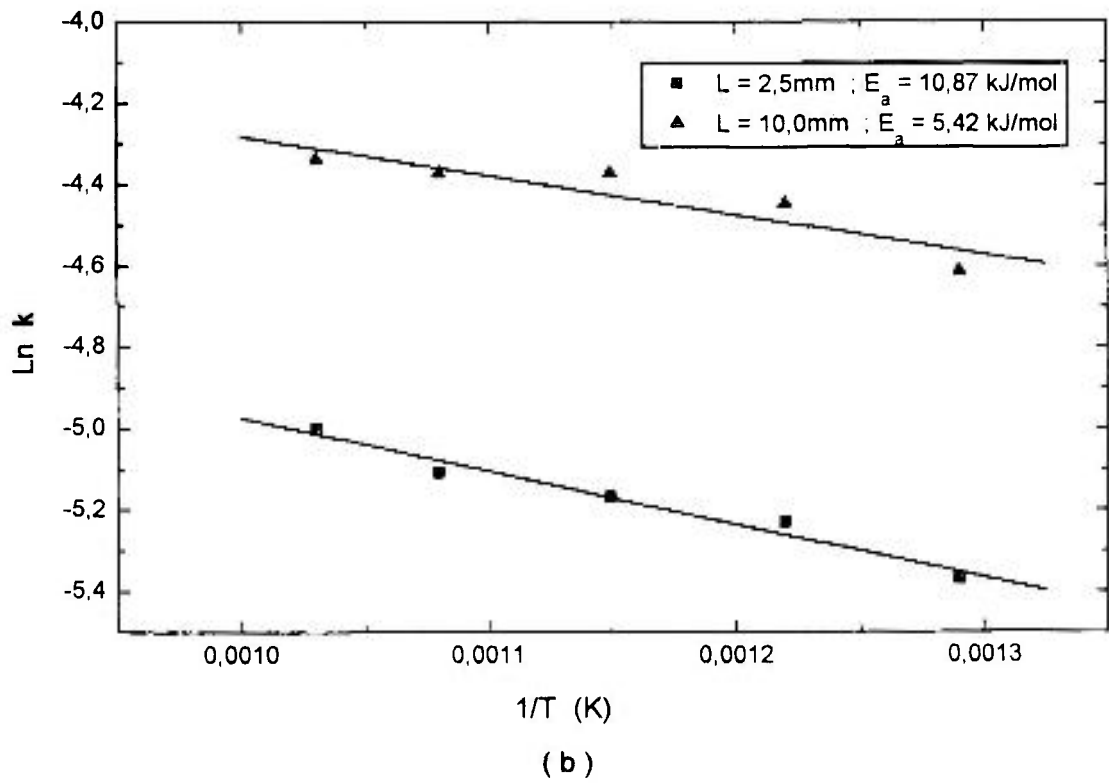
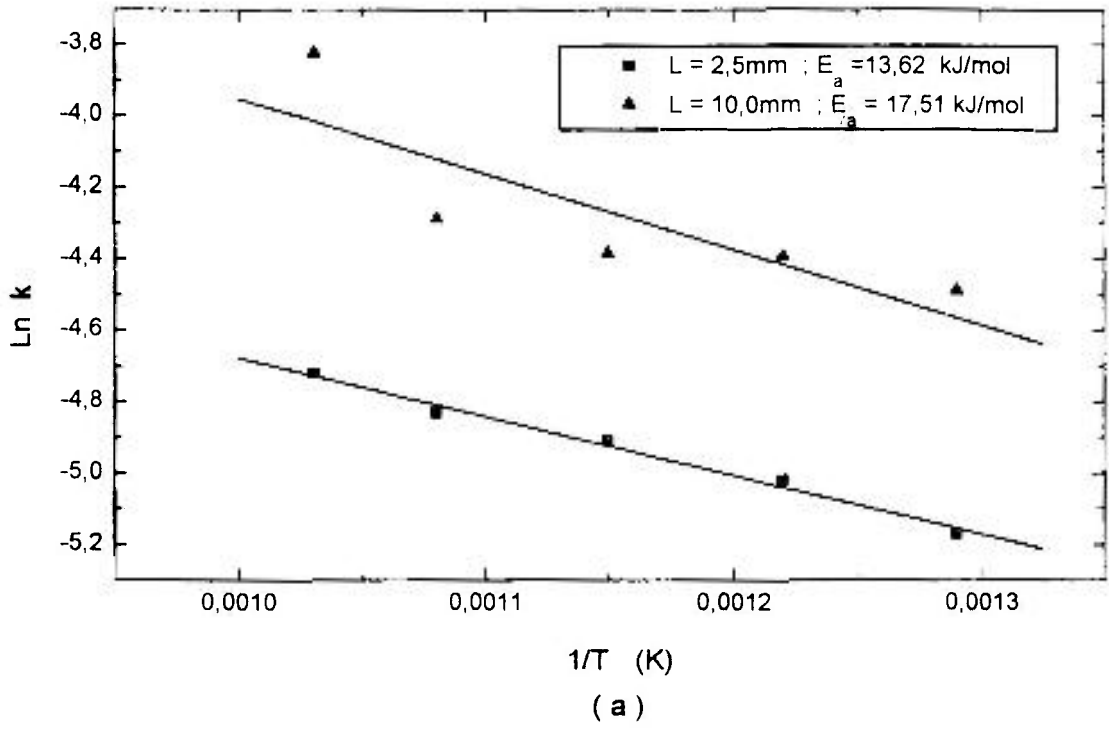


Figura 5.16 - Curva $\ln k$ versus $1/T$ para amostras de Si com faixa granulométrica: -4+14 malhas (a) e -65+200 malhas (b).

5.1.6. EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DO GÁS CLORO EM FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DISTINTAS (-4+14 e -65+200 Malhas Tyler)

Estudou-se o efeito da pressão parcial de cloro (P_{Cl_2}) sobre a cinética de cloração de Si-GM para as seguintes condições experimentais: 700°C (973K), altura do leito igual a 5mm e para as granulometrias grosseira (-4+14) e fina (-65+200). Os resultados dos ensaios de cloração para pressões parciais de cloro iguais a 0,42, 0,50, 0,67, 0,83 e 1,0atm, estão listados no Apêndice 2.

Os resultados em termos de fração convertida de silício em função do tempo, apresentados na Figura 5.17, mostram que há um aumento na taxa de reação com o incremento da pressão parcial de cloro.

Estes resultados permitiram ainda calcular a ordem de reação em relação à pressão parcial de cloro, através das correlações [3.2] e [3.3]. A Tabela 5.3 mostra os dados obtidos neste estudo, onde as taxas de reação foram determinadas através da correlação [5.17].

Tabela 5.3 - Pressões Parciais de Cloro e Taxas de Reação

| P_{Cl_2} (atm) | r (g/s) | | $\ln P_{Cl_2}$ | $\ln r$ | |
|---------------------|------------|---------|----------------|----------|----------|
| | -4+14 | -65+200 | | -4+14 | -65+200 |
| 1,0 | 0,01032 | 0,00976 | 0 | -4,57396 | -4,62956 |
| 0,83 | 0,00952 | 0,00946 | -0,18633 | -4,65462 | -4,63081 |
| 0,67 | 0,00778 | 0,00919 | -0,40048 | -4,85556 | -4,64980 |
| 0,50 | 0,00730 | 0,00946 | -0,69315 | -4,91952 | -4,66081 |
| 0,42 | 0,00466 | 0,00919 | -0,86750 | -5,36947 | -4,68980 |

Com base nos resultados da Tabela 5.3, construiu-se o gráfico $\ln r$ versus $\ln P_{Cl_2}$, apresentado na Figura 5.18, cuja inclinação da reta traçada fornece o valor correspondente à ordem de reação em relação à pressão parcial de cloro.

O valor encontrado para ordem de reação, para partículas de silício -4+14 malhas foi de 0,81, isto é, próximo de 1,0. Este resultado mostra que a taxa de reação é diretamente proporcional à concentração de gás cloro na mistura gasosa. Ou seja:

$$r = k (P_{Cl_2}) \quad r = k \quad \text{para } P_{Cl_2} = 1 \text{ atm}$$

Baseado no resultado acima, possível mecanismo da reação química entre Si e cloro pode ser proposto como aquele que envolve uma primeira etapa caracterizada pela formação de $SiCl_2$ para posterior formação de seu cloreto estável ($SiCl_4$). A etapa de formação do cloreto estável torna-se mais rápida não permitindo o acúmulo de cloretos de silício de mais baixa valência ($SiCl$, $SiCl_2$, $SiCl_3$) sobre a superfície do metal. Dentre as reações possíveis de cloração do Si metálico apresentadas no Capítulo 3, Secção 3.1, sugere-se então que as reações (3.8) e (3.13) sejam aquelas envolvidas no possível mecanismo associado com a reação química propriamente dita.

Embora a etapa da reação química possa ter um mecanismo semelhante, observa-se na Figura 5.18 que a ordem calculada para as partículas finas (-65+200 malhas) foi bastante baixa ($n = 0,07$), ou seja, a taxa da reação global praticamente independe da pressão parcial de cloro.

Este resultado mostra que para a granulometria mais fina, a concentração do gás reagente não afeta a taxa de reação medida, apontando novamente para o fato de que na cloração de partículas finas de Si, variáveis físicas como porosidade do leito, heterogeneidade do contato silício-cloro e a possível fluidização parcial do leito ocasionada pela diminuição do tamanho de algumas partículas durante a cloração, influenciam o sistema reacional como um todo.

Cabe mencionar que, para a cloração de grânulos de silício metálico, a ordem de reação em relação à pressão parcial de cloro obtida por LANDSBERG & BLOCK⁽⁸⁷⁾ foi igual a 1,0, para ensaios realizados na faixa de temperatura de 375 a 485°C. Apesar das condições operacionais diferentes, o valor encontrado para partículas de Si metálico entre 4 e 14 malhas Tyler é bastante próximo ao encontrado por LANDSBERG & BLOCK.

Os resultados obtidos no estudo do efeito das variáveis temperatura e pressão parcial de gás cloro, levam à conclusão de que o sistema em estudo é sensível às condições granulométricas. Tais condições estão associadas à porosidade e altura do leito. Dependendo da faixa granulométrica o sistema é mais sensível ao efeito da transferência de massa ou à reação química. Assim sendo, as discussões que se seguem serão realizadas por faixas granulométricas.

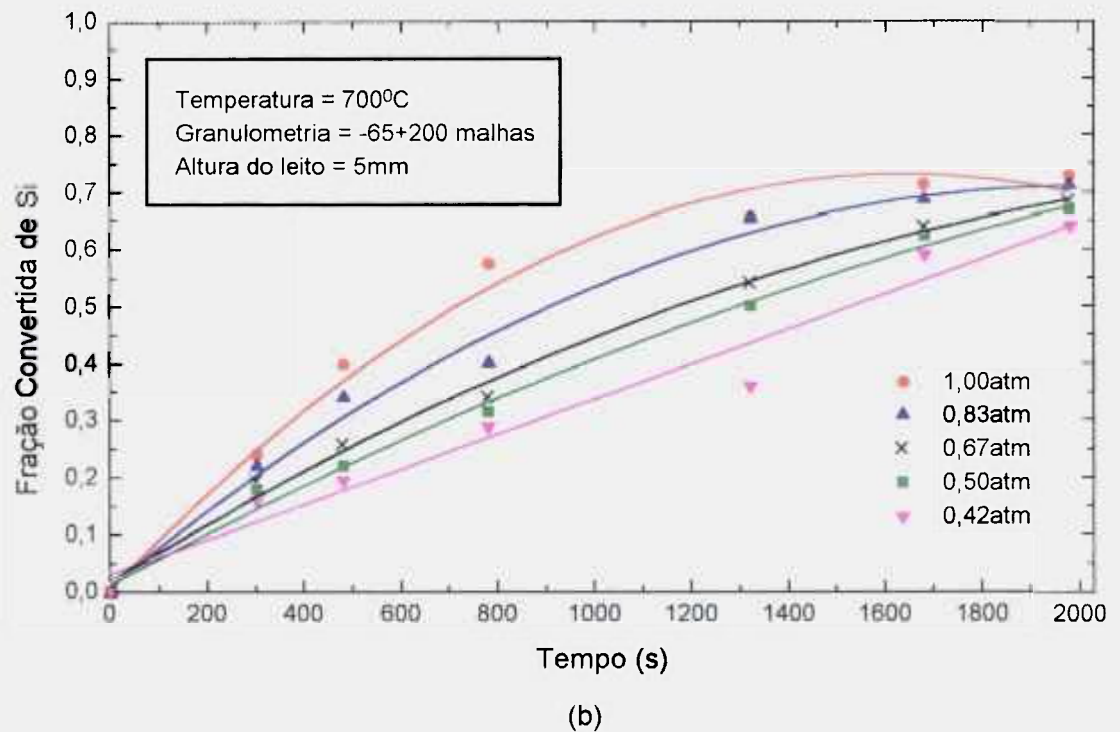
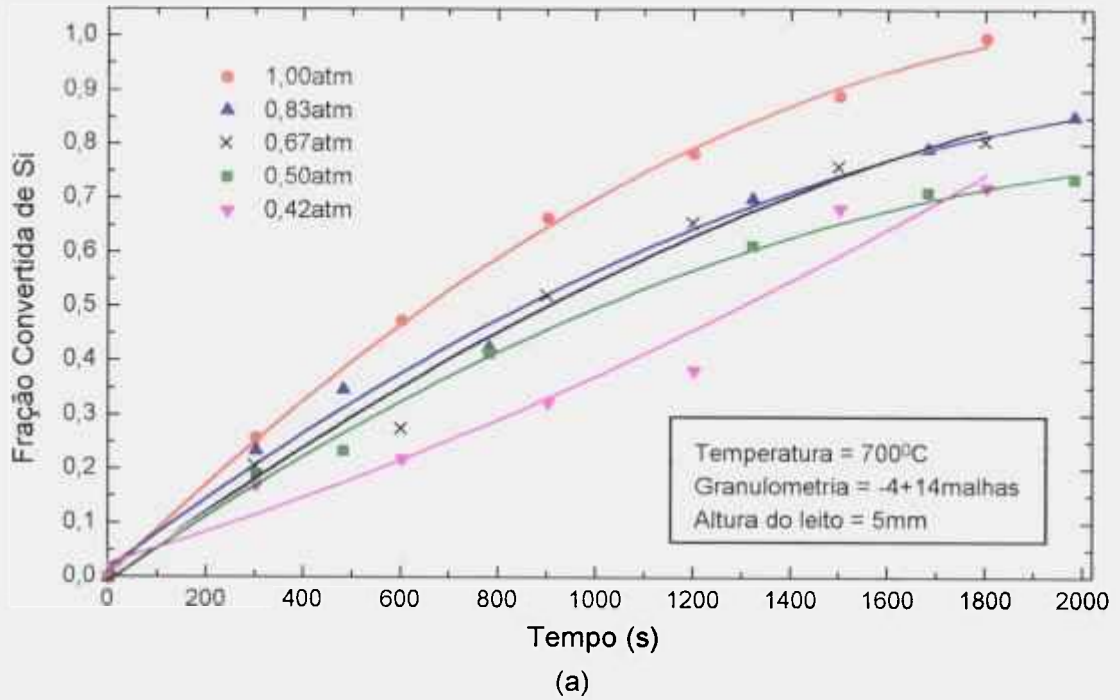


Figura 5.17 - Influência da pressão parcial do gás cloro para amostras de Si: -4+14 malhas (a) e -65+200 malhas (b).

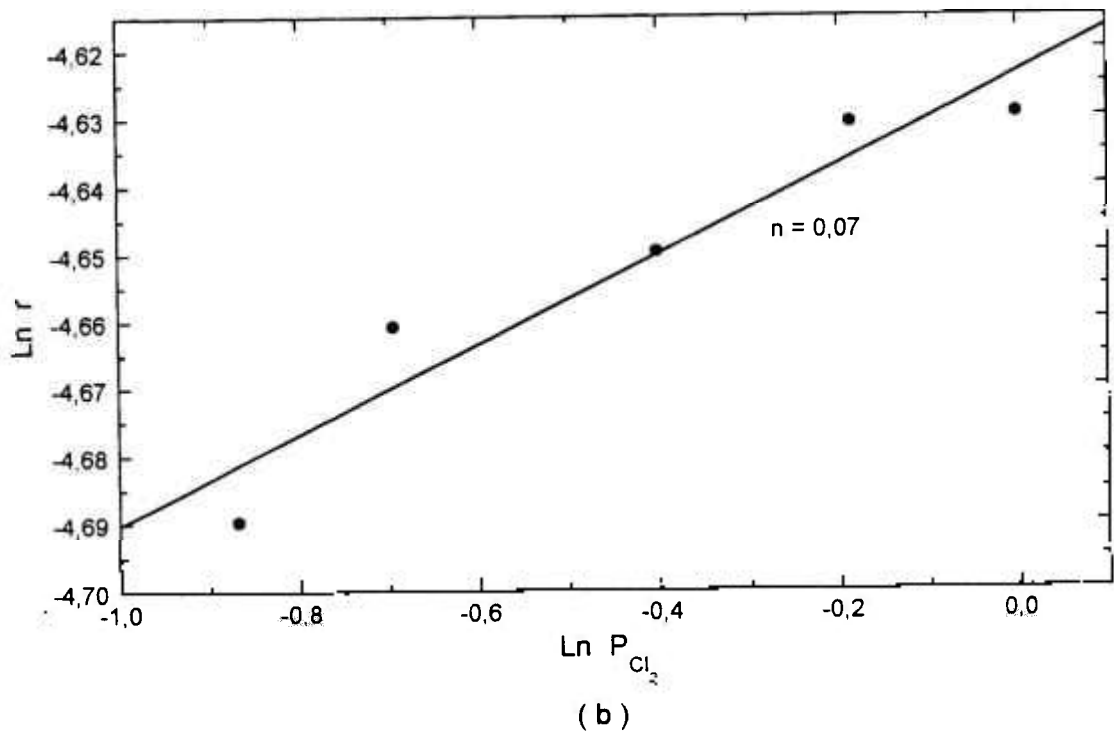
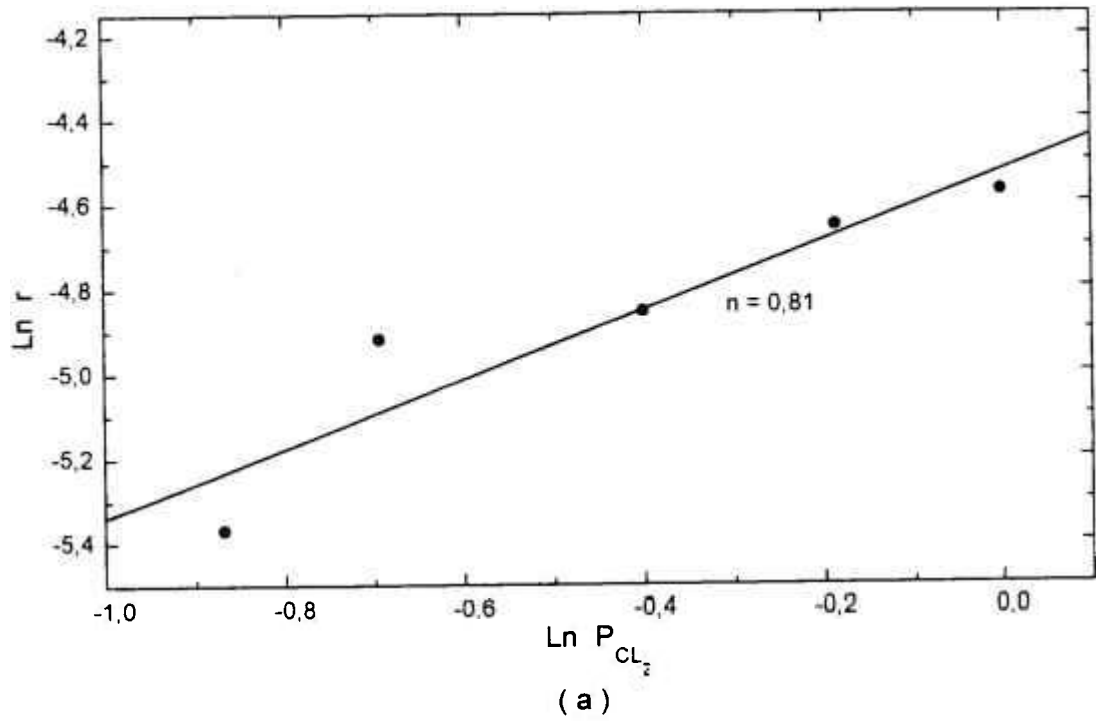


Figura 5.18 - Curva $\ln r$ versus $\ln P_{Cl_2}$ para amostras de Si:
-4+14 malhas (a) e -65+200 malhas (b).

5.2. CLORAÇÃO DO SILÍCIO - GRANULOMETRIA -4+14 MALHAS TYLER

5.2.1. EFEITO DA VAZÃO DO GÁS REAGENTE

Com o intuito de analisar a possibilidade da influência da transferência externa de massa através do filme gasoso (camada limite) ao redor de uma partícula grosseira de silício, bem como investigar a escassez do reagente gasoso no leito, foram realizados experimentos para amostras com granulometria -4+14 malhas Tyler, com alturas do leito iguais a 5, 10 e 15 mm e temperatura de 700°C. Os experimentos foram conduzidos em diversos níveis de vazão de gás cloro de 0,20; 0,50; 1,00 e 1,80 L/min e tempo de reação de 300; 600; 900; 1200; 1500 e 1800 segundos.

No presente trabalho, o sistema reacional é constituído de um leito de partículas de Si de modo que a concentração do gás reagente em volta de uma partícula é afetada pela presença das outras partículas.

Os resultados em termos de fração convertida de Si ao longo do tempo de exposição de cloro para as alturas do leito iguais a 5, 10 e 15 mm estão apresentados na Figura 5.19.

Considerando os itens (a), (b) e (c) da Figura 5.19, observou-se, para a maior vazão utilizada (1,80 L/min) e tempo de reação aproximadamente 1800 segundos, que as conversões de Si foram mais baixas para leitos com alturas iguais a 10 e 15 mm (leitos profundos) e a conversão foi total para altura do leito igual a 5 mm (leito raso).

Segundo os resultados apresentados, a velocidade da reação aumenta com a elevação da vazão de cloro entre 0,20 e 1,80 L/min. Nestas condições, não se tem conhecimento se o leito com alturas de 5, 10 e 15 mm opera sob condições diferenciais ou integrais, ou seja, se a concentração do gás cloro na entrada do reator é aproximadamente constante ou varia ao longo do leito. Em reatores diferenciais, quando a velocidade da reação aumenta com a elevação da velocidade do gás à temperatura constante, a transferência de massa para as partículas do sólido controla a cinética da reação. Por outro lado, nos reatores integrais os aumentos ocorridos podem ser devido ao aumento da concentração média do gás reagente sem qualquer influência da transferência de massa.

Desta forma, procurou-se estudar a influência da transferência de massa na cinética da reação através da determinação da velocidade de reação supondo separadamente controle por transferência externa de massa e por reação química. Para tal, utilizou-se o procedimento descrito abaixo:

5.2.1.1. Cálculo da Velocidade de Reação Supondo Controle por Transferência Externa de Massa ($\dot{n}_{Cl_2, TM}$)

A seguinte expressão foi utilizada^(93, 96):

$$\dot{n}_{Cl_2, TM} = - \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k_g a (C_{Cl_2}^b - C_{Cl_2}^r) \quad [5.18]$$

No caso limite de controle por transferência externa de massa, o valor de concentração do gás cloro na superfície das partículas do leito é igual a zero, ou seja, $C_{Cl_2}^r = 0$.

Portanto,

$$\dot{n}_{Cl_2, TM} = - \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k_g a C_{Cl_2}^b \quad [5.19]$$

Onde: k_g = coeficiente de transferência de massa do Cl_2
 a = relação entre área do leito e volume do leito
 $C_{Cl_2}^b$ = concentração do gás cloro na corrente gasosa

A correlação de KATO, KUBOTA E WEN⁽¹⁰³⁾, equação [5.14], pode ser usada para a determinação do coeficiente de transferência de massa em leito fixo, pois para esta granulometria (-4+14), o valor de z está dentro da sua faixa de validade.

A área do leito por unidade de volume é dada pela expressão:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad [5.20]$$

ε = porosidade do leito

Supondo que o cloro se comporta como um gás ideal, sua concentração na corrente gasosa é dada por:

$$C_{Cl_2}^b = \frac{P_{Cl_2}}{RT} \quad [5.21]$$

Onde:

- P_{Cl_2} = pressão de cloro
- R = constante dos gases
- T = temperatura

5.2.1.2. Cálculo da Velocidade de Reação Supondo Controle por Reação Química ($\dot{n}_{Cl_2, RQ}$)

Para a reação $Cl_{2(g)} + 1/2 Si_{(s)} \leftrightarrow 1/2 SiCl_{4(g)}$, a velocidade de reação supondo controle químico é dada por⁽¹⁰⁰⁾:

$$\dot{n}_{Cl_2, RQ} = - \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = -2 \frac{dC_{Si}}{dt} = ak_r C_{Cl_2}^b \quad [5.22]$$

Da mesma forma, supondo o modelo do núcleo não-reagido:

$$1 - (1 - X_{Si})^{1/3} = kt \quad [5.23]$$

Sendo:

$$k = \frac{k_r C_{Cl_2}^b}{\sigma_{Si} d_p} \quad [5.24]$$

Logo:

$$k_r C_{Cl_2}^b = k \sigma_{Si} d_p \quad [5.25]$$

A velocidade de reação pode então ser escrita como:

$$\dot{n}_{Cl_2, RQ} = - \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = a k \sigma_{Si} d_p \quad [5.26]$$

Onde:

k_r = constante cinética

X_{Si} = fração convertida de Si

k = obtido pelo coeficiente angular da reta $1 - (1 - X_{Si})^{1/3} = kt$, usando somente os valores iniciais de X_{Si} , isto é, considerando a velocidade inicial da reação (velocidade máxima)

t = tempo

$\sigma_{Si} = \rho_{Si} / M_{Si}$ = massa específica molar do Si

M_{Si} = massa atômica do Si

Combinando as equações [5.10] e [5.14], a velocidade total da reação é dada pela equação:

$$\frac{1}{a} \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_g}} C_{Cl_2}^b \quad [5.27]$$

As resistências à transferência de massa e à reação química são dadas respectivamente por:

$$RDF = \frac{1}{k_g} \quad [5.28]$$

e

$$RRQ = \frac{1}{k_r} = \frac{C_{Cl_2}^b}{k \sigma_{Si} d_p} \quad [5.29]$$

Onde:

RDF = resistência ao transporte por difusão através do filme gasoso

RRQ = resistência à reação química

Quando a transferência de massa é muito mais rápida do que a reação química na superfície da partícula, $k_g \gg k_r$, $k = k_r$ e $C_{Cl_2}^b \equiv C_{Cl_2}^*$. Portanto, a taxa de reação é controlada por reação química. Por outro lado, quando a reação química se processa quase que instantaneamente, $k_r \gg k_g$, $k = k_g$, $C_{Cl_2}^* = 0$ e a reação é controlada por difusão através da camada limite.

Os valores das resistências à transferência de massa e à reação química foram calculados utilizando as equações [5.28] e [5.29] e os resultados são mostrados na Figura 5.20. Embora note-se variações na conversão percentual global, entende-se que a constante cinética (k_r) deva ser a mesma, independentemente da altura do leito. Desta forma, a Figura 5.20 foi montada utilizando um valor médio de k_r . Os valores obtidos de k_r e k_g estão fornecidos no Apêndice 2.

Os resultados apresentados na Figura 5.20 indicam que, além da influência da reação química, há algum efeito da transferência de massa no sistema reacional para todas as vazões de cloro. As resistências à transferência de massa são mais pronunciadas para baixas vazões de cloro e diminuem progressivamente à medida que a vazão do gás cloro aumenta. Tais resultados indicam também que nestas condições, a variação na altura do leito (5 ou 10mm) não é responsável por grandes alterações no valor de k_g para a granulometria -4+14 malhas.

Todavia, o aumento da taxa de reação devido à elevação da vazão do gás não deve ter sido ocasionado apenas pela influência da transferência de massa. De fato, conforme já mencionado no Capítulo 3 - Secção 3.2, o aumento da vazão de gás pode elevar a velocidade de reação devido ao aumento da concentração média do reagente sem haver efeito significativo do transporte de massa. Desta forma, a possibilidade de ter havido escassez de cloro, ou seja, o consumo do gás ter sido maior do que a quantidade alimentada no leito foi verificada através dos cálculos do número de moles de Cl_2 alimentados e consumidos por segundo (taxa de alimentação e de consumo de cloro), no reator.

5.2.1.3. Cálculo do número de moles de Cl_2 alimentados por segundo no reator ($\dot{n}_{\text{Cl}_2,973}^{\text{alim}}$)

$$\dot{n}_{\text{Cl}_2,973}^{\text{alim}} = Q_{\text{Cl}_2,298}^{\text{alim}} \frac{1000}{60} \frac{973}{298} \frac{\rho_{\text{Cl}_2,973}}{M_{\text{Cl}_2}} \quad (\text{mol/s}) \quad [5.30]$$

Onde:

$Q_{\text{Cl}_2,298}^{\text{alim}}$ = vazão de Cl_2 alimentada à 298K (L/min)

M_{Cl_2} = massa molecular do Cl_2 (g/mol)

5.2.1.4. Cálculo do número de moles de Cl_2 consumidos por segundo no reator ($\dot{n}_{\text{Cl}_2}^{\text{cons}}$)

$$\dot{n}_{\text{Cl}_2}^{\text{cons}} = \dot{n}_{\text{Cl}_2,973}^{\text{alim}} \pi \frac{D_i^2}{4} L (1 - \varepsilon) \quad (\text{mol/s}) \quad [5.31]$$

Onde:

D_i = diâmetro do leito

L = altura do leito

A partir das equações [5.30] e [5.31] foram calculados o número de moles de Cl_2 alimentados e consumidos por segundo no leito em função da vazão do gás cloro. Tais resultados estão apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22.

Considerando a Figura 5.21 verificou-se de fato uma escassez de cloro para a altura do leito igual a 10mm e baixas vazões de cloro, para as quais o efeito da transferência de massa é mais pronunciado. Para esta altura e vazões maiores do que 0,75L/min, a quantidade alimentada torna-se progressivamente maior do que a quantidade consumida. Nestas condições, com o incremento da vazão do gás cloro, a resistência à transferência de massa torna-se cada vez menos pronunciada, de acordo com a Figura 5.20. Em relação a altura do leito igual a 5 mm, a taxa de alimentação de cloro é maior do que a taxa de consumo em toda a faixa de vazão de gás estudada. Para esta altura, os efeitos da transferência de massa são menos pronunciados do que para a altura de 10mm. Na Figura 5.22 estão apresentadas as variações na razão entre o número de moles de gás cloro alimentados e consumidos em função da vazão do gás. Esta representação permitiu uma melhor visualização da possível escassez do cloro em algumas situações experimentais.

Para a faixa de vazão de cloro (0,20 a 1,80 L/min) empregada no presente trabalho, é recomendado utilizar a maior vazão (1,80 L/min) para se estudar a cinética de cloração de Si para ambas as alturas do leito ($L = 5$ e 10mm), pois, nestas condições, não há escassez de cloro e os efeitos da transferência de massa são minimizados.

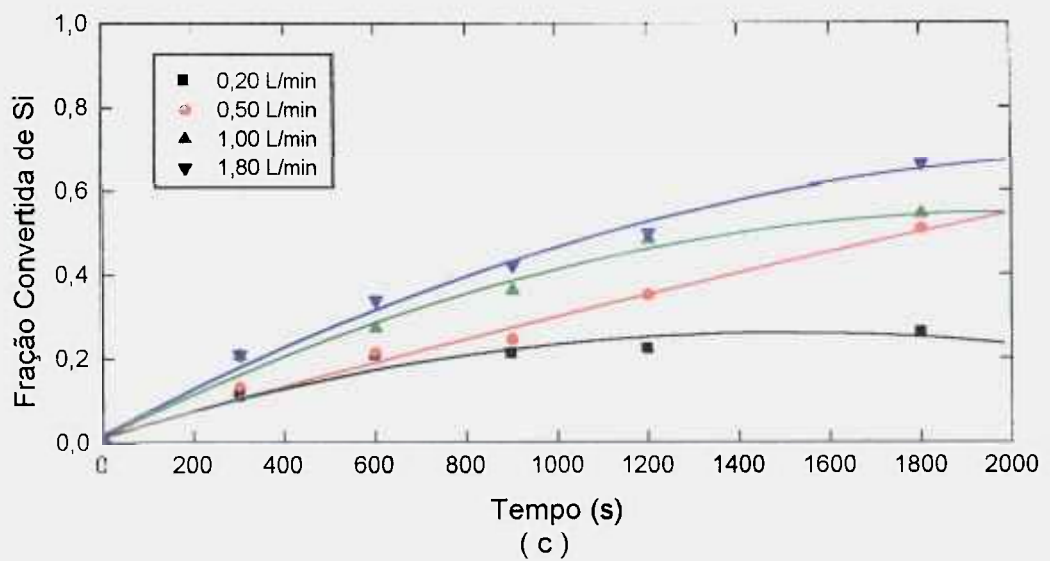
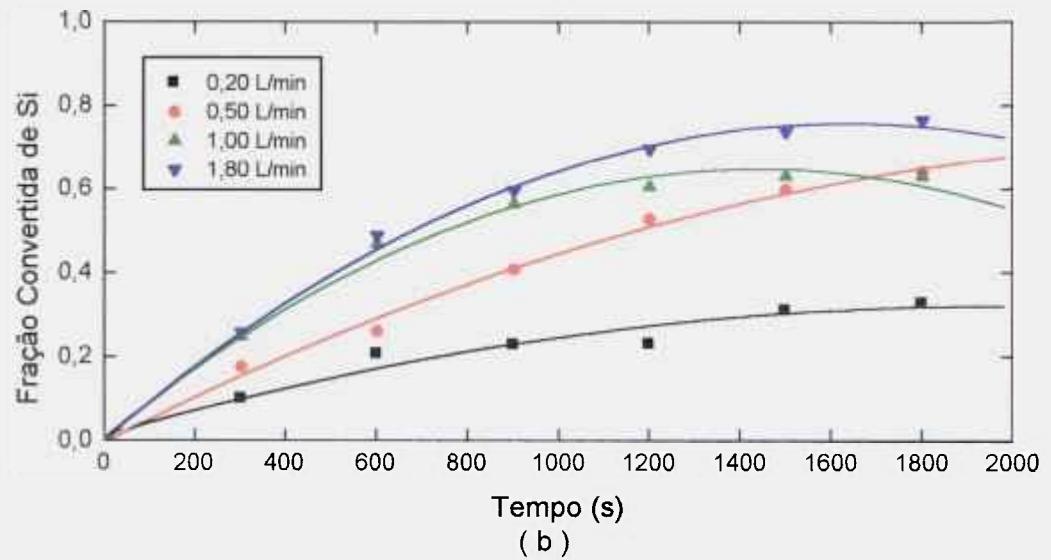
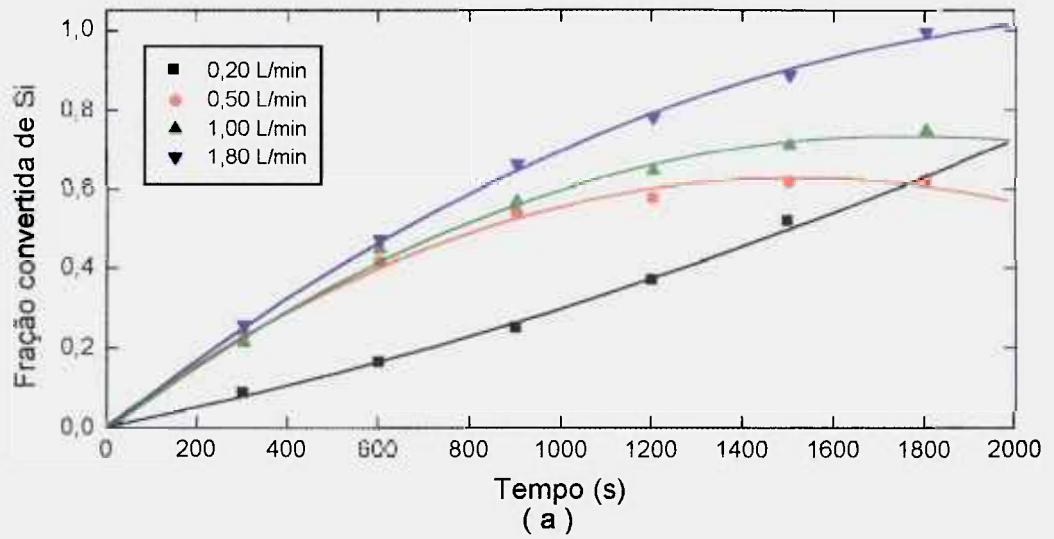


Figura 5.19 - Curvas cinéticas do efeito da vazão do gás reagente para as alturas do leito: 5mm (a), 10mm (b) e 15mm (c).

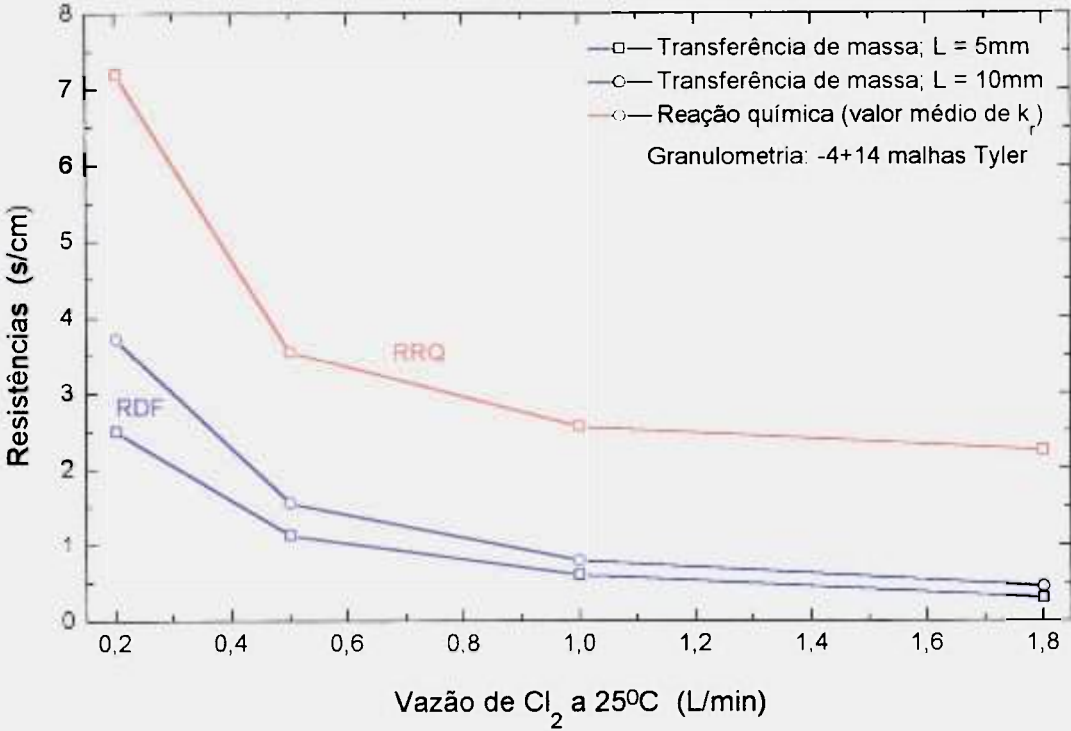


Figura 5.20 - Variação das resistências à transferência de massa e à reação química com a vazão de cloro.

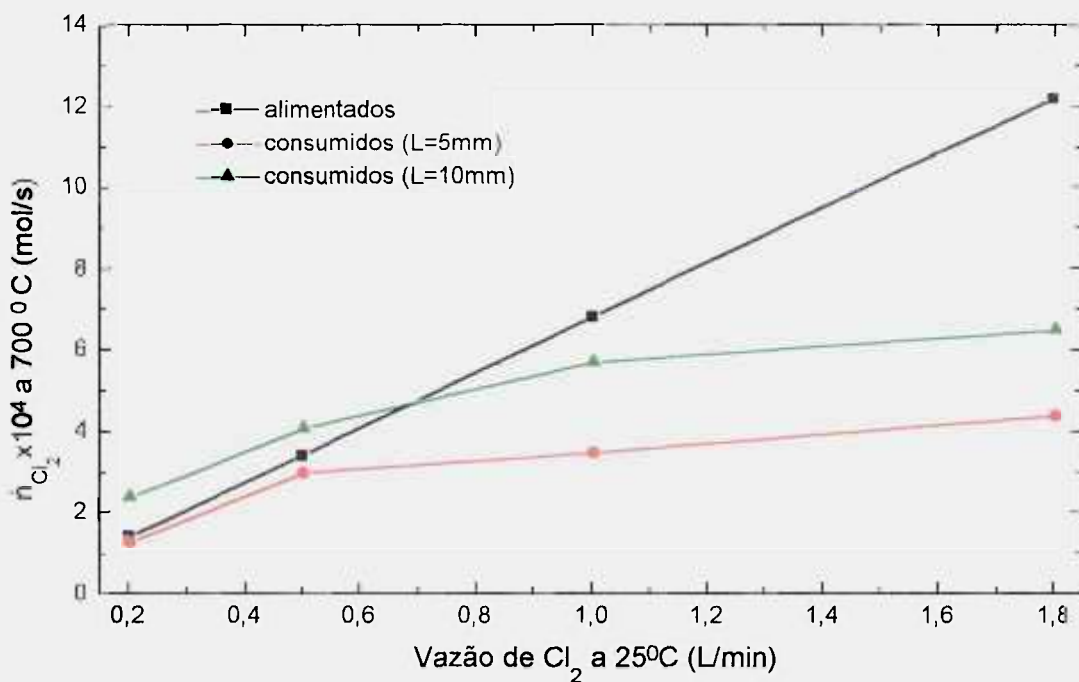


Figura 5.21 - Variação do número de moles de Cl₂ alimentados por segundo e consumidos por segundo com a vazão do gás cloro.

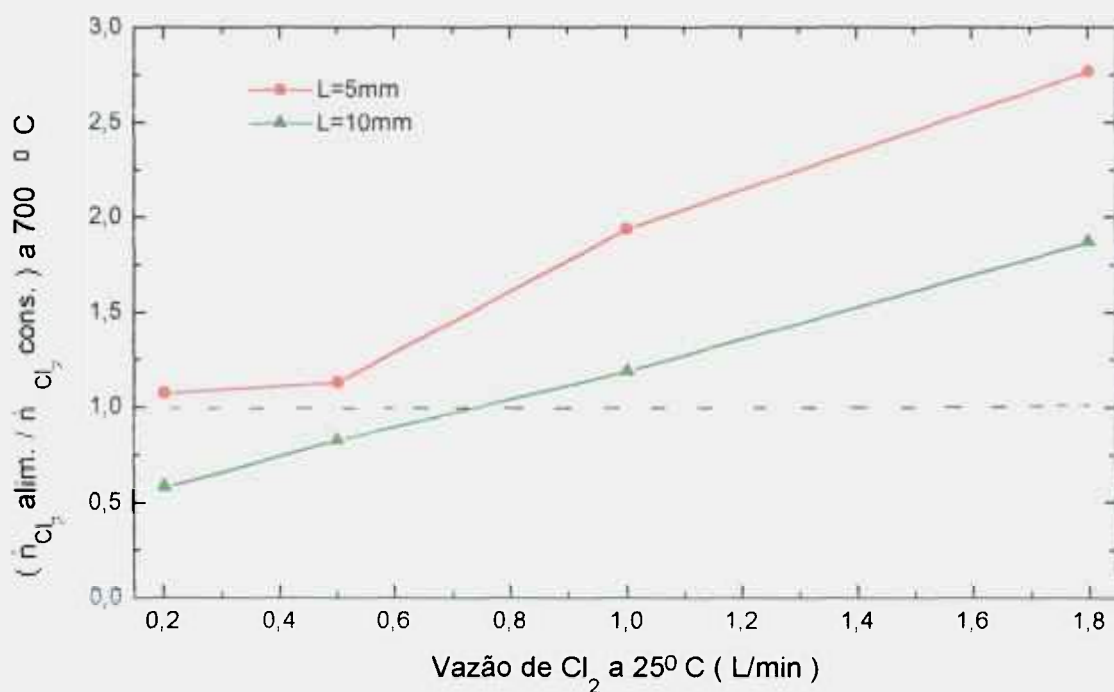


Figura 5.22 - Variação da razão entre o número de moles de Cl₂ alimentados por segundo e consumidos por segundo com a vazão do gás cloro.

5.2.2. DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO PARA INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os modelos matemáticos para reações entre um gás e um leito de partículas exercem um papel importante no sentido de complementar as investigações experimentais sobre a cinética destas reações.

Nesta seção será apresentado um modelo matemático que representa o progresso de reação de cloração do Si metálico pelo gás cloro.

A reação química envolvida é a seguinte:



Para se formular uma expressão matemática que descreva o progresso da reação acima, estabeleceu-se uma equação para “uma” partícula de Si e em seguida para “N” partículas do leito.

Para a reação de “uma” partícula do Si metálico com o gás cloro foram feitas as seguintes suposições:-

- i. A reação de cloração é irreversível e de primeira ordem em relação ao cloro;
- ii. Os gases são supostos ideais;
- iii. A cinética da reação de cloração de uma partícula de Si metálico é descrita pelo modelo do núcleo não-reagido^(93, 99, 100) para partículas cujo tamanho decresce com o tempo, não havendo formação de produtos sólidos porosos. O modelo do núcleo não-reagido utilizado é esquematicamente ilustrado na Figura 3.10;
- iv. A partícula de Si é considerada esférica;

Baseado nas suposições acima mencionadas, a reação de cloração de uma partícula de silício com o gás cloro pode ser descrita estabelecendo-se um balanço molar para o gás reagente e para o sólido reagente.

Na concepção do modelo do núcleo não-reagido, quando um sólido denso reage com um gás, a interface de reação é perfeitamente definida e os dois fenômenos que controlam a velocidade, transferência de massa e reação química, ocorrem em série, isto é, podem ser separados no espaço.

A equação de velocidade para cada etapa sequencial é dada por:

$$\left(-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right)_{DF} = 4\pi r^2 k_g (\bar{C}_{Cl_2} - C_{Cl_2,s}) \quad [5.32]$$

equação que descreve a transferência de massa através do filme de gás em volta da partícula.

$$\left(-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right)_{RQ} = 4\pi r^2 k_r C_{Cl_2,s} \quad [5.33]$$

equação que descreve a reação química na superfície da partícula.

A equação da velocidade total é dada por:

$$-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = 4\pi r^2 k \bar{C}_{Cl_2} \quad [5.34]$$

Onde:

r = raio da partícula, (cm);

k = constante cinética total, (cm/s);

\bar{C}_{Cl_2} = concentração média de gás cloro na corrente gasosa;

k_g = coeficiente de transferência de massa do gás cloro (é uma função de r);

k_r = constante cinética $k_r = k_0 e^{-E_a/RT}$, (cm/s).

Supondo o estado quasi-estacionário, tem-se:

$$\left(-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right)_{DF} = \left(-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right)_{RQ} = \left(-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right) \quad [5.35]$$

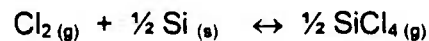
A equação que descreve as duas etapas envolvidas na reação de cloração é:

$$-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{4\pi r^2}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_r}} \cdot \bar{C}_{Cl_2} \quad [5.36]$$

Combinando-se as equações [5.34] e [5.36], tem-se a constante cinética total da reação:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_r}} \quad [5.37]$$

Similarmente, conforme a reação de cloração do silício,



O balanço molar para o sólido reagente pode ser expresso pela equação:-

$$-\frac{dn_{Si}}{dt} = \frac{1}{2} \left(-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right) = \frac{1}{2} 4\pi r^2 k \bar{C}_{Cl_2} \quad [5.38]$$

$$-\frac{dn_{Si}}{dt} = -\sigma_{Si} \frac{4}{3} \pi 3r^2 \frac{dr}{dt} = -4\pi \sigma_{Si} r^2 \frac{dr}{dt} \quad [5.39]$$

onde:

σ_{Si} = massa específica molar de Si, (mol/cm³).

$$n_{Si} = \sigma_{Si} V_{Si} = \sigma_{Si} \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (mol)$$

Portanto:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k \bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_{Si}} \quad [5.40]$$

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_r}} \right) \frac{\bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_{Si}}$$

$$-\int_{r_0}^r \left(\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_r} \right) dr = \frac{1}{2} \frac{\bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_{Si}} \int_0^t dt$$

Sabe-se que k_g é função de r , portanto:

$$-\int_{r_0}^r \frac{dr}{k_g} + \frac{r_0 - r}{k_r} = \frac{1}{2} \frac{\bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_{Si}} t \quad [5.41]$$

Adotando-se a correlação proposta por KATO et alii⁽¹⁰³⁾ para a transferência de massa gás-sólido em leitos fixos operando em baixos números de Reynolds, tem-se:

$$\frac{k_g \cdot d_p}{D_{Cl_2, n}} = 0,72 \cdot Sc^{1/3} [Re(d_p/L)]^{0,6}]^{0,95} \quad \text{para} \quad 0,1 \leq Re(d_p/L)^{0,6} \leq 5,0$$

Conforme discutido na seção 5.1.2. deste capítulo, a correlação acima é válida somente para a faixa granulométrica -4+14 malhas Tyler.

Vem:

$$k_g = \alpha \cdot r^{0,92}$$

$$\text{onde } \alpha = \frac{0,72}{2} \frac{D_{Cl_2, n} \cdot Sc^{1/3} \left(\frac{2u \cdot \rho_{Cl_2}}{\mu_{Cl_2}} \left(\frac{2}{L} \right)^{0,6} \right)^{0,95}}$$

Assim,

$$-\int_0^r \frac{dr}{k_x} = -\int_0^r \frac{dr}{\alpha r^{1.52}} = \frac{r_0^{0.48} - r^{0.48}}{\beta}$$

$$\boxed{\beta = 0,48\alpha}$$

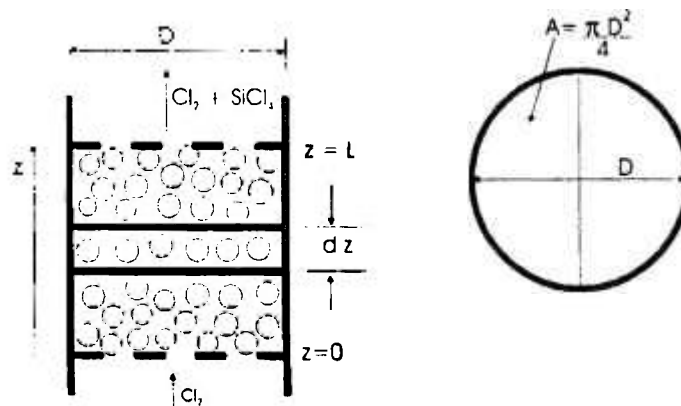
Portanto:

$$\frac{r_0^{0.48} - r^{0.48}}{\beta} = \frac{r_0 - r}{k_r} = \frac{1}{2} \frac{\bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_s} z \quad [5.42]$$

A equação [5.42] descreve o progresso da reação de "uma" partícula de Si com o gás cloro.

No leito de partículas, a concentração do gás reagente em volta de uma partícula é afetada pela presença (reação) das outras partículas, geralmente variando com a altura do leito e com o tempo. Conseqüentemente, conforme indicado na equação [5.42], é necessário determinar a concentração média de cloro gasoso no leito. Desse modo, empregou-se uma equação diferencial adicional descrevendo a variação da concentração do gás com a altura do leito e com o tempo.

Assim, a equação que expressa o princípio de conservação de massa para um leito de "N" partículas de Si é dada pelo balanço de massa para o gás cloro no volume de controle (VC), Δz , conforme a expressão matemática [5.43] e representação esquemática abaixo:



$$-A u \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{N}{L} 4\pi r^2 k C = A \cdot \epsilon \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad [5.43]$$

Onde:

$-A u \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)$ = taxa de (entrada-saída) de Cl_2 no VC por convecção.

$-\frac{N}{L} 4\pi r^2 k C$ = taxa de consumo de Cl_2 no VC por reação química.

$A \cdot \epsilon \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)$ = taxa de acumulação de Cl_2 no VC.

E:

A = área da seção transversal do leito (reator)

Se, D = diâmetro do leito. $A = \frac{\pi D^2}{4} (\text{cm}^2)$;

u = velocidade do gás cm/s $\therefore A \cdot u = Q_{\text{Cl}_2}$;

Q_{Cl_2} = vazão de gás cloro (cm^3/s);

$C_{\text{Cl}_2} = C$ = concentração de gás cloro (mol/cm^3);

z = posição ao longo da altura do leito (cm);

N = número de partículas no leito (adimensional);

$$N = \frac{\text{volume de } N \text{ partículas de Si}}{\text{volume de uma partícula de Si}} = \frac{V_s}{V_p} = \frac{3 m_{\text{Si}}^0}{4\pi r_0^3 \rho_{\text{Si}}}$$

m_{Si}^0 = massa inicial de silício (g);

r_0 = raio inicial da partícula de Si, (cm);

L = altura total do leito (cm);

ϵ = porosidade do leito (adimensional);

t = tempo de reação (s);

ρ_{Si} = massa específica de Si $\therefore \rho_{\text{Si}} = \frac{m_{\text{Si}}^0}{V_s} (\text{g}/\text{cm}^3)$;

A equação [5.43] baseia-se nas seguintes suposições:

- i. Somente a direção axial do leito, z , é considerada para o transporte convectivo de cloro no sentido ascendente do leito;
- ii. O leito é suposto isotérmico e isobárico à pressão atmosférica;
- iii. As partículas não se movem no leito;
- iv. O gás reagente é constituído de cloro puro na entrada do leito;
- v. O leito é raso, logo k não varia com z e admite-se uma concentração média de Cl_2 em todo o leito (\bar{C}_{Cl_2});
- vi. O transporte difusivo do gás é desprezado.

Se, adicionalmente, for suposto que não há acumulação na fase gasosa, ou seja, o gás é suposto em estado quasi-estacionário, então $\frac{\partial C_A}{\partial t} \cong 0$:

$$\frac{dC}{C} = \frac{-4\pi r^2 N k}{A u L} dz \quad [5.44]$$

Substituindo o valor de N na equação [5.44], resulta:

$$\frac{dC}{dz} = \frac{-4\pi r^2 k}{A u L} \cdot \frac{3 m_{\text{SI}}^0}{4\pi r_0^3 \rho_{\text{SI}}} \cdot C$$

$$\frac{dC}{dz} = \frac{-3 m_{\text{SI}}^0}{A u L r_0^3 \rho_{\text{SI}}} \cdot r^2 k C$$

Integrando com a condição de contorno, para $z = 0$ a concentração de Cl_2 na entrada do leito é C_0 .

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \frac{-3 m_{Si}^0}{A u L r_0^3 \rho_{Si}} \cdot r^2 k \int_0^z dz$$

$$C = C_0 \exp \left(\frac{-3 m_{Si}^0}{A u L r_0^3 \rho_{Si}} \cdot r^2 k z \right) \quad [5.45]$$

No caso de leitos rasos, usa-se a concentração média de Cl_2 (\bar{C}_{Cl_2}).

$$\bar{C}_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{L} \int_0^L C dz = \frac{1}{L} \int_0^L C_0 \exp \left(\frac{-3 m_{Si}^0}{A u L r_0^3 \rho_{Si}} \cdot r^2 k z \right) dz$$

$$\bar{C}_{\text{Cl}_2} = \frac{C_0 A u r_0^3 \rho_{Si}}{3 m_{Si}^0 r^2 k} \left[1 - \exp \left(\frac{-3 m_{Si}^0 r^2 k}{A u r_0^3 \rho_{Si}} \right) \right] \quad [5.46]$$

Substituindo a equação [5.46] na equação [5.42], tem-se:

$$\frac{r_0^{0.48} - r^{0.48}}{\beta} - \frac{r_0 - r}{k_r} = \frac{1}{2} \frac{C_0 A u r_0^3 \rho_{Si}}{3 m_{Si}^0 r^2 k \sigma_{Si}} \left[1 - \exp \left(\frac{-3 m_{Si}^0 r^2 k}{A u r_0^3 \rho_{Si}} \right) \right]$$

$$\sigma_{Si} = \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}} \Rightarrow M_{Si} = \frac{\rho_{Si}}{\sigma_{Si}}$$

Portanto:

$$\frac{r_0^{0.48} - r^{0.48}}{\beta} + \frac{r_0 - r}{k_v} = \frac{1}{2} \frac{C_0 A u r_0^3 M_{Si}}{3 m_{Si}^0 r^2 k} \left[1 - \exp \left(\frac{-3 m_{Si}^0 r^2 k}{A u r_0^3 \rho_{Si}} \right) \right] t \quad [5.47]$$

A equação [5.47] foi resolvida numericamente obtendo-se assim os perfis de conversão de Si ao longo do tempo de reação, para o leito não compactado e para granulometria grosseira (-4+14 malhas Tyler), em função das variáveis cinéticas de reação.

A equação [5.47] permite determinar o raio da partícula em função do tempo, $r(t)$, calculando-se, então, as conversões $X(t)$, através da equação:

$$X(t) = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \quad [5.48]$$

Por outro lado, quando se compacta o leito pode-se aumentar a influência da difusão no mecanismo de transporte de massa do gás. Neste caso, o equacionamento do modelo matemático deverá levar em consideração o transporte de massa difusivo.

Uma alternativa plausível para a representação do leito compactado é, após o cálculo de k_r , variar-se o valor de k_g para cada condição experimental, até ajustar os dados experimentais.

Matematicamente, a partir da equação [5.41], o modelo para o leito compactado fica:

$$r_0 - r - \frac{1}{2} \frac{\bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_{Si}} \left(\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_r} \right) t = \frac{1}{2} k \frac{\bar{C}_{Cl_2}}{\sigma_{Si}} t \quad [5.49]$$

Substituindo-se a equação [5.46] na equação acima, obtém-se uma equação correspondente à [5.47].

$$r_2 \cdot r = \frac{1}{2} \frac{C_0 A u r_0^3 M_{Si}}{3 m_{Si}^0 r^2} \left[1 - \exp \left(\frac{-3 m_{Si}^0 r^2 k}{A u r_0^3 \rho_{Si}} \right) \right] \quad [5.50]$$

A implementação do modelo matemático foi feita através dos programas denominados CLORSIL para o leito não compactado e SILCLOR para o leito compactado, conforme apresentados no Apêndice 4. Os programas foram desenvolvidos utilizando-se a linguagem da Programação Turbo Pascal (versão 7.0) para microcomputador compatível com IBM-PC, sob sistema operacional DOS (versão 6.22).

O programa CLORSIL, para o caso em que o leito não se encontra compactado, permitiu calcular os valores de difusividade do gás cloro (D_{Cl_2}), coeficientes instantâneo e médio de transferência de massa do cloro (k_{gi} e $k_{g \text{ med}} = k_g$) e as resistências à reação química e à transferência de massa (RRQ e RDF, respectivamente). As Tabelas 5.4 e 5.5 são ilustrações típicas de como o valor de k_{gi} modifica-se ao longo do tempo. Todavia, para efeito de interpretação dos resultados é utilizado o valor médio de k_{gi} ($k_{g \text{ med}}$), calculado a partir do programa CLORSIL.

Inicialmente, os valores das constantes cinéticas da reação química, (k_r), foram obtidos ajustando-se o modelo matemático aos dados experimentais, através da equação [5.47]. Os resultados encontram-se listados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

O modelo da equação [5.47] foi aplicado a um grupo de experimentos de modo a complementar o estudo da cinética de cloração do silício metálico. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.23 a 5.26 e observa-se nestas Figuras, uma boa concordância entre o modelo matemático proposto e os resultados obtidos nos ensaios de cloração para leito não compactado de partículas grosseiras.

Tendo em vista que o leito compactado não atende satisfatoriamente as condições de transferência de massa supostas quando do desenvolvimento do equacionamento matemático (programa CLORSIL), foi elaborado o programa SILCLOR, uma vez que, as equações para o cálculo de k_g não se aplicam ao leito compacto.

Em função disto, o programa SILCLOR permite complementar os estudos do efeito da porosidade do leito, a partir da obtenção dos valores do coeficiente médio de transferência de massa obtidos ajustando-se o modelo aos dados experimentais. Neste caso, o valor de k_r para o programa SILCLOR é a média dos valores de k_r obtidos no programa CLORSIL, uma vez que, teoricamente, a constante cinética não depende das variáveis altura do leito, vazão e pressão de cloro. Desta forma, é válido atribuir um valor médio de k_r para as situações em que o leito é compactado. Os resultados encontram-se listados nas Tabelas 5.8 e 5.9, onde observa-se que, o modelo matemático representado pela equação [5.50], para o qual o leito se encontra compactado, ajustou satisfatoriamente os dados experimentais, conforme pode ser observado nas Figuras 5.27 e 5.28.

Tendo realizado o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais para o leito de partículas compactado, os valores de $k_{r,med}$ utilizados no programa SILCLOR são novamente usados no programa CLORSIL, (ajuste final) de modo que, o modelo matemático satisfaça as condições experimentais. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os resultados do ajuste final do modelo aos dados experimentais, para o qual o leito não é compactado. O modelo matemático foi satisfatório aos dados experimentais, verificando-se uma semelhança entre as curvas do ajuste inicial e ajuste final.

A partir dos perfis de conversão de Si com o tempo de reação obtidos através do modelo matemático, pode-se determinar os valores da constante total da reação (k_{mod})[g/min] para os leitos não compactados e compactados. As Tabelas 5.10 e 5.11 mostram as constantes totais da reação obtidas experimentalmente (conforme a seção 5.1.5) e por modelamento matemático, para cada condição experimental. As constantes totais de reação (k_{exp})[g/min] foram determinadas a partir das curvas cinéticas traçadas dos dados experimentais contidos no Apêndice 2. Os resultados das Tabelas 5.10 e 5.11 mostram que as constantes obtidas via modelo matemático estão bastante próximas daquelas obtidas a partir dos dados experimentais.

Os resultados obtidos pelo modelamento matemático contribuirão para as discussões posteriores sobre os efeitos da temperatura, altura e porosidade do leito.

Tabela 5.4 - Valores dos coeficientes instantâneos de transferência de massa (k_{gi}) em função do tempo para: $T = 500, 550, 600, 650$ e 700°C ; $L = 5\text{mm}$; $Q = 1,80\text{ L/min}$; $P = 1\text{atm}$; $\epsilon = 0,2709$; $d_p = 0,2100\text{cm}$.

| TEMPO (min) | k_{gi} (cm/s) | | | | |
|----------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| | 500°C | 550°C | 600°C | 650°C | 700°C |
| 0 | 2,5182 | 2,6892 | 2,861 | 3,0336 | 3,2068 |
| 1 | 2,5019 | 2,6713 | 2,8413 | 3,0104 | 3,1788 |
| 2 | 2,4854 | 2,653 | 2,8211 | 2,9866 | 3,1498 |
| 3 | 2,4685 | 2,6343 | 2,8004 | 2,9622 | 3,1198 |
| 4 | 2,4513 | 2,6153 | 2,7793 | 2,9371 | 3,0887 |
| 5 | 2,4337 | 2,5959 | 2,7577 | 2,9113 | 3,0565 |
| 6 | 2,4158 | 2,576 | 2,7357 | 2,8848 | 3,0231 |
| 7 | 2,3976 | 2,5558 | 2,7131 | 2,8575 | 2,9884 |
| 8 | 2,379 | 2,5351 | 2,6901 | 2,8295 | 2,9524 |
| 9 | 2,3601 | 2,5139 | 2,6665 | 2,8007 | 2,9151 |
| 10 | 2,3408 | 2,4924 | 2,6424 | 2,771 | 2,8762 |
| 11 | 2,3211 | 2,4704 | 2,6178 | 2,7405 | 2,8358 |
| 12 | 2,301 | 2,4479 | 2,5926 | 2,7091 | 2,7939 |
| 13 | 2,2805 | 2,4249 | 2,5668 | 2,6769 | 2,7503 |
| 14 | 2,2596 | 2,4014 | 2,5404 | 2,6436 | 2,705 |
| 15 | 2,2383 | 2,3774 | 2,5135 | 2,6095 | 2,658 |
| 16 | 2,2166 | 2,3529 | 2,4859 | 2,5743 | 2,6092 |
| 17 | 2,1945 | 2,3279 | 2,4577 | 2,5382 | 2,5585 |
| 18 | 2,1719 | 2,3024 | 2,4288 | 2,501 | 2,5059 |
| 19 | 2,1489 | 2,2763 | 2,3993 | 2,4627 | 2,4515 |
| 20 | 2,1254 | 2,2497 | 2,3691 | 2,4235 | 2,3951 |
| 21 | 2,1014 | 2,2225 | 2,3383 | 2,3831 | 2,3369 |
| 22 | 2,0771 | 2,1947 | 2,3068 | 2,3416 | 2,2768 |
| 23 | 2,0522 | 2,1663 | 2,2745 | 2,2991 | 2,2149 |
| 24 | 2,0268 | 2,1374 | 2,2416 | 2,2554 | 2,1512 |
| 25 | 2,001 | 2,1078 | 2,208 | 2,2106 | 2,0857 |
| 26 | 1,9747 | 2,0777 | 2,1736 | 2,1647 | 2,0185 |
| 27 | 1,9478 | 2,0469 | 2,1385 | 2,1177 | 1,9496 |
| 28 | 1,9205 | 2,0156 | 2,1027 | 2,0696 | 1,8791 |
| 29 | 1,8927 | 1,9836 | 2,0662 | 2,0204 | 1,807 |
| 30 | 1,8643 | 1,951 | 2,0289 | 1,9701 | 1,7333 |

Tabela 5.5 - Valores dos coeficientes instantâneos de transferência de massa (k_{gi}) em função do tempo para: $T = 500, 550, 600, 650$ e 700°C ; $L = 10\text{mm}$; $Q = 1,80\text{ L/min}$; $P = 1\text{atm}$; $\varepsilon = 0,2914$; $d_p = 0,2100\text{cm}$.

| TEMPO (min) | k_{gi} (cm/s) | | | | |
|----------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| | 500°C | 550°C | 600°C | 650°C | 700°C |
| 0 | 1,6963 | 1,8115 | 1,9272 | 2,0435 | 2,1601 |
| 1 | 1,6879 | 1,8025 | 1,9177 | 2,0324 | 2,1468 |
| 2 | 1,6793 | 1,7934 | 1,9079 | 2,0211 | 2,1329 |
| 3 | 1,6705 | 1,784 | 1,8979 | 2,0095 | 2,1186 |
| 4 | 1,6615 | 1,7744 | 1,8877 | 1,9975 | 2,1036 |
| 5 | 1,6523 | 1,7646 | 1,8772 | 1,9852 | 2,088 |
| 6 | 1,6429 | 1,7546 | 1,8665 | 1,9726 | 2,0717 |
| 7 | 1,6332 | 1,7444 | 1,8555 | 1,9595 | 2,0547 |
| 8 | 1,6233 | 1,7338 | 1,8443 | 1,9461 | 2,0369 |
| 9 | 1,6132 | 1,7231 | 1,8328 | 1,9323 | 2,0182 |
| 10 | 1,6028 | 1,7121 | 1,821 | 1,918 | 1,9986 |
| 11 | 1,5922 | 1,7007 | 1,8089 | 1,9033 | 1,978 |
| 12 | 1,5813 | 1,6892 | 1,7965 | 1,8882 | 1,9563 |
| 13 | 1,5701 | 1,6773 | 1,7838 | 1,8725 | 1,9334 |
| 14 | 1,5587 | 1,6651 | 1,7708 | 1,8563 | 1,9091 |
| 15 | 1,5469 | 1,6526 | 1,7574 | 1,8396 | 1,8835 |
| 16 | 1,5348 | 1,6397 | 1,7437 | 1,8223 | 1,8563 |
| 17 | 1,5224 | 1,6266 | 1,7296 | 1,8044 | 1,8274 |
| 18 | 1,5097 | 1,613 | 1,7151 | 1,7859 | 1,7967 |
| 19 | 1,4966 | 1,5992 | 1,7003 | 1,7667 | 1,7642 |
| 20 | 1,4831 | 1,5849 | 1,685 | 1,7469 | 1,7296 |
| 21 | 1,4693 | 1,5702 | 1,6693 | 1,7264 | 1,6928 |
| 22 | 1,4551 | 1,5552 | 1,6532 | 1,7051 | 1,6539 |
| 23 | 1,4406 | 1,5397 | 1,6367 | 1,6832 | 1,6129 |
| 24 | 1,4256 | 1,5239 | 1,6197 | 1,6604 | 1,5696 |
| 25 | 1,4102 | 1,5076 | 1,6022 | 1,6369 | 1,5244 |
| 26 | 1,3944 | 1,4908 | 1,5842 | 1,6125 | 1,4773 |
| 27 | 1,3782 | 1,4736 | 1,5658 | 1,5874 | 1,4285 |
| 28 | 1,3616 | 1,4559 | 1,5469 | 1,5614 | 1,3783 |
| 29 | 1,3445 | 1,4378 | 1,5275 | 1,5346 | 1,3269 |
| 30 | 1,3269 | 1,4192 | 1,5075 | 1,507 | 1,2746 |

Tabela 5.6 - Valores da constante cinética de reação (k_r), do coeficiente médio de transferência de massa (k_{gmed}), de z , das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ e RDF, calculados pelo programa CLORSIL. Condições: $Q = 1,80$ L/min; $P = 1$ atm, $L = 5$ mm, $\varepsilon = 0,2709$; $d_p = 0,2100$ cm; $t = 30$ min

| TEMPERATURA (°C) | MASSA INICIAL (g) | RESULTADOS AJUSTE INICIAL | RESULTADOS AJUSTE FINAL |
|---------------------|-------------------------|---|--|
| 500 | 12,3661 | $k_r = 0,3380$ cm/s $k_{gmed} = 2,2063$ cm/s RDF = 0,4533 s/cm RRQ = 2,9586 s/cm $z = 2,2167$ RRQ/RDF =6,53 | $k_{rmed} = 0,3415$ cm/s $k_{gmed} = 2,2031$ cm/s RDF = 0,4539 s/cm RRQ = 2,9283 s/cm $z = 2,2167$ RRQ/RDF =6,45 |
| 550 | 12,5924 | $k_r = 0,3800$ cm/s $k_{gmed} = 2,3382$ cm/s RDF = 0,4277 s/cm RRQ = 2,6316 s/cm $z = 2,1062$ RRQ/RDF = 6,15 | $k_{rmed} = 0,3725$ cm/s $k_{gmed} = 2,3450$ cm/s RDF = 0,4264 s/cm RRQ = 2,6846 s/cm $z = 2,1062$ RRQ/RDF = 6,30 |
| 600 | 12,4604 | $k_r = 0,4250$ cm/s $k_{gmed} = 2,4668$ cm/s RDF = 0,4054 s/cm RRQ = 2,3529 s/cm $z = 2,0086$ RRQ/RDF = 5,80 | $k_{rmed} = 0,4070$ cm/s $k_{gmed} = 2,4834$ cm/s RDF = 0,4027 s/cm RRQ = 2,4570s/cm $z = 2,0086$ RRQ/RDF = 6,10 |
| 650 | 12,6704 | $k_r = 0,5340$ cm/s $k_{gmed} = 2,5367$ cm/s RDF = 0,3942 s/cm RRQ = 1,8727 s/cm $z = 1,9216$ RRQ/RDF = 4,75 | $k_{rmed} = 0,5150$ cm/s $k_{gmed} = 2,5546$ cm/s RDF = 0,3915 s/cm RRQ = 1,9417 s/cm $z = 1,9216$ RRQ/RDF = 4,96 |
| 700 | 12,6109 | $k_r = 0,7150$ cm/s $k_{gmed} = 2,5378$ cm/s RDF = 0,3940 s/cm RRQ =1,3986 s/cm $z = 1,8435$ RRQ/RDF = 3,55 | $k_{rmed} = 0,7525$ cm/s $k_{gmed} = 2,5035$ cm/s RDF = 0,3994 s/cm RRQ =1,3289 s/cm $z = 1,8435$ RRQ/RDF = 3,33 |

Tabela 5.7 - Valores da constante cinética de reação (k_r), do coeficiente médio de transferência de massa (k_{gmed}), de z , das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ e RDF, calculados pelo programa CLORSIL. Condições: $Q = 1,80$ L/min; $P = 1$ atm, $L = 10$ mm, $\epsilon = 0,2914$; $d_p = 0,2100$ cm; $t = 30$ min

| TEMPERATURA (°C) | MASSA INICIAL (g) | RESULTADOS AJUSTE INICIAL | RESULTADOS AJUSTE FINAL |
|---------------------|-------------------------|---|--|
| 500 | 24,4791 | $k_r = 0,3450$ cm/s $k_{gmed} = 1,5186$ cm/s RDF = 0,6585 s/cm RRQ = 2,8986 s/cm $z = 1,4625$ RRQ/RDF = 4,40 | $k_{r\ med} = 0,3415$ cm/s $k_{g\ med} = 1,5202$ cm/s RDF = 0,6578 s/cm RRQ = 2,9283s/cm $z = 1,4625$ RRQ/RDF = 4,45 |
| 550 | 24,5035 | $k_r = 0,3650$ cm/s $k_{gmed} = 1,6227$ cm/s RDF = 0,6168s/cm RRQ = 2,7397 s/cm $z = 1,3896$ RRQ/RDF = 4,45 | $k_{r\ med} = 0,3725$ cm/s $k_{g\ med} = 1,6191$ cm/s RDF = 0,6176s/cm RRQ = 2,6846 s/cm $z = 1,3896$ RRQ/RDF = 4,35 |
| 600 | 24,4493 | $k_r = 0,3890$ cm/s $k_{gmed} = 1,7253$ cm/s RDF = 0,5796 s/cm RRQ = 2,5707 s/cm $z = 1,3252$ RRQ/RDF = 4,44 | $k_{r\ med} = 0,4070$ cm/s $k_{g\ med} = 1,7167$ cm/s RDF = 0,5825 s/cm RRQ = 2,4570 s/cm $z = 1,3252$ RRQ/RDF = 4,22 |
| 650 | 24,3157 | $k_r = 0,4960$ cm/s $k_{gmed} = 1,7877$ cm/s RDF = 0,5594 s/cm RRQ = 2,0161 s/cm $z = 1,2678$ RRQ/RDF = 3,60 | $k_{r\ med} = 0,5150$ cm/s $k_{g\ med} = 1,7783$ cm/s RDF = 0,5623 s/cm RRQ = 1,9417 s/cm $z = 1,2678$ RRQ/RDF = 3,45 |
| 700 | 24,6133 | $k_r = 0,7900$ cm/s $k_{gmed} = 1,7525$ cm/s RDF = 0,5706 s/cm RRQ = 1,2658 s/cm $z = 1,2163$ RRQ/RDF = 2,22 | $k_{r\ med} = 0,7525$ cm/s $k_{g\ med} = 1,7719$ cm/s RDF = 0,5644 s/cm RRQ = 1,3289 s/cm $z = 1,2163$ RRQ/RDF = 2,35 |

Tabela 5.8 - Valores do coeficiente médio da transferência de massa (k_{gmed}), das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ/RDF, calculado pelo programa SILCLOR. Condições: $T = 550^{\circ}\text{C}$; $Q = 1,80 \text{ L/min}$; $P = 1 \text{ atm}$; $k_{rmed} = 0,3725 \text{ cm/s}$; $d_p = 0,2100 \text{ cm}$; $t = 25 \text{ min}$.

| ALTURA DO LEITO (mm) | POROSIDADE DO LEITO | MASSA INICIAL (g) | RESULTADOS |
|----------------------------|------------------------|-------------------------|--|
| 5 | 0,2118 | 13,7230 | $k_{gmed} = 0,098 \text{ cm/s}$ RDF = 10,2041 s/cm RRQ = 2,6846 s/cm RRQ/RDF = 0,2631 |
| 10 | 0,1545 | 29,5445 | $k_{gmed} = 0,1050 \text{ cm/s}$ RDF = 9,5238 s/cm RRQ = 2,6846 s/cm RRQ/RDF = 0,2819 |
| 10 | 0,2100 | 27,5164 | $k_{gmed} = 0,1350 \text{ cm/s}$ RDF = 7,7074 s/cm RRQ = 2,6846 s/cm RRQ/RDF = 0,3483 |

Tabela 5.9 - Valores do coeficiente médio de transferência de massa (k_{gmed}), e das resistências à transferência de massa e à reação química (RDF e RRQ) e da relação entre RRQ/RDF, calculados pelo programa SILCLOR. Condições: T = 700°C; Q = 1,80 L/min; P = 1 atm; k_{rmed} = 0,7525 cm/s; d_p = 0,2100 cm; t = 20 e 25 min

| ALTURA DO LEITO (mm) | POROSIDADE DO LEITO | MASSA INICIAL (g) | RESULTADOS |
|----------------------|---------------------|-------------------|--|
| 5 (t = 25) | 0,2118 | 13,7122 | k_{gmed} = 0,1130 cm/s RDF = 8,8496 s/cm RRQ = 1,3289 s/cm RRQ/RDF = 0,1502 |
| 10 (t = 20) | 0,1545 | 29,6605 | k_{gmed} = 0,1750 cm/s RDF = 5,7143 s/cm RRQ = 1,3289 s/cm RRQ/RDF = 0,2326 |
| 10 (t = 20) | 0,2100 | 27,5164 | k_{gmed} = 0,1920 cm/s RDF = 5,2083 s/cm RRQ = 1,3289 s/cm RRQ/RDF = 0,2552 |

Tabela 5.10 - Valores das constantes totais obtidos experimentalmente e por modelo matemático para temperaturas de reação 500, 550, 600, 650 e 700°C e para leitos não compactados com alturas iguais a 5 e 10 mm.

| TEMPERATURA (°C) | L = 5mm | | L = 10mm | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | k_{exp} (g/min) | k_{mod} (g/min) | k_{exp} (g/min) | k_{mod} (g/min) |
| 500 | 0,4588 | 0,4575 | 0,6720 | 0,6854 |
| 550 | 0,5010 | 0,4785 | 0,7385 | 0,7106 |
| 600 | 0,4854 | 0,4860 | 0,7460 | 0,7335 |
| 650 | 0,5809 | 0,5448 | 0,8215 | 0,7781 |
| 700 | 0,6498 | 0,6305 | 1,3123 | 0,9353 |

Tabela 5.11 - Valores das constantes totais obtidos experimentalmente e por modelo matemático para temperaturas de reação 550 e 700°C e para leitos compactados com alturas iguais a 5 e 10 mm.

| TEMPE- RATURA (°C) | L = 5 mm | | L = 10 mm | | | |
|--------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | k_{exp} (g/min) | k_{mod} (g/min) | $\epsilon=0,2100$ | $\epsilon=0,1545$ | $\epsilon=0,2100$ | $\epsilon=0,1545$ |
| 550 | 0,1399 | 0,1400 | 0,4380 | 0,3009 | 0,3467 | 0,2954 |
| 700 | 0,1783 | 0,1645 | 0,8280 | 0,4710 | 0,7403 | 0,4152 |

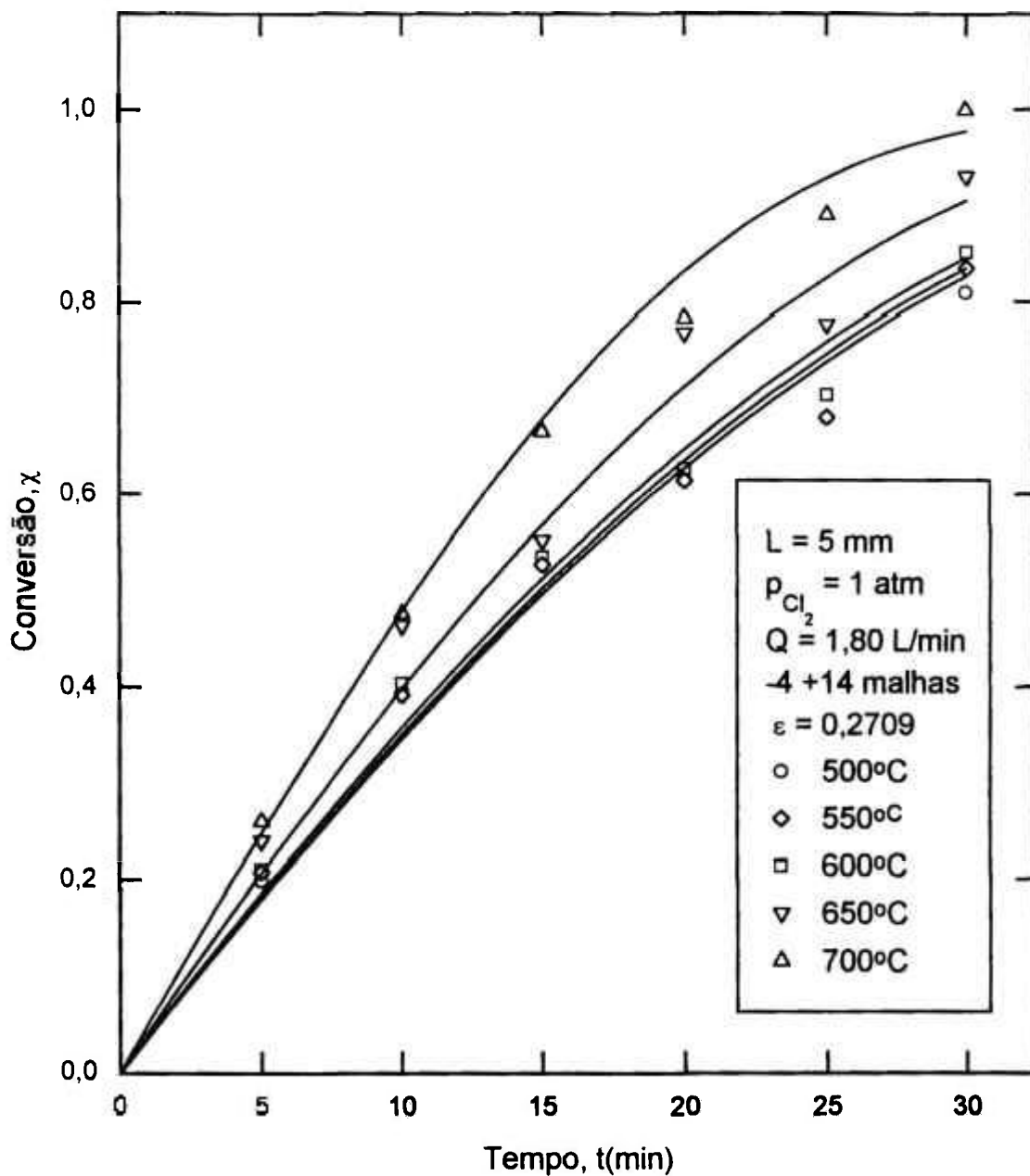


Figura 5.23 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas.

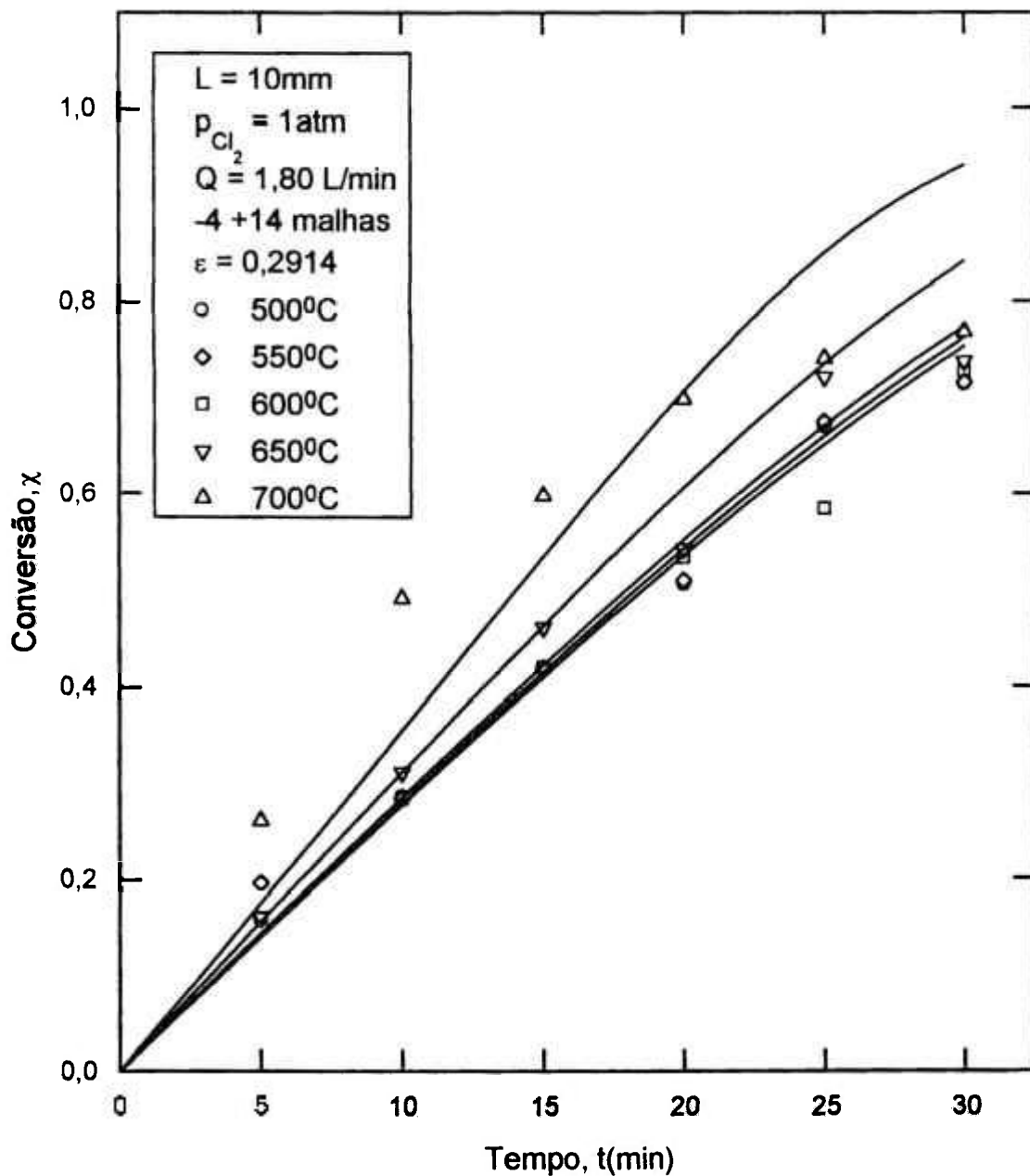


Figura 5.24 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas.

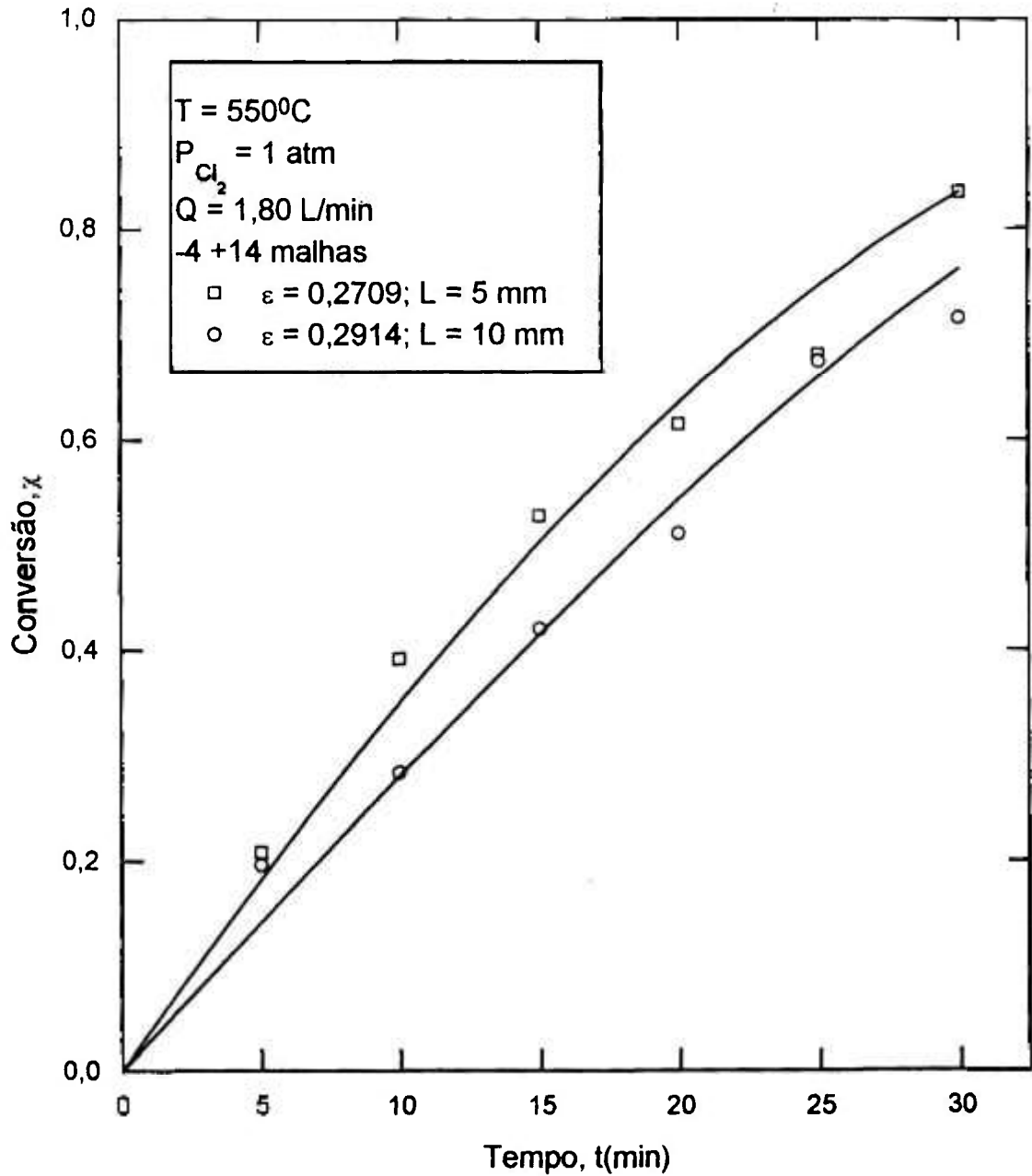


Figura 5.25 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas.

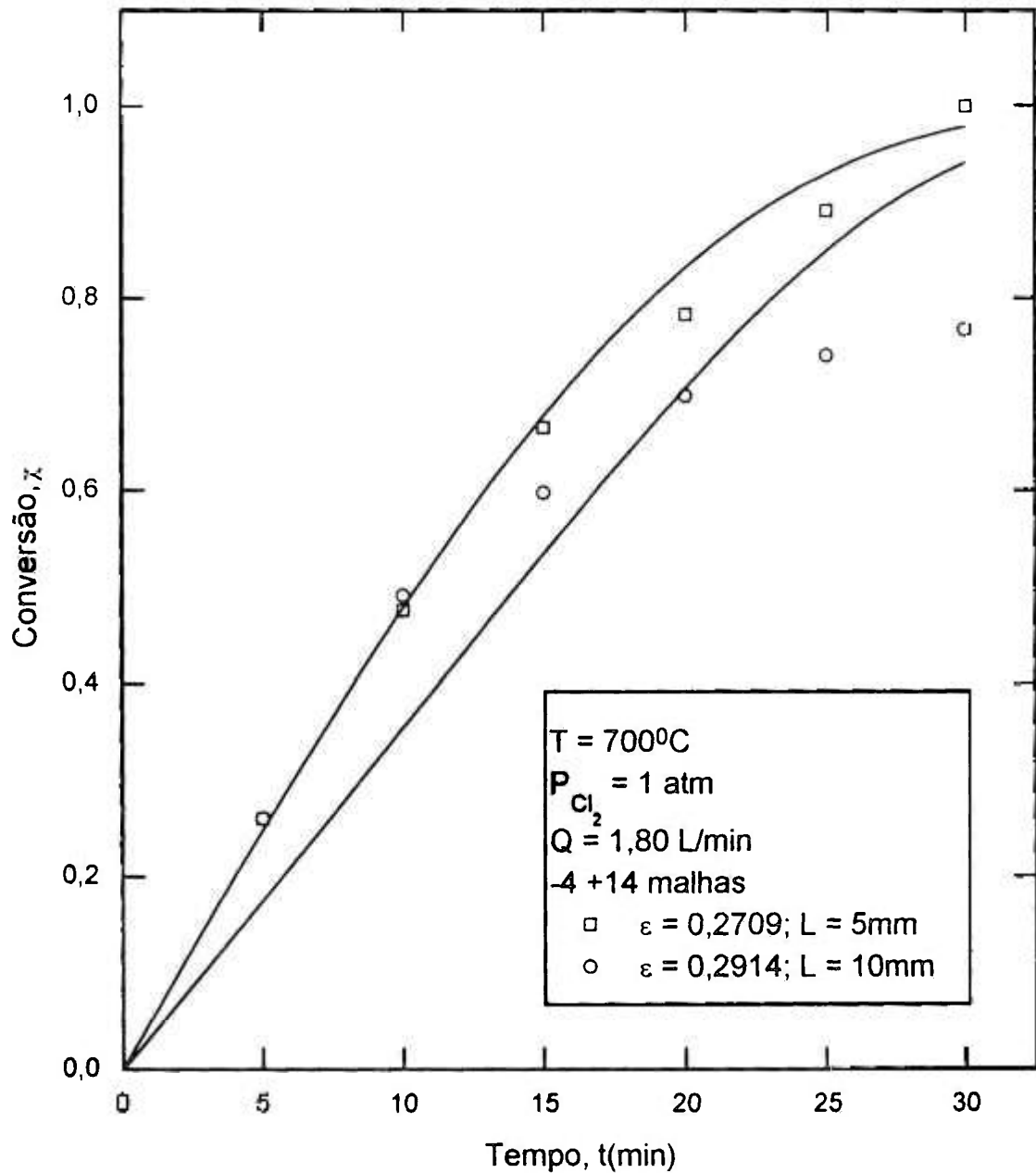


Figura 5.26 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas.

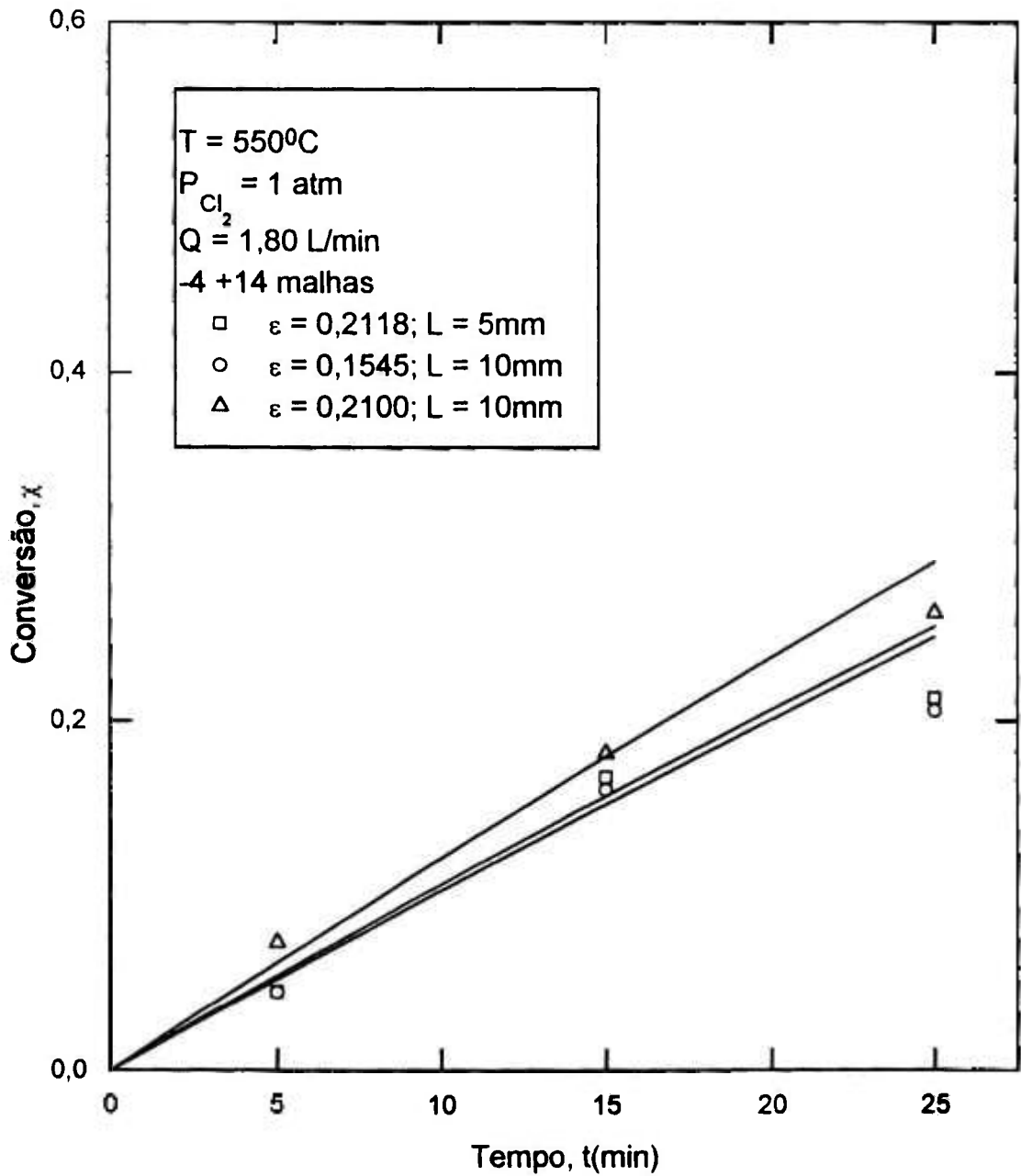


Figura 5.27 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas.

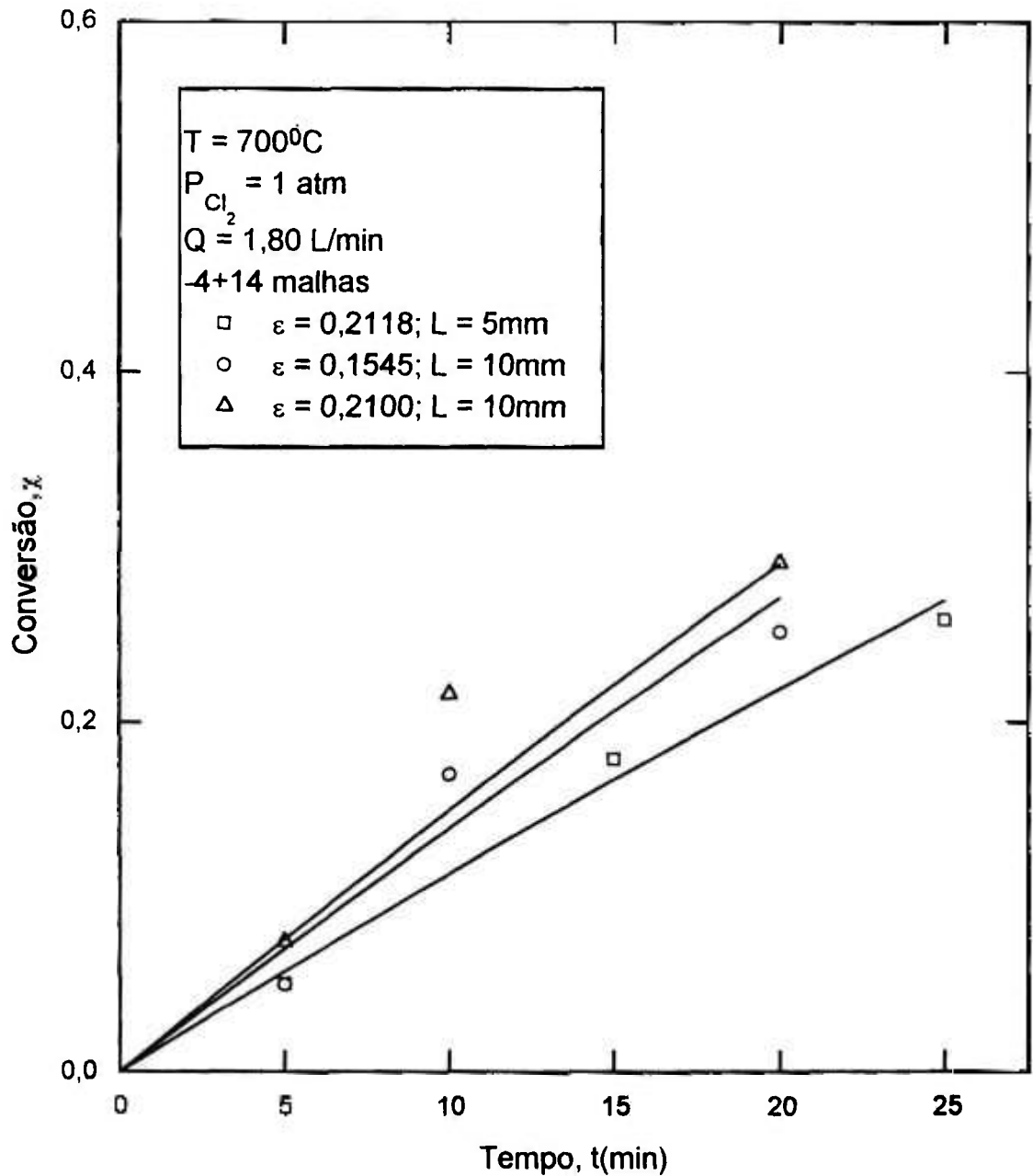


Figura 5.28 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por modelo matemático, segundo as condições operacionais acima descritas.

5.2.3. EFEITO DA TEMPERATURA

A Figura 5.29 ilustra o efeito da temperatura de cloração sobre a constante cinética obtida através do modelamento matemático. Neste caso, uma vez considerado o leito não compacto onde a resistência à transferência de massa é relativamente pequena, os valores decorrentes da energia de ativação estarão efetivamente associados com a reação química.

Observa-se nesta Figura que a acomodação dos pontos conforme uma reta única não apresentou um alto coeficiente de correlação ($CR = 0,93$). Embora reconhecendo que para conclusões definitivas seria necessário a realização de um maior número de experimentos, com intervalos menores de temperatura, os resultados obtidos permitem acomodar duas retas, que indicam que a reação química é mais sensível à variações da temperatura em uma faixa onde seus valores são maiores ($T > 630^{\circ}\text{C}$ e $E_a = 63,94$ kJ/mol). Por outro lado, para temperaturas baixas de cloração, esta sensibilidade é menor ($T < 630^{\circ}\text{C}$, $E_a = 10,42$ kJ/mol e $CR = 0,99$).

Tal formato de gráfico é pouco comum em se tratando de energia de ativação, no entanto, coincide com aquele obtido para a cloração do tântalo metálico, divulgado por LANDSBERG & BLOCK⁽⁸⁷⁾.

Esta anomalia pode estar associada com a possível presença de um cloreto de menor valência na superfície da reação (SiCl_2) que ao evaporar e reagir com o cloro forma o SiCl_4 . Tal espécie (SiCl_2) tem uma taxa de evaporação sensível à temperatura. Esta suposição está de acordo com o próprio mecanismo de reação química proposto na seção 5.1.6 e com as observações microscópicas onde se verifica a possibilidade da existência de fase condensada nas reações de cloração. Constitui-se também em uma interpretação alternativa àquela mencionada na seção 5.1.5, onde foi conduzida uma apreciação preliminar do efeito da temperatura, baseado, exclusivamente, nas curvas experimentais e portanto, levando também em consideração efeitos associados com a transferência de massa, o que justifica o menor valor encontrado ($E_a = 17,51$ kJ/mol). É interessante observar ainda que a Figura 5.16 (a) poderia acomodar retas com melhores coeficientes de correlação, no mesmo formato e com valores de E_a próximos aos da Figura 5.29.

Uma forma de analisar o efeito da temperatura de cloração é comparando os valores das resistências à transferência de massa (RDF) e à reação química (RRQ) obtidos. Observa-se na Figura 5.30 que a resistência à transferência de massa se mantém praticamente constante em toda a faixa de temperatura estudada (500 a 700°C), enquanto que a resistência à reação química diminui progressivamente à medida em que aumenta a temperatura de cloração. Embora RRQ se mantenha maior do que RDF, a diferença entre k_r e k_g é maior para a faixa de menor temperatura, por exemplo entre 500 e 600°C, caracterizando uma maior sensibilidade de k_r (o que significa um aumento mais pronunciado do seu valor) para maiores temperaturas.

Os resultados obtidos permitem confirmar que variações na temperatura alteram mais significativamente a reação química (k_r) do que a transferência de massa (k_g).

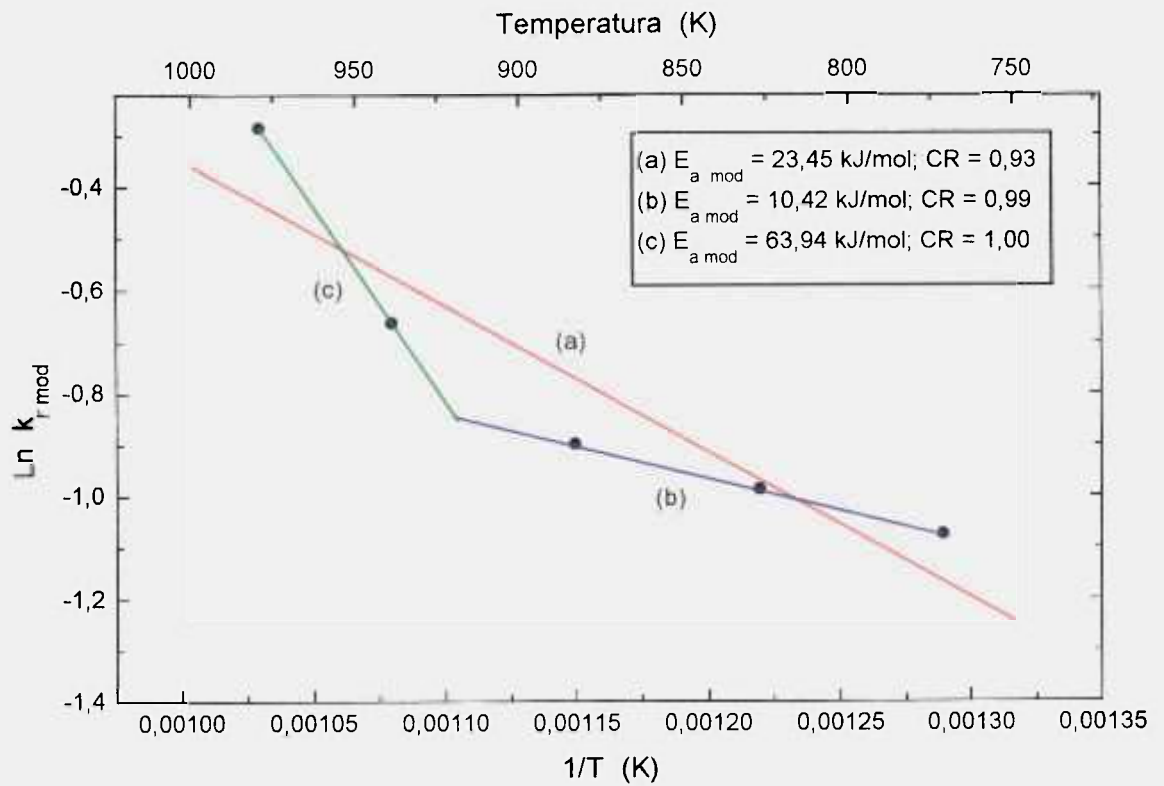


Figura 5.29 - Curva $\ln k_{r,mod}$ versus $1/T$ para partículas de Si: -4+14 malhas.

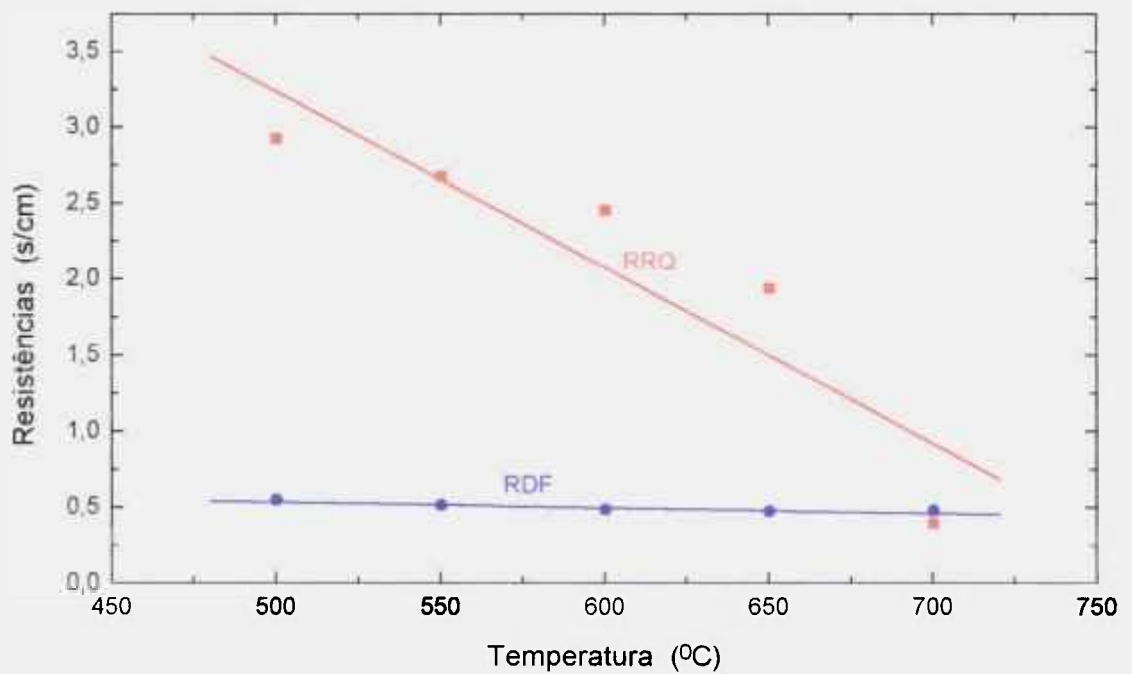


Figura 5.30 - Valores de RRQ e RDF com a temperatura de cloração.

5.2.4. EFEITO DA POROSIDADE DO LEITO (COMPACTAÇÃO)

As condições experimentais adotadas para o estudo do efeito da porosidade do leito (compactação) para a granulometria grosseira (-4+14 malhas Tyler) estão listadas abaixo:

| Temperatura (°C) | Altura do leito (mm) | Vazão de cloro (L/min) | Pressão de cloro (atm) | Porosidade do leito | |
|---------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| | | | | 5mm | 10mm |
| 550 e 700 | 5 e 10 | 1,80 | 1 | 0,2709 (n/comp) | 0,2914 (n/comp) |
| | | | | 0,2118 (comp) | 0,2100 (comp) |
| | | | | | 0,1545 (comp) |

Observa-se nas Figuras 5.31 e 5.32 que em ambas as temperaturas, tanto para o leito profundo (10mm) como para o leito raso (5mm), o aumento da compactação é responsável pelo decréscimo na conversão porcentual do silício ao longo do tempo. Verifica-se na Figura 5.33 que, mesmo nestas condições (maior massa), a taxa inicial de reação em termos de gramas reagidas por segundo diminui com o decréscimo da porosidade do leito, ou seja, com o aumento da compactação.

Tais fatos devem estar associados com a relação entre o coeficiente de transferência de massa (k_g) e a constante cinética (k_r). As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam os valores de k_r e de k_g para as alturas do leito iguais a 10 e 5mm, respectivamente. Observa-se que os valores de k_r são iguais tanto para leitos não compactados ($\epsilon = 0,2914$ e $\epsilon = 0,2709$) como para leitos compactados ($\epsilon = 0,2118$, $\epsilon = 0,2100$ e $\epsilon = 0,1545$) pois, a granulometria das partículas é a mesma em todas as condições experimentais. Verifica-se que os valores de k_g são maiores do que k_r para o leito de partículas que não se encontra compactado e estes valores diminuem à medida em que aumenta a compactação do leito para ambas as alturas. Consequentemente, com o aumento da compactação, a constante cinética total da reação (k) diminui com o decréscimo do valor de k_g , uma vez que o valor de k_r se mantém constante tanto em leito não compactado como compactado, para uma mesma temperatura. Tais resultados constituem uma indicação clara de que o efeito da compactação é significativo no que tange ao comportamento do sistema reacional, devido, principalmente, à maior participação da componente difusiva no mecanismo de transporte de massa.

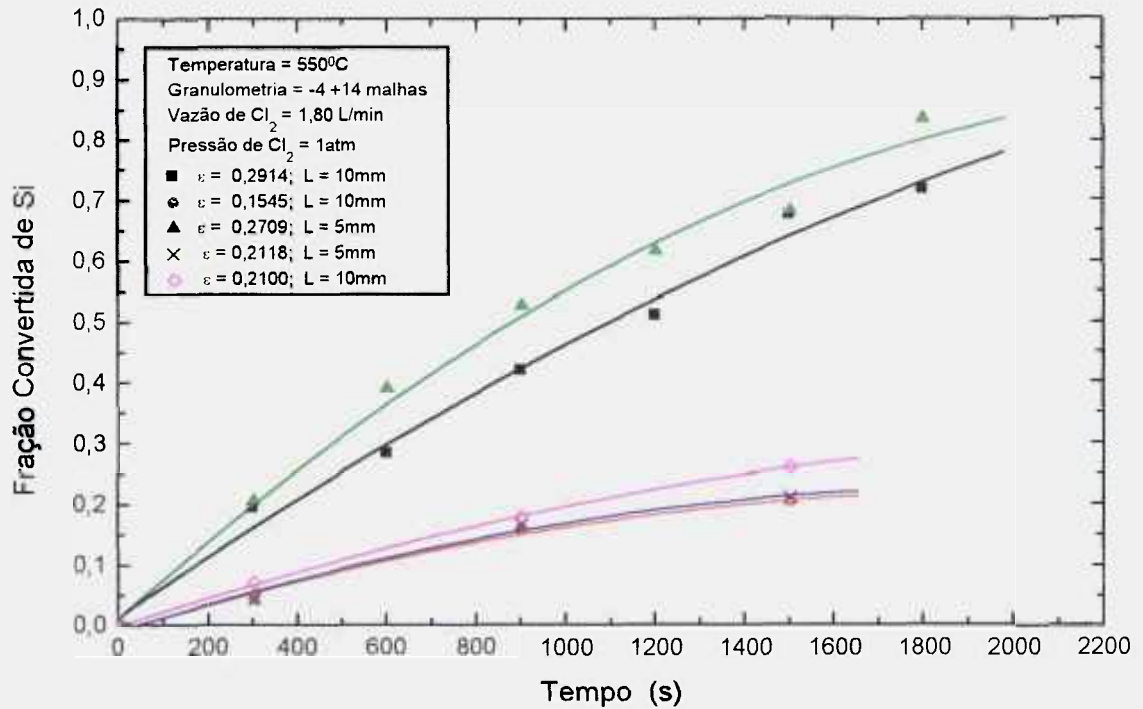


Figura 5.31 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, à temperatura de 550°C.

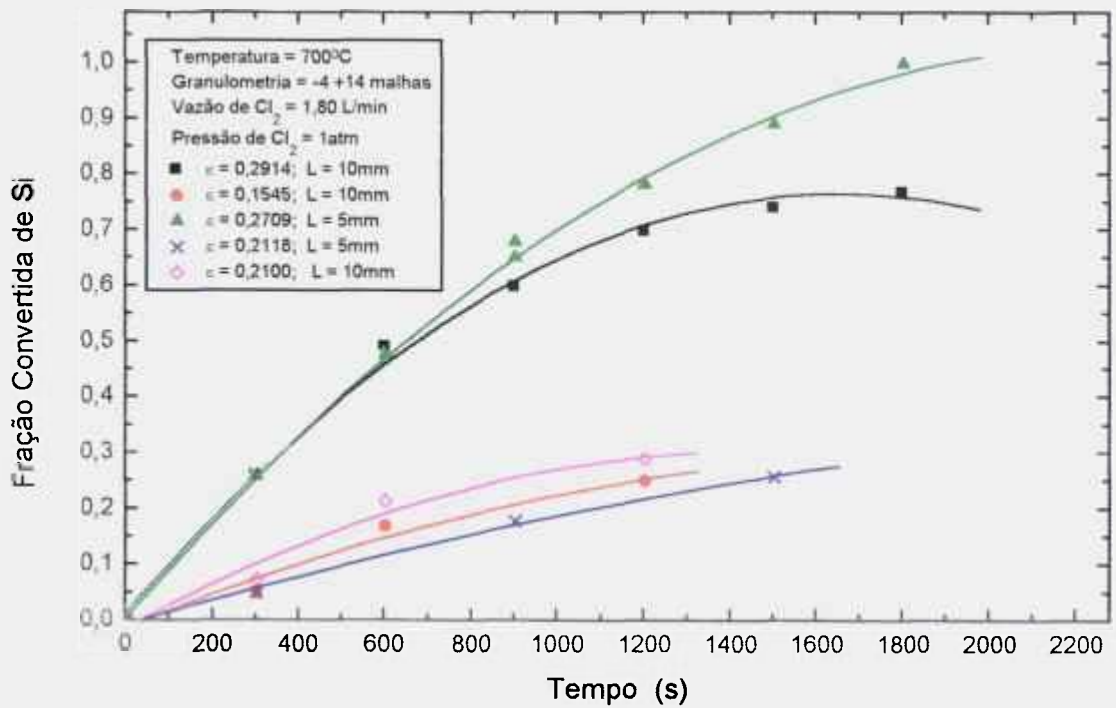


Figura 5.32 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, à temperatura de 700°C.

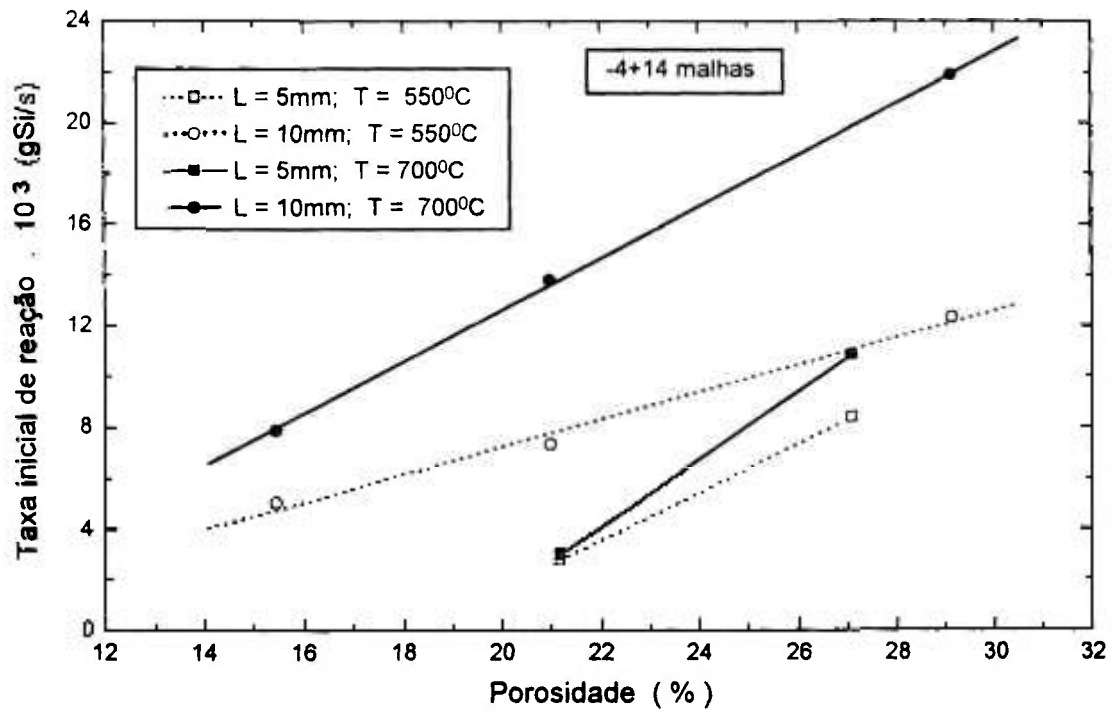
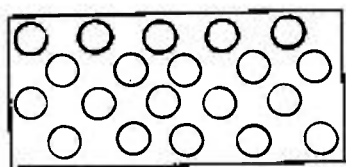
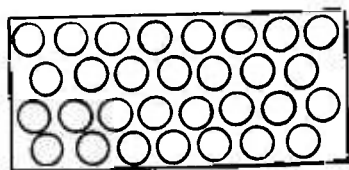
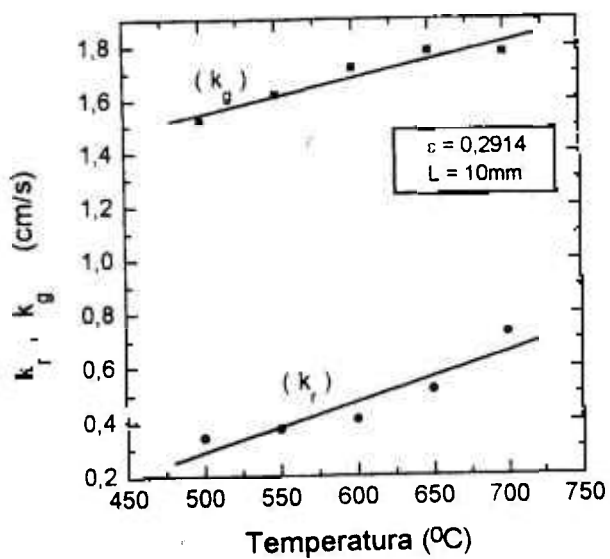


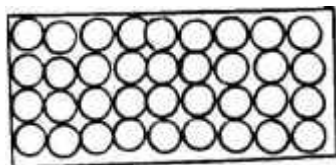
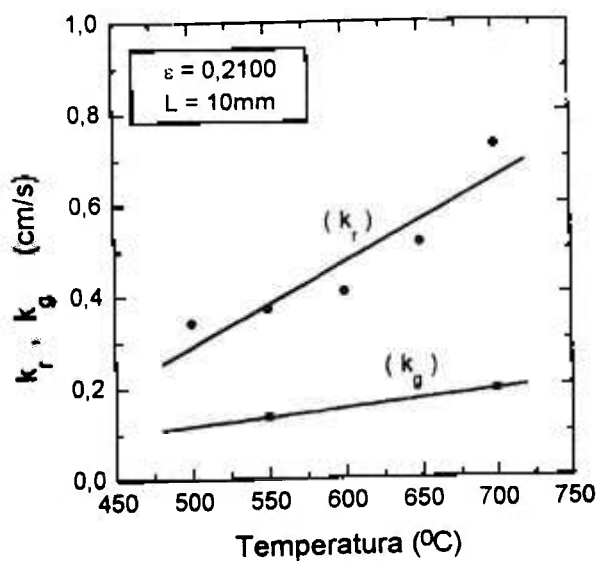
Figura 5.33 - Taxas de reação em função da porosidade do leito.



$\alpha = 0,2914$



$\alpha = 0,2100$



$\alpha = 0,1545$

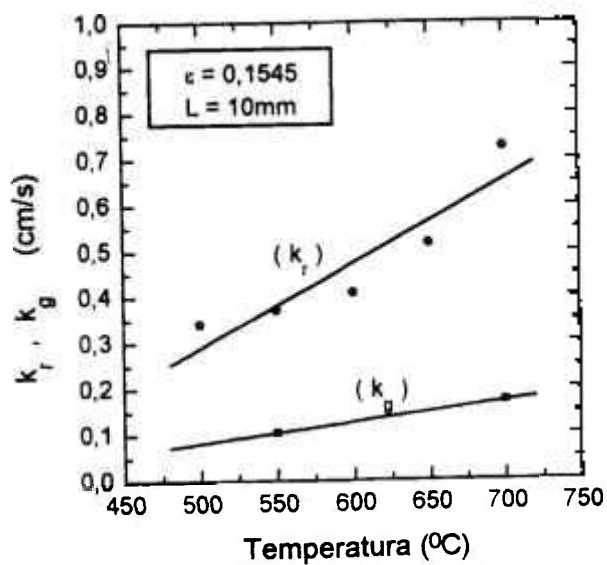


Figura 5.34. - Relação entre k_r e k_g para diferentes porosidades do leito e altura do leito igual a 10mm.

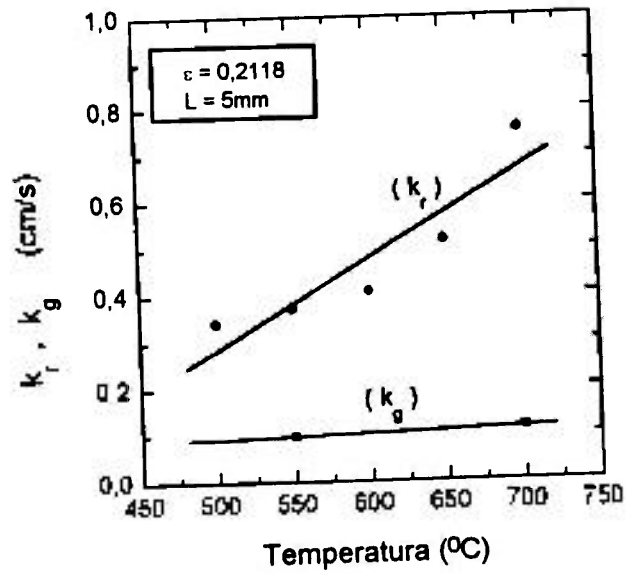
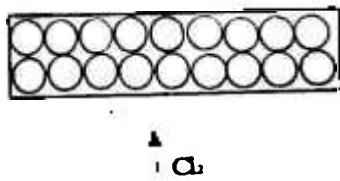
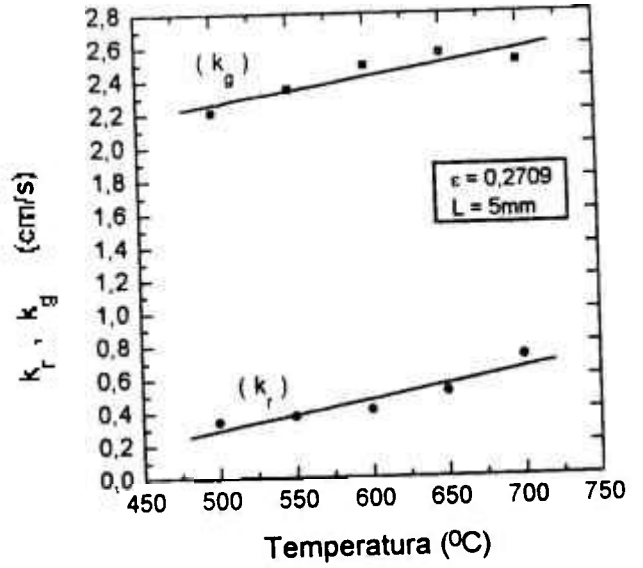
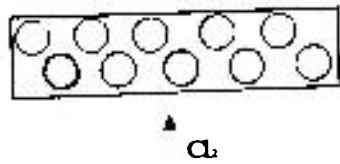


Figura 5.35 - Relação entre k_r e k_g para diferentes porosidades do leito e altura do leito igual a 5mm.

5.2.5. EFEITO DA ALTURA DO LEITO

As condições adotadas para o estudo do efeito da altura do leito para a granulometria grosseira (-4+14 malhas Tyler) estão listadas abaixo:

| Altura do leito (mm) | Temperatura (°C) | Porosidade (compactação) | Vazão de cloro (L/min) | P_{Cl_2} (atm) |
|-------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------|
| 2,5 | 550, 700 | 0,2800 (n/comp) | 1,80 | 1 |
| 5,0 | 550, 700 | 0,2709 (n/comp) 0,2118 (comp) | 1,80 | 1 |
| 10,0 | 550, 700 | 0,2914 (n/comp) 0,2100 (comp) | 1,80 | 1 |

A Figura 5.36 apresenta as curvas cinéticas de conversão percentual de silício ao longo do tempo.

Para o leito não compactado [Figura 5.36 (a)], observa-se uma tendência, tanto a 550°C como a 700°C, no sentido que os menores leitos são responsáveis por maiores conversões. Esta constatação inverte-se quando a análise é feita em termos de massa volatilizada [Figura 5.37 (a)]. Tais resultados confirmam que o leito constituído de partículas grosseiras (-4+14 malhas) sem compactação ($\epsilon = 0,2800$, $\epsilon = 0,2709$ e $\epsilon = 0,2914$) caracteriza um sistema reacional silício/cloro de boa permeabilidade. Portanto, devido à fácil passagem do gás cloro pelo interior do leito, tanto a 550°C como a 700°C, observa-se uma maior quantidade de silício reagido para uma maior disponibilidade de massa, embora tal acréscimo não seja, necessariamente, proporcional à massa inicial. Se assim fosse, as conversões percentuais seriam equivalentes ao longo do tempo.

Para o leito compactado observa-se um acréscimo nos níveis percentuais de conversão com o aumento da altura, o qual é mais nítido para os ensaios à 700°C [Figura 5.36 (b)]. Todavia, observa-se, também, que as conversões máximas obtidas estão abaixo de 30%. Por outro lado, a Figura 5.37 (b) indica a mesma tendência observada para o leito compactado, ou seja, uma maior quantidade de silício reagido como decorrência de uma maior disponibilidade de massa (maior altura do leito). Tais observações permitem concluir que altura do leito pode causar efeitos variados (dependentes da relação massa convertida/massa inicial) em situações operacionais onde a passagem do cloro pelo leito é dificultada (leito compactado). Neste caso, além de baixas conversões [Figura 5.36 (b)], observa-se que o efeito da altura do leito é responsável por variações mais significativas na massa convertida do que a temperatura [Figura 5.37 (b)], o que está coerente com um sistema reacional em condições tipicamente controladas por transferência de massa.

A Figura 5.38 ilustra a relação entre k_r e k_g para o leito não compactado. Enquanto k_r é função apenas da temperatura, observa-se que k_g aumenta com o decréscimo da altura do leito, embora em todos os casos os valores de k_r sejam menores do que aqueles de k_g ($RRQ > RDF$). Ou seja, quanto menor o leito maior é a diferença entre RRQ e RDF .

A Figura 5.39 ilustra a relação entre k_r e k_g para o leito compactado. Observa-se que apenas a compactação é suficiente para tornar $k_g < k_r$ ($RDF > RRQ$) e que, neste caso, o efeito da altura do leito não é responsável por sensíveis modificações no valor de k_g associado com a conversão percentual.

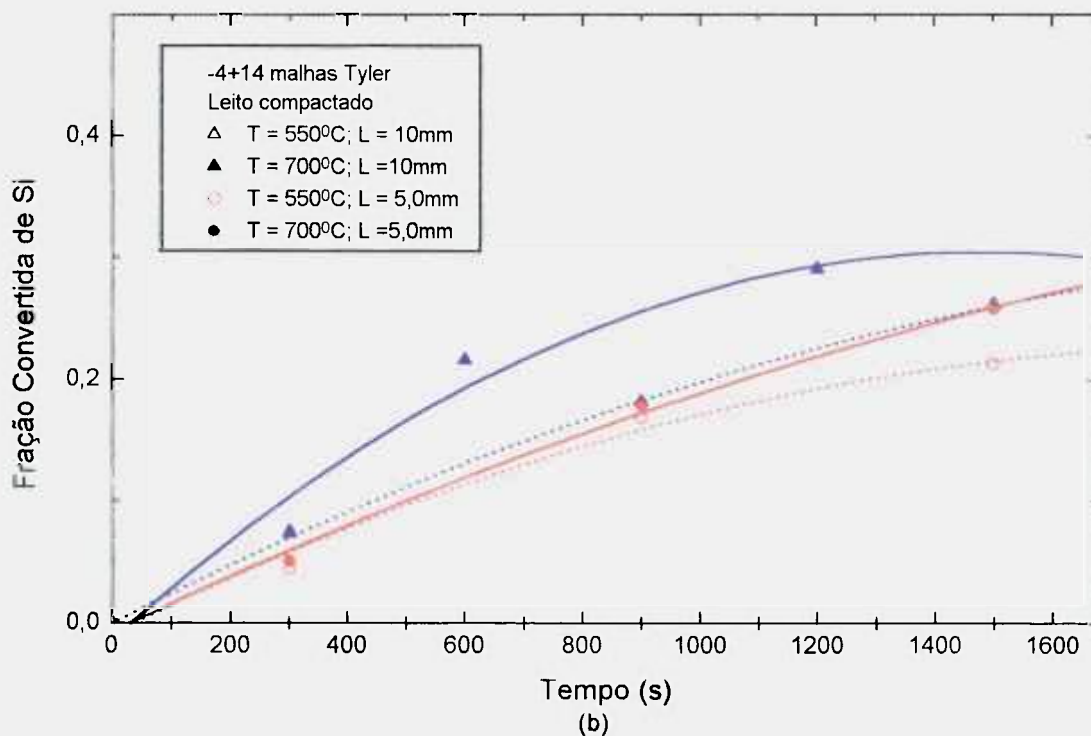
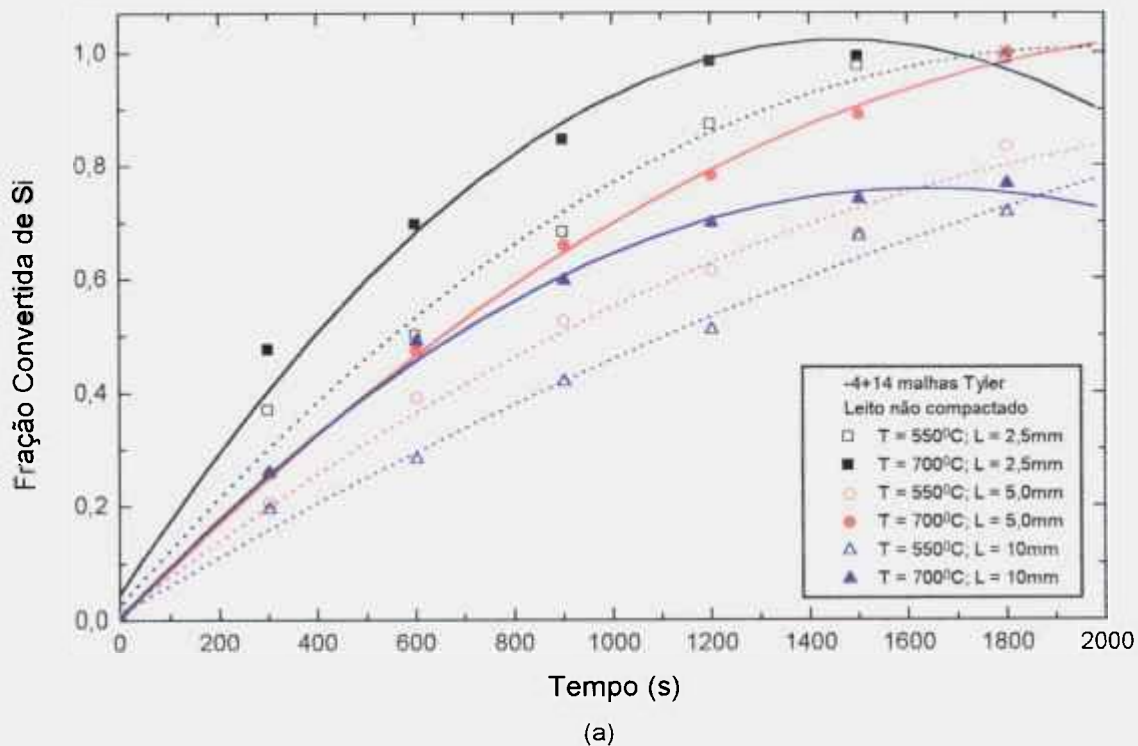


Figura 5.36 - Curvas cinéticas de conversão percentual de silício ao longo do tempo para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).

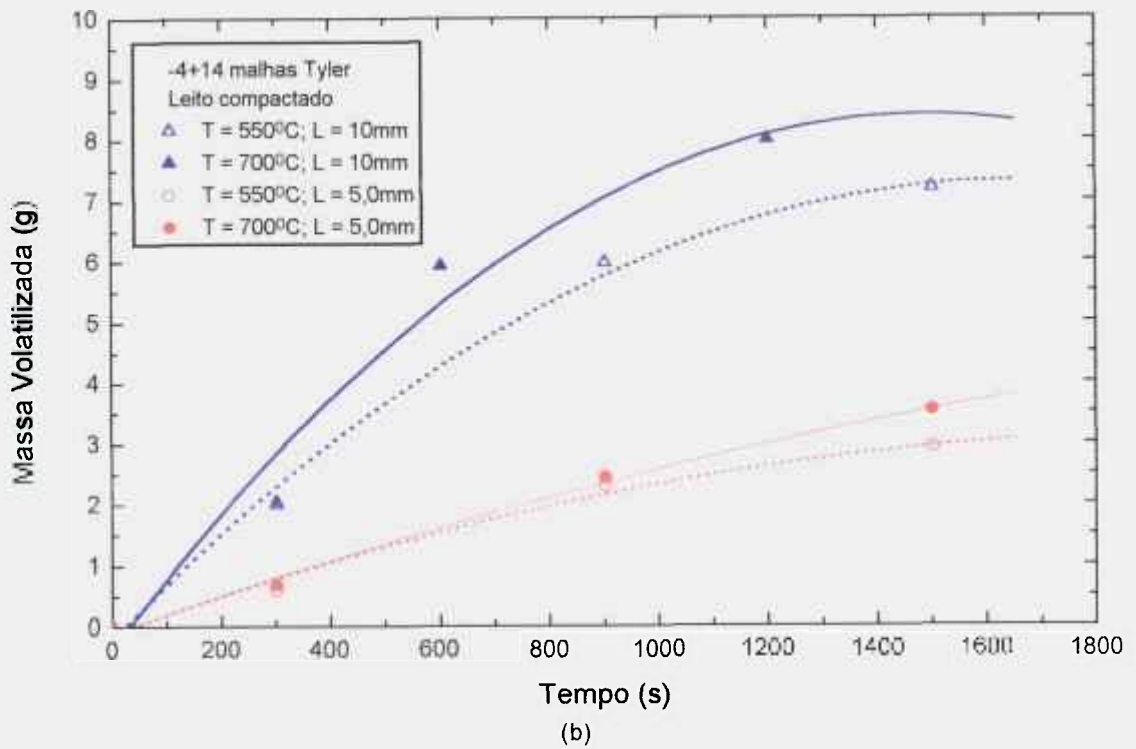
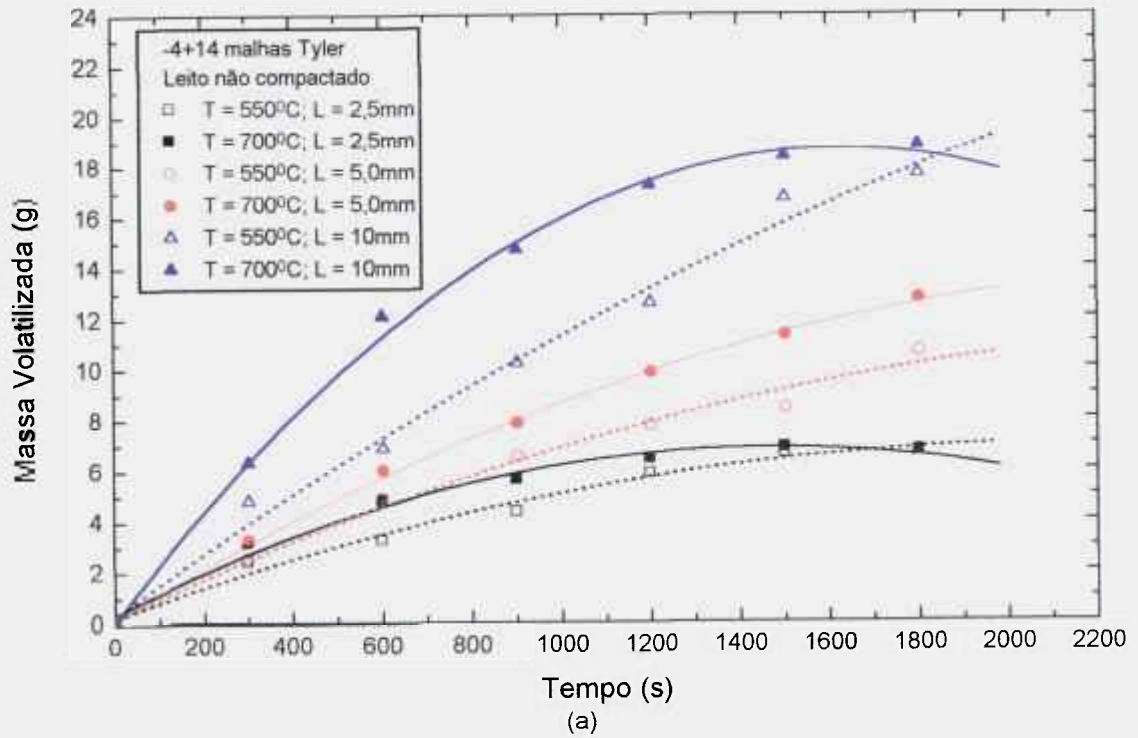
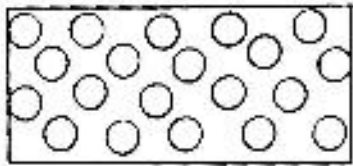
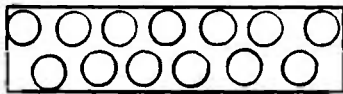
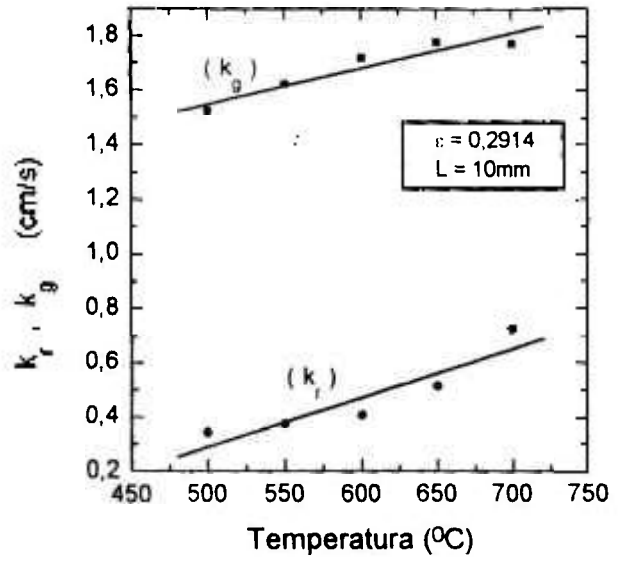


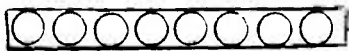
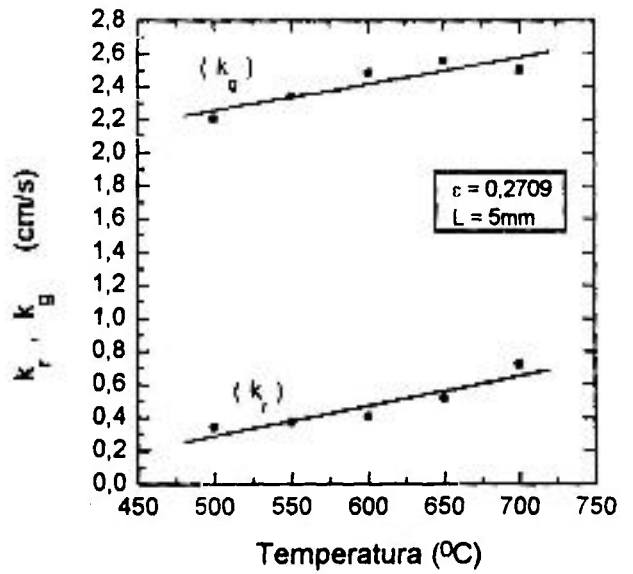
Figura 5.37 - Massas volatilizadas de silício ao longo do tempo para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).



$\uparrow a_s$



$\uparrow a_s$



$\uparrow a_s$

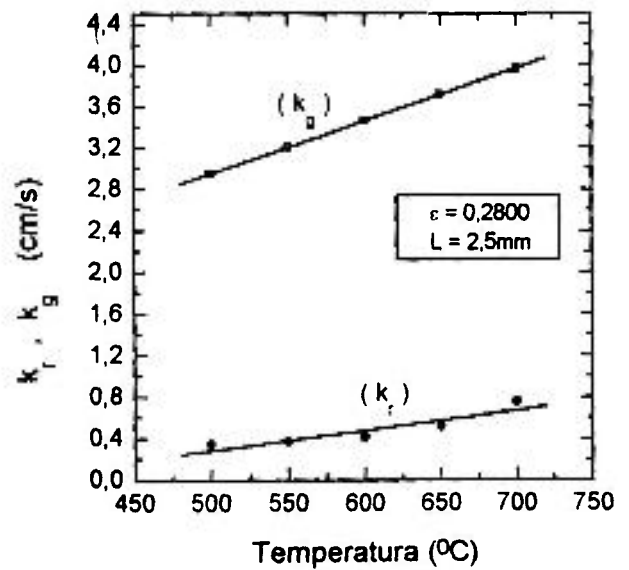


Figura 5.38. - Relação entre k_r e k_g para o leito não compactado.

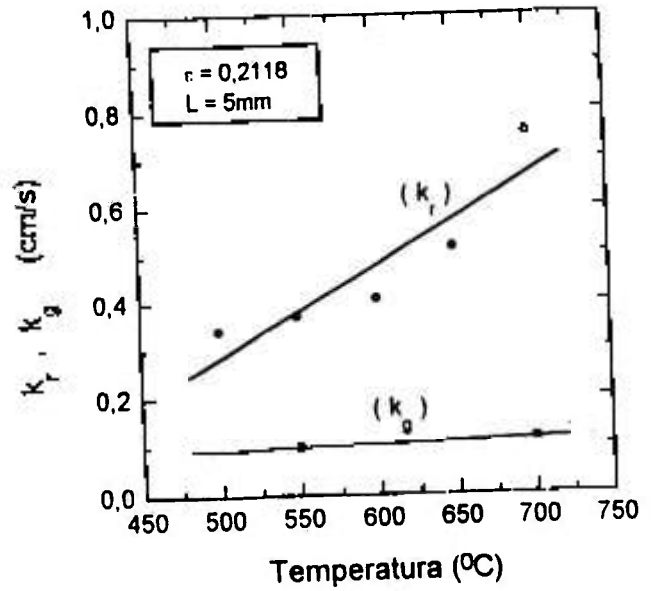
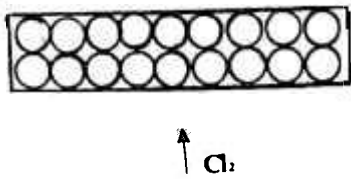
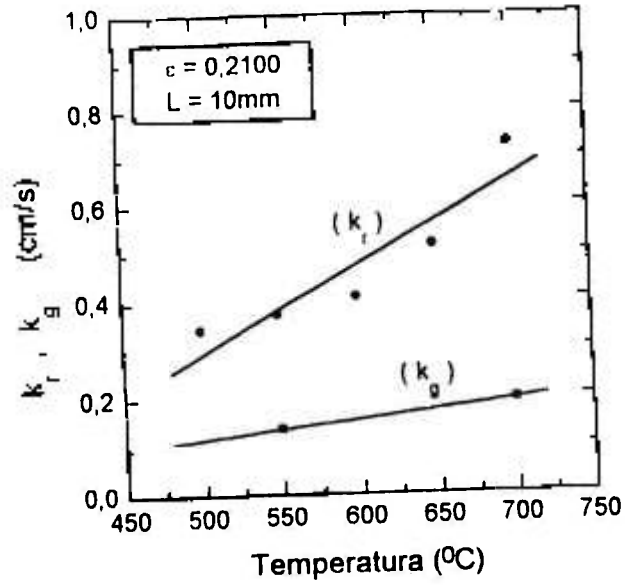
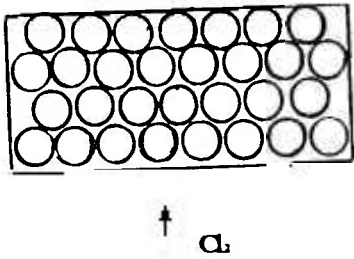


Figura 5.39 - Relação entre k_r e k_g para o leito compactado.

5.3. CLORAÇÃO DE SILÍCIO - GRANULOMETRIA -65+200 MALHAS TYLER

5.3.1. EFEITO DA VAZÃO DO GÁS REAGENTE

O efeito da vazão do gás cloro sobre a cinética de reação foi estudado também para a granulometria fina (-65+200 malhas Tyler) nas seguintes condições:

Temperatura = 700°C,

Pressão de Cl₂ = 1 atm

Altura do leito = 5 e 10 mm

Tempo de reação = 13 minutos

Vazão de Cl₂ = 0,20, 0,50, 1,0 e 1,80 L/min

Os resultados apresentados na Figura 5.40 mostram que para ambas as alturas do leito, as conversões percentuais de Si aumentam com a elevação da vazão de cloro e foram mais baixas para leito mais profundo (L = 10mm). Tais resultados indicam que nesta faixa granulométrica os efeitos associados com a transferência de massa tornam-se mais pronunciados e significativos.

Da mesma forma que para partículas grosseiras, foi também investigada a possibilidade de escassez do gás cloro no leito de reação para as alturas de 5 e 10mm e vazão de cloro igual a 1,80 L/min, conforme o procedimento descrito no item 5.2.1. Os cálculos realizados mostram que, para esta vazão, não há escassez de gás cloro, pois a taxa de alimentação de cloro no reator é da ordem de $12,28 \times 10^{-4}$ mol/s e a taxa de consumo do gás cloro cerca de 4 a $5,5 \times 10^{-4}$ mol/s.

Tendo em vista a obtenção de resultados experimentais comparáveis com aqueles obtidos para a faixa -4+14 malhas, foi utilizada a vazão de 1,80 L/min nos ensaios voltados para a apreciação dos efeitos das demais variáveis.

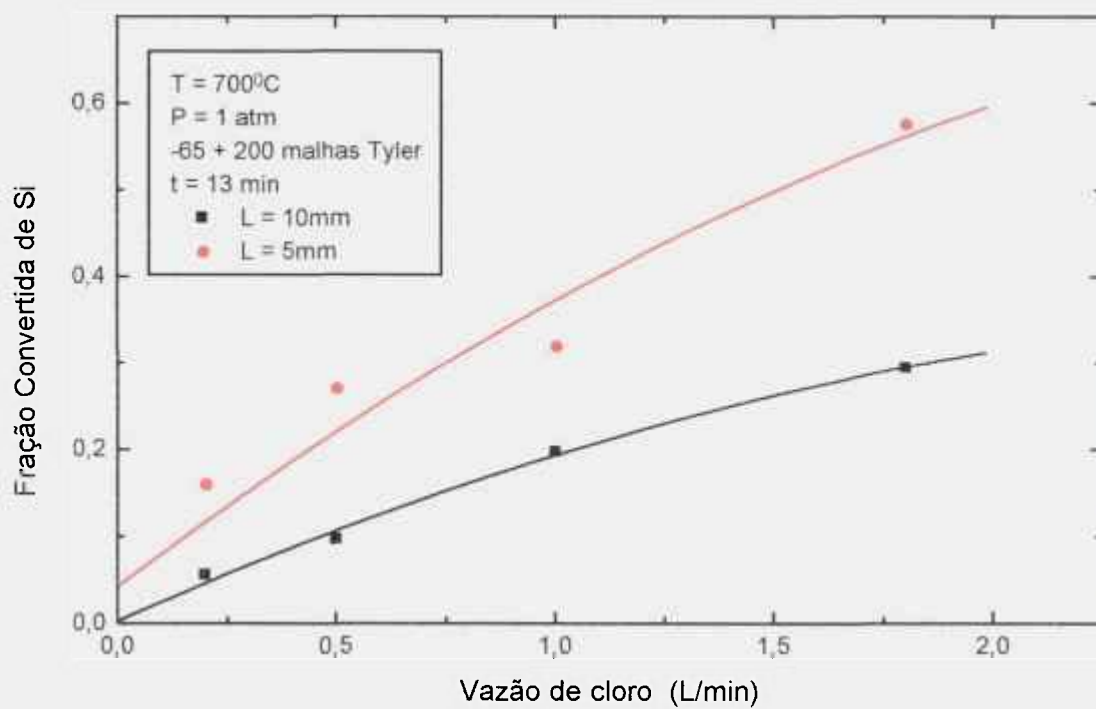


Figura 5. 40 - Efeito da vazão do gás reagente para granulometria -65+200 malhas e para alturas do leito 5 e 10 mm.

5.3.2. EFEITO DA TEMPERATURA

Os resultados constantes da seção 5.1.5 mostram que o aumento da temperatura e a diminuição da altura do leito são responsáveis por acréscimos na conversão percentual de Si ao longo do tempo.

Todavia, o efeito da temperatura é menos pronunciado quando a altura do leito é maior ($L = 10\text{mm}$) onde nota-se que as conversões alcançadas na faixa de temperatura estudada (500 a 700°C) estão próximas entre si (Figura 5.15). Esse resultado, associado com a energia de ativação aparente ($E_a = 5,42 \text{ kJ/mol}$), indica que, para esta faixa granulométrica, a relação entre k_r e k_g sofre alterações quando comparada com os resultados obtidos para a fração grosseira. Ou seja, RDF torna-se maior causando como consequência a diminuição do efeito da temperatura.

Tal constatação está de acordo com o acréscimo do valor da energia de ativação aparente para leitos menores, onde observa-se um aumento, $E_a = 10,87 \text{ kJ/mol}$, quando o leito é de $2,5\text{mm}$. (Tabela 5.2, Figura 5.16).

5.3.3. EFEITO DA POROSIDADE DO LEITO (COMPACTAÇÃO)

As condições adotadas para o estudo do efeito da porosidade do leito (compactação) para a granulometria fina (-65+200 malhas) estão listadas abaixo:

| Temperatura (°C) | Altura do leito (mm) | Vazão de cloro (L/min) | Pressão de cloro (atm) | Porosidade do leito | |
|---------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------|
| | | | | 5mm | 10mm |
| 550 e 700 | 5 e 10 | 1,80 | 1 | 0,2658(n/comp) | 0,2676(n/comp) |
| | | | | 0,2276(comp) | 0,2064(comp) |

Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 5.41 e 5.42, sob diferentes condições experimentais, em termos de fração convertida de Si ao longo do tempo de reação. Observa-se nestas Figuras que para ambas as temperaturas e alturas do leito, o aumento da compactação (menor porosidade) é responsável por uma marcante diminuição na conversão percentual de silício ao longo do tempo. Tal resultado também é constatado em termos de g/s, na Figura 5.43, evidenciando que o sistema reacional é extremamente sensível à componente associada com a transferência de massa, visto que, mesmo com um acréscimo na massa inicial disponível para a reação ocorre uma diminuição na massa reagida ao longo do tempo como decorrência da compactação do leito. É interessante observar ainda que, nestes casos (partículas finas e leitos compactados), o sistema reacional deve estar submetido aos maiores valores de RDF, que são então responsáveis pelo fato das conversões percentuais de silício não ultrapassarem a 20% para nenhuma das combinações possíveis entre as variáveis altura do leito (5 e 10mm) e temperatura (550 e 700°C).

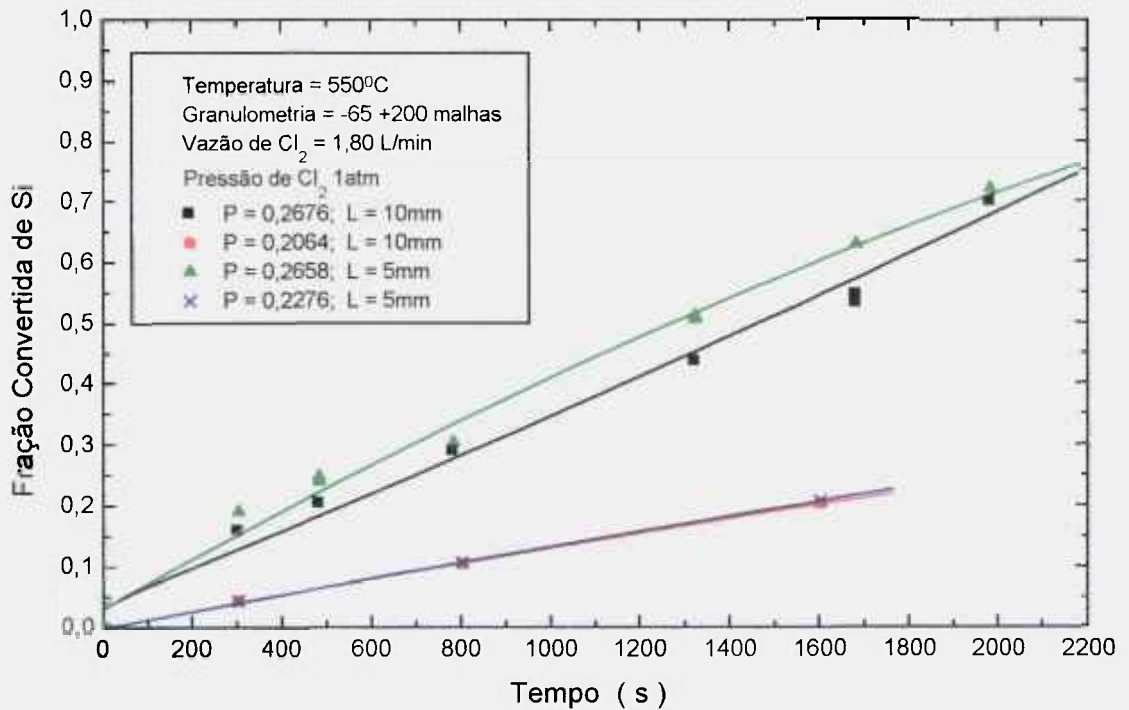


Figura 5.41 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, a temperatura de 550°C.

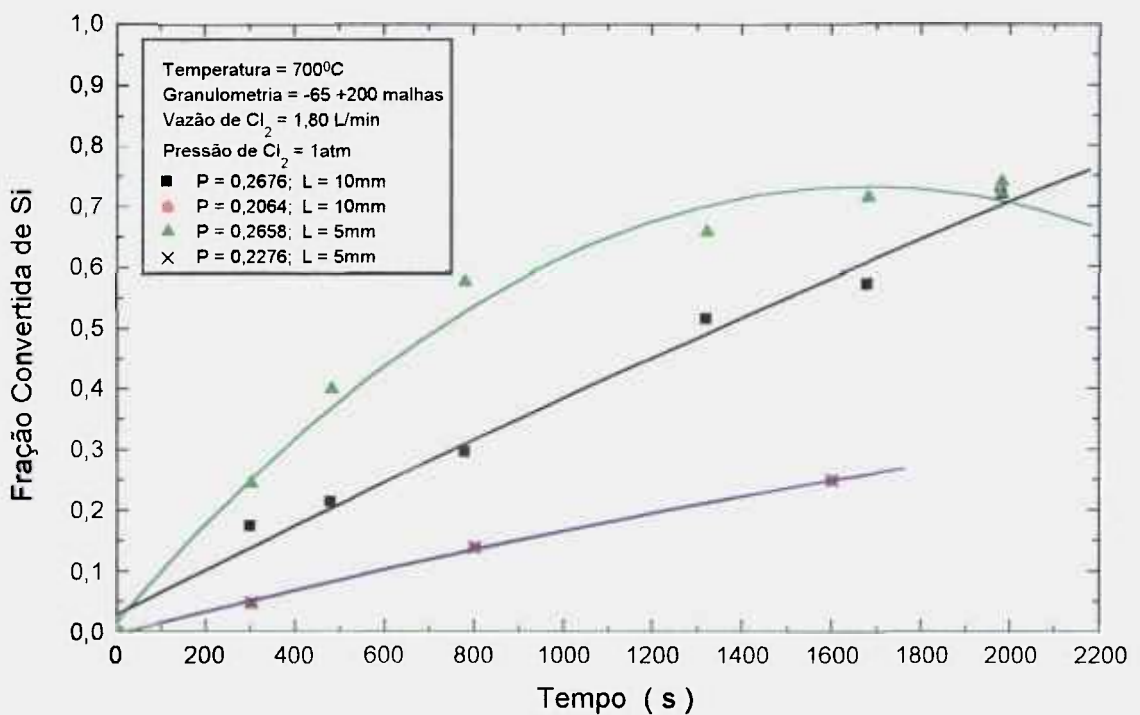


Figura 5.42 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes porosidades do leito, a temperatura de 700°C.

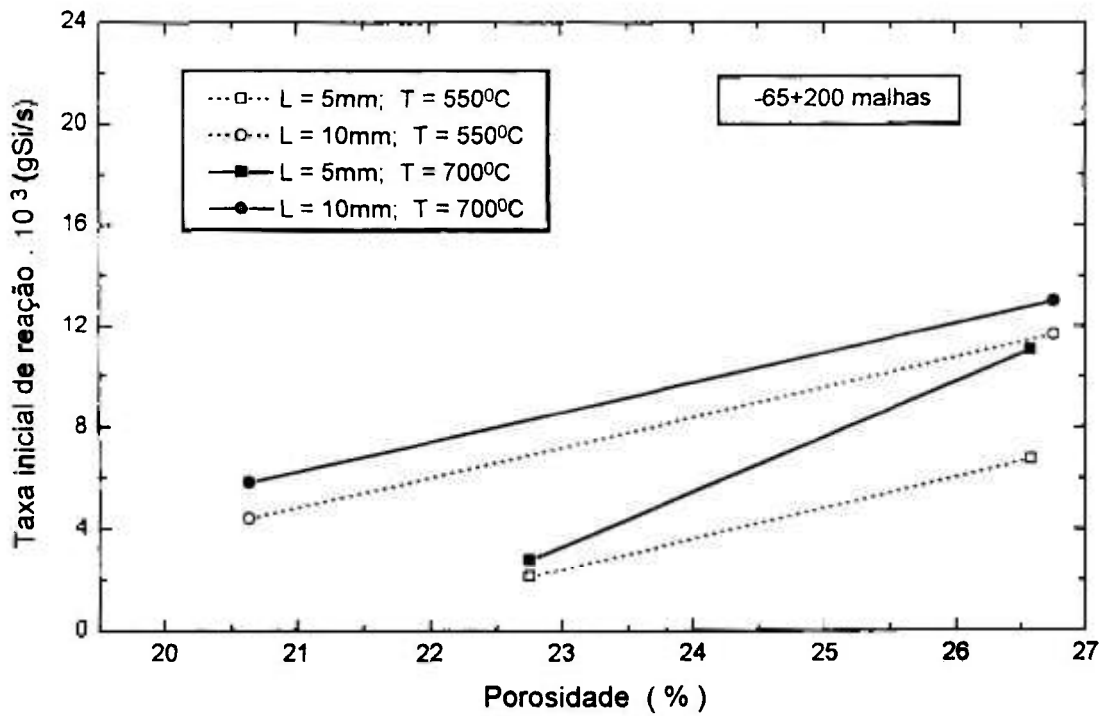


Figura 5. 43- Taxas de reação em função da porosidade do leito.

5.3.4. EFEITO DA ALTURA DO LEITO

O estudo do efeito da altura do leito para granulometria fina de silício (-65+200 malhas) foi realizado para o leito não compactado e compactado, segundo as condições experimentais listadas abaixo:

| Altura do leito (mm) | Temperatura (°C) | Porosidade (compactação) | Vazão de cloro (L/min) | P_{Cl_2} (atm) |
|-------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------|
| 2,5 | 550, 700 | 0,2667 (n/comp) | 1,80 | 1 |
| 5,0 | 550, 700 | 0,2658 (n/comp) 0,2276 (comp) | 1,80 | 1 |
| 10,0 | 550, 700 | 0,2676 (n/comp) 0,2076 (comp) | 1,80 | 1 |

Os resultados obtidos da cloração de partículas finas não compactadas, constantes nas Figuras 5.44 (a) e 5.45 (a), são semelhantes àqueles obtidos para a granulometria grosseira. Ou seja, para ambas as temperaturas de reação, observa-se um aumento nas conversões percentuais à medida que diminui a altura do leito. Todavia, ainda para o leito não compactado, observa-se que o decréscimo da altura do mesmo é responsável pela diminuição da massa volatilizada de silício em função de uma menor massa inicial disponível para a reação. Tais resultados indicam que o leito não compactado de partículas finas ainda apresenta uma razoável permeabilidade, embora seja caracterizado por um decréscimo de k_p (em relação ao leito de partículas grosseiras) e conseqüente aumento do RDF.

Para o leito compactado de partículas finas [Figura 5.44(b)] observa-se nitidamente que as conversões percentuais ao longo do tempo são equivalentes para as alturas de 5 e 10mm nas duas temperaturas de reação (550 e 700°C). Tal resultado é típico de sistemas onde existe semelhança de permeabilidade, a qual pode se dar em situações que caracterizem alta ou pequena permeabilidade. A análise em termos de massa volatilizada de silício [Figura 5.45 (b)] mostra esperado crescimento de massa reagida com o aumento da altura do leito, constatando a mesma tendência observada para o leito não compactado.

Tais resultados permitem concluir que o efeito da altura do leito não é tão significativo na componente associada com a transferência de massa como aquele identificado quando do estudo da compactação. Constata-se também que o leito compactado de partículas finas, embora seja o que apresenta menor permeabilidade (menor k_p e maior RDF), é aquele que caracteriza resultados semelhantes em termos de silício percentual volatilizado para qualquer que seja a altura do leito (5 e 10mm) e temperatura ensaiada (550 e 700°C).

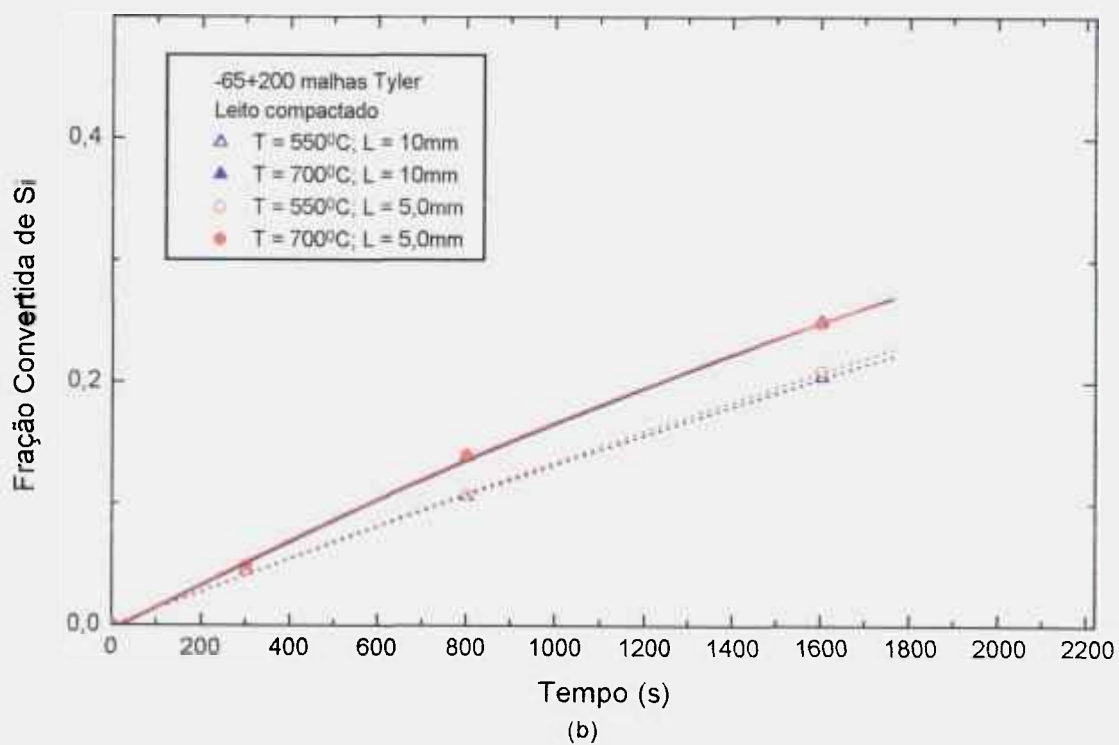
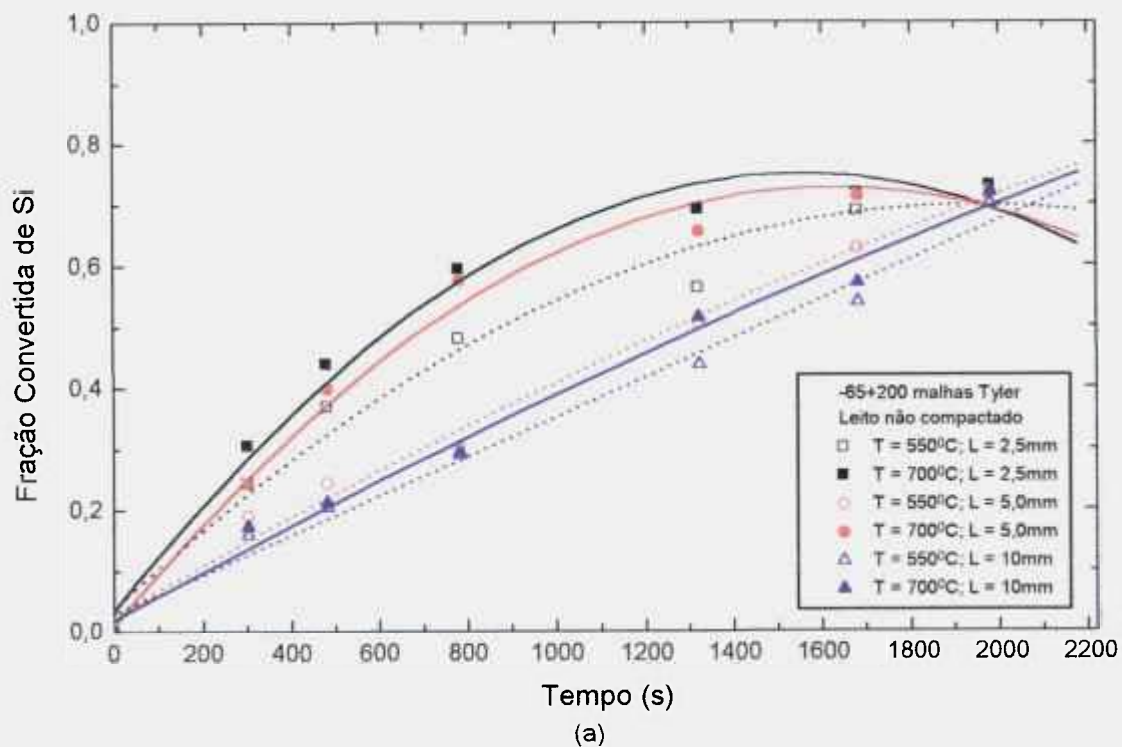


Figura 5.44 - Curvas cinéticas de conversão percentual de silício ao longo do tempo para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).

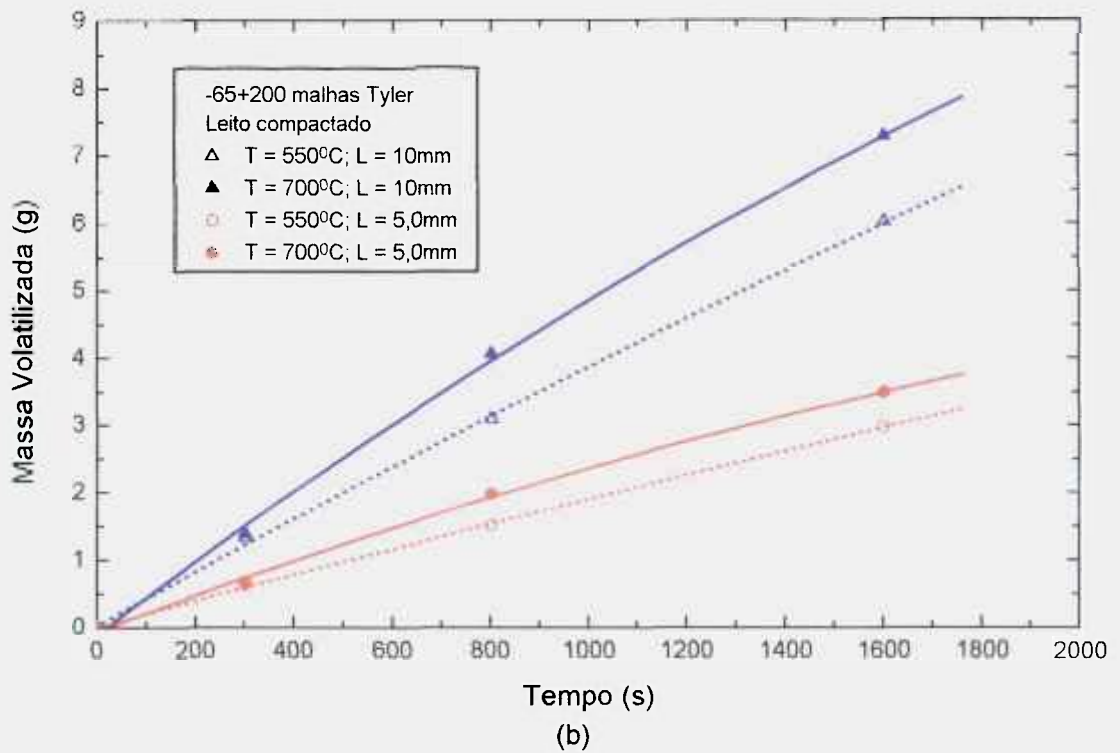
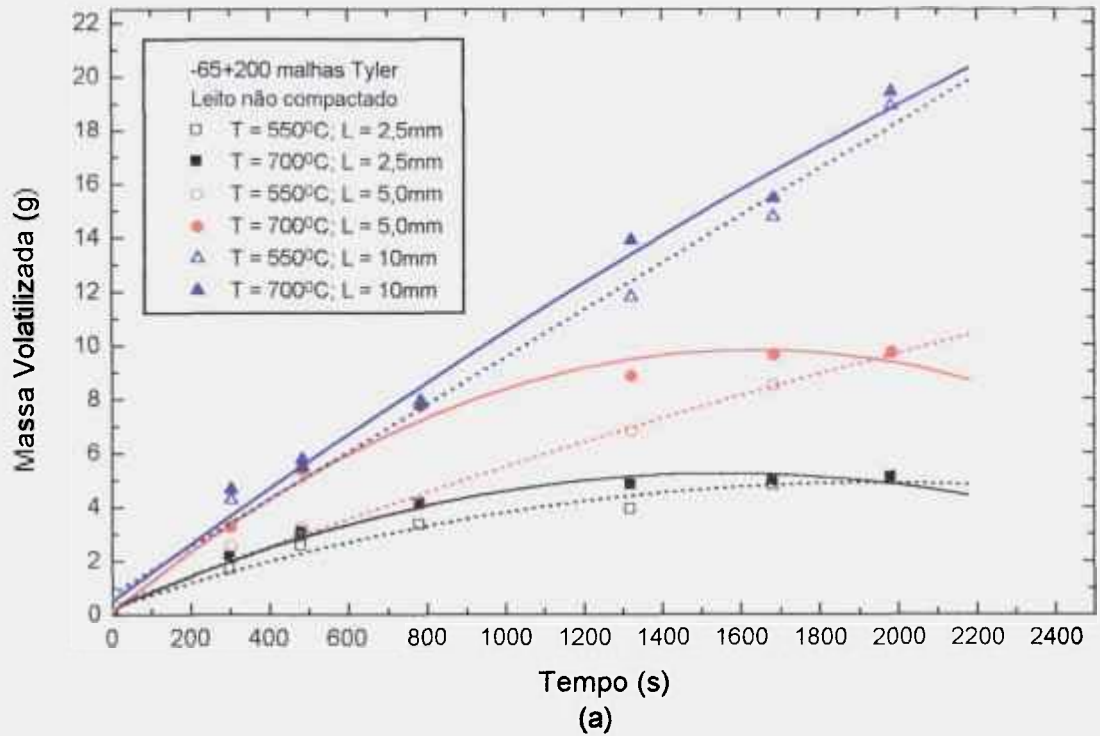


Figura 5.45 - Massas volatilizadas de silício ao longo do tempo para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).

5.4. VISÃO INTEGRADA DO SISTEMA REACIONAL, EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA CLORAÇÃO DO SILÍCIO

Os resultados obtidos neste trabalho motivaram a inclusão desta seção, onde uma visão do sistema reacional silício/cloro fosse apresentada de forma integrada.

A Figura 5.46 procura ilustrar as considerações a serem apresentadas no que se refere ao efeito das variáveis estudadas e as suas interferências mútuas.

Inicialmente observou-se que o sistema reacional é sensível a variável granulometria (seção 5.1), o que está caracterizado na montagem da Figura 5.46.

No que se refere a granulometria grosseira (ϵ_1 , L1), constatou-se que a passagem do gás cloro pelo interior do leito apresenta boa permeabilidade. Tal fato está ilustrado na Figura 5.46, através da variação do coeficiente de transferência de massa (k_g) e constante cinética da reação (k_r) em função da temperatura. Nota-se que k_g é maior que o k_r em toda faixa de temperatura assim como a sua sensibilidade em relação a esta variável é maior que a do k_r . Esta condição indica uma situação onde predomina a resistência à reação química (RRQ) em relação a resistência à transferência de massa (RDF).

O efeito da compactação para esta mesma granulometria (ϵ_1 , L1), (ϵ_2 , L1), (ϵ_3 , L1), (ϵ_1 , L2) e (ϵ_3 , L2), é caracterizado numa nítida influência do k_g no que tange a taxa de conversão global, decorrência do decréscimo do seu valor. Tal situação torna-se ainda mais significativa com o aumento da compactação (ϵ_3 , L1) e (ϵ_3 , L2) ou seja, com a diminuição da porosidade do leito, onde o k_g é menor em toda a faixa de temperatura.

O sistema reacional constituído de partículas finas (ϵ_1' , L1), (ϵ_2' , L1), (ϵ_3' , L1), (ϵ_1' , L2) e (ϵ_3' , L2), é mais sensível aos efeitos da transferência de massa. Nesta condição, o efeito da temperatura é menos pronunciado, em particular em sistemas constituídos com o leito maior.

O efeito da compactação é significativo em ambas as granulometrias, onde constata-se que a quantidade de gramas reagidas diminui, mesmo quando se aumenta a quantidade de massa disponível para a reação.

Por outro lado, o efeito da altura do leito é responsável por alterações diferenciadas nas conversões do silício. Este comportamento, quando é observado conjuntamente em termos de conversões percentuais e aquelas em gramas, permitiu que fossem identificadas 3 situações típicas para o sistema reacional: leito não compactado de partículas grosseiras e finas (conversões percentuais aumentam com o decréscimo da altura do leito e conversões em gramas aumentam com o acréscimo da altura); leito compactado de partículas finas (conversões em gramas aumentam com a altura do leito e as conversões percentuais são as mesmas para ambas as alturas); leito compactado de partículas grosseiras (conversões percentuais e em gramas aumentam com o acréscimo da altura).

No que se refere ao leito não compactado para as partículas grosseiras (ϵ_1 , L1) e (ϵ_1 , L2), o decréscimo da altura é responsável pelo aumento de k_g e consequente aumento das conversões percentuais. Da mesma forma, as partículas finas (ϵ_1' , L1) e (ϵ_1' , L2), apresentam mesmo comportamento, embora o valor de k_g seja menor e portanto o seu incremento seja mais discreto. Tais situações são caracterizadas pela inversão entre os resultados relacionados com conversão percentual e massa reagida de silício.

A condição do leito compactado de partículas finas (ϵ_3' , L1) e (ϵ_3' , L2), caracteriza uma situação onde as curvas em termos de conversão percentual são equivalentes, embora haja aumento na massa reagida de silício proporcional à massa disponível inicialmente para a reação. Esta situação caracteriza a semelhança de permeabilidade do leito para ambas as alturas do leito e neste caso identifica-se os maiores valores de RDF e a taxa de conversão global é conseqüentemente mais associada com k_g . Tal resultado está consistente com os baixos valores de conversões percentuais máximas (abaixo de 20%).

Os resultados para leito compactado de partículas grosseiras (ϵ_3 , L1) e (ϵ_3 , L2) caracterizam um comportamento intermediário entre os dois descritos anteriormente.

Os estudos realizados sobre os efeitos de compactação e de altura do leito permitiram concluir que a compactação influencia mais significativamente no que tange os efeitos de transferência de massa do que a alteração da altura do leito.

As condições de permeabilidade do leito estão também associadas com a área efetivamente disponível para a reação, ou seja, devida as condições da passagem do gás cloro pelo interior do leito poder-se-á identificar maior ou menor contato entre o gás e as superfícies das partículas constituintes do leito.

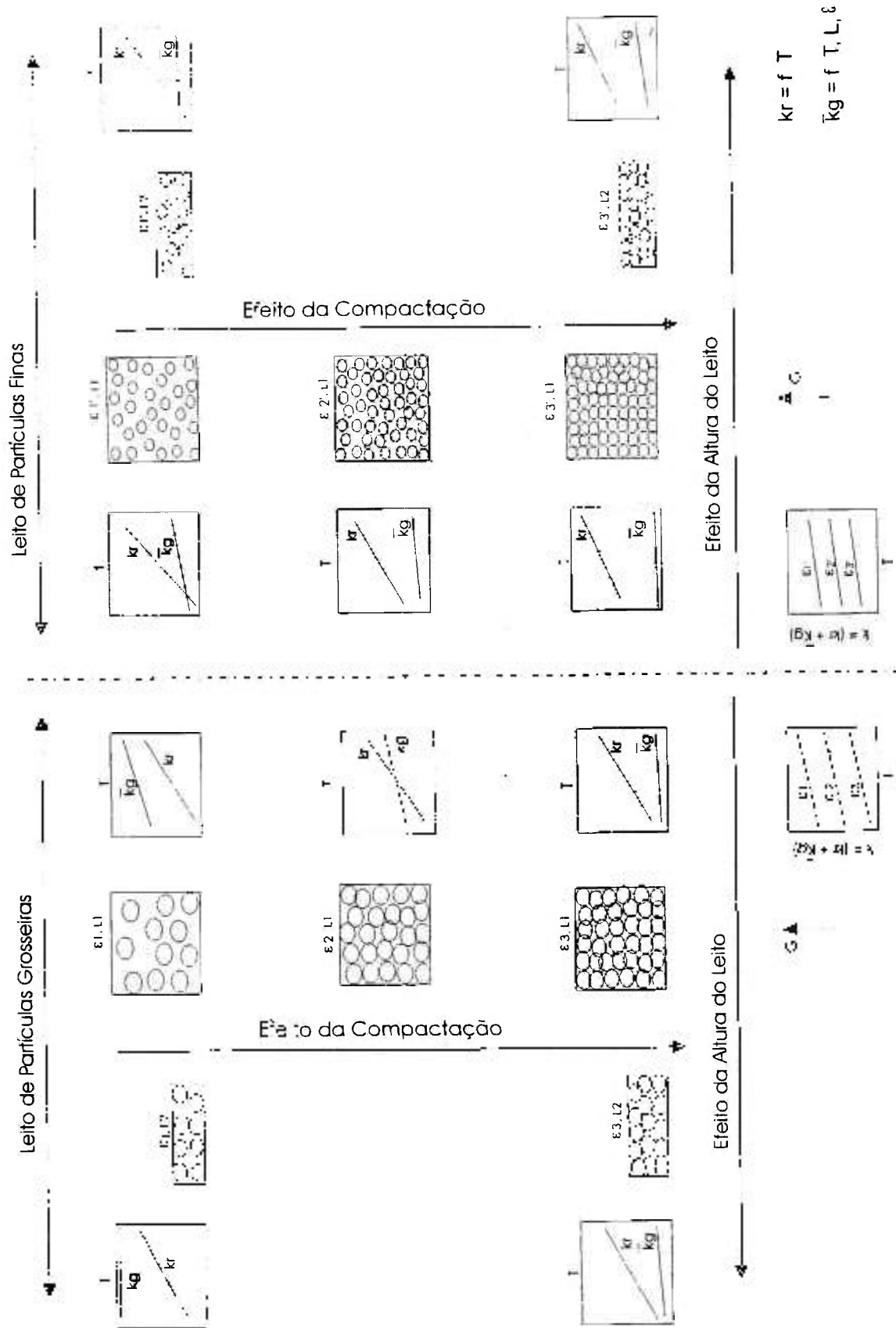


Figura 5. 46 - Representação esquemática do sistema reacional.

6. CONCLUSÕES

A seção 5.4 procurou descrever os principais aspectos do presente trabalho, no que se refere ao comportamento do silício frente a ação do cloro, através de uma abordagem integralizada. Este capítulo tem como objetivo apresentar, de forma sucinta e sequencial, todos os principais pontos levantados ao longo do desenvolvimento do trabalho.

- O estudo termodinâmico identificou a nítida tendência de formação preferencial do SiCl_4 .
- Estudos teóricos e ensaios preliminares de cloração de partículas de silício permitiram mostrar que o sistema reacional é muito sensível à variações da faixa granulométrica do silício, que pode, conseqüentemente, ser responsável por mudanças no comportamento/mecanismo da reação global.
- Tanto para as partículas grosseiras como para as finas, o aumento da temperatura e a diminuição da altura do leito são responsáveis por uma elevação na conversão percentual de silício, embora a sensibilidade à variação da temperatura não seja a mesma para todas as condições ensaiadas.
- Observou-se que o efeito da temperatura dentro dos níveis estudados para ambas as granulometrias (grosseira e fina) é responsável por valores relativamente baixos de energia de ativação aparente, sendo o de menor valor ($E_a = 5,42 \text{ kJ/mol}$), aquele obtido para as condições experimentais que menos favorecem a passagem do gás reagente pelo interior do leito, ou seja, maior altura e menor granulometria.
- O aumento na pressão parcial de cloro é responsável pelo incremento na taxa de cloração nas condições experimentais com menor resistência à transferência de

massa. Isto porque, para as partículas grosseiras, a ordem de reação em relação a esta variável é igual a 0,81, ou seja, próximo de 1,0. Baseado neste estudo sugere-se que o mecanismo da reação química seja aquele que envolve uma primeira etapa caracterizada pela formação de SiCl_2 para posterior formação de seu cloreto estável SiCl_4 . Para as partículas finas a taxa da reação global praticamente independe da concentração do gás cloro.

- Foi observado experimentalmente que a vazão de Cl_2 de 1,80 L/min atende satisfatoriamente as condições de transferência de massa no que diz respeito a escassez de cloro.
- Com a diminuição da faixa granulométrica das partículas de -4+14 para -65+200 malhas Tyler, há um decréscimo nas conversões de silício para as temperaturas de reação de 550°C e 700°C e alturas do leito de 5 e 10mm, decorrente de alterações no que diz respeito as condições de transferência de massa. Nestes casos, as conversões máximas estão entre 98% e 70%.
- Foi desenvolvido um modelo matemático que representa as conversões percentuais de silício ao longo do tempo para fração -4+14 malhas Tyler. O modelo matemático desenvolvido permitiu avaliar a relação entre o coeficiente de transferência de massa (k_g) e a constante cinética da reação (k_r) em função da temperatura, porosidade e altura do leito para a fração -4+14 malhas.
- Valores de k_r são dependentes da temperatura e variam de 0,34cm/s (500°C) a 0,75cm/s (700°C). Os valores de k_g são também dependentes da porosidade (compactação) e altura do leito, e oscilam entre 0,10cm/s e 4,0cm/s conforme as condições experimentais implementadas
- Observou-se que a sensibilidade do k_r é maior que a do k_g com relação à variável temperatura. Consequentemente, a diferença entre RRQ e RDF é mais pronunciada para temperaturas menores.

- No que diz respeito à transferência de massa, a compactação é mais influente do que a alteração na altura do leito. (Ex.: Para $T = 600^{\circ}\text{C}$ e $L = 5\text{mm}$, k_g diminui de $2,50\text{cm/s}$ para $0,10\text{cm/s}$ com a compactação e para $1,70\text{cm/s}$ com o incremento da altura do leito para 10mm).
- A compactação do leito é responsável pelo decréscimo na conversão de silício tanto no que se refere aos seus níveis percentuais como em termos de massa reagida.
- O aumento da altura do leito é responsável pelo acréscimo da massa volatilizada de silício ao longo do tempo, embora tal fato só ocorra de forma proporcional à disponibilidade da massa inicial, para o leito constituído de partículas finas e compactadas.
- As conversões percentuais mais elevadas são obtidas para as condições em que o leito é constituído de partículas grosseiras, não compactadas e de menor altura (máximo de 99%) e as menores para as frações finas, compactadas e maior altura (máximo de 30%).
- A permeabilidade do sistema reacional silício/cloro (facilidade de passagem do gás cloro pelo interior do leito) é sensível à variações nas condições experimentais. Esta pode ser responsável por conversões percentuais equivalentes (leito compactado de partículas finas), aumento das conversões percentuais com o decréscimo da altura (partículas grosseiras e finas não compactadas), aumento destas conversões com o incremento da altura (leito compactado de partículas grosseiras).

APÊNDICES

APÊNDICE 1

DADOS TERMODINÂMICOS

G° = energia livre dos compostos (kcal/mol)

ΔG° = energia livre da reação (kJ/mol)

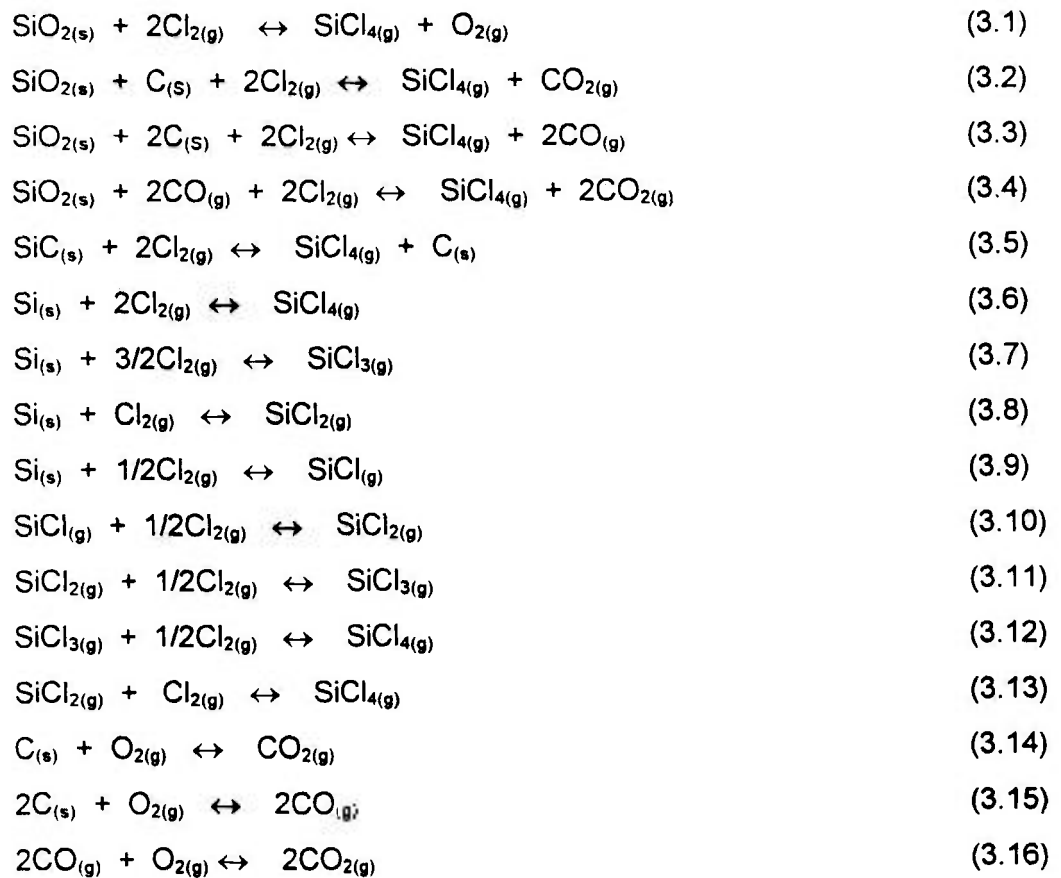
T = temperatura (K)

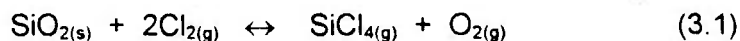
C_p° = capacidade calorífica (cal/mol.k)

S° = entropia da reação (cal/mol.k)

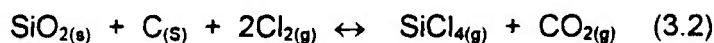
ΔH° = entalpia da reação (kcal/mol)

**REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE
CLORETOS DE SILÍCIO**

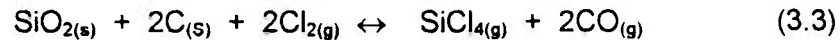


VALORES DE G° (COMPOSTOS) E DE ΔG° (REAÇÃO)^(90, 91, 92)

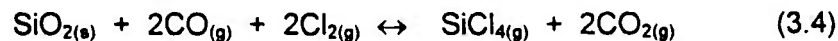
| T (K) | G° (kcal/mol) | | | | | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|----------------------|-----------------|------------------|-------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| | SiO ₂ | Cl ₂ | 2Cl ₂ | SiCl ₄ | O ₂ | | |
| 400 | -221,843 | -21,449 | -42,898 | -189,048 | -19,714 | +55,979 | +234,373 |
| 500 | -223,333 | -27,120 | -54,24 | -198,003 | -24,910 | +54,660 | +228,850 |
| 600 | -225,107 | -32,963 | -65,926 | -207,365 | -30,257 | +53,411 | +223,621 |
| 700 | -227,139 | -38,952 | -77,904 | -217,137 | -35,733 | +52,173 | +218,438 |
| 800 | -229,407 | -45,065 | -90,13 | -227,265 | -41,319 | +50,953 | +213,330 |
| 900 | -231,902 | -51,288 | -102,576 | -237,707 | -47,005 | +49,766 | +208,360 |
| 1000 | -234,591 | -57,610 | -115,22 | -248,429 | -52,780 | +48,602 | +203,487 |
| 1100 | -237,444 | -64,019 | -128,038 | -259,404 | -58,636 | +47,442 | +198,630 |
| 1200 | -240,450 | -70,509 | -141,018 | -270,610 | -64,567 | +46,291 | +193,811 |
| 1300 | -243,597 | -77,072 | -154,144 | -282,028 | -70,568 | +45,145 | +189,013 |
| 1400 | -246,876 | -83,704 | -167,408 | -293,642 | -76,633 | +44,009 | +184,257 |
| 1500 | -250,280 | -90,399 | -180,798 | -305,438 | -82,760 | +42,880 | +179,530 |



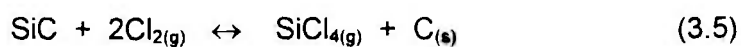
| T (K) | G° (kcal/mol) | | | | | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|----------------------|--------|------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|------------------------------|
| | SiO ₂ | C | 2Cl ₂ | SiCl ₄ | CO ₂ | | |
| 400 | -221,843 | -0,585 | -42,898 | -189,048 | -114,623 | -38,345 | -160,543 |
| 500 | -223,333 | -0,830 | -54,24 | -198,003 | -120,131 | -39,731 | -166,346 |
| 600 | -225,107 | -1,145 | -65,926 | -207,365 | -125,856 | -41,043 | -171,838 |
| 700 | -227,139 | -1,526 | -77,904 | -217,137 | -131,769 | -42,337 | -177,256 |
| 800 | -229,407 | -1,971 | -90,13 | -227,265 | -137,849 | -43,606 | -182,570 |
| 900 | -231,902 | -2,475 | -102,576 | -237,707 | -144,079 | -44,833 | -187,707 |
| 1000 | -234,591 | -3,035 | -115,22 | -248,429 | -150,445 | -46,028 | -192,710 |
| 1100 | -237,444 | -3,646 | -128,038 | -259,404 | -156,937 | -47,213 | -197,671 |
| 1200 | -240,450 | -4,305 | -141,018 | -270,610 | -163,544 | -48,381 | -202,560 |
| 1300 | -243,597 | -5,010 | -154,144 | -282,028 | -170,260 | -49,537 | -207,401 |
| 1400 | -246,876 | -5,757 | -167,408 | -293,642 | -177,078 | -50,679 | -212,183 |
| 1500 | -250,280 | -6,544 | -180,798 | -305,438 | -183,992 | -51,808 | -216,910 |



| T (K) | G° (kcal/mol) | | | | | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|----------------------|---------|----------------|-----------------|----------|--------------------------------|------------------------------|
| | SiO_2 | 2C | 2Cl_2 | SiCl_4 | 2CO | | |
| 400 | -221,843 | -1,17 | -42,898 | -189,048 | -90,832 | -14,569 | -60,980 |
| 500 | -223,333 | -1,66 | -54,24 | -198,003 | -100,856 | -19,626 | -82,170 |
| 600 | -225,107 | -2,29 | -65,926 | -207,365 | -111,168 | -25,210 | -105,550 |
| 700 | -227,139 | -3,052 | -77,904 | -217,137 | -121,728 | -30,770 | -128,830 |
| 800 | -229,407 | -3,942 | -90,13 | -227,265 | -132,502 | -36,328 | -152,100 |
| 900 | -231,902 | -4,95 | -102,576 | -237,707 | -143,464 | -41,743 | -174,770 |
| 1000 | -234,591 | -6,07 | -115,22 | -248,429 | -154,596 | -47,144 | -197,382 |
| 1100 | -237,444 | -7,292 | -128,038 | -259,404 | -165,884 | -52,514 | -219,865 |
| 1200 | -240,450 | -8,61 | -141,018 | -270,610 | -177,316 | -57,848 | -242,200 |
| 1300 | -243,597 | -10,02 | -154,144 | -282,028 | -188,88 | -63,147 | -264,384 |
| 1400 | -246,876 | -11,514 | -167,408 | -293,642 | -200,568 | -68,412 | -286,427 |
| 1500 | -250,280 | -13,088 | -180,798 | -305,438 | -212,374 | -73,646 | -308,341 |



| T (K) | G° (kcal/mol) | | | | | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|----------------------|----------|----------------|-----------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| | SiO_2 | 2CO | 2Cl_2 | SiCl_4 | 2CO_2 | | |
| 400 | -221,843 | -90,832 | -42,898 | -189,048 | -229,246 | -62,721 | -262,600 |
| 500 | -223,333 | -100,856 | -54,24 | -198,003 | -240,262 | -59,836 | -250,521 |
| 600 | -225,107 | -111,168 | -65,926 | -207,365 | -251,712 | -56,876 | -238,128 |
| 700 | -227,139 | -121,728 | -77,904 | -217,137 | -263,538 | -53,904 | -225,660 |
| 800 | -229,407 | -132,502 | -90,13 | -227,265 | -275,698 | -50,924 | -213,210 |
| 900 | -231,902 | -143,464 | -102,576 | -237,707 | -288,158 | -47,923 | -200,644 |
| 1000 | -234,591 | -154,596 | -115,22 | -248,429 | -300,89 | -44,912 | -188,038 |
| 1100 | -237,444 | -165,884 | -128,038 | -259,404 | -313,874 | -41,912 | -175,480 |
| 1200 | -240,450 | -177,316 | -141,018 | -270,610 | -327,088 | -38,914 | -162,925 |
| 1300 | -243,597 | -188,88 | -154,144 | -282,028 | -340,52 | -35,927 | -150,420 |
| 1400 | -246,876 | -200,568 | -167,408 | -293,642 | -354,156 | -32,946 | -137,938 |
| 1500 | -250,280 | -212,374 | -180,798 | -305,438 | -367,984 | -29,97 | -125,480 |



| T (K) | G° (cal/mol) | | | | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|--------------|------------------|-------------------|--------|-------------------|-----------------|
| | SiC | 2Cl ₂ | SiCl ₄ | C | | |
| 400 | -19,197 | -42,898 | -189,048 | -0,585 | -127,5380 | -534,570 |
| 500 | -19,904 | -54,24 | -198,003 | -0,830 | -124,6890 | -522,050 |
| 600 | -20,796 | -65,926 | -207,365 | -1,145 | -121,788 | -509,902 |
| 700 | -21,855 | -77,904 | -217,137 | -1,526 | -118,9040 | -497,827 |
| 800 | -23,067 | -90,13 | -227,265 | -1,971 | -116,039 | -485,832 |
| 900 | -24,416 | -102,576 | -237,707 | -2,475 | -113,1900 | -473,904 |
| 1000 | -25,893 | -115,22 | -248,429 | -3,035 | -110,3510 | -462,018 |
| 1100 | -27,486 | -128,038 | -259,404 | -3,646 | -107,5260 | -450,190 |
| 1200 | -29,186 | -141,018 | -270,610 | -4,305 | -104,7110 | -438,404 |
| 1300 | -30,986 | -154,144 | -282,028 | -5,010 | -101,9080 | -426,668 |
| 1400 | -32,880 | -167,408 | -293,642 | -5,757 | -99,1110 | -414,960 |
| 1500 | -34,862 | -180,798 | -305,438 | -6,544 | -96,3220 | -403,281 |



| T (K) | (cal/mol.K) | | | (kcal/mol) | | | logP _{SiCl4} | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|------------------|---------|----------------------------|------------------------|----------|----------|-----------------------|-----------------|
| | C _p ° | S° | -(G°-H° ₂₉₈)/T | H° - H° ₂₉₈ | ΔH° | ΔG° | | |
| 298,15 | 21,573 | 79,070 | 79,070 | 0 | -158,400 | -148,856 | 109,113 | -623,230 |
| 300 | 21,610 | 79,204 | 79,071 | 0,040 | -158,399 | -148,797 | 108,397 | -622,983 |
| 400 | 23,133 | 85,651 | 79,938 | 2,285 | -158,321 | -145,609 | 79,556 | -609,635 |
| 500 | 23,989 | 90,914 | 81,624 | 4,645 | -158,213 | -142,441 | 62,260 | -596,372 |
| 600 | 24,505 | 95,337 | 83,552 | 7,071 | -158,097 | -139,300 | 50,739 | -583,221 |
| 700 | 24,835 | 99,141 | 85,514 | 9,539 | -157,976 | -136,177 | 42,516 | -570,146 |
| 800 | 25,057 | 102,473 | 87,429 | 12,035 | -157,857 | -133,071 | 36,353 | -557,142 |
| 900 | 25,214 | 105,433 | 89,267 | 14,549 | -157,743 | -129,977 | 31,562 | -544,187 |
| 1000 | 25,328 | 108,096 | 91,020 | 17,076 | -157,632 | -126,892 | 27,732 | -531,271 |
| 1100 | 25,413 | 110,514 | 92,684 | 19,613 | -157,526 | -123,831 | 24,603 | -518,456 |
| 1200 | 25,479 | 112,728 | 94,263 | 22,158 | -157,425 | -120,772 | 21,995 | -505,648 |
| 1300 | 25,530 | 114,770 | 95,763 | 24,709 | -157,328 | -117,722 | 19,791 | -492,878 |
| 1400 | 25,571 | 116,663 | 97,189 | 27,264 | -157,238 | -114,674 | 17,901 | -480,117 |
| 1500 | 25,604 | 118,429 | 98,547 | 29,823 | -157,154 | -111,649 | 16,267 | -467,452 |

onde:

298,15 - 2000 K:

$$C_p^\circ = 25,159 + 0,406 \times 10^{-3} T - 3,295 \times 10^{-5} T^{-2}$$

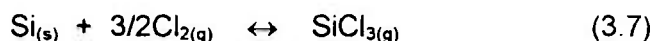
$$H^\circ - H^\circ_{298} = 25,159 \times 10^{-3} T + 0,203 \times 10^{-6} T^2 + 3,295 \times 10^2 T^{-1} - 8,624$$

298,15 - 1687 K:

$$\Delta H^\circ = -159,232 + 1,826 \times 10^{-3} T - 0,324 \times 10^{-6} T^2 + 94,400 T^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -159,232 - 1,826 \times 10^{-3} T \ln T + 0,324 \times 10^{-6} T^2 + 47,200 T^{-1} + 44,578 \times 10^{-3} T$$

$$\log P_{\text{SiCl}_4} = \log e^{-\Delta G^\circ/RT}$$



| T (K) | (cal/mol.K) | | | (kcal/mol) | | | logP _{SiCl3} | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|------------------|---------|----------------------------|------------------------|---------|---------|-----------------------|-----------------|
| | C _p ° | S° | -(G°-H° ₂₉₈)/T | H° - H° ₂₉₈ | ΔH° | ΔG° | | |
| 298,15 | 16,906 | 76,023 | 76,023 | 0 | -93,300 | -90,792 | 66,551 | -380,128 |
| 300 | 16,933 | 76,127 | 76,024 | 0,031 | -93,301 | -90,777 | 66,130 | -380,065 |
| 400 | 18,015 | 81,163 | 76,703 | 1,784 | -93,300 | -89,938 | 49,139 | -376,552 |
| 500 | 18,613 | 85,253 | 78,017 | 3,618 | -93,291 | -89,096 | 38,943 | -373,027 |
| 600 | 18,969 | 88,681 | 79,516 | 5,499 | -93,285 | -88,258 | 32,148 | -369,520 |
| 700 | 19,195 | 91,623 | 81,040 | 7,408 | -93,285 | -87,421 | 27,294 | -366,014 |
| 800 | 19,347 | 94,197 | 82,527 | 9,336 | -93,291 | -86,583 | 23,653 | -362,506 |
| 900 | 19,453 | 96,482 | 83,953 | 11,276 | -93,306 | -85,742 | 20,821 | -358,985 |
| 1000 | 19,530 | 98,536 | 85,311 | 13,225 | -93,326 | -84,895 | 18,553 | -355,438 |
| 1100 | 19,588 | 100,400 | 86,599 | 15,181 | -93,352 | -84,058 | 16,700 | -351,934 |
| 1200 | 19,633 | 102,107 | 87,822 | 17,142 | -93,385 | -83,213 | 15,155 | -348,396 |
| 1300 | 19,668 | 103,697 | 88,981 | 19,107 | -93,423 | -82,363 | 13,846 | -344,837 |
| 1400 | 19,695 | 105,138 | 90,084 | 21,076 | -93,467 | -81,505 | 12,723 | -341,245 |
| 1500 | 19,718 | 106,498 | 91,134 | 23,046 | -93,519 | -80,662 | 11,752 | -337,720 |

onde:

298,15 - 2000 K:

$$C_p^\circ = 19,453 + 0,252 \times 10^{-3} T - 2,331 \times 10^{-5} T^2$$

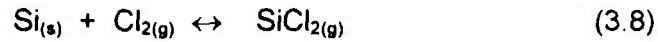
$$H^\circ - H^\circ_{298} = 19,453 \times 10^{-3} T + 0,126 \times 10^{-6} T^2 + 2,331 \times 10^2 T^{-1} - 6,593$$

298,15 - 1687 K:

$$\Delta H^\circ = -93,535 + 0,533 \times 10^{-3} T - 0,357 \times 10^{-6} T^2 + 32,150 T^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -93,535 - 0,533 \times 10^{-3} T \ln T + 0,357 \times 10^{-6} T^2 + 16,075 T^{-1} + 11,953 \times 10^{-3} T$$

$$\log P_{\text{SiCl}_3} = \log e^{-\Delta G^\circ / RT}$$



| T (K) | (cal/mol.K) | | | (kcal/mol) | | | logP _{SiCl₂} | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|------------------|--------|----------------------------|----------------------|---------|---------|----------------------------------|-----------------|
| | C _p ° | S° | -(G°-H° ₂₉₈)/T | H°-H° ₂₉₈ | ΔH° | ΔG° | | |
| 298,15 | 12,248 | 67,214 | 67,214 | 0 | -40,300 | -43,100 | 31,600 | -180,451 |
| 300 | 12,264 | 67,290 | 67,214 | 0,023 | -40,301 | -43,127 | 31,418 | -180,564 |
| 400 | 12,881 | 70,912 | 67,705 | 1,283 | -40,378 | -44,061 | 24,073 | -184,476 |
| 500 | 13,216 | 73,826 | 68,646 | 2,590 | -40,470 | -44,968 | 19,655 | -188,272 |
| 600 | 13,414 | 76,254 | 69,717 | 3,922 | -40,579 | -45,860 | 16,704 | -192,006 |
| 700 | 13,539 | 78,332 | 70,803 | 5,270 | -40,700 | -46,731 | 14,590 | -195,653 |
| 800 | 13,623 | 80,146 | 71,861 | 6,628 | -40,833 | -47,583 | 12,999 | -199,220 |
| 900 | 13,681 | 81,754 | 72,872 | 7,994 | -40,977 | -48,417 | 11,757 | -202,712 |
| 1000 | 13,724 | 83,198 | 73,834 | 9,364 | -41,129 | -49,229 | 10,759 | -206,112 |
| 1100 | 13,756 | 84,507 | 74,745 | 10,738 | -41,289 | -50,038 | 9,942 | -209,499 |
| 1200 | 13,780 | 85,705 | 75,609 | 12,115 | -41,456 | -50,827 | 9,257 | -212,802 |
| 1300 | 13,799 | 86,809 | 76,429 | 13,494 | -41,629 | -51,601 | 8,675 | -216,043 |
| 1400 | 13,814 | 87,832 | 77,207 | 14,875 | -41,809 | -52,357 | 8,173 | -219,208 |
| 1500 | 13,826 | 88,786 | 77,948 | 16,257 | -41,996 | -53,116 | 7,739 | -222,386 |

onde:

298,15 - 2000 K:

$$C_p^\circ = 13,694 + 0,134 \times 10^{-3} T - 1,321 \times 10^5 T^{-2}$$

$$H^\circ - H^\circ_{298} = 13,694 \times 10^{-3} T + 0,067 \times 10^{-6} T^2 + 1,321 \times 10^2 T^{-1} - 4,532$$

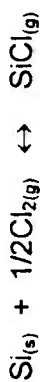
298,15 - 1687 K:

$$\Delta H^\circ = -39,908 - 0,812 \times 10^{-3} T - 0,372 \times 10^{-6} T^2 - 34,700 T^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -39,908 + 0,812 \times 10^{-3} T \ln T + 0,372 \times 10^{-6} T^2 - 17,350 T^{-1} - 15,279 \times 10^{-3} T$$

$$\log P_{\text{SiCl}_2} = \log e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

(3.9)



| T (K) | (cal/mol.K) | | | (kcal/mol) | | | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|-------------|-----------|--------------------------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| | C_p° | S° | $-(G^\circ - H^\circ_{298})/T$ | $H^\circ - H^\circ_{298}$ | ΔH° | ΔG° | |
| 298,15 | 8,551 | 56,816 | 56,816 | 0 | 47,400 | 39,746 | 166,408 |
| 300 | 8,555 | 56,869 | 56,816 | 0,016 | 47,400 | 36,699 | 153,651 |
| 400 | 8,710 | 59,354 | 57,154 | 0,880 | 47,342 | 37,137 | 155,485 |
| 500 | 8,803 | 61,308 | 57,796 | 1,756 | 47,245 | 34,598 | 144,854 |
| 600 | 8,864 | 62,919 | 58,521 | 2,639 | 47,122 | 32,078 | 134,304 |
| 700 | 8,907 | 64,289 | 59,249 | 3,528 | 46,981 | 29,581 | 123,849 |
| 800 | 8,938 | 65,480 | 59,955 | 4,420 | 46,825 | 27,108 | 113,495 |
| 900 | 8,964 | 66,534 | 60,628 | 5,315 | 46,654 | 24,654 | 103,221 |
| 1000 | 8,984 | 67,480 | 61,267 | 6,213 | 46,478 | 22,227 | 93,060 |
| 1100 | 9,002 | 68,337 | 61,872 | 7,112 | 46,291 | 19,802 | 82,907 |
| 1200 | 9,018 | 69,121 | 62,444 | 8,013 | 46,098 | 17,402 | 72,858 |
| 1300 | 9,033 | 69,843 | 62,985 | 8,916 | 45,900 | 15,020 | 62,885 |
| 1400 | 9,047 | 70,513 | 63,499 | 9,820 | 45,695 | 12,656 | 52,988 |
| 1500 | 9,059 | 71,138 | 63,988 | 10,725 | 45,484 | 10,292 | 43,090 |

onde:

298,15 - 2000 K:

$$C_p^\circ = 8,865 + 0,140 \times 10^{-3} T - 0,316 \times 10^{-5} T^2$$

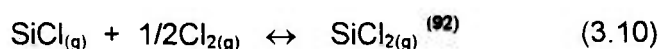
$$H^\circ - H^\circ_{298} = 8,865 \times 10^{-3} T + 0,070 \times 10^{-6} T^2 + 0,316 \times 10^2 T^{-1} - 2,755$$

298,15 - 1687 K:

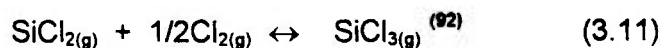
$$\Delta H^\circ = 48,134 - 1,227 \times 10^{-3} T - 0,325 \times 10^{-6} T^2 - 101,050 T^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 48,134 + 1,227 \times 10^{-3} T \ln T + 0,325 \times 10^{-6} T^2 - 50,525 T^{-1} - 34,654 \times 10^{-3} T$$

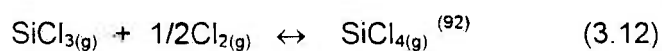
$$\log P_{\text{SiCl}} = \log e^{-\Delta G^\circ/RT}$$



| T (K) | ΔH° (kcal/mol) | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 400 | -85,014 | -78,550 | -328,873 |
| 500 | -85,005 | -76,934 | -322,107 |
| 600 | -84,988 | -75,321 | -315,354 |
| 700 | -84,966 | -73,712 | -308,617 |
| 800 | -84,942 | -72,106 | -301,893 |
| 900 | -84,916 | -70,503 | -295,182 |
| 1000 | -84,889 | -68,903 | -288,483 |
| 1100 | -84,862 | -67,306 | -281,796 |
| 1200 | -84,836 | -65,711 | -275,120 |
| 1300 | -84,810 | -64,118 | -270,161 |
| 1400 | -84,784 | -62,527 | -261,788 |
| 1500 | -84,760 | -60,939 | -255,139 |



| T (K) | ΔH° (kcal/mol) | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 400 | -56,626 | -49,573 | -207,552 |
| 500 | -56,558 | -47,817 | -200,200 |
| 600 | -56,465 | -46,077 | -192,915 |
| 700 | -56,337 | -44,355 | -185,705 |
| 800 | -56,201 | -42,653 | -178,579 |
| 900 | -56,070 | -40,967 | -171,520 |
| 1000 | -55,941 | -39,296 | -164,524 |
| 1100 | -55,814 | -37,638 | -157,827 |
| 1200 | -55,687 | -35,991 | -150,687 |
| 1300 | -55,559 | -34,355 | -143,837 |
| 1400 | -55,431 | -32,729 | -137,029 |
| 1500 | -55,302 | -31,111 | -130,255 |



| T (K) | ΔH° (kcal/mol) | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 400 | -61,014 | -51,607 | -216,068 |
| 500 | -60,888 | -49,270 | -209,164 |
| 600 | -60,762 | -46,958 | -196,604 |
| 700 | -60,652 | -44,666 | -187,007 |
| 800 | -60,531 | -42,391 | -177,483 |
| 900 | -60,389 | -40,131 | -168,020 |
| 1000 | -60,230 | -37,889 | -158,634 |
| 1100 | -60,054 | -35,663 | -149,313 |
| 1200 | -59,863 | -33,454 | -140,940 |
| 1300 | -59,658 | -31,262 | -130,887 |
| 1400 | -59,439 | -29,086 | -121,777 |
| 1500 | -59,207 | -26,926 | -112,734 |



| T (K) | ΔH° (kcal/mol) | ΔG° (kcal/mol) | ΔG° (kJ/mol) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 400 | -117,641 | -101,180 | -423,620 |
| 500 | -117,446 | -97,087 | -406,483 |
| 600 | -117,227 | -93,035 | -389,519 |
| 700 | -116,988 | -89,022 | -372,717 |
| 800 | -116,732 | -85,044 | -356,062 |
| 900 | -116,459 | -81,099 | -339,545 |
| 1000 | -116,171 | -77,185 | -323,158 |
| 1100 | -115,868 | -73,301 | -306,896 |
| 1200 | -115,549 | -69,445 | -290,752 |
| 1300 | -115,217 | -65,617 | -274,725 |
| 1400 | -114,870 | -61,814 | -258,803 |
| 1500 | -114,509 | -58,037 | -242,989 |

APÊNDICE 2

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

MIA = Massa inicial da amostra (g).

MFA = Massa final da amostra, após a reação (g).

X_{Si} = Fração convertida de silício.

M_{Si} = Massa volatilizada de silício (g).

EFEITO DA VAZÃO DO GÁS REAGENTE

Temperatura = 700°C
 Granulometria = -4+14 malhas Tyler
 Pressão de cloro = 1 atm

Altura da amostra = 5 mm

Vazão do gás cloro = 0,20 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 27 | 300 | 12,6870 | 11,5819 | 0,0871 |
| 02 | 600 | 12,6627 | 10,4429 | 0,1753 |
| 03 | 900 | 12,6102 | 9,4300 | 0,2522 |
| 04 | 1200 | 12,6279 | 7,7303 | 0,3720 |
| 05 | 1500 | 12,6842 | 6,0922 | 0,5197 |
| 01 | 1800 | 12,7671 | 4,8553 | 0,6197 |
| 05 | 600 | 12,7167 | 10,7456 | 0,1550 |
| 06 | 1200 | 12,6901 | 7,9960 | 0,3699 |
| 06 | 1800 | 12,7121 | 4,81789 | 0,6210 |

Altura da amostra = 5 mm

Vazão do gás cloro = 0,50 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 30 | 300 | 12,8730 | 9,78605 | 0,2398 |
| 08 | 600 | 12,5086 | 7,26249 | 0,4194 |
| 09 | 900 | 12,7450 | 5,83084 | 0,5425 |
| 10 | 1200 | 12,8419 | 5,39260 | 0,5800 |
| 11 | 1500 | 12,7222 | 4,83189 | 0,6202 |
| 12 | 1800 | 12,5967 | 4,72754 | 0,6247 |
| 20 | 1200 | 12,6818 | 5,32128 | 0,5804 |

Altura da amostra = 5 mm

Vazão do gás cloro = 1,00 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 33 | 300 | 12,8010 | 10,0501 | 0,2149 |
| 14 | 600 | 12,8105 | 7,0637 | 0,4486 |
| 15 | 900 | 12,8108 | 5,5112 | 0,5698 |
| 16 | 1200 | 13,0050 | 4,5915 | 0,6469 |
| 17 | 1500 | 12,7698 | 3,6713 | 0,7125 |
| 18 | 1800 | 12,7786 | 3,2202 | 0,7480 |
| 31 | 600 | 12,7891 | 7,0391 | 0,4496 |
| 32 | 1200 | 12,8076 | 4,5236 | 0,6468 |
| 13 | 1800 | 12,7917 | 3,1813 | 0,7513 |

Altura da amostra = 5 mm

Vazão do gás cloro = 1,80 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 36 | 300 | 12,6979 | 9,4040 | 0,2594 |
| 20 | 600 | 12,7015 | 6,6634 | 0,4754 |
| 21 | 900 | 11,8659 | 3,9699 | 0,6516 |
| 22 | 1200 | 12,6176 | 2,7506 | 0,7820 |
| 23 | 1500 | 12,7101 | 1,3854 | 0,8910 |
| 24 | 1800 | 12,7462 | 0,0089 | 0,9993 |
| 34 | 300 | 12,7142 | 9,4174 | 0,2593 |
| 35 | 900 | 12,7273 | 4,0829 | 0,6792 |
| 19 | 1200 | 12,7173 | 2,7469 | 0,7840 |

Altura da amostra = 10 mm

Vazão do gás cloro = 0,20 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 43 | 300 | 24,6872 | 22,1913 | 0,1011 |
| 38 | 600 | 24,7251 | 19,5921 | 0,2076 |
| 39 | 900 | 24,7961 | 19,1153 | 0,2291 |
| 40 | 1200 | 24,8001 | 19,0737 | 0,2309 |
| 41 | 1500 | 24,6918 | 17,0348 | 0,3101 |
| 42 | 1800 | 24,5920 | 16,5381 | 0,3275 |
| 37 | 900 | 24,2476 | 18,8571 | 0,2293 |

Altura da amostra = 10 mm

Vazão do gás cloro = 0,50 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|----------|-----------------|
| 50 | 300 | 23,9818 | 19,68186 | 0,1793 |
| 45 | 600 | 24,5898 | 18,12760 | 0,2628 |
| 46 | 900 | 24,6879 | 14,59055 | 0,4090 |
| 47 | 1200 | 24,6061 | 11,57225 | 0,5297 |
| 48 | 1500 | 24,4653 | 9,79101 | 0,5998 |
| 49 | 1800 | 24,7600 | 8,84675 | 0,6427 |
| 44 | 300 | 24,2713 | 19,94858 | 0,1781 |

Altura da amostra = 10 mm

Vazão do gás cloro = 1,00 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 57 | 300 | 24,4869 | 18,3847 | 0,2492 |
| 52 | 600 | 24,7457 | 13,1275 | 0,4695 |
| 53 | 900 | 24,2193 | 10,5354 | 0,5650 |
| 54 | 1200 | 24,5858 | 9,6892 | 0,6059 |
| 55 | 1500 | 24,7121 | 9,1434 | 0,6300 |
| 56 | 1800 | 24,8502 | 9,1597 | 0,6314 |
| 51 | 1500 | 24,1628 | 8,9354 | 0,6302 |

Altura da amostra = 10 mm

Vazão do gás cloro = 1,80 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 64 | 300 | 24,4156 | 18,0651 | 0,2601 |
| 59 | 600 | 24,6761 | 12,5626 | 0,4909 |
| 60 | 900 | 24,6364 | 9,9013 | 0,5981 |
| 61 | 1200 | 24,7173 | 7,4621 | 0,6981 |
| 62 | 1500 | 24,8010 | 6,4333 | 0,7406 |
| 63 | 1800 | 24,4676 | 5,7009 | 0,7670 |
| 58 | 1800 | 24,5791 | 5,6876 | 0,7686 |

Altura da amostra = 15 mm

Vazão do gás cloro = 0,20 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 304 | 300 | 35,8024 | 31,8713 | 0,1098 |
| 305 | 600 | 36,0214 | 28,5361 | 0,2078 |
| 306 | 900 | 36,2967 | 28,6526 | 0,2106 |
| 307 | 1200 | 36,1645 | 28,1576 | 0,2214 |
| 308 | 1500 | - | - | - |
| 309 | 1800 | 36,3748 | 26,8555 | 0,2617 |

Altura da amostra = 15 mm

Vazão do gás cloro = 0,50 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 298 | 300 | 36,0792 | 31,3311 | 0,1316 |
| 299 | 600 | 36,2979 | 28,5301 | 0,2140 |
| 300 | 900 | 35,9548 | 27,0883 | 0,2466 |
| 301 | 1200 | 36,9777 | 23,9611 | 0,3520 |
| 302 | 1500 | - | - | - |
| 303 | 1800 | 36,0611 | 17,6627 | 0,5102 |

Altura da amostra = 15 mm

Vazão do gás cloro = 1,00 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 292 | 300 | 36,0725 | 32,0799 | 0,2064 |
| 293 | 600 | 36,3343 | 26,4550 | 0,2719 |
| 294 | 900 | 36,2770 | 23,1592 | 0,3616 |
| 295 | 1200 | 36,0516 | 18,6531 | 0,4826 |
| 296 | 1500 | - | - | - |
| 297 | 1800 | 36,2405 | 16,5256 | 0,5440 |

Altura da amostra = 15 mm

Vazão do gás cloro = 1,80 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 286 | 300 | 35,7985 | 28,2521 | 0,2108 |
| 287 | 600 | 35,9704 | 23,7188 | 0,3406 |
| 288 | 900 | 36,4444 | 21,0065 | 0,4236 |
| 289 | 1200 | 35,8995 | 17,9425 | 0,5002 |
| 290 | 1500 | - | - | - |
| 291 | 1800 | 35,9288 | 12,0325 | 0,6651 |

VALORES DAS CONSTANTES CINÉTICAS (k_r), DAS MÉDIAS OBTIDAS ($k_{r\ med}$) E DAS RESISTÊNCIAS À REAÇÃO QUÍMICA (RRQ) PARA AS ALTURAS DE 5 E 10mm

| Vazão de Cl_2 (L/min) | k_r (cm/s) | | $k_{r\ med}$ (cm/s) | RRQ ^(*) (s/cm) |
|----------------------------|-----------------|--------|------------------------|------------------------------|
| | 5mm | 10mm | | |
| 0,20 | 0,1386 | 0,1386 | 0,1386 | 7,21635 |
| 0,50 | 0,3472 | 0,2361 | 0,2811 | 3,5576 |
| 1,00 | 0,3889 | 0,3889 | 0,3889 | 2,5714 |
| 1,80 | 0,4722 | 0,4167 | 0,4426 | 2,2589 |

VALORES DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (k_g) E DAS RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA (RDF) PARA AS ALTURAS DE 5 E 10 mm

| Vazão de Cl_2 (L/min) | k_g (cm/s) | | RDF ^(*) (s/cm) | |
|----------------------------|-----------------|--------|------------------------------|--------|
| | 5mm | 10mm | 5mm | 10mm |
| 0,20 | 0,3986 | 0,2686 | 2,5088 | 3,723 |
| 0,50 | 0,8746 | 0,6379 | 1,1434 | 1,5676 |
| 1,00 | 1,5863 | 1,2285 | 0,6304 | 0,8140 |
| 1,80 | 3,1959 | 2,1529 | 0,3129 | 0,4645 |

(*) Dão origem à Figura 5.20

EFEITO DA TEMPERATURA

Vazão de cloro = 1,80 L/min
 Granulometria = -4+14 malhas Tyler
 Pressão de cloro = 1 atm

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 500°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 65 | 300 | 24,0000 | 20,1864 | 0,1589 |
| 66 | 600 | 24,1216 | 17,2107 | 0,2865 |
| 67 | 900 | 24,6818 | 14,3228 | 0,4197 |
| 68 | 1200 | 24,7101 | 12,1944 | 0,5065 |
| 69 | 1500 | 24,6451 | 8,1254 | 0,6703 |
| 70 | 1800 | 24,7265 | 7,0421 | 0,7152 |
| 71 | 600 | 24,4686 | 17,4730 | 0,2859 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 550°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 72 | 300 | 24,6171 | 19,7995 | 0,1957 |
| 73 | 600 | 24,3426 | 17,4268 | 0,2841 |
| 74 | 900 | 24,4751 | 14,2053 | 0,4196 |
| 75 | 1200 | 24,6762 | 12,0864 | 0,5102 |
| 76 | 1500 | 24,7501 | 8,0413 | 0,6751 |
| 77 | 1800 | 24,6167 | 6,9788 | 0,7165 |
| 78 | 900 | 24,4705 | 14,1928 | 0,4200 |
| 79 | 1800 | 24,0798 | 6,8410 | 0,7159 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 600°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 80 | 300 | 24,8680 | 20,9214 | 0,1587 |
| 81 | 600 | 24,2670 | 17,3873 | 0,2835 |
| 82 | 900 | 24,3576 | 14,1249 | 0,4201 |
| 83 | 1200 | 24,1619 | 11,2594 | 0,5340 |
| 84 | 1500 | 24,3746 | 10,1227 | 0,5847 |
| 85 | 1800 | 24,6163 | 6,6882 | 0,7283 |
| 86 | 300 | 24,4998 | 20,5798 | 0,1600 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 650°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 87 | 300 | 24,1611 | 20,2929 | 0,1601 |
| 88 | 600 | 24,0918 | 16,5992 | 0,3110 |
| 89 | 900 | 24,4958 | 13,2056 | 0,4609 |
| 90 | 1200 | 24,3288 | 11,1352 | 0,5423 |
| 91 | 1500 | 24,2786 | 6,7688 | 0,7212 |
| 92 | 1800 | 24,1226 | 6,3442 | 0,7370 |
| 93 | 900 | 24,4676 | 13,1855 | 0,4611 |
| 94 | 1800 | 24,5796 | 6,4546 | 0,7374 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 700°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 64 | 300 | 24,4156 | 18,0651 | 0,2601 |
| 59 | 600 | 24,6761 | 12,5626 | 0,4909 |
| 60 | 900 | 24,6364 | 9,9013 | 0,5981 |
| 61 | 1200 | 24,7173 | 7,4621 | 0,6981 |
| 62 | 1500 | 24,8010 | 6,4333 | 0,7406 |
| 63 | 1800 | 24,4676 | 5,7009 | 0,7670 |
| 58 | 1800 | 24,5791 | 5,6876 | 0,7686 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 500°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 95 | 300 | 12,0730 | 9,6716 | 0,1989 |
| 96 | 600 | 12,5910 | 7,6351 | 0,3936 |
| 97 | 900 | 12,5463 | 5,9335 | 0,5269 |
| 98 | 1200 | 12,3968 | 4,7752 | 0,6148 |
| 99 | 1500 | 12,2381 | 3,9149 | 0,6801 |
| 100 | 1800 | 12,2126 | 2,3191 | 0,8101 |
| 101 | 1800 | 12,5047 | 2,3671 | 0,8107 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 550°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 102 | 300 | 12,5248 | 9,9234 | 0,2077 |
| 103 | 600 | 12,6245 | 7,6807 | 0,3916 |
| 104 | 900 | 12,5006 | 5,9102 | 0,5272 |
| 105 | 1200 | 12,6896 | 4,8918 | 0,6145 |
| 106 | 1500 | 12,4113 | 3,9616 | 0,6808 |
| 107 | 1800 | 12,7438 | 2,0976 | 0,8354 |
| 108 | 1200 | 12,6102 | 4,8536 | 0,6151 |
| 109 | 1500 | 12,6347 | 4,0241 | 0,6815 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 600°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 110 | 300 | 12,4518 | 9,8344 | 0,2102 |
| 111 | 600 | 12,1823 | 7,2691 | 0,4033 |
| 112 | 900 | 12,4376 | 5,7897 | 0,5345 |
| 113 | 1200 | 12,6110 | 4,7114 | 0,6264 |
| 114 | 1500 | 12,3810 | 3,6672 | 0,7038 |
| 115 | 1800 | 12,4780 | 1,9203 | 0,8461 |
| 116 | 1800 | 12,6814 | 1,8071 | 0,8575 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 650°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 117 | 300 | 12,6614 | 9,6252 | 0,2398 |
| 118 | 600 | 12,6868 | 6,8115 | 0,4631 |
| 119 | 900 | 12,7501 | 5,7133 | 0,5519 |
| 120 | 1200 | 12,5898 | 2,8251 | 0,7756 |
| 121 | 1500 | 12,6263 | 2,8169 | 0,7769 |
| 122 | 1800 | 12,7101 | 0,7981 | 0,9372 |
| 123 | 1200 | 12,6576 | 3,0441 | 0,7595 |
| 124 | 1800 | 12,6811 | 0,9561 | 0,9246 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 700°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 36 | 300 | 12,6979 | 9,4040 | 0,2594 |
| 20 | 600 | 12,7015 | 6,6634 | 0,4754 |
| 21 | 900 | 11,8659 | 3,9699 | 0,6516 |
| 22 | 1200 | 12,6176 | 2,7506 | 0,7820 |
| 23 | 1500 | 12,7101 | 1,3854 | 0,8910 |
| 24 | 1800 | 12,7462 | 0,0089 | 0,9993 |
| 34 | 300 | 12,7142 | 9,4174 | 0,2593 |
| 35 | 900 | 12,7273 | 4,0829 | 0,6792 |
| 19 | 1200 | 12,7173 | 2,7469 | 0,7840 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 500°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 280 | 300 | 6,8534 | 4,7692 | 0,3042 |
| 281 | 600 | 7,2071 | 4,1426 | 0,4252 |
| 282 | 900 | 6,8167 | 2,5719 | 0,6227 |
| 283 | 1200 | 6,7402 | 1,1601 | 0,8279 |
| 284 | 1500 | 6,6871 | 0,2384 | 0,9644 |
| 285 | 1800 | 6,5511 | 0,2115 | 0,9677 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 550°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 274 | 300 | 6,5993 | 4,1621 | 0,3693 |
| 275 | 600 | 6,5190 | 3,2458 | 0,5021 |
| 276 | 900 | 6,4090 | 2,0335 | 0,6827 |
| 277 | 1200 | 6,7351 | 0,8654 | 0,8715 |
| 278 | 1500 | 6,7847 | 0,1624 | 0,9761 |
| 279 | 1800 | 6,7804 | 0,0747 | 0,9889 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 600°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 268 | 300 | 6,8643 | 4,0904 | 0,4041 |
| 269 | 600 | 6,4146 | 2,5523 | 0,6021 |
| 270 | 900 | 6,7377 | 1,6635 | 0,7531 |
| 271 | 1200 | 6,6574 | 0,4120 | 0,9381 |
| 272 | 1500 | 6,6958 | 0,1466 | 0,9781 |
| 273 | 1800 | 6,6747 | 0,0607 | 0,9909 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 650°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 262 | 300 | 6,7161 | 3,6831 | 0,4516 |
| 263 | 600 | 6,4597 | 2,2589 | 0,6503 |
| 264 | 900 | 6,7107 | 1,4072 | 0,7903 |
| 265 | 1200 | 6,4226 | 0,3519 | 0,9452 |
| 266 | 1500 | 6,6063 | 0,05450 | 0,9918 |
| 267 | 1800 | 6,8428 | 0,03200 | 0,9953 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 700°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 256 | 300 | 6,6678 | 3,4952 | 0,4758 |
| 257 | 600 | 6,9286 | 2,1000 | 0,6969 |
| 258 | 900 | 6,6598 | 1,0249 | 0,8461 |
| 259 | 1200 | 6,5665 | 0,1090 | 0,9834 |
| 260 | 1500 | 6,9147 | 0,0560 | 0,9919 |
| 261 | 1800 | 6,6682 | 0,0001 | 0,99999 |

Vazão de cloro = 1,80 L/min
 Granulometria = -65+200 malhas Tyler
 Pressão de cloro = 1 atm

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 500°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 318 | 300 | 26,9704 | 23,1594 | 0,1413 |
| 319 | 480 | 26,9714 | 21,9763 | 0,1852 |
| 320 | 780 | 26,9714 | 20,3256 | 0,2464 |
| 321 | 1320 | 26,9704 | 15,4971 | 0,4254 |
| 322 | 1680 | 26,9714 | 13,4910 | 0,4998 |
| 323 | 1980 | 26,9714 | 8,1642 | 0,6973 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 550°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 165 | 300 | 26,9704 | 22,6497 | 0,1602 |
| 166 | 480 | 26,9714 | 21,4395 | 0,2051 |
| 167 | 780 | 26,9780 | 19,1328 | 0,2908 |
| 168 | 1320 | 26,9791 | 15,1703 | 0,4377 |
| 169 | 1680 | 26,9717 | 12,2100 | 0,5473 |
| 170 | 1980 | 26,9780 | 8,0745 | 0,7007 |
| 171 | 1680 | 26,9791 | 12,5965 | 0,5331 |
| 172 | 1980 | 26,9782 | 8,1069 | 0,6995 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 600°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 324 | 300 | 26,9714 | 22,6182 | 0,1614 |
| 325 | 480 | 26,9714 | 21,3964 | 0,2067 |
| 326 | 780 | 26,9714 | 19,0391 | 0,2941 |
| 327 | 1320 | 26,9714 | 14,6589 | 0,4565 |
| 328 | 1680 | 26,9714 | 12,1047 | 0,5512 |
| 329 | 1980 | 26,9714 | 8,0590 | 0,7012 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 650°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 330 | 300 | 26,9714 | 22,3808 | 0,1702 |
| 331 | 480 | 26,9714 | 21,3128 | 0,2098 |
| 332 | 780 | 26,9714 | 19,0148 | 0,2950 |
| 333 | 1320 | 26,9714 | 14,4027 | 0,4660 |
| 334 | 1680 | 26,9714 | 11,7945 | 0,5627 |
| 335 | 1980 | 26,9714 | 7,5600 | 0,7197 |

Altura da amostra = 10 mm

Temperatura = 700°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 213 | 300 | 26,9814 | 22,2947 | 0,1737 |
| 214 | 480 | 26,9817 | 21,2022 | 0,2142 |
| 215 | 780 | 26,9826 | 19,0200 | 0,2951 |
| 216 | 1320 | 26,9824 | 13,0675 | 0,5157 |
| 217 | 1680 | 26,9822 | 11,5321 | 0,5726 |
| 218 | 1980 | 26,9814 | 7,5547 | 0,7200 |
| 219 | 1680 | 26,9819 | 11,5644 | 0,5714 |
| 220 | 1980 | 26,9820 | 7,5522 | 0,7201 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 500°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 336 | 300 | 13,5150 | 11,1998 | 0,1713 |
| 337 | 480 | 13,5150 | 10,6065 | 0,2152 |
| 338 | 780 | 13,5150 | 9,7794 | 0,2764 |
| 339 | 1320 | 13,5150 | 6,8223 | 0,4952 |
| 340 | 1680 | 13,5150 | 5,6344 | 0,5831 |
| 341 | 1980 | 13,5150 | 3,8206 | 0,7173 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 550°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 141 | 300 | 13,5126 | 10,9181 | 0,1920 |
| 142 | 480 | 13,5150 | 10,2578 | 0,2410 |
| 143 | 780 | 13,5127 | 9,3940 | 0,3048 |
| 144 | 1320 | 13,5143 | 6,6693 | 0,5065 |
| 145 | 1680 | 13,5150 | 4,9992 | 0,6301 |
| 146 | 1980 | 13,5136 | 3,7811 | 0,7202 |
| 147 | 480 | 13,5138 | 10,1461 | 0,2492 |
| 148 | 1320 | 13,5147 | 6,5884 | 0,5125 |

Altura da amostra = 5mm

Temperatura = 600°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 342 | 300 | 13,5150 | 10,7876 | 0,2018 |
| 343 | 480 | 13,5150 | 9,4726 | 0,2991 |
| 344 | 780 | 13,5150 | 7,6671 | 0,4327 |
| 345 | 1320 | 13,5150 | 6,3655 | 0,5290 |
| 346 | 1680 | 13,5150 | 4,7356 | 0,6496 |
| 347 | 1980 | 13,5150 | 3,7612 | 0,7217 |

Altura da amostra = 5mm

Temperatura = 650°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 348 | 300 | 13,5130 | 10,4577 | 0,2261 |
| 349 | 480 | 13,5130 | 9,2347 | 0,3166 |
| 350 | 780 | 13,5130 | 6,6686 | 0,5065 |
| 351 | 1320 | 13,5130 | 5,2349 | 0,6126 |
| 352 | 1680 | 13,5130 | 3,9890 | 0,7048 |
| 353 | 1980 | 13,5130 | 3,7485 | 0,7226 |

Altura da amostra = 5 mm

Temperatura = 700°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 189 | 300 | 13,5126 | 10,2141 | 0,2441 |
| 190 | 480 | 13,5128 | 8,1130 | 0,3996 |
| 191 | 780 | 13,5131 | 5,7173 | 0,5769 |
| 192 | 1320 | 13,5130 | 4,6309 | 0,6573 |
| 193 | 1680 | 13,5127 | 3,8592 | 0,7144 |
| 194 | 1980 | 13,5133 | 3,7931 | 0,7193 |
| 195 | 1680 | 13,5129 | 3,8700 | 0,7136 |
| 196 | 1980 | 13,5125 | 3,5173 | 0,7397 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 500°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 354 | 300 | 6,9704 | 5,4627 | 0,2163 |
| 355 | 480 | 6,9714 | 4,7077 | 0,3247 |
| 356 | 780 | 6,9780 | 3,9411 | 0,4352 |
| 357 | 1320 | 6,9791 | 3,1629 | 0,5468 |
| 358 | 1680 | 6,9717 | 2,5293 | 0,6372 |
| 359 | 1980 | 6,9780 | 1,9601 | 0,7191 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 550°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 360 | 300 | 6,9780 | 5,2746 | 0,2441 |
| 361 | 480 | 6,9780 | 4,3975 | 0,3698 |
| 362 | 780 | 6,9780 | 3,6292 | 0,4799 |
| 363 | 1320 | 6,9780 | 3,0521 | 0,5626 |
| 364 | 1680 | 6,9780 | 2,1729 | 0,6886 |
| 365 | 1980 | 6,9780 | 1,9398 | 0,7220 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 600°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 366 | 300 | 6,9780 | 5,1504 | 0,2619 |
| 367 | 480 | 6,9780 | 4,3668 | 0,3742 |
| 368 | 780 | 6,9780 | 3,5120 | 0,4967 |
| 369 | 1320 | 6,9780 | 2,8826 | 0,5869 |
| 370 | 1680 | 6,9780 | 2,1136 | 0,6971 |
| 371 | 1980 | 6,9780 | 1,9077 | 0,7266 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 650°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 372 | 300 | 6,9780 | 4,9536 | 0,2901 |
| 373 | 480 | 6,9780 | 4,1909 | 0,3994 |
| 374 | 780 | 6,9780 | 3,2685 | 0,5316 |
| 375 | 1320 | 6,9780 | 2,2846 | 0,6726 |
| 376 | 1680 | 6,9780 | 2,0250 | 0,7098 |
| 377 | 1980 | 6,9780 | 1,8945 | 0,7285 |

Altura da amostra = 2,5 mm

Temperatura = 700°C

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 378 | 300 | 6,9780 | 4,8413 | 0,3062 |
| 379 | 480 | 6,9780 | 3,9132 | 0,4392 |
| 380 | 780 | 6,9780 | 2,8309 | 0,5943 |
| 381 | 1320 | 6,9780 | 2,1513 | 0,6917 |
| 382 | 1680 | 6,9780 | 1,9775 | 0,7166 |
| 383 | 1980 | 6,9780 | 1,8854 | 0,7298 |

EFEITO DA GRANULOMETRIA DAS PARTÍCULAS

Vazão de cloro = 1,80 L/min
 Pressão de cloro = 1 atm

Temperatura 550°C

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -4+14 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 102 | 300 | 12,5248 | 9,9234 | 0,2077 |
| 103 | 600 | 12,6245 | 7,6807 | 0,3916 |
| 104 | 900 | 12,5006 | 5,9102 | 0,5272 |
| 105 | 1200 | 12,6896 | 4,8918 | 0,6145 |
| 106 | 1500 | 12,4113 | 3,9616 | 0,6808 |
| 107 | 1800 | 12,7438 | 2,0976 | 0,8354 |
| 108 | 1200 | 12,6102 | 4,8536 | 0,6151 |
| 109 | 1500 | 12,6347 | 4,0241 | 0,6815 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -14+24 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 125 | 300 | 12,6671 | 10,0817 | 0,2041 |
| 126 | 600 | 12,6490 | 7,7791 | 0,3850 |
| 127 | 900 | 12,6812 | 6,4407 | 0,4921 |
| 128 | 1200 | 12,6514 | 5,7981 | 0,5417 |
| 129 | 1500 | 12,6600 | 4,4803 | 0,6461 |
| 130 | 1800 | 12,6518 | 2,3038 | 0,8179 |
| 131 | 1500 | 12,6612 | 4,4833 | 0,6459 |
| 132 | 1800 | 12,6592 | 2,5343 | 0,7998 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -24+65 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 133 | 300 | 13,4256 | 10,7539 | 0,1990 |
| 134 | 480 | 13,4198 | 9,8380 | 0,2669 |
| 135 | 780 | 13,4196 | 7,7619 | 0,4216 |
| 136 | 1320 | 13,4244 | 6,4450 | 0,5199 |
| 137 | 1680 | 13,4216 | 4,8290 | 0,6402 |
| 138 | 1980 | 13,4199 | 2,9188 | 0,7825 |
| 139 | 1320 | 13,4214 | 6,2557 | 0,5339 |
| 140 | 1680 | 13,4288 | 4,8370 | 0,6398 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -65+200 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 141 | 300 | 13,5126 | 10,9181 | 0,1920 |
| 142 | 480 | 13,5150 | 10,2578 | 0,2410 |
| 143 | 780 | 13,5127 | 9,3940 | 0,3048 |
| 144 | 1320 | 13,5143 | 6,6693 | 0,5065 |
| 145 | 1680 | 13,5150 | 4,9992 | 0,6301 |
| 146 | 1980 | 13,5136 | 3,7811 | 0,7202 |
| 147 | 480 | 13,5138 | 10,1464 | 0,2492 |
| 148 | 1320 | 13,5147 | 6,5884 | 0,5125 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -4+14 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 72 | 300 | 24,6171 | 19,7995 | 0,1957 |
| 73 | 600 | 24,3426 | 17,4268 | 0,2841 |
| 74 | 900 | 24,4751 | 14,2053 | 0,4196 |
| 75 | 1200 | 24,6762 | 12,0864 | 0,5102 |
| 76 | 1500 | 24,7501 | 8,0413 | 0,6751 |
| 77 | 1800 | 24,6167 | 6,9788 | 0,7165 |
| 78 | 900 | 24,4705 | 14,1928 | 0,4200 |
| 79 | 1800 | 24,0798 | 6,8410 | 0,7159 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -14+24 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 149 | 300 | 24,8116 | 20,3281 | 0,1807 |
| 150 | 600 | 24,9576 | 17,9894 | 0,2792 |
| 151 | 900 | 24,8001 | 15,4207 | 0,3782 |
| 152 | 1200 | 24,7995 | 11,3383 | 0,5428 |
| 153 | 1500 | 24,9701 | 9,7358 | 0,6101 |
| 154 | 1800 | 24,9217 | 7,3319 | 0,7058 |
| 155 | 900 | 24,8071 | 15,3779 | 0,3801 |
| 156 | 1200 | 24,9720 | 11,4971 | 0,5396 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -24+65 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 157 | 300 | 26,8464 | 22,0408 | 0,1790 |
| 158 | 480 | 26,8498 | 20,9321 | 0,2204 |
| 159 | 780 | 26,8476 | 18,1328 | 0,3246 |
| 160 | 1320 | 26,8468 | 12,7361 | 0,5256 |
| 161 | 1680 | 26,8416 | 11,4935 | 0,5718 |
| 162 | 1980 | 26,8487 | 7,8371 | 0,7081 |
| 163 | 1680 | 26,8418 | 11,5473 | 0,5698 |
| 164 | 1980 | 26,8424 | 7,9963 | 0,7021 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -65+200 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 165 | 300 | 26,9704 | 22,6497 | 0,1602 |
| 166 | 480 | 26,9714 | 21,4395 | 0,2051 |
| 167 | 780 | 26,9780 | 19,1328 | 0,2908 |
| 168 | 1320 | 26,9791 | 15,1703 | 0,4377 |
| 169 | 1680 | 26,9717 | 12,2100 | 0,5473 |
| 170 | 1980 | 26,9780 | 8,0745 | 0,7007 |
| 171 | 1680 | 26,9791 | 12,5965 | 0,5331 |
| 172 | 1980 | 26,9782 | 8,1069 | 0,6995 |

Temperatura 700°C

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -4+14 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 36 | 300 | 12,6979 | 9,4040 | 0,2594 |
| 20 | 600 | 12,7015 | 6,6634 | 0,4754 |
| 21 | 900 | 11,8659 | 3,9699 | 0,6516 |
| 22 | 1200 | 12,6176 | 2,7506 | 0,7820 |
| 23 | 1500 | 12,7101 | 1,3854 | 0,8910 |
| 24 | 1800 | 12,7462 | 0,0089 | 0,9993 |
| 34 | 300 | 12,7142 | 9,4174 | 0,2593 |
| 35 | 900 | 12,7273 | 4,0829 | 0,6792 |
| 19 | 1200 | 12,7133 | 2,7469 | 0,7840 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -14+24 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 173 | 300 | 12,6748 | 9,4161 | 0,2571 |
| 174 | 600 | 12,6518 | 6,8522 | 0,4584 |
| 175 | 900 | 12,6624 | 4,6812 | 0,6303 |
| 176 | 1200 | 12,6572 | 3,1529 | 0,7509 |
| 177 | 1500 | 12,6772 | 1,7874 | 0,8590 |
| 178 | 1800 | 12,6676 | 1,0400 | 0,9179 |
| 179 | 1500 | 12,6701 | 1,7763 | 0,8598 |
| 180 | 1800 | 12,6686 | 1,1541 | 0,9089 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -24+65 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 181 | 300 | 13,4188 | 10,0708 | 0,2495 |
| 182 | 480 | 13,4196 | 7,9792 | 0,4054 |
| 183 | 780 | 13,4201 | 5,5532 | 0,5862 |
| 184 | 1320 | 13,4200 | 3,8944 | 0,7098 |
| 185 | 1680 | 13,4199 | 3,3093 | 0,7534 |
| 186 | 1980 | 13,4197 | 2,1733 | 0,8382 |
| 187 | 1320 | 13,4189 | 4,1544 | 0,6904 |
| 188 | 1680 | 13,4194 | 3,3977 | 0,7468 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -65+200 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 189 | 300 | 13,5126 | 10,2141 | 0,2441 |
| 190 | 480 | 13,5128 | 8,1130 | 0,3996 |
| 191 | 780 | 13,5131 | 5,7173 | 0,5769 |
| 192 | 1320 | 13,5130 | 4,6309 | 0,6573 |
| 193 | 1680 | 13,5127 | 3,8592 | 0,7144 |
| 194 | 1980 | 13,5133 | 3,7931 | 0,7193 |
| 195 | 1680 | 13,5129 | 3,8700 | 0,7136 |
| 196 | 1980 | 13,5125 | 3,5173 | 0,7397 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -4+14 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 64 | 300 | 24,4156 | 18,0651 | 0,2601 |
| 59 | 600 | 24,6761 | 12,5626 | 0,4909 |
| 60 | 900 | 24,6364 | 9,9013 | 0,5981 |
| 61 | 1200 | 24,7173 | 7,4621 | 0,6981 |
| 62 | 1500 | 24,8010 | 6,4333 | 0,7406 |
| 63 | 1800 | 24,4676 | 5,7009 | 0,4670 |
| 58 | 1800 | 24,5791 | 5,6876 | 0,7680 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -14+24 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 197 | 300 | 24,8846 | 20,2784 | 0,1851 |
| 198 | 600 | 24,8956 | 17,2202 | 0,3083 |
| 199 | 900 | 24,8810 | 12,7390 | 0,4880 |
| 200 | 1200 | 24,8798 | 11,1934 | 0,5501 |
| 201 | 1500 | 24,8810 | 9,1810 | 0,6310 |
| 202 | 1800 | 24,8850 | 6,4925 | 0,7391 |
| 203 | 1500 | 24,8799 | 9,4394 | 0,6206 |
| 204 | 1800 | 24,8816 | 6,5463 | 0,7369 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -24+65 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 205 | 300 | 26,8468 | 21,9902 | 0,1809 |
| 206 | 480 | 26,8470 | 19,0479 | 0,2905 |
| 207 | 780 | 26,8472 | 17,5957 | 0,3446 |
| 208 | 1320 | 26,8466 | 12,6152 | 0,5301 |
| 209 | 1680 | 26,8471 | 11,2462 | 0,5811 |
| 210 | 1980 | 26,8467 | 7,1949 | 0,7320 |
| 211 | 1320 | 26,8473 | 12,0786 | 0,550,1 |
| 212 | 1680 | 26,8472 | 11,2409 | 0,5813 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -65+200 malhas Tyler

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{S1} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 213 | 300 | 26,9814 | 22,2947 | 0,1737 |
| 214 | 480 | 26,9817 | 21,2022 | 0,2142 |
| 215 | 780 | 26,9826 | 19,0200 | 0,2951 |
| 216 | 1320 | 26,9824 | 13,0675 | 0,6145 |
| 217 | 1680 | 26,9822 | 11,5321 | 0,5726 |
| 218 | 1980 | 26,9814 | 7,5547 | 0,7200 |
| 219 | 1680 | 26,9819 | 11,5644 | 0,5714 |
| 220 | 1980 | 26,9820 | 7,5522 | 0,7201 |

EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DE CLORO

Temperatura = 700°C
 Granulometria = -4+14 malhas
 Altura da amostra = 5 mm

Pressão parcial de cloro = 1 atm

Vazão de cloro = 1,80 L/min

Vazão de argônio = 0,0 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 36 | 300 | 12,6979 | 9,4040 | 0,2594 |
| 20 | 600 | 12,7015 | 6,6634 | 0,4754 |
| 21 | 900 | 11,8659 | 3,9699 | 0,6516 |
| 22 | 1200 | 12,6176 | 2,7506 | 0,7820 |
| 23 | 1500 | 12,7101 | 1,3854 | 0,8910 |
| 24 | 1800 | 12,7462 | 0,0089 | 0,9993 |
| 34 | 300 | 12,7142 | 9,4174 | 0,2593 |
| 35 | 700 | 12,7273 | 4,0829 | 0,6792 |
| 19 | 1000 | 12,7173 | 2,7469 | 0,7840 |

Pressão parcial de cloro = 0,83 atm

Vazão de cloro = 1,50 L/min

Vazão de argônio = 0,30 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 221 | 300 | 12,6901 | 9,7142 | 0,2345 |
| 222 | 480 | 12,6948 | 8,2820 | 0,3476 |
| 223 | 780 | 12,7121 | 7,3234 | 0,4239 |
| 224 | 1320 | 12,7218 | 3,8419 | 0,6980 |
| 225 | 1680 | 12,6956 | 2,6432 | 0,7918 |
| 226 | 1980 | 12,7046 | 1,8739 | 0,8525 |
| 227 | 1320 | 12,7092 | 3,7949 | 0,7014 |

Pressão parcial de cloro = 0,67 atm

Vazão de cloro = 1,20 L/min

Vazão de argônio = 0,60 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 228 | 300 | 12,7102 | 10,0855 | 0,2065 |
| 229 | 600 | 12,7112 | 9,2092 | 0,2755 |
| 230 | 900 | 12,7114 | 6,0951 | 0,5205 |
| 231 | 1200 | 12,7146 | 4,3967 | 0,6542 |
| 232 | 1500 | 12,7120 | 3,0674 | 0,7587 |
| 234 | 1800 | 12,7116 | 2,4724 | 0,8055 |

Pressão parcial de cloro = 0,50 atm

Vazão de cloro = 0,90 L/min

Vazão de argônio = 0,90 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 235 | 300 | 12,7002 | 10,2617 | 0,1920 |
| 236 | 480 | 12,7010 | 9,7188 | 0,2348 |
| 237 | 780 | 12,7014 | 7,4290 | 0,4151 |
| 238 | 1320 | 12,7012 | 4,9191 | 0,6127 |
| 239 | 1680 | 12,7011 | 3,6566 | 0,7121 |
| 240 | 1980 | 12,7018 | 3,3456 | 0,7366 |

Pressão parcial de cloro = 0,42 atm

Vazão de cloro = 0,75 L/min

Vazão de argônio = 1,05 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 241 | 300 | 12,7201 | 10,5398 | 0,1714 |
| 242 | 600 | 12,6998 | 9,8499 | 0,2244 |
| 243 | 900 | 12,7142 | 8,5922 | 0,3242 |
| 244 | 1200 | 12,7028 | 7,8274 | 0,3838 |
| 245 | 1500 | 12,7200 | 4,0347 | 0,6828 |
| 246 | 1800 | 12,6992 | 3,5227 | 0,7226 |
| 247 | 600 | 12,7014 | 9,9604 | 0,2158 |

Temperatura = 700°C
 Granulometria = -65+200 malhas
 Altura da amostra = 5 mm

Pressão parcial de cloro = 1 atm

Vazão de cloro = 1,80 L/min

Vazão de argônio = 0,0 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 189 | 300 | 13,5126 | 10,2141 | 0,2441 |
| 190 | 480 | 13,5128 | 8,1130 | 0,3996 |
| 191 | 780 | 13,5131 | 5,7173 | 0,5769 |
| 192 | 1320 | 13,5130 | 4,6309 | 0,6573 |
| 193 | 1680 | 13,5127 | 3,8592 | 0,7144 |
| 194 | 1680 | 13,5129 | 3,8700 | 0,7136 |
| 195 | 1980 | 13,5133 | 3,7931 | 0,7193 |
| 196 | 1980 | 13,5125 | 3,5173 | 0,7397 |

Pressão parcial de cloro = 0,83 atm

Vazão de cloro = 1,50 L/min

Vazão de argônio = 0,30 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 384 | 300 | 13,5126 | 10,5367 | 0,22023 |
| 385 | 480 | 13,5128 | 8,8998 | 0,3414 |
| 386 | 780 | 13,5131 | 8,0871 | 0,4015 |
| 387 | 1320 | 13,5130 | 4,6612 | 0,6551 |
| 388 | 1680 | 13,5127 | 4,2185 | 0,6878 |
| 389 | 1980 | 13,5133 | 3,8824 | 0,7127 |

Pressão parcial de cloro = 0,67 atm

Vazão de cloro = 1,20 L/min

Vazão de argônio = 0,60 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 390 | 300 | 13,5126 | 10,8879 | 0,1942 |
| 391 | 480 | 13,5128 | 10,0308 | 0,2577 |
| 392 | 780 | 13,5131 | 8,9168 | 0,3414 |
| 393 | 1320 | 13,5130 | 6,1951 | 0,5416 |
| 394 | 1680 | 13,5127 | 4,8581 | 0,6405 |
| 395 | 1980 | 13,5133 | 4,2741 | 0,6837 |

Pressão parcial de cloro = 0,50 atm

Vazão de cloro = 0,90 L/min

Vazão de argônio = 0,90 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 396 | 300 | 13,5126 | 11,0741 | 0,1805 |
| 397 | 480 | 13,5128 | 10,5306 | 0,2207 |
| 398 | 780 | 13,5131 | 9,2407 | 0,3162 |
| 399 | 1320 | 13,5130 | 6,7309 | 0,5019 |
| 400 | 1680 | 13,5127 | 5,0682 | 0,6249 |
| 401 | 1980 | 13,5133 | 4,4571 | 0,6702 |

Pressão parcial de cloro = 0,42 atm

Vazão de cloro = 0,75 L/min

Vazão de argônio = 1,05 L/min

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|
| 402 | 300 | 13,5126 | 11,3323 | 0,1614 |
| 403 | 480 | 13,5128 | 10,8629 | 0,1961 |
| 404 | 780 | 13,5131 | 9,5911 | 0,2902 |
| 405 | 1320 | 13,5130 | 8,6374 | 0,3608 |
| 406 | 1680 | 13,5127 | 5,5074 | 0,5924 |
| 407 | 1980 | 13,5133 | 4,8368 | 0,6421 |

EFEITO DA POROSIDADE DO LEITO

Vazão de cloro = 1,80 L/min

Pressão de cloro = 1atm

Granulometria = -4+14malhas Tyler

Temperatura = 550°C

| Altura da amostra = 10mm | | | | Porosidade \cong 0,2914 | |
|--------------------------|-----------|---------|---------|---------------------------|----------------------|
| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
| 72 | 300 | 24,6171 | 19,7995 | 0,1957 | 4,8176 |
| 73 | 600 | 24,3426 | 17,4268 | 0,2841 | 6,9158 |
| 74 | 900 | 24,4751 | 14,2053 | 0,4196 | 10,2698 |
| 75 | 1200 | 24,6762 | 12,0864 | 0,5102 | 12,5898 |
| 76 | 1500 | 24,7501 | 8,0413 | 0,6751 | 16,7088 |
| 77 | 1800 | 24,6167 | 6,9788 | 0,7165 | 17,6379 |
| 78 | 900 | 24,4705 | 14,1928 | 0,4200 | 10,2777 |
| 79 | 1800 | 24,0798 | 6,8410 | 0,7159 | 17,2388 |
| 438 | 1200 | 24,6802 | 11,5824 | 0,5307 | 13,0978 |

| Altura da amostra = 10mm | | | | Porosidade \cong 0,2100 | |
|--------------------------|-----------|---------|---------|---------------------------|----------------------|
| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA | MFA | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
| 432 | 300 | 27,5164 | 25,5053 | 0,0731 | 2,0111 |
| 433 | 900 | 27,5164 | 21,5355 | 0,2174 | 5,9809 |
| 434 | 1500 | 27,5164 | 20,3154 | 0,2617 | 7,2010 |
| 440 | 900 | 27,5164 | 23,5154 | 0,1454 | 4,0010 |

| Altura da amostra = 10mm | | | | Porosidade \cong 0,1545 | |
|--------------------------|-----------|---------|---------|---------------------------|----------------------|
| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA | MFA | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
| 408 | 300 | 29,5020 | 28,1803 | 0,0448 | 1,3217 |
| 409 | 900 | 29,4189 | 24,6884 | 0,1608 | 4,7305 |
| 410 | 1500 | 29,7126 | 23,5973 | 0,2058 | 6,1153 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade \cong 0,2709

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 102 | 300 | 12,5248 | 9,9234 | 0,2077 | 2,6014 |
| 103 | 600 | 12,6245 | 7,6807 | 0,3916 | 4,9438 |
| 104 | 900 | 12,5006 | 5,9102 | 0,5272 | 6,5904 |
| 105 | 1200 | 12,6896 | 4,8918 | 0,6145 | 7,7978 |
| 106 | 1500 | 12,4113 | 3,9616 | 0,6808 | 8,4497 |
| 107 | 1800 | 12,7438 | 2,0976 | 0,8354 | 10,6462 |
| 108 | 1200 | 12,6102 | 4,8536 | 0,6151 | 7,7566 |
| 109 | 1500 | 12,6347 | 4,0241 | 0,6815 | 8,6106 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade \cong 0,2118

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 414 | 300 | 13,7179 | 13,1000 | 0,0450 | 0,6179 |
| 415 | 900 | 13,7186 | 11,4120 | 0,1681 | 2,3066 |
| 416 | 1500 | 13,7326 | 10,8062 | 0,2131 | 2,9264 |

Temperatura = 700°C

Altura da amostra = 10mm

Porosidade \cong 0,2914

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 64 | 300 | 24,4156 | 18,0651 | 0,2601 | 6,3505 |
| 59 | 600 | 24,6761 | 12,5626 | 0,4909 | 12,1135 |
| 60 | 900 | 24,6364 | 9,9013 | 0,5981 | 14,7351 |
| 61 | 1200 | 24,7173 | 7,4621 | 0,6981 | 17,2552 |
| 62 | 1500 | 24,8010 | 6,4333 | 0,7406 | 18,3677 |
| 63 | 1800 | 24,4676 | 5,7009 | 0,7670 | 18,7667 |
| 58 | 1800 | 24,5791 | 5,6876 | 0,7686 | 18,8915 |
| 439 | 1500 | 24,6802 | 5,9282 | 0,7598 | 18,7520 |

Altura da amostra = 10mm

Porosidade $\cong 0,2100$

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 435 | 300 | 27,5164 | 25,4686 | 0,0744 | 2,0478 |
| 436 | 600 | 27,5164 | 21,5759 | 0,2159 | 5,9405 |
| 437 | 1200 | 27,5164 | 19,5143 | 0,2908 | 8,0021 |

Altura da amostra = 10mm

Porosidade $\cong 0,1545$

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 411 | 300 | 29,4613 | 27,9754 | 0,0504 | 1,4859 |
| 412 | 600 | 29,4430 | 24,4252 | 0,1704 | 5,0178 |
| 413 | 1200 | 30,0772 | 22,5132 | 0,2515 | 7,5640 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade $\cong 0,2709$

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 36 | 300 | 12,6979 | 9,4040 | 0,2594 | 3,2939 |
| 20 | 600 | 12,7015 | 6,6634 | 0,4754 | 6,0381 |
| 21 | 900 | 11,8659 | 3,9699 | 0,6516 | 7,8960 |
| 22 | 1200 | 12,6176 | 2,7506 | 0,7820 | 11,2322 |
| 23 | 1500 | 12,7101 | 1,3854 | 0,8910 | 11,3222 |
| 24 | 1800 | 12,7462 | 0,0089 | 0,9993 | 12,7373 |
| 34 | 300 | 12,7142 | 9,4174 | 0,2593 | 3,2968 |
| 35 | 900 | 12,7273 | 4,0829 | 0,6792 | 8,6444 |
| 19 | 1200 | 12,7173 | 2,7469 | 0,7840 | 9,9704 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade $\cong 0,2118$

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 429 | 300 | 13,7121 | 13,0155 | 0,0508 | 0,6966 |
| 430 | 900 | 13,7122 | 11,2563 | 0,1791 | 2,4559 |
| 431 | 1500 | 13,7124 | 10,1677 | 0,2585 | 3,5447 |

Vazão de cloro = 1,80 L/min
 Pressão de cloro = 1atm
 Granulometria = -65+200malhas Tyler

Temperatura = 550°C

Altura da amostra = 10mm

Porosidade \cong 0,2676

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 165 | 300 | 26,9704 | 22,6497 | 0,1602 | 4,3207 |
| 166 | 480 | 26,9714 | 21,4395 | 0,2051 | 5,5319 |
| 167 | 780 | 26,9780 | 19,1328 | 0,2908 | 7,8452 |
| 168 | 1320 | 26,9791 | 15,1703 | 0,4377 | 11,8088 |
| 169 | 1680 | 26,9717 | 12,2100 | 0,5473 | 14,7617 |
| 170 | 1980 | 26,9780 | 8,0745 | 0,7007 | 18,9035 |
| 171 | 1680 | 26,9791 | 12,5965 | 0,5331 | 14,3826 |
| 172 | 1980 | 26,9782 | 8,1069 | 0,6995 | 18,8713 |

Altura da amostra = 10mm

Porosidade \cong 0,2064

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 417 | 300 | 29,3926 | 28,0594 | 0,0454 | 1,3332 |
| 418 | 800 | 29,1167 | 26,0234 | 0,1062 | 3,0933 |
| 419 | 1600 | 29,3914 | 23,3770 | 0,2047 | 6,0144 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade \cong 0,2658

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 141 | 300 | 13,5126 | 10,9181 | 0,1920 | 2,5945 |
| 142 | 480 | 13,5150 | 10,2578 | 0,2410 | 3,2572 |
| 143 | 780 | 13,5127 | 9,3940 | 0,3048 | 4,1187 |
| 144 | 1320 | 13,5143 | 6,6693 | 0,5065 | 6,8450 |
| 145 | 1680 | 13,5150 | 4,9992 | 0,6301 | 8,5158 |
| 146 | 1980 | 13,5136 | 3,7811 | 0,7202 | 9,7325 |
| 147 | 480 | 13,5138 | 10,1461 | 0,2492 | 3,3677 |
| 148 | 1320 | 13,5147 | 6,5884 | 0,5125 | 6,9263 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade \cong 0,2276

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 426 | 300 | 14,2109 | 13,5586 | 0,0459 | 0,6523 |
| 427 | 800 | 14,1198 | 12,5949 | 0,1080 | 1,5249 |
| 428 | 1600 | 14,2011 | 11,2217 | 0,2098 | 2,9794 |

Temperatura = 700°C

Altura da amostra = 10mm

Porosidade \cong 0,2676

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 213 | 300 | 26,9814 | 22,2949 | 0,1737 | 4,6865 |
| 214 | 480 | 26,9817 | 21,2022 | 0,2142 | 5,7795 |
| 215 | 780 | 26,9826 | 19,0200 | 0,2951 | 7,9626 |
| 216 | 1320 | 26,9824 | 13,0675 | 0,5157 | 13,9149 |
| 217 | 1680 | 26,9822 | 11,5321 | 0,5726 | 15,4501 |
| 218 | 1980 | 26,9814 | 7,5547 | 0,7200 | 19,4267 |
| 219 | 1680 | 26,9819 | 11,5644 | 0,5714 | 15,4175 |
| 220 | 1980 | 26,9820 | 7,5522 | 0,7201 | 19,4298 |

Altura da amostra = 10mm

Porosidade \cong 0,2064

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 420 | 300 | 29,2065 | 27,8192 | 0,0475 | 1,3873 |
| 421 | 800 | 29,2079 | 25,1369 | 0,1394 | 4,0710 |
| 422 | 1600 | 29,1567 | 21,8734 | 0,2498 | 7,2833 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade \cong 0,2658

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 189 | 300 | 13,5126 | 10,2141 | 0,2441 | 3,2985 |
| 190 | 480 | 13,5128 | 8,1130 | 0,3996 | 5,3998 |
| 191 | 780 | 13,5131 | 5,7173 | 0,5769 | 7,7958 |
| 192 | 1320 | 13,5130 | 4,6309 | 0,6573 | 8,8821 |
| 193 | 1680 | 13,5127 | 3,8592 | 0,7144 | 9,6535 |
| 194 | 1980 | 13,5133 | 3,7931 | 0,7193 | 9,7202 |
| 195 | 1680 | 13,5129 | 3,8700 | 0,7136 | 9,6429 |
| 196 | 1980 | 13,5125 | 3,5173 | 0,7397 | 9,9952 |

Altura da amostra = 5mm

Porosidade \cong 0,2276

| ENSAIO | TEMPO (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | MV _{Si} (g) |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| 423 | 300 | 14,0022 | 13,3079 | 0,0496 | 0,6943 |
| 424 | 800 | 14,2100 | 12,2204 | 0,1400 | 1,9896 |
| 425 | 1600 | 14,0079 | 10,5077 | 0,2499 | 3,5002 |

Valores das taxas iniciais de reação para as diferentes porosidades

| Porosidade do leito | TAXA $\cdot 10^3$ (g/s) | | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------|-------|--------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | -4+14 malhas Tyler | | | | -65+ 200 malhas Tyler | | | |
| | 550°C | | 700°C | | 550°C | | 700°C | |
| | 5mm | 10mm | 5mm | 10mm | 5mm | 10mm | 5mm | 10mm |
| 0,2914 | - | 12,31 | - | 21,87- | - | - | - | - |
| 0,2100 | - | 7,3 | - | 13,8 | - | - | - | - |
| 0,1545 | - | 5,02 | - | 7,85 | - | - | - | - |
| 0,2709 | 8,35 | - | 10,83 | - | - | - | - | - |
| 0,2118 | 2,74 | - | 2,97 | - | - | - | - | - |
| 0,2676 | - | - | - | - | - | 11,69 | - | 13,04 |
| 0,2064 | - | - | - | - | - | 4,41 | - | 5,84 |
| 0,2658 | - | - | - | - | 6,76 | - | 11,08 | - |
| 0,2276 | - | - | - | - | 2,13 | - | 2,80 | - |

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CLORAÇÃO PARA DIVERSAS FAIXAS GRANULOMÉTRICAS E CONVERSÕES TOTAIS ~ 50% DE CONVERSÃO

Pressão de cloro = 1 atm
Vazão de cloro = 1,80 L/min

Temperatura = 550°C

| Altura da amostra = 5 mm | | | | Granulometria = -4+14 malhas | | |
|--------------------------|--------------|------------|------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -14 malhas (%) | +14 malhas (%) |
| 104 | 900 | 12,5006 | 5,9102 | 0,5272 | 42,27 | 57,73 |

| Altura da amostra = 5 mm | | | | Granulometria = -14+24 malhas | | |
|--------------------------|--------------|------------|------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -24 malhas (%) | +24 malhas (%) |
| 127 | 900 | 12,6812 | 6,4407 | 0,4921 | 35,97 | 64,03 |

| Altura da amostra = 5 mm | | | | Granulometria = -24+65 malhas | | |
|--------------------------|--------------|------------|------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -65 malhas (%) | +65 malhas (%) |
| 136 | 1320 | 13,4244 | 6,4450 | 0,5199 | 3,08 | 96,92 |

| Altura da amostra = 5 mm | | | | Granulometria = -65+200 malhas | | |
|--------------------------|--------------|------------|------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -200 malhas (%) | +200 malhas (%) |
| 144 | 1320 | 13,5143 | 6,6693 | 0,5065 | 0,55 | 99,45 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -4+14 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -14 malhas (%) | +14 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 75 | 1200 | 24,6762 | 12,0864 | 0,5102 | 32,54 | 67,46 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -14+24 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -24 malhas (%) | +24 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 248 | 1140 | 24,7126 | 12,0449 | 0,5126 | 30,98 | 69,02 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -24+65 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -65 malhas (%) | +65 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 249 | 1260 | 26,8410 | 13,3748 | 0,5017 | 2,98 | 97,02 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -65+200 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -200 malhas (%) | +200 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|--------------------|--------------------|
| 250 | 1620 | 26,9767 | 18,1106 | 0,5140 | 0,42 | 99,58 |

Temperatura = 700°C

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -4+14 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -14 malhas (%) | +14 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 251 | 630 | 12,1426 | 6,0810 | 0,4992 | 33,62 | 66,38 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -14+24 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -24 malhas (%) | +24 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 252 | 660 | 12,6614 | 6,2775 | 0,5042 | 29,85 | 70,15 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -24+65 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -65 malhas (%) | +65 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 253 | 690 | 13,4196 | 6,4615 | 0,5185 | 3,10 | 96,90 |

Altura da amostra = 5 mm

Granulometria = -65+200 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -200 malhas (%) | +200 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|--------------------|--------------------|
| 254 | 690 | 13,5202 | 6,6208 | 0,5103 | 0,62 | 99,38 |

Altura da amostra = 10mm

Granulometria = -4+14 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -14 malhas (%) | +14 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 59 | 600 | 24,6712 | 12,5626 | 0,4909 | 33,14 | 66,86 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -14+24 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -24 malhas (%) | +24 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 255 | 920 | 24,7890 | 12,4242 | 0,4988 | 27,96 | 72,04 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -24+65 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -65 malhas (%) | +65 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 208 | 1320 | 26,8466 | 12,6152 | 0,5301 | 2,89 | 97,11 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -65+200 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -200 malhas (%) | +200 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 216 | 1320 | 26,9824 | 13,0675 | 0,5157 | 10,49 | 99,51 |

Temperatura 550°C

Altura da amostra = 10mm

Granulometria = -4+14 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -14 malhas (%) | +14 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 310 | 1200 | 24,8280 | 12,6038 | 0,4924 | 31,68 | 68,32 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -14+24 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -24 malhas (%) | +24 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 311 | 1140 | 24,9120 | 12,2725 | 0,5037 | 29,92 | 70,08 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -24+65 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X _{Si} | -65 malhas (%) | +65 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 312 | 1260 | 26,5272 | 13,0662 | 0,50744 | 3,20 | 96,80 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -65+200 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -200 malhas (%) | +200 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|--------------------|--------------------|
| 313 | 1620 | 26,1548 | 12,1656 | 0,5043 | 1,54 | 98,46 |

Temperatura 700°C

Altura da amostra = 10mm

Granulometria = -4+14 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -14 malhas (%) | +14 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 314 | 600 | 24,7761 | 12,5849 | 0,49205 | 31,98 | 68,02 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -14+24 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -24 malhas (%) | +24 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 315 | 920 | 24,6922 | 12,4975 | 0,4939 | 30,42 | 69,58 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -24+65 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -65 malhas (%) | +65 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 316 | 1320 | 26,6680 | 12,9286 | 0,5152 | 3,59 | 96,41 |

Altura da amostra = 10 mm

Granulometria = -65+200 malhas

| Ensaio | Tempo (s) | MIA (g) | MFA (g) | X_{Si} | -200 malhas (%) | +200 malhas (%) |
|--------|--------------|------------|------------|----------|--------------------|--------------------|
| 317 | 1320 | 26,6856 | 13,1233 | 0,5071 | 1,14 | 98,86 |

APÊNDICE 3

MEMORIAL DE CÁLCULO PARA POROSIDADE DO LEITO

Memorial de Cálculo para Porosidade do Leito

Para o caso em estudo, os cálculos foram efetuados para o reator de cloração com diâmetro interno de 4,4cm (44mm) e as alturas do leito de 1,0cm (10mm), 0,5cm (5mm) e 0,25cm (2,5mm).

Foi considerada a seguinte densidade de silício metálico determinada por picnometria por gás hélio, ou seja:-

$$\rho_{\text{Si}} = 2,29 \text{ g/min} \pm 0,069 \text{ g/min para granulometria} = 4 \times 14 \text{ malhas}$$

$$\rho_{\text{Si}} = 2,42 \text{ g/min} \pm 0,073 \text{ g/min para granulometria} = 65 \times 200 \text{ malhas}$$

A porosidade, ϵ , é definida pela relação:-

$$\epsilon = \frac{(V_R - V_D)}{V_R}$$

O volume real, V_R , considerado é igual a:-

$$V_R = 15,21\text{cm}^3 \text{ para altura do leito} = 1,0\text{cm};$$

$$V_R = 7,60\text{cm}^3 \text{ para altura do leito} = 0,5\text{cm}.$$

$$V_R = 3,79\text{cm}^3 \text{ para altura do leito} = 0,25\text{cm}.$$

O volume disponível, V_D , é, no entanto, igual ao volume ocupado pela mistura, para o caso em estudo tem-se:-

$$V_D = V_{\text{Si}}$$

Como a densidade permite que se relacione massas e volumes, tem ainda:-

$$V_D = V_{Si} = m_{Si} / \rho_{Si}$$

Resultados obtidos da porosidade do leito

GRANULOMETRIA = -4+14 MALHAS TYLER

| Leito | 10 mm | | | 5 mm | | | 2,5 mm | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
| | V_R (cm ³) | V_D (cm ³) | ϵ | V_R (cm ³) | V_D (cm ³) | ϵ | V_R (cm ³) | V_D (cm ³) | ϵ |
| não compactado | 15,21 | 10,78 | 0,2914 | 7,60 | 5,54 | 0,2709 | 3,79 | 2,73 | 0,2800 |
| compactado | 15,21 | 12,86 | 0,1545 | 7,60 | 5,99 | 0,2118 | - | - | - |

GRANULOMETRIA = -65+200 MALHAS TYLER

| Leito | 10 mm | | | 5 mm | | | 2,5 mm | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
| | V_R (cm ³) | V_D (cm ³) | ϵ | V_R (cm ³) | V_D (cm ³) | ϵ | V_R (cm ³) | V_D (cm ³) | ϵ |
| não compactado | 15,21 | 11,14 | 0,2676 | 7,60 | 5,58 | 0,2658 | 3,79 | 2,78 | 0,2667 |
| compactado | 15,21 | 12,07 | 0,2064 | 7,60 | 5,87 | 0,2276 | - | - | - |

APÊNDICE 4

PROGRAMA CLORSIL

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CLORAÇÃO DE SILÍCIO PARA O LEITO NÃO COMPACTADO DE PARTÍCULAS GROSSEIRAS (-4+14 MALHAS TYLER)

PROGRAMA SILCLOR

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CLORAÇÃO DE SILÍCIO PARA O LEITO COMPACTADO DE PARTÍCULAS GROSSEIRAS (-4+14 MALHAS TYLER)

```
PROGRAM CLORSIL;
```

```
{Modelagem da cloracao de silicio em leito fixo}
```

```
uses BGIS6,CRT,DOS,GRAPH,LEVAR,PRINTER,REGLIN,UTILITAR;
```

```
{** DECLARACAO DE VARIAVEIS **}
```

```
CONST
```

```
  NLinhasm = 17;
```

```
  zera = 0;
```

```
  nao_zera = 1;
```

```
  zero = 1.0e-12;
```

```
  limpa='';
```

```
type
```

```
  s60 = string[60];
```

```
  s30 = string[30];
```

```
var
```

```
  RESP,TECLA,car :char;
```

```
  OP,coderro,prov,cod,ext,tcl,gd,gm :integer;
```

```
  le_dado :array[1..30] of s60;
```

```
  indica :array[1..30] of word;
```

```
  arqdado :text;
```

```
  na_tela :boolean;
```

```
  ultimo_poslin :word;
```

```
  txt :string;
```

```
type vector1 = ARRAY [0..120] of real;
```

```
type vector2 = ARRAY [1..3] of real;
```

```
var
```

```
  chave :boolean;
```

```
  arqtex1,arqtex2 :text;
```

```
  i,j,texp :integer;
```

```
  n1,n2 :word;
```

```
  Ai,beta,Co,DAB,Di,dp,epsdivkAB,eps,fun,
```

```
  gn,gun,k,kcin,kr,L,massas,mespg,mesps,
```

```
  omegaDAB,pCl2,PT,Q,Qexp,ro,rtent,
```

```
  sigmaAB,T,Tab,TadimAB,uexp,viscg,alfa,Rep,z,Sc,kgmed,rf,RDF,RRQ
```

```
  :real;
```

```
kg,r,time,timex,X          :vector1;
epsdivk,Fm,mesp,mm,omega,sigma,Tadim,visc          :vector2;
```

```
{** LEITURA DE DADOS **}
```

```
procedure transfere_para_variaveis;
```

```
{Esta procedure deve ser usada para transferir os valores lidos pela procedure
"le_variaveis" para as variaveis do seu programa.
```

```
As variaveis lidas, estar,,o em forma de string em "mlv[n].saida" onde "n"
, um número entre 1 e 100}
```

```
var
```

```
i,numw,ce : word;
```

```
numr : real;
```

```
begin
```

```
    val(mlv[01].saida,T,ce);
    val(mlv[02].saida,pCl2,ce);
    val(mlv[03].saida,Q,ce);
    val(mlv[04].saida,dp,ce);
    val(mlv[05].saida,massas,ce);
    val(mlv[06].saida,texp,ce);
    val(mlv[07].saida,kr,ce);
    val(mlv[08].saida,eps,ce);
    val(mlv[09].saida,L,ce);
```

```
end {transfere_para_variaveis};
```

```
procedure transfere_para_levar;
```

```
{Esta procedure deve ser usada quando se deseja valores "ddefaults" para as
vari veis a serem lidas. Para tal, preenche-se "mlv[n].saida" que ,
uma vari vel do typo "string[20]", com os valores que se deseja transferir}
```

```
var
```

```
i,k : word;
```

```
begin
```

```
    assign(arqentra,'flbdata.dat');
    reset(arqentra);
```

```
    for i := 1 to maxlevar-1 do
        readln(arqentra,mlv[i].saida);
```

```
    close(arqentra);
```

```
end {transfere_para_levar};
```

```
procedure guarda_variaveis;
```

```
begin
```

```
  assign(arqentra,'flbdata.dat');
```

```
  rewrite(arqentra);
```

```
  for i := 1 to maxlevar-1 do
```

```
    writeln(arqentra,mlv[i].saida);
```

```
close(arqentra);
```

```
end {guarda_variaveis};
```

```
procedure gera_levar;
```

{ Esta procedure enche o record "mlv" (menu le variaveis) com as posições e tamanhos desejados.

Observe que:

i -> número sequencial 1..n

pc -> posição da coluna do título

pl -> posição da linha do título e da variável (obrigatoriamente as mesmas)

pcv -> posição da coluna da variável

nc -> número de colunas do título (máximo de 60 caracteres)

ncv -> número de colunas da variável (máximo de 20 caracteres)

ndc -> se variável real "r" -> número de decimais

tip -> tipo, a saber: s -> string

 r -> real

 w -> word

 0 -> (zero) sem variável. Deve ser usada para

 menus de escolha

 obs. São letras minúsculas e 0 zero

tit -> título

var -> se você desejar pode estabelecer um valor default para a variável através deste espaço (em forma de string) }

```
begin
```

```
(*           p   n n t t           v  
           p p c n c d i i           a  
           i c l v c v c p t           r *)
```

```
  enche_menu_levar (01,05,03,56,50,12,0,'r',
```

```
  'Temperatura (°C) ');
```

```
  enche_menu_levar (02,05,04,56,50,12,2,'r',
```

```

'Press.,o parcial de Cl2 (atm) ','");
enche_menu_levar (03,05,05,56,50,12,2,'r',
'Vazao do gas (l/min) ','");
enche_menu_levar (04,05,06,56,50,12,4,'r',
'Difmetro medio das part;culas (cm) ','");
enche_menu_levar (05,05,07,56,50,12,4,'r',
'Massa inicial de silicio (g) ','");
enche_menu_levar (06,05,08,56,50,12,0,'r',
'Tempo total do experimento (min) ','");
enche_menu_levar (07,05,09,56,50,12,4,'r',
'Constante cinetica (cm/s) ','");
enche_menu_levar (08,05,10,56,50,12,4,'r',
'Porosidade do leito (-) ','");
enche_menu_levar (09,05,11,56,50,12,1,'r',
'Altura do leito (mm) ','");
enche_menu_levar (10,05,12,56,50,00,0,'0',
'<ENTER> PARA EXECUTAR O MODELO ','");
maxlevar := 10;

end {gera_levar};

procedure le_variaveis;

{ Esta procedure le as vari veis, usando as procedures da unit "levar".
Os blocos com o coment rio (* i *) s,,o indispens veis.
Os demais blocos (a:=5.5; ...) s,,o apenas para este exemplo. }
begin

clrscr;
zera_mlv;
gera_levar;
transfere_para_levar; (* i *)
manipula_levar;
guarda_variaveis;
transfere_para_variaveis;

end {le_variaveis};

procedure propriedades_do_gas;

type matriz = ARRAY [1..5,1..5] of real;
type matrix = ARRAY [0..10,0..60] of real;

var
aa,bb,cc,dd,ee      :real;

```

```
fiv      :matriz;
deno     :matrix;
```

```
begin
```

```
  {** CALCULO DA MASSA ESPECIFICA DO GAS **}
```

```
PT := 1.0;
Tabs := T+273.16;
mespg := 0;
```

```
  for i:= 1 to n1 do
  begin
```

```
    mesp[i] := (PT*mm[i])/(82.06*Tabs);
    mespg := mespg+Fm[i]*mesp[i];
```

```
  end {for i};
```

```
  {** CALCULO DA VISCOSIDADE DO GAS **}
```

```
  for i:= 1 to n1 do
  begin
```

```
    Tadim[i] := Tabs/epsdivk[i];
```

```
    aa := 2.481*Exp(-(Tadim[i]/0.4364));
    bb := 0.7108*Exp(-(Tadim[i]/1.874));
    cc := 0.343*Exp(-(Tadim[i]/27.58));
```

```
    omega[i] := 0.5878+aa+bb+cc;
```

```
    visc[i] := 2.6693e-5*(sqrt(mm[i]*Tabs)/(PT*sqrt(sigma[i])*omega[i]));
```

```
  end {for i};
```

```
  for i:= 1 to n1 do
  begin
```

```
    for j:=1 to n1 do
    begin
```

```
      dd := Exp(-0.5*(Ln(1+(mm[i]/mm[j]))));
      ee := sqrt(1+sqrt(visc[i]/visc[j])*Exp(0.25*Ln(mm[j]/mm[i])));
```

```

        fiv[i,j] := (dd*ee)/sqrt(8);
    end {for j};
end {for i};

deno[i,0] := 0;

for i := 1 to n1 do
begin

    for j := 1 to n1 do
    begin

        deno[i,j] := deno[i,j-1]+Fm[j]*fiv[i,j];

    end {for j};

    end {for i};

viscg := 0;

for i := 1 to n1 do
begin

    viscg := viscg+((Fm[i]*visc[i])/deno[i,n1]);

    end {for i};

end {propriedades_do_gas};

procedure difusividade_molecular;
{Calculo da difusividade molecular do par A-B}

var
aaa,bbb,ccc,ddd,eee,fff    real;

begin

```

```

sigmaAB := (sigma[1]+sigma[2])/2;
epsdivkAB := sqrt(epsdivk[1]*epsdivk[2]);

TadimAB := Tabs/epsdivkAB;

aaa := 2.633*Exp(-(TadimAB/0.3350));
bbb := 0.8583*Exp(-(TadimAB/1.497));
ccc := 0.3515*Exp(-(TadimAB/23.54));

omegaDAB := 0.52388+aaa+bbb+ccc;

ddd := 1.8583e-3*(sqrt(Exp(3*Ln(Tabs))*((1/mm[1])+(1/mm[2]))));
eee := PT*sqr(sigmaAB)*omegaDAB;

DAB := ddd/eee;

end {difusividade_molecular};

procedure modelo;

var
coef1,coef2,coef3,c1,c2,c3,c4,c5,c6 :real;

type vector1 = ARRAY [0..120] of real;

begin

Co := pCl2/(82.06*Tabs);

Di := 4.4;
Ai := (Pi*sqr(Di))/4;
Qexp := ((Q*1000)/60)*(Tabs/298);
uexp := Qexp/Ai;

mesps:= 2.32;

ro:=dp/2;

Rep :=(uexp*dp*mespg)/viscg;
Sc :=viscg/(mespg*DAB);
z :=Rep*exp(0.6*Ln((10*dp)/L));

```

```

c1 :=(0.72*DAB*Exp((1/3)*Ln(Sc)))/2;
c2 :=(2*mespg*uexp)/viscg;
c3 :=Exp(0.6*Ln(20/L));
c4 :=Exp(0.95*Ln(c2*c3));

```

```

alfa :=c1*c4;

```

```

beta :=0.48*alfa;

```

```

kg[0] :=alfa*Exp(0.52*Ln(ro));

```

```

coef1 := (Co*Ai*uexp*Exp(3*Ln(ro))*28.086)/(2*3*massas);
coef2 := (3*massas)/(Ai*uexp*Exp(3*Ln(ro))*mesps);

```

```

{***** "LOOP" DO TEMPO *****)

```

```

{CONDICOES INICIAIS}

```

```

r[0] := ro;
time[0] := 0;
X[0] := 0;

```

```

gn := ro;

```

```

for j := 1 to texp do

```

```

begin

```

```

time[j] := j;
timex[j] := j*60;

```

```

REPEAT

```

```

rtent := gn;
coef3 := (Exp(0.48*Ln(ro))-Exp(0.48*Ln(rtent)))/beta;

```

```

kg[j] := alfa*Exp(0.52*Ln(rtent));
k := 1/((1/kg[j])+(1/kr));

```

```

gun := (coef1/(sqr(rtent)*k))*
      (1-Exp(-(coef2*sqr(rtent)*k)))*timex[j];

gn := ro-kr*(gun-coef3);

if (gn <= 0) then
gn := 0.00001;

UNTIL abs(rtent-gn) < 0.000001;

r[j] := rtent;
X[j] := 1-Exp(3*Ln(r[j]/ro));

end {for j};

rf :=r[texp];

c5 :=alfa*(exp(1.52*Ln(ro))-Exp(1.52*Ln(rf)));
c6 :=1.52*(ro-rf);

kgmed := c5/c6;

RDF :=1/kgmed;
RRQ :=1/kr;

end {modelo};

procedure imprime_resultados;
begin

assign (arqtex1,'emilia.dat');
rewrite (arqtex1);

for j := 0 to texp do

begin

writeln (arqtex1,time[j]:9:2,X[j]:16:4);

end {forj};

close (arqtex1);

```

```
assign (arqtex2,'roberto.dat');
rewrite (arqtex2);

for j := 0 to texp do

begin

writeln (arqtex2,time[j]:9:2,kg[j]:16:4);

end {for j};

close (arqtex2);

end {imprime_resultados};
```

```
{*** PROGRAMA PRINCIPAL ***}
```

```
BEGIN
```

```
esconde_cursor;
le_variaveis;
esconde_cursor;
n1 := 1;
n2 := 2;
Fm[1] := 1;
mm[1] := 70.91;
mm[2] := 70.91;
sigma[1] := 4.1150;
sigma[2] := 4.1150;
epsdivk[1] := 357.0;
epsdivk[2] := 357.0;
propriedades_do_gas;
difusividade_molecular;
modelo;
imprime_resultados;
```

```
END.
```

PROGRAM SILCLOR;

{Modelagem da cloracao de silicio em leito fixo}

uses BGIS6,CRT,DOS,GRAPH,LEVAR,PRINTER,UTILITAR;

{** DECLARACAO DE VARIAVEIS **}

CONST

NLinhasm = 17;

zera = 0;

nao_zera = 1;

zero = 1.0e-12;

limpa='';

type

s60 = string[60];

s30 = string[30];

var

RESP,TECLA,car :char;

OP,coderro,prov,cod,ext,tcl,gd,gm :integer;

le_dado :array[1..30] of s60;

indica :array[1..30] of word;

arqdado :text;

na_tela :boolean;

ultimo_poslin :word;

txt :string;

type vector1 = ARRAY [0..120] of real;

type vector2 = ARRAY [1..3] of real;

var

chave :boolean;

arqtex1 :text;

i,j,texp :integer;

n1,n2 :word;

Ai,alfa,beta,Co,DAB,Di,dp,epsdivkAB,eps,fun,

gn,gun,k,kgest,kgmed,kgRM,kr,L,massas,mespg,

mesps,omegaDAB,pCl2,PT,Q,Qexp,RDF,RRQ,Rep,

ro,rtent,Sc,sigmaAB,T,Tabs,TadimAB,uexp,viscg :real;

```

r,time,timex,X                               :vector1;

epsdivk,Fm,mesp,mm,omega,sigma,Tadim,visc    :vector2;

```

```

(** LEITURA DE DADOS **)

```

```

procedure transfere_para_variaveis;

```

```

{Esta procedure deve ser usada para transferir os valores lidos pela procedure
"le_variaveis" para as variaveis do seu programa.

```

```

As variaveis lidas, estar,,o em forma de string em "mlv[n].saida" onde "n"
, um número entre 1 e 100}

```

```

var

```

```

i,numw,ce : word;

```

```

numr : real;

```

```

begin

```

```

    val(mlv[01].saida,T,ce);
    val(mlv[02].saida,pCl2,ce);
    val(mlv[03].saida,Q,ce);
    val(mlv[04].saida,dp,ce);
    val(mlv[05].saida,massas,ce);
    val(mlv[06].saida,texp,ce);
    val(mlv[07].saida,kr,ce);
    val(mlv[08].saida,eps,ce);
    val(mlv[09].saida,L,ce);
    val(mlv[10].saida,kgmed,ce);

```

```

end {transfere_para_variaveis};

```

```

procedure transfere_para_levar;

```

```

{Esta procedure deve ser usada quando se deseja valores "defaults" para as
vari veis a serem lidas. Para tal, preenche-se "mlv[n].saida" que ,
uma vari vel do typo "string[20]", com os valores que se deseja transferir}

```

```

var

```

```

i,k : word;

```

```

begin

```

```

    assign(arqentra,'flbdata.dat');
    reset(arqentra);

```

```

    for i := 1 to maxlevar-1 do
        readln(arqentra,mlv[i].saida);

```

```

    close(arqentra);

```

```
end {transfere_para_levar};
```

```
procedure guarda_variaveis;
```

```
begin
```

```
  assign(arqentra,'flbdata.dat');
```

```
  rewrite(arqentra);
```

```
  for i := 1 to maxlevar-1 do
```

```
    writeln(arqentra,mlv[i].saida);
```

```
close(arqentra);
```

```
end {guarda_variaveis};
```

```
procedure gera_levar;
```

{ Esta procedure enche o record "mlv" (menu le variaveis) com as posições e tamanhos desejados.

Observe que:

i -> número sequencial 1..n

pc -> posição da coluna do título

pl -> posição da linha do título e da variável (obrigatoriamente as mesmas)

pcv -> posição da coluna da variável

nc -> número de colunas do título (máximo de 60 caracteres)

ncv -> número de colunas da variável (máximo de 20 caracteres)

ndc -> se variável real "r" -> número de decimais

tip -> tipo, a saber: s -> string

 r -> real

 w -> word

 0 -> (zero) sem variável. Deve ser usada para

 menus de escolha

 obs. Sê letras minúsculas e 0 zero

tit -> título

var -> se voce desejar pode estabelecer um valor default para a variável através deste espaço(em forma de string) }

```
begin
```

```
(*           p  n n t  t           v
           p p c n c d i i           a
           i c l v c v c p t           r *)
```

```
  enche_menu_levar (01,05,03,56,50,12,0,'r',
'Temperatura (°C) ');
```

```
  enche_menu_levar (02,05,04,56,50,12,2,'r',
```

```

'Pressão parcial de Cl2 (atm) ');
enche_menu_levar (03,05,05,56,50,12,2,'r',
'Vazão do gás (l/min) ');
enche_menu_levar (04,05,06,56,50,12,4,'r',
'Difusividade média das partículas (cm²/s) ');
enche_menu_levar (05,05,07,56,50,12,4,'r',
'Massa inicial de silício (g) ');
enche_menu_levar (06,05,08,56,50,12,0,'r',
'Tempo total do experimento (min) ');
enche_menu_levar (07,05,09,56,50,12,4,'r',
'Constante cinética (cm/s) ');
enche_menu_levar (08,05,10,56,50,12,4,'r',
'Porosidade do leito (-) ');
enche_menu_levar (09,05,11,56,50,12,1,'r',
'Altura do leito (mm) ');
enche_menu_levar (10,05,12,56,50,12,4,'r',
'Coeficiente de transferência de massa médio (cm/s) ');
enche_menu_levar (11,05,13,56,50,00,0,'0',
'<ENTER> PARA EXECUTAR O MODELO ');
maxlevar := 11;

```

```
end {gera_levar};
```

```
procedure le_variaveis;
```

```

{ Esta procedure le as variáveis, usando as procedures da unit "levar".
  Os blocos com o comentário (* i *) são indispensáveis.
  Os demais blocos (a:=5.5; ...) são apenas para este exemplo. }
begin

```

```

  clrscr;
  zera_mlv;
  gera_levar;
  transfere_para_levar; (* i *)
  manipula_levar;
  guarda_variaveis;
  transfere_para_variaveis;

```

```
end {le_variaveis};
```

```
procedure propriedades_do_gas;
```

```

type matriz = ARRAY [1..5,1..5] of real;
type matrix = ARRAY [0..10,0..60] of real;

```

```
var
```

```
aa,bb,cc,dd,ee      :real;
```

```
fiv                  :matriz;
```

```
deno                  :matrix;
```

```
begin
```

```
  {** CALCULO DA MASSA ESPECIFICA DO GAS **}
```

```
PT := 1.0;
```

```
Tabs := T+273.16;
```

```
mespg := 0;
```

```
  for i:= 1 to n1 do
```

```
    begin
```

```
      mesp[i] := (PT*mm[i])/(82.06*Tabs);
```

```
      mespg := mespg+Fm[i]*mesp[i];
```

```
    end {for i};
```

```
  {** CALCULO DA VISCOSIDADE DO GAS **}
```

```
  for i:= 1 to n1 do
```

```
    begin
```

```
      Tdim[i] := Tabs/epsdivk[i];
```

```
      aa := 2.481*Exp(-(Tdim[i]/0.4364));
```

```
      bb := 0.7108*Exp(-(Tdim[i]/1.874));
```

```
      cc := 0.343*Exp(-(Tdim[i]/27.58));
```

```
      omega[i] := 0.5878+aa+bb+cc;
```

```
      visc[i] := 2.6693e-5*(sqrt(mm[i]*Tabs)/(PT*sqr(sigma[i])*omega[i]));
```

```
    end {for i};
```

```
  for i:= 1 to n1 do
```

```
    begin
```

```
      for j:=1 to n1 do
```

```
        begin
```

```

        dd := Exp(-0.5*(Ln(1+(mm[i]/mm[j]))));
        ee := sqrt(1+sqrt(visc[i]/visc[j])*Exp(0.25*Ln(mm[j]/mm[i])));
        fiv[i,j] := (dd*ee)/sqrt(8);

        end {for j};

    end {for i};

deno[i,0] := 0;

    for i := 1 to n1 do
    begin

        for j := 1 to n1 do
        begin

            deno[i,j] := deno[i,j-1]+Fm[j]*fiv[i,j];

            end {for j};

        end {for i};

viscg := 0;

    for i := 1 to n1 do
    begin

        viscg := viscg+((Fm[i]*visc[i])/deno[i,n1]);

        end {for i};

end {propriedades_do_gas};

procedure difusividade_molecular;

{Calculo da difusividade molecular do par A-B}

var
aaa,bbb,ccc,ddd,eee,fff :real;

```

```
begin
```

```
sigmaAB := (sigma[1]+sigma[2])/2;
epsdivkAB := sqrt(epsdivk[1]*epsdivk[2]);
```

```
TadimAB := Tabs/epsdivkAB;
```

```
aaa := 2.633*Exp(-(TadimAB/0.3350));
bbb := 0.8583*Exp(-(TadimAB/1.497));
ccc := 0.3515*Exp(-(TadimAB/23.54));
```

```
omegaDAB := 0.52388+aaa+bbb+ccc;
```

```
ddd := 1.8583e-3*(sqrt(Exp(3*Ln(Tabs))*((1/mm[1])+(1/mm[2]))));
eee := PT*sqr(sigmaAB)*omegaDAB;
```

```
DAB := ddd/eee;
```

```
end {difusividade_molecular};
```

```
procedure modelo;
```

```
var
c1,c2,c3,c4,c6,coef1,coef2,coef3      :real;
```

```
type vector1 = ARRAY [0..120] of real;
```

```
begin
```

```
Co := pCl2/(82.06*Tabs);
```

```
Di := 4.4;
```

```
Ai := (Pi*sqr(Di))/4;
```

```
Qexp := ((Q*1000)/60)*(Tabs/298);
```

```
uexp := Qexp/Ai;
```

```
mesps := 2.32;
```

```
ro := dp/2;
```

```
Rep := (uexp*dp*mespg)/viscg;
```

```
Sc := viscg/(mespg*DAB);
```

```
kgest := (2*DAB/dp);
```

```
kgRM := (DAB/dp)*(2.0+0.6*(Exp((1/3)*Ln(Sc))*sqrt(Rep)));
```

```
k := 1/((1/kgmed)+(1/kr));
```

```
coef1 := (Co*Ai*uexp*Exp(3*Ln(ro))*28.086)/(2*3*massas);
```

```
coef2 := (3*massas)/(Ai*uexp*Exp(3*Ln(ro))*mesps);
```

```
{***** "LOOP" DO TEMPO *****}
```

```
{CONDICOES INICIAIS}
```

```
r[0] := ro;
```

```
time[0] := 0;
```

```
X[0] := 0;
```

```
gn := ro;
```

```
for j := 1 to texp do
```

```
begin
```

```
time[j] := j;
```

```
timex[j] := j*60;
```

```
REPEAT
```

```
rtent := gn;
```

```
gun := (coef1/(sqr(rtent)*k))*  
      (1-Exp(-(coef2*sqr(rtent)*k)))*timex[j];
```

```
gn := ro-k*gun;
```

```
if (gn <= 0) then
```

```
gn := 0.00001;
```

```
UNTIL abs(rtent-gn) < 0.000001;
```

```
r[j] := rtent;
```

```
X[j] := 1-Exp(3*Ln(r[j]/ro));

end {for j};

RDF := 1/kgmed;
RRQ := 1/kr;

end {modelo};

procedure imprime_resultados;
begin

assign (arqtex1,'emilia.dat');
rewrite (arqtex1);

    for j := 0 to texp do

        begin

            writeln (arqtex1,time[j]:9:2,X[j]:16:4);

        end {for j};

    close (arqtex1);

end {imprime_resultados};

{*** PROGRAMA PRINCIPAL ***}

BEGIN

esconde_cursor;
le_variaveis;
esconde_cursor;
n1 := 1;
n2 := 2;
Fm[1] := 1;
mm[1] := 70.91;
mm[2] := 70.91;
```

```
sigma[1] := 4.1150;  
sigma[2] := 4.1150;  
epsdivk[1] := 357.0;  
epsdivk[2] := 357.0;  
propriedades_do_gas;  
difusividade_molecular;  
modelo;  
imprime_resultados;
```

```
END.
```

APÊNDICE 5

DADOS RELATIVOS AO SILÍCIO E AO GÁS CLORO UTILIZADOS NA SEÇÃO 5.1

Dados sobre o silício e o gás cloro utilizados na seção 5.1

| SILÍCIO | | | | |
|-------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Faixa granulométrica (malhas Tyler) | ρ_{Si} (kg/m ³) | d_{pmin} (m) | d_{pmed} (m) | d_{pmax} (m) |
| -4+14 | 2320 | $1,19 \times 10^{-3}$ | $2,10 \times 10^{-3}$ | $4,76 \times 10^{-3}$ |
| -65+200 | 2320 | $0,74 \times 10^{-4}$ | $1,32 \times 10^{-4}$ | $2,10 \times 10^{-4}$ |

| CLORO | | | |
|------------------|------------------------------|---|---|
| Temperatura (°C) | μ_{Cl_2} (g/cm.s) | ρ_{Cl_2} (kg/m ³) | U_{Cl_2} 10 ² . (m/s) |
| 500 | $3,00 \times 10^{-4}$ | 1,119 | 5,10 (Q = 1,80L/min) |
| 700 | $3,87 \times 10^{-4}$ | 0,889 | 6,44 (Q = 1,80L/min) |
| | | | 3,58 (Q = 1,00L/min) |
| | | | 1,79 (Q = 0,50L/min) |
| | | | 0,72 (Q = 0,20L/min) |

$$g = 9,80 \text{ m/s}^2$$

$$D_{\text{Cl}_2} = 0,57 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$C_{\text{Cl}_2}^b = 1,253 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MURPHY, G.F. & BROWN, R.E. **Silicon**. In: U.S. Bureau of mines. **Mineral facts and problems**. Washington, U.S. Government, 1985. (Bulletin 675).
- 2 - CROSSMAN, L. D. & BAKER, A. Polysilicon Technology. **Semiconductor Silicon 1977**. Electrochemical Society Softbound Symposium Series, Princeton, N. J. p.18-31,1977.
- 3 - GREGOLIM, S.A.P.; CARVALHO, J.W.C.; CAMPOS FILHO, M.P. Produção e purificação de triclorosilano. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, XXXV. Set, 1980. **Anais....** São Paulo: ABM, v. 2, p. 267-280.
- 4 - CHOPRA, K.S. Characterization of silicon metalurgical. In: INTERNATIONAL FERRO ALLOYS CONGRESS, 5th. Apr, 1989. **PROCEEDINGS ...** New Orleans: FERRO ALLOYS, V. 23-26, p. 224-227.
- 5 - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília, DNMP, 1991.
- 6 - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral**. Brasília, DNPM, 1996.
- 7 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FERRO LIGAS. **Boletim Informativo**. Belo Horizonte, ABRAFE, 1996.
- 8 - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Estatístico do Brasil**. Brasília, DNPM, 1994.

- 9 - HUNT, L.P. Low-cost, low-energy processes for producing Silicon. **Semiconductor Silicon 1977. The Electrochemical Society Softbound Symposium Series**, Princeton, N. J., p.803-819, 1977.
- 10 - ANDRADE, A.M. O ciclo do silício, do quartzito à lâmina de silício. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROELETRÔNICA, 9 - 11 de setembro, 1981, **Anais...** São Paulo: 1981. v.2, p. 371-405.
- 11 - GOMES, M.R. O silício de grau metalúrgico. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROELETRÔNICA, 9 - 11 de setembro, 1981, **Anais...** São Paulo: 1981. v.2, p. 407-421.
- 12 - STILLWELL, W.D.; BOOTH, H.S. Trichlorosilane. **J. Am. Chem. Soc.** v.56, p. 1529 - 1530, 1934.
- 13 - SHIIHARA, I. & IYODA, J. Preparation of chloropolysilane from the copper-catalysed reaction of silicon metal and hydrogen chloride. **Bull. Chem. Soc. of Japan**, v.32, p.636-654, 1959.
- 14 - CHEN, C.C.; CHANG, M.M.; SHU, F.R.; LIU, C.S. Chemical purification of silicon part I. Chlorination of low purity silicon. **Journal of the Chinese Inst. of Chem. Eng.**, v. 5, p. 93-98, 1974.
- 15 - UNION CARBIDE CORPORATION. US Patent. 4,585,643. **Process for preparing chlorosilanes from silicon and hydrogen chloride using an oxygen promoter.** BARKER T.H. Apr. 29, 1986.
- 16 - EMBLEM H.G. & HARGREAVES, K. The preparation of isopropyl silicate from chlorosilanes obtained by reacting Si with hydrogen chloride. **J. Appl. Chem.**, v. 15, p.527-530, 1965.
- 17 - BRALLIER, P.S. The chlorination of metals. **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, v. 49, p. 257-266, 1926.
- 18 - HUTCHINS, O. Silicon Tetrachloride. **Am. Electrochem. Soc.**, p. 35-309, 1919.

- 19 - ALEKSANDROWICZ, M. A preparação de triclorsilano à partir de Si-GM em reator de leito fluidizado. In: SIMPÓSIO MICROELETRÔNICO DE SÃO PAULO, 1º. 9 - 11, setembro, 1981, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1981. v. 1, p.439-452.
- 20 - CASELLA, E.L. **Contribuição ao estudo da cinética da reação entre silício de grau metalúrgico e cloreto de hidrogênio gasoso para a obtenção de triclorsilano.** , São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP.
- 21 - ALENCAR, M.L.S.M. **Modelagem matemática e simulação do reator de leito fluidizado para a reação de silício e gás clorídrico para obtenção de triclorsilano.** São Paulo: 1989. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da USP.
- 22 - VALENTE, M.J. **Desenvolvimento de um reator de leito fluidizado em escala piloto para a reação entre silício e cloreto de hidrogênio gasoso destinado a produção de triclorsilano.** São Paulo: 1992. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da USP.
- 23 - GREGOLIM, J.A.R.; CAPOCHI, J.D.T.; CAMPOS FILHO, M.P. O silício de alta pureza como matéria prima para a indústria eletrônica. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS ,XXV.Set.,1980. **Anais...** São Paulo: ABM, 1980. v.2, p.217-228.
- 24 - CARVALHO, J.W.C. **Desenvolvimento de um processo para a obtenção de triclorsilano a partir de silício metalúrgico nacional, destinado a produção de grau eletrônico.** São Paulo: 1980. Dissertação (Mestrado) - UNICAMP, Campinas.
- 25 - BERZELIUS, J.J. Preparation of silicon tetrachloride. **Svencka Akad. Handl.**, p. 45-57, 1824. apud ADRIANOV, K. Preparation of silicon tetrachloride and its use as a bases for obtaining silicic acid esters. **Comp. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S.** V. XXVIII, (1), p. 66-69, 1940.

- 26 - ADRIANOV, K. Preparation of silicon tetrachloride and its use as a bases for obtaining silicic acid esters. **Comp. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S.** V. XXVIII, (1), p. 66-69, 1940.
- 27 - TROOST, L & HAUTEFEUILLE, P. Recherches sur le silicium, ses sous-fluorures, ses sous chlorures et ses oxychlorures. Derivés organiques des oxichlorures. Derivés organiques des oxichlorures de silicium. **Comp. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S.** V. LXXIII, (73), p. 563, 1871.
- 28 - MARTIN, G. Researches on silicon compounds. Part VI. **J. Chem. Soc.**, 105, p. 2836-2856, 1914.
- 29 - ESTADOS UNIDOS. US. Patent 2.401.544. **Production of silicon tetrachloride and titanium tetrachloride.** BRALLIER, P.S. Jun. 24, 1943.
- 30 - ESTADOS UNIDOS. US. Patent 2.843.458. **Process for producing silicon tetrachloride.** BEATTIE, R.D. & MICHEL, L.P. Oct. 20, 1955.
- 31 - BELIY, A.P.; GORBUNOV, A.I.; FLID, R.M.; GOLUBITSOV, S.A.; FEL'DSHTEIN, N.S.; TROFIMOVA, I.V. Kinetic investigation of the reaction of silicon with hydrogen chloride. **Collection Czechoslov Chem. Commun.** V. 32, 1966.
- 32 - LI, K.Y.S.H. & HO, T.C. Hydrochlorination of silicon in a fluidized-bed reactor. **Aiche Symp. Ser.**, 84, p. 125-144, 1989.
- 33 - CUNNINGHAM, L.D. Silicon. In: U.S. Bureau of Mines. **Annual Report:** Washington, U.S. Government of the Interior, Sep. 1993.
- 34 - RONG, H.M. Quality criteria for silicon used for organo silicon industry. **Metallwissenschaft** 42, Jahrgang, Heft 7, Jul, 1988, p. 681-684.
- 35 - SCHEI, A. Metallurgical production of high purity silicon. In: INTERNATIONAL FERRO ALLOYS CONGRESS 4, 1986. **PROCEEDINGS ... FERRO ALLOYS**, p. 397-489.

- 36 - RONG, H.M. **Silicon for the direct process to methylchlorosilanes.** Trondheim: 1992. Thesis (Doutorado). Institutt for Vorganisch Kjemi - Norges Tekniske Hogskole.
- 37 - BEATTY, C.L. & VARSHNEY, S.K. Formation of silicon carbide and silicon nitride by vapor - phase reaction. **Composites and Advanced Ceramic Materials. Am. Cer. Soc.** Jan, 1982. p. 17-21.
- 38 - FERREIRA NETO, J.B. **Estudo do comportamento das impurezas de Al e Ca contidos no silício em contato com escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃.** São Paulo: (1991). Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP - IPT.
- 39 - FERREIRA NETO, J.B. & VALLS TOSETTI, J.P. Refino de silício grau metalúrgico - 1ª Parte. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 48º, Jul 1993. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABM, v.2. p. 107-129.
- 40 - JOSÉ MARTINS, A. **Contribuição ao estabelecimento de critérios de qualidade para avaliação do silício metálico de grau químico.** São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.
- 41 - LUSTMAN, B. & KERZE, Jr., F. **The metallurgy of zirconium.** New York, Mc Graw-Hill, 1955. (National nuclear energy series, VII-4).
- 42 - LEMOS, C. Quartzo e silício. **Informativo INT.** V. 19 (38). Jan-Abr, 1987 (issn 0019-0233).
- 43 - ESTADOS UNIDOS. **Metals & Minerals. Annual Review.** Washington, p. 91-92, 1992.
- 44 - EMPRESAS PRODUTORAS DE FERRO LIGAS. **Brasil Mineral**, 140: 1995. (ISSN 0102-4728)

- 45 - FERREIRA NETO, J.B. **Desenvolvimento de processo de obtenção de silício de grau químico (Si-GQ) com graus de reatividade e seletividade controlados.** Projeto PADCT - Sub-programa de Novos Materiais, Fev. 1994.
- 46 - ROCHOW, E.G. **The Direct Process of Organosilicon Compound.** Contribution from the Research Laboratory of GECCO. Junho, 1945.
- 47 - TUSET, J.K. Principles of silicon refining. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON REFINING AND ALLOYING OF LIQUID ALUMINIUM AND FERRO ALLOYS CONGRESS, Aug, 1985. **PROCEEDINGS ...** Trondheim, Norway: FERRO ALLOYS, p. 1-4.
- 48 - METALS HANDBOOK, V.I, ed. Am, Soc. for Metals, 1961.
- 49 - KUBASCHEWSKI, O. & ALCOCK, C.B. **Metallurgical Thermochemistry.** Oxford, Pergamon Press, 5^a ed., 1979.
- 50 - FISCHER & PORTER CO. **Handbook Tri-flat Variable - area flowmeters.** Pennsylvania (Handbook 10A9010).
- 51 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Silício metálico para fins metalúrgicos** - NBR 6196. Rio de Janeiro: Jul. 1987.
- 52 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÁLCALIS E CLORO DERIVADOS - ABICLOR. **Manual de cloro.** Rio de Janeiro: 1982.
- 53 - CANTERSORD, J.H. & COLTON, R. **Halides of transition metals.** London, John Wiley, 1968. p. 28-39, 111-125.
- 54 - NIEBERLEIN, V.A. Low-temperature chlorination of columbium - bearing titanium minerals. **Report of Investigations n^o 5349.** Bureau of Mines, 1957.
- 55 - HENDERSON, A.W. et all. Chlorination of euxenite concentrate. **Ind. and Eng. Chem., V. 50(4), p. 611-612, 1958.**

- 56 - ROWE, L.W. & OPIE, W.R. Production and purification of $TiCl_4$. **Transactions AIME Journal of Metals**, p. 1189 - 1193, 1955.
- 57 - STEPHENS, W.W. & GILBERT, H.L. Chlorination of zirconium oxide. **Journal of Metals. Transactions AIME**, V. 194, p. 733-737, 1952.
- 58 - SHELTON, S.M.; DILLING, E.D.; Mc CLAIN, J.H. Zirconium metal production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, August, 1955, **PROCEEDINGS ... 1955**, V.8, p. 505-550.
- 59 - KROLL, W.J.; SCHELE CHTEN, A.W.; YERKES, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. **J. Electrochem. Soc.**, 91(16), p. 123-134, 1947.
- 60 - ALMEIDA, N.N. & CAMPOS, T.P. Ore treatment by chlorination at the materials department of IPD. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS TECHNOLOGY, 3rd, 14 - 17 agosto, 1972, **PROCEEDINGS ... Rio de Janeiro**: p. 284-291.
- 61 - ALMEIDA, N.N. & COELHO, J.G. A cloração dos concentrados de anatásio. **Metalurgia**, 32 (223): 399-406, 1976.
- 62 - CAMPOS, T.P; LAKSCHEVITZ Jr, A.; RADINO, H.L. **Extração de zircônio de caldasito por processo de cloração**. Relatório V.B., CTA - PMR, 1970.
- 63 - SUNDARAM, C.V. & SHARMA, B.P. Chloride process in rare metal extraction. In: INSA - BARC WINTER SCHOOL ON CHEMISTRY AND METALLURGY OF RARE METAL EXTRACTION, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay, P. 479-513, 1985.
- 64 - BROCCHI, E.A. & KOHLER, H.M. Cinética da cloração de nióbio em uma escória estanífera. In: MEETING OF SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, II. Maio 25-29, 1987. Rio de Janeiro. **Proceedings ... Rio de Janeiro**: ABM, 1987. V.2, p. 586-602.

- 65 - SAAB, M.W. Carbocloração do concentrado de anatásio em leito fluidizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METAIS, 44^º, Setembro 13-16, 1989. São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABM, 1989. V.2, p. 585-600.
- 66 - SOUZA, S.C.L.; BROCCHI, E.A.; FREITAS, L.R. Cloração redutora de materiais portadores de titânio. In: MEETING OF SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, II. Maio 25-29, 1987. Rio de Janeiro. **Proceedings ...** Rio de Janeiro: ABM, 1987. V.2, p. 570-580.
- 67 - MOURA, F.J. & BROCCHI, E.A. Análise fatorial aplicada à cloração de concentrado de pirocloro. In: MEETING OF SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, II. Maio 25-29, 1987. Rio de Janeiro. **Proceedings ...** Rio de Janeiro: ABM, 1987. V.2, p. 528-543.
- 68 - COSTA, N.G. ; BROCCHI, E.A.; MOURA, F.J. Cloração de concentrado de zirconita. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XIII. Setembro 26-29, 1988. São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABM, 1988. V. 2, p. 607-618.
- 69 - BROCCHI, E.A.; NETO, F.A.O. Cloração da liga ferro-nióbio. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XIV. Setembro 9-12, 1990. Salvador. **Anais ...** Salvador: ABM, 1990. V. 2, p. 655-665.
- 70 - SEO, E.S.M; TAKIISHI, H.; ANDREOLI, M.; PASCHOAL, J.O.A. Estudo da cloração de óxido de zircônio. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XIV. Setembro 9-12, 1990. Salvador. **Anais ...** Salvador: ABM, 1990. V. 2, p. 666-682.
- 71 - COSTA, N.G. & BROCCHI, E.A. Cloração de concentrado de zirconita. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XIV. Setembro 9-12, 1990. Salvador. **Anais ...** Salvador: ABM, 1990. V. 2, p. 682-686.

- 72 - GAMEIRO, D.H.; SILVA, F.T.; ADAMIAN, R. Aspectos fluidodinâmicos da carbocloração do concentrado de anatásio. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XIV. Setembro 9-12, 1990. Salvador. **Anais ...** Salvador: ABM, 1990. V. 2, p.698-712.
- 73 - FREITAS, L.R. & BROCCHI, E.A. Cinética da cloração do óxido de nióbio - um estudo comparativo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XIV. Setembro 9-12, 1990. Salvador. **Anais ...** Salvador: ABM, 1990. V. 2, p.715 - 730.
- 74 - JENA, P.K.; BROCCHI, E.A.; VILLELA, T.F.; GAMEIRO, D.H. Studies on chlorination of the oxides of zirconium and titanium by carbon tetrachloride. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XV. Setembro 13-16, 1992. São Lourenço - Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte: ABM, 1992. Parte B, p. 530-541.
- 75 - ZUCHERATO, E.A.; CÂMARA, E. Cloração em protótipo do óxido de zircônio grau nuclear. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XV. Setembro 13-16, 1992. São Lourenço - Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte: ABM, 1992. Parte B, p. 542-560.
- 76 - CARVALHO, R.J.; BROCCHI, E.A.; OLIVEIRA NETO, F.A. Modelo matemático para a cloração de uma liga Fe-Nb. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XV. Setembro 13-16, 1992. São Lourenço - Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte: ABM, 1992. Parte B, p. 561-579.
- 77 - SEO, E.S.M.; GAMEIRO, D.H.; BROCCHI, E.A. Aplicação dos diagramas de Schyll e de Geldart à cloração redutora da sílica. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XV. Setembro 13-16, 1992. São Lourenço - Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte: ABM, 1992. Parte B, p. 638-650.

- 78 - SEO, E.S.M.; SOUZA, OC.; SILVA, L.E.; ANDREOLI, M.; PASCHOAL, J.O.A. Obtenção de zircônio pela técnica de cloração em leito fluidizado In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11^º. Dezembro 11-14, 1994. Águas de São Pedro - São Paulo. **Anais ...** São Paulo: CBECIMAT, 1994, p. 411 -414.
- 79 - JENA, P.K.; BROCCHI, E.A.; GARCIA, R.I. Kinetic studies on carbon tetrachloride - niobium pentoxide reaction. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XVI. Setembro 3-6, 1995. Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABM, 1995, V-II, p. 373-384.
- 80 - SEO, E.S.M.; BROCCHI, E.A.; CARVALHO, R.J. Estudo da influência da vazão do gás e altura do leito na ustulação cloretante do silício metálico. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XVI. Setembro 3-6, 1995. Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABM, 1995, V-II, p. 385-396.
- 81 - CARVALHO, R.J.; QUEIROZ, C.A.R.; MOURA, F.J. Modelagem matemática da fluidodinâmica de reatores de leito fluidizado. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, XVI. Setembro 3-6, 1995. Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABM, 1995, V-II, p. 469 - 486.
- 82 - LANGMUIR, I. Chemical reactions at low pressures. **J. Am. Chem. Soc.** V. 37, 1915, p. 1139-1167. apud LANDSBERG, A. & BLOCK, F.E. A study of the chlorination kinetics of germanium, silicon, iron, tungsten, molybdenum, columbium and tantalum. **Report Investigations 6649**. U.S. Bureau of Mines, 1965, p. 1-25.
- 83 - MC KINLEY, J.D.Jr & SHULER, K.E. Kinetics of the high-temperature heterogeneous reaction of chlorine and nickel between 1200 and 1700 K. **J. Chem. Phys.**, V. 28, 1958, p. 1207-1212. Apud LANDSBERG, A. & BLOCK, F.E. A study of the chlorination kinetics of germanium, silicon, iron, tungsten, molybdenum, columbium and tantalum. **Report Investigations 6649**. U.S. Bureau of Mines, 1965, p. 1-25.

- 84 - MC KINLEY, J.D.Jr Translational energy accommodation in the nickel - chlorine surface reaction. **P. Phys. Chem.**, V.66, 1962, p. 554-556. Apud LANDSBERG, A. & BLOCK, F.E. A study of the chlorination kinetics of germanium, silicon, iron, tungsten, molybdenum, columbium and tantalum. **Report Investigations 6649**. U.S. Bureau of Mines, 1965, p. 1-25.
- 85 - FRUEHAM, R.J. The rate of chlorination of metals and oxides: Part I. Fe, Ni and Sn in chlorine. **Met. Transactions**, 1972, V. 3, p. 2585-2592.
- 86 - FRUEHAN, R.J. & MARTONIK, L.J. The rate of chlorination of metals and oxides: Part II. Iron and nickel in $\text{HCl}_{(g)}$. **Met. Transactions**, V.4, 1973, p. 2789-2792.
- 87 - LANDSBERG, A. & BLOCK, F.E. A study of the chlorination kinetics of germanium, silicon, iron, tungsten, molybdenum, columbium and tantalum. **Report Investigations 6649**. U.S. Bureau of Mines, 1965, p. 1-25.
- 88 - BRALLIER, P.S. The chlorination of metals. In: MEETING OF THE AMERICAN ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 49^o, 22 Apr. 1926, **Proceedings ...** Chicago: 1926, p. 257-266.
- 89 - ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 815.276. Silicon tetrachloride production. PALLISTER, T.K. Jun, 24, 1959.
- 90 - BARIN, I. & KNACKE, O. **Thermochemical properties of inorganic substances**. Editon 1972 and Supplement, 1976.
- 91 - PANKRATZ, L.B. **Thermodynamic properties of halides**. United States Department of the Interior . Bureau of Mines, 1984. p. 588-591 (Bulletin 674).
- 92 - OUTOKUMPU - HSC Chemistry for windows 2.0, Version 1.1. 94027-ORC-T, Nov. 1994.
- 93 - SZÉKELY, J. ; EVANS, J.W; SOHN, H.Y. **Gas-solid reactions**. Academic Press. New York London, 1976.

- 94 - REIS, M.L. **Aspectos cinéticos da cloração redutora de óxido de zircônio.** Rio de Janeiro: 1991. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- 95 - MOURA, F.J. **Estudo cinético da cloração dos óxidos de Nb, Ta, Ti contidos em uma escória proveniente da metalurgia do estanho.** Rio de Janeiro: 1986. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- 96 - HABASHI, F. **Principles of Extractive Metallurgy.** v. 1, Gordon and Breach Science Publisherd, 1980, p. 176.
- 97 - CAVALANTE, F.L.; LÚCIO, A. **Físico-química metalúrgica.** São Paulo, ABM, 1977.
- 98 - FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** Prentice-Hall International, Inc. 2a ed. New Jersey, 1992.
- 99 - SZEKELY, J. & THEMELIS, N.J. **Rate Phenomena in Process Metallurgy,** Wiley-Interscience, New York. 1971. p. 671.
- 100 - LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas - Cinética Aplicada.** Edgard Blécher Ltda. São Paulo, 1980.
- 101 - GASKELL, D.R. **An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering.** Macmillan, New York, 1992.
- 102 - WEN, C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. **Ind. Eng. Chem.** V. 60 (9), p. 34-54, 1968.
- 103 - KATO, K. ; KUBOTA, H; WEN, C. Y. Mass transfer in fixed and fluidized beds - Fluidization fundamentals and application. **Chem. Eng. Prog.** v. 66 (105) p. 87-99, 1970.
- 104 - KUNNI, D. & LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering.** Butterworth-Heinemem Series in Chem. Eng. (USA) 2ª ed., 1991.

- 105 - KUNNI, D. & LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. John Wiley & Sons, New York, 1969.
- 106 - RANZ, W.E. & MARSHALL, W.R. **Chem. Eng. Prog.**, v. 48, p. 141-146, p.173-180 1952.
- 107 - DJONA, M.; ALLAIN, E.; GABALLAH, I. Kinetics of chlorination and carbochlorination of molybdenum trioxide. **Metal. Mat. Trans. B**, 126, 1995, p. 703-709.
- 108 - GABALLAH, I.; DJONA, M.; ALLAIN, E. Kinetics of chlorination and carbochlorination of vanadium pentoxide. **Met. Mat. Trans. B** (26), 1995, p. 712-717.
- 109 - FAHIM, M.A. & FORD, J.D. Kinetics of hydrogen reduction of cobalt sulfide. **Can. J. Chem. Eng.** 54, 1976, p. 578-583.
- 110 - WEAST, R.C. **CRC Handbooks of Chemistry and Physics**. 58th ed. CRC PRESS INC. USA, 1977.
- 111 - BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis**. 4^a ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1981.
- 112 - EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo, Edgard Blücher, 1972. V. 1.
- 113 - JOHARI, O. Scanning Electron Microscopy. In: SCANNING ELECTRON MICROSCOPE SYMPOSIUM, Nov., 1968. **PROCEEDINGS ... Chicago: Scanning Electron Microscope**.
- 114 - GRACE, J.R. High-velocity fluidized bed reactors. **Chem. Eng. Sci.**, v.45 (8), p. 1953-1966, 1990.

- 115 - PACHECO, R.G. e FERREIRA, V.C.S. Dinâmica do leito de fluidização rápida. In: ENCONTRO NACIONAL DE CIÊNCIAS TÉRMICAS, IV. 1992. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Ciências mecânicas, 1992, p. 203-206.
- 116 - GELDART, D. The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas fluidized beds. **Powder Technology**, v. 6, p. 201-205, 1972.
- 117 - GELDART, D. Types of gas fluidization. **Powder Technology**, v. 7, p. 285-292, 1973.