JOÃO GUILHERME ROCHA POÇO

ESTUDO DA SÍNTESE DE DIMETILDICLOROSILANO A PARTIR DE CLORETO DE METILA E SILÍCIO

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

São Paulo 2001 JOÃO GUILHERME ROCHA POÇO

ESTUDO DA SÍNTESE DE DIMETILDICLOROSILANO A PARTIR DE CLORETO DE METILA E SILÍCIO

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Reinaldo Giudici

São Paulo 2001 Poço, João Guilherme Rocha

Estudo da síntese de dimetildiclorosilano a partir de cloreto de metila e silício, São Paulo, 2001

165 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Dimetildiclorosilano, 2. Síntese direta, 3. Reações entre silício e cloreto de metila, 4. Efeito de compensação, 5. Processo Rochow, 6. Metilclorosilanos.

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química. II t

À minha esposa e companheira Elaine e aos meus filhos Paula, João e Ana.

AGRADECIMENTOS

No decorrer deste projeto de doutorado a colaboração de diversas pessoas, que tiveram o intuito do sucesso deste trabalho, nos deram ânimo para tornar esse desafio mais uma etapa vencida. Gostaria de expressar essa gratidão.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, pela orientação nas horas decisivas, pelas diretrizes seguras e pela transmissão dessa segurança, pelo incentivo constante, por todas colaborações, discussões e sugestões profícuas, mas principalmente pela amizade.

Ao Eng. Marcelo Aparecido Mendonça, por todo auxílio prestado nas sucessivas montagens do processo, pela realização dos ensaios e garantia de reprodução dos procedimentos experimentais.

Aos Eng^s Luciana Igarashi, Erivelto Sartor Lima, Reberth Barreto Machado, Sérgio Mauro da Silva Neiro, Cristian Konishi, Sandra Cléia Silva que fizeram deste estudo o tema de seus estágios curriculares colaborando na montagem do processo e na realização de ensaios deste estudo.

Ao corpo técnico do Agrupamento de Processos Químicos do IPT, pelo constante apoio, discussões, aconselhamentos, companheirismo, em especial ao Prof. Dr. Marco Giulietti, pelo estímulo ao envolvimento com o programa de pósgraduação e revisão final do texto, ao Dr. Marcelo Seckler e Eng^o. Modesto Danese pelo estímulo e idéias, à Dra. Maria Inês Ré, Eng. Wagner Aldeia e Prof. Dr. Roberto Guardani e téc. Carlos Alberto da Silva, por todo o seu envolvimento na elaboração inicial e no decorrer deste projeto.

Aos Eng^s. João Batista Ferreira Neto, Daniel Rodrigues e Paulo de Freitas Nogueira, da Divisão de Metalurgia do IPT, pela proposição do tema desafiador, pela cumplicidade no desejo de sucesso e por todas as facilidades técnicas oferecidas necessárias à realização deste. Ao Eng. Humber Furlan, da EPUSP, por todo o material disponibilizado sobre corrosão anisotrópica de silício.

À Diretoria da Divisão de Química e Diretoria Técnica do IPT que aprovou a realização da etapa final deste projeto nas dependências do instituto.

E principalmente aos meus familiares e amigos que me apoiaram e souberam compreender minha ausência.

ÍNDICE

	LISTA DE FIGURAS LISTA DE TABELAS NOTAÇÃO ABREVIATURAS RESUMO				
		STRACT	_		
1	INTR	ODUÇAO	1		
2	REV	ISÃO DO ESTADO DA ARTE	4		
	2.1	Introdução	4		
	2.2	Definição geral do processo	4		
	2.3	O processo industrial	7		
	2.4	Catalisador	11		
	2.5	Preparação da mistura sólida reagente	13		
		2.5.1 Ativação	17		
		2.5.2 Reação "não-catalisada"	18		
		2.5.3 A fase Cu ₃ Si	18		
		2.5.4 Exame de superfície	19		
	2.6	Período de indução, ativação e desativação da superfície	20		
		2.6.1 Desativação	21		
		2.6.2 Natureza transiente da reação	23		
	2.7	Efeito dos promotores, inibidores e auxiliares	24		
		2.7.1 Alumínio	28		
		2.7.2 Estanho	1 		
		2.7.3 Zinco	30		
		2.7.4 Fósforo	31		
		2.7.5 Outros promotores	33		
		2.7.6 Outros elementos	33		

2.8	Silício	34
2.9	Cinética e Termodinâmica	41
2.1	0 Mecanismos de reação	47
2.1	1 Fatores que influenciam a velocidade de reação	55
	2.11.1 Oxigênio no silício	55
	2.11.2 Oxigênio e diluentes nos reagentes gasosos	57
	2.11.3 Oxigênio no catalisador	58
	2.11.4 Efeito da temperatura	58
	2.11.5 Efeito da pressão	59
	2.11.6 Efeito da conversão do silício	59
2.1	2 Conclusões	60
	A DISCUSSAO SOBRE O EFEITO DE COMPENSAÇÃO E TROPIA	62
3.1	Efeito de compensação no processo direto	65
3.2	Anisotropia	68
3.3	Papel dos promotores e efeito de compensação	74
3.4	Conclusões	76
ME		78
4.1	Padronização da moagem do silício	77
4.2	Obtenção de lote padrão de silício (SILPAD)	81
4.3	Preparação das misturas catalíticas	82
4.4	Equipamento e procedimentos dos ensaios em reator	83
4.5	Ensaios de reprodutibilidade e consistência	90
4.6	Cálculos	92
4.7	Dificuldades no estabelecimento do processo de laboratório	95
	4.7.1 Placa porosa	95
	4.7.2 Limpeza dos reatores utilizados na síntese direta	96
	4.7.3 Definição da velocidade do gás (MeCl)	97
	4.7.4 Controle de temperatura do reator	98
	4.7.5 Filtro removedor de oxigênio	99

	4.7.7 Controle de umidade na preparação do catalisador	101
5	EFEITO DA TEMPERATURA	102
	5.1 Energia de ativação	104
	5.2 Efeitos sobre a seletividade	109
	5.3 Conclusões deste capítulo	113
6	EFEITO DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS	115
	6.1 Seleção de metodologia para avaliação de área reativa	117
	6.2 Efeito do tamanho médio de partícula do silício	124
	6.3 Efeito do tamanho das partículas do catalisador	129
	6.4 Conclusões deste capítulo	135
7	EFEITO DE ADIÇÕES DE Ca, Fe e Al SOBRE Si (99,999%)	137
	7.1 Efeito de aditivos na reatividade e seletividade	138
	7.2 Comparação com amostra de silício parcialmente purificada	144
	7.3 Conclusões deste capítulo	146
8	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	148
	8.1 Conclusões	149
	8.2 Recomendações	153
	ANEXOS	155
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

RESUMO

No presente trabalho foi realizado um estudo de alguns aspectos da reação de obtenção de dimetildiclorosilano a partir da reação entre silícios grau químico (SiGQ) ou de elevada pureza (99,999%) e cloreto de metila catalisada por cobre e promotores em reator de leito fluidizado.

Foram estudados os efeitos da temperatura sobre o processo de ativação e sobre a reação com o fim de obter um valor aproximado da energia aparente de ativação para cada uma dessas etapas; o efeito do tamanho médio das partículas de silício e do catalisador sobre os parâmetros de desempenho da reação e o de contaminantes usuais do SiGQ, a saber Ca, Fe e Al, sobre silício de elevada pureza (99,999%).

Uma discussão sobre o efeito de compensação característico da reação direta foi realizada sendo proposta uma explicação da origem desse efeito, que aparentemente se deve ao caracter anisotrópico da reação, e uma explicação complementar com relação ao papel dos promotores na reação.

Os resultados mostraram que a energia aparente de ativação obtida por meio dos experimentos realizados neste estudo encontram-se em valores próximos ao normalmente encontrado na literatura. Aparentemente existe uma variação da seletividade com a variação do tamanho de partícula tanto do silício quanto do catalisador, que se deve ao grau de cobertura da superfície do silício pelo catalisador. Observou-se ainda que os parâmetros de desempenho se correlacionam melhor com a área geométrica do que com a área específica medida pelo método de adsorsão de N₂ (BET). Os elementos Ca, AI e Fe, na forma que foram adicionados, mostraram algum efeito sobre os parâmetros de desempenho da reação, porém verificou-se que o efeito das impurezas é maior se estas estiverem presentes originalmente no silício.

ABSTRACT

Some important aspects of dimethyldichlorosilane direct synthesis from methyl chloride and both chemical grade silicon and high purity silicon (99.999%) catalyzed by copper and promoters in a fluidized bed reactor was studied.

The effects of temperature on the activation process and on the reaction were studied to obtain an estimate of the apparent activation energy for each process step. The influence of average particle diameter of silicon and of catalyst and the effect of Ca, AI and Fe additions in the catalyst system were also evaluated.

A discussion about the so-called isokinetic compensation behavior which is observed in the direct synthesis is presented. The proposed explanation about the origin of this phenomena is based on the anisotropic character of the reaction. A complementary explanation about the mechanism of promoters action was also proposed.

The obtained values of apparent activation energies are within the range reported in the literature. Selectivity and activity showed some variation with both catalyst and silicon particle sizes. This behavior was explained in terms of silicon particle coverage by the catalyst system. The performance parameters show better correlation with the geometric area measured by laser diffraction than with the BET area obtained by N₂ adsorption. The promoters Ca, Fe and Al have shown effect over the reaction, however these effects were more proeminent if they are originally present in silicon structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma esquemático do reator de síntese direta	7			
Figura 2.2	Destilação de MCS I	8			
Figura 2.3	Destilação de MCS II	9			
Figura 2.4	Área de existência das fases intermetálicas em função dos teores de Ca e Al do silício	36			
Figura 2.5	Relação entre produção de silanos e QF	39			
Figura 2.6	Diagrama de energia potencial para a reação direta	45			
Figura 2.7	Composição de equilíbrio termodinâmico	46			
Figura 2.8	ESQUEMA I – Etapas de formação do dimetildiclorosilano de acordo com HURD; ROCHOW (1945, apud LEWIS et al., 1993)				
Figura 2.9	ESQUEMA II – Etapas de formação do dimetildiclorosilano de acordo com MULLER; GUMBEL (1964, apud LEWIS et al., 1993)	48			
Figura 2.10	ESQUEMA III – Etapas de formação do dimetildiclorosilano de acordo com KLEBANSKI et al. (apud LEWIS et al, 1993)	50			
Figura 2.11	ESQUEMA IV - Mecanismo de formação dos metilclorosilanos de acordo com GOLUBTSOV et al. (apud LEWIS et al, 1993)	50			
Figura 2.12	ESQUEMA V – Mecanismo de formação dos metilclorosilanos de acorco com VAN DEN BERG et al. (apud LEWIS et al, 1993)	51			
Figura 2.13	ESQUEMA VI - Reações de inserção de sililenos	52			
Figura 2.14	Aprisionamento de sililenos com butadieno formando Silaciclopent-3-enos	53			
Figura 2.15	ESQUEMA VII Matriz complexa de reações no estado estacionário	54			
Figura 2.16	Diagrama do modelo proposto por BANHOLZER (1986)	56			
Figura 3.1	Diagrama Cremer-Constable para reação direta	66			
Figura 3.2	Efeito de compensação para os efeitos promotores de Zn e Sb sobre a reação entre cloreto de metila e silício	67			
Figura 3.3	Foto de microscopia eletrônica mostrando de corrosão em planos (111) e (100) do silício	69			
Figura 3.4	Desenho das localizações dos planos com menores índices de Miller	70			

Figura 3.5	Estrutura atômica dos planos cristalográficos dos silício	70
Figura 3.6	Formação da fase ativa e reação anisotrópica	72
Figura 3.7	Gráfico polar de corrosão de silício em KOH	73
Figura 3.8	Diagrama de Arrenhius para corrosão lateral nas direções <100> de silício	74
Figura 3.9	Efeito das impurezas metálicas sobre anisotropia da corrosão de KOH sobre silício cristalino	75
Figura 4.1	Distribuição granulométrica de SiGQ moído e não lavado	80
Figura 4.2	Distribuição granulométrica de SiGQ moído e lavado	80
Figura 4.3	Fluxograma do processo de avaliação da reatividade do Si	85
Figura 4.4	Fotografia do equipamento	86
Figura 4.5	Esquema do reator de leito fluidizado usado nos ensaios	87
Figura 4.6	Cromatograma típico da análise dos produtos de interesse	89
Figura 4.7	Flutuação do fator cromatográfico ajustado em cada ensaio	90
Figura 4.8	Resultados de reatividade em 7 repetições	91
Figura 4.9	Resultados de seletividade em 7 repetições	91
Figura 4.10	Curva característica de variação de pressão no leito fluidizado em função da variação da velocidade do gás, determinada experimentalmente a 330°C	97
Figura 4.11	Perfil atual do reator de laboratório ("set point" = 329°C)	98
Figura 5.1	Perfil de reatividade obtido com o tempo de reação	102
Figura 5.2	Evolução da conversão de MeCl com o tempo de reação	103
Figura 5.3	Seletividade (Tri/Di) obtida em função do tempo de reação	103
Figura 5.4	Perfil de seletividades dos principais produtos em função da conversão de silício	104
Figura 5.5	Gráfico de Arrenhius para a ativação do silício	106
Figura 5.6	Gráfico de Arrenhius para a etapa de reação após ativação	108
Figura 5.7	Efeito da temperatura e conversão do silício sobre a velocidade de reação superficial	110
Figura 5.8	Efeito da temperatura e conversão do silício sobre seletividade	110
Figura 5.9	Seletividade na temperatura de 310°C	111
Figura 5.10	Seletividade na temperatura de 330°C	111
Figura 5.11	Seletividade na temperatura de 350°C	112

Figura 6.1	Efeito do tamanho de partícula sobre área específica BET e Malvern	120
Figura 6.2	Comparação da área específica BET e Malvern	121
Figura 6.3	Efeito da conversão sobre a área específica (Malvern)	124
Figura 6.4	Aplicação de correção na velocidade superficial	124
Figura 6.5	Efeito do tamanho de partícula sobre a seletividade a DMDCS para conversão de Si 15%	126
Figura 6.6	Relação entre tamanho de grão e índice \bullet = granulado à água, \blacktriangle = granulado em N ₂ líquido, SI=QF	128
Figura 6.7	Efeito da concentração superficial de CuCl/Si sobre a velocidade superficial para 5% de conversões de silício	130
Figura 6.8	Efeito da concentração CuCl/Si sobre velocidade (X=20%)	113
Figura 6.9	Efeito da concentração CuCl/Si sobre seletividade (X=5%)	131
Figura 6.10	Efeito da concentração CuCl/Si sobre seletividade (X=30%)	131
Figura 6.11	Evolução da curva de reatividade do ensaio SIL111 (cat. moído)	134
Figura 6.12	Evolução da curva de reatividade do ensaio SIL138	134
Figura 7.1	Comparação das variáveis calculadas x experimentais	141
Figura 7.2	Evolução do intercepto (coeficiente b ₀) da regressão com a conversão de Si	141
Figura 7.3	Efeito dos contaminantes sobre a velocidade específica	142
Figura 7.4	Efeito dos contaminante sobre a seletividade a DMDCS	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Compostos produzidos no processo direto	6
Tabela 2.2	Teores típicos de impurezas no SiGM	34
Tabela 2.3	Influência das fases intermetálicas na reatividade e	
Tabela 2.4	seletividade Reatividade dos intermetálicos	37 38
Tabela 2.5	Valores de QF para diferentes processos de solidifcação	40
Tabela 4.1	Condições otimizadas de moagem do silício	79
Tabela 4.2	Composição química das amostras SILPAD	82
Tabela 4.3	Especificação do MeCI da Air Products	84
Tabela 4.4	Tempos de atuação do vibrador	86
Tabela 4.5	Fatores de resposta térmica relativa	89
Tabela 5.1	Ensaios para determinar energia de ativação aparente da ativação	105
Tabela 5.2	Ensaios para determinar energia de ativação aparente da reação	107
Tabela 6.1	Reprodutibilidade do procedimento de moagem proposto no Item 4.1	116
Tabela 6.2	Dados de distribuição de diâmetros das amostras consideradas	118
Tabela 6.3	Efeito do tamanho de partícula sobre a área específica BET	119
Tabela 6.4	Teor de carbono das amostras	120
Tabela 6.5	Efeito da conversão na reação do silício sobre o tamanho de partícula	123
Tabela 6.6	Ensaios realizados com variação no diâmetro médio de partícula	126
Tabela 6.7	Tamanho de partícula do CuCl (<270 mesh e moído) e promotores	127
Tabela 6.8	Ensaios com excesso de catalisador e efeito de moagem	131
Tabela 7.1	Composição química das amostras Si59s	138
Tabela 7.2	Planejamento experimental fatorial 2 ^k	139
Tabela 7.3	Resultado dos ensaios para a medida dos efeitos	140
Tabela 7.4	Composição química das amostras SILPAD	144
Tabela A.1	Valores de áreas obtidas nos cromatogramas do ens. SIL114	155
Tabela A.2	Valores dos parâmetros de desempenho para o ens. SIL114	156

NOTAÇÃO

а	- constante (-)
Ai	- fator pré-exponencial da reação na superfície i na Eq. (3.5)
As	- fator pré-exponencial da etapa limitante na Eq. (3.6)
Área _i	- área do pico no cromatograma (u.a)
b	- constante (-)
D[3,2]	 diâmetro médio de partícula baseado em área (µm)
D[4,3]	 diâmetro médio de partícula baseado em volume (µm)
Ea	- energia de ativação (kcal/mol)
F _{RTR}	- fator de resposta térmica relativa (-)
ΔH	- variação de entalpia (kcal/mol)
k	- constante cinética da reação
k i	- constante isocinética
k ₀	- fator pré-exponencial
K _i	- constante de equilíbrio de adsorsão (atm ⁻¹)
m	- massa (g)
m _i	- massa do composto i (g)
m	 potência do denominador das expressões do tipo LHHW
Mol _i	- peso molecular do composto i (g/mol)
n	- ordem de reação
n _i	- grupo de sítios ativos
n	- tipo de caráter semicondutor
p	- tipo de caráter semicondutor
Р	- pressão (atm)
ΔP	- variação de pressão (atm)
Pi	- pressão parcial de um componente i (atm)
ppm	- unidade de medida de concentração em partes por milhão mássico
Q _{MeCl}	- vazão de cloreto de metila (ml/min)
r i	- velocidade de reação do componente i (kmol/h)
R	- constante universal dos gases [cal/(mol.K)]

R _{gás}	 constante universal dos gases [atm.l/(mol.K)]
R	- reatividade R _{área} , R _{MeCl} , R _{silanos}
R _{área}	- velocidade (areolar) específica definido na Eq. (4.9)
R _{MeCl}	 velocidade de consumo de cloreto de metila (g_{MeCl}h⁻¹.gSi⁻¹)
R _{silanos}	- velocidade de formação de silanos (g _{silanos} h ⁻¹ .gSi ⁻¹)
S	- seletividade (-)
S _{Si}	 área especifica do silício obtida por difração de laser (m²/g)
ΔS	- variação de entropia (cal/g)
t	- tempo (min)
Т	- temperatura (K)
T _i	- temperatura isocinética (K)
Xi	- fração da superfície onde k _i e E _i são aplicáveis (-)
Х	- conversão de silício (-)
X _{MeCl}	 conversão de cloreto de metila (%)
α	- disponibilidade da superfície reativa na Eq. (3.6)
η, η', η"	- tipo de fase Cu₃Si (silicieto de cobre)
θ	- critério para verificar se existe o efeito de compensação num sistema
ρ _{si}	- densidade do silício = 2,33 g/cm ³
(hkl)	- um plano hkl específico do cristal, p.ex. (100)
{hkl}	- todas os planos hkl de simetria equivalente, p.ex. {111}
[hkl]	- uma direção hkl específica, p.ex. [110]
<hkl></hkl>	- todas direções hkl equivalentes, p.ex. <113>

ABREVIATURAS

Di	 dimetildiclorosilano
DMDCS	- dimetildiclorosilano
IE	- índice de estrutura
MCS	- metilclorosilanos
MeCl	- cloreto de metila
MDCS	- metildiclorosilano
MSR	- mistura sólida reagente
MTCS	- metiltriclorosilano
QCS	- tetraclorosilano
QF	- índice de estrutura
SI	- índice de estrutura
SiGM	 silício grau metalúrgico
SiGQ	- silício grau químico
SI59s	- silício com pureza de 99,999%
SILPAD	- silício padrão
TMCS	- trimetilclorosilano
Tri	- metiltriclorosilano
TCS	- triclorosilano

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A utilização do silício metálico como matéria-prima para a indústria química tem crescido constantemente desde a descoberta da reação de "síntese direta" de organo-halogenosilanos. Esta foi realizada independentemente por JAMES (1944), MÜLLER (1942) e ROCHOW (1945) (apud RONG, 1993; POTOCHNIK, 1993), no início dos anos 40 motivada pela necessidade de se encontrar uma fonte barata de matéria-prima para a nascente indústria dos polisiloxanos mais conhecidos como silicones (RÖSCH et al., 1998; SILVEIRA, 1999), indústria que hoje movimenta cerca de US\$ 6 bilhões anuais. A reação, também conhecida como Processo Rochow (WARD et al., 1986) ou Müller-Rochow (SCHÜSSLER, 1992), ou processo direto, ocorre entre silício metálico (Si^o) e cloreto de metila (clorometano - CH₃CI) sendo catalisada por compostos de cobre formando dimetildiclorosilano (CH₃)₂SiCl₂ com alta seletividade.

Outros metilclorosilanos [(CH3)_xH_ySiCl_z, x+y+z=4] e compostos mais pesados, muitos dos quais indesejados, são formados durante a reação, dependendo do tipo do reator, das condições operacionais da reação, do tipo e quantidade de promotores adicionados, e das características do silício tais como composição química e cristalográfica. Os produtores dos metilclorosilanos controlam muitos desses parâmetros, exceto os decorrentes da qualidade do silício, estabelecendo então especificações que são cada vez mais estreitas em função do conhecimento que tem se acumulado durante anos de esforço de pesquisa conjunta estabelecida pela parceria cada vez maior entre produtores e consumidores de silício.

O Brasil tem sido um dos três maiores produtores de silício com capacidade instalada (esta capacidade foi estimada em 143.000 ton/ano para 1991, segundo MYHRE; ARNESEN, 1986), fornecendo principalmente para o Japão cerca de

50.000 ton/ano (MIYATA, 1994). Algo entre 33 e 44% do silício mundialmente produzido é destinado para a indústria química e tendo-se por base um crescimento anual de 5%, pode-se estimar que o consumo atual de silício grau químico seria da ordem de 450.000 ton/ano com um preço variável entre US\$ 600 e 1.150/ton dependendo da qualidade do silício grau químico (SiGQ)

Esforços tem sido feitos no país (FERREIRA NETO et al., 1996;1997; 1998;1999; MARTINS, 1993; POÇO et al., 1999; RODRIGUES et al., 1997;1999;2000; SILVEIRA, 1993) no sentido de contribuir com a indústria metalúrgica local fornecendo subsídios para a melhoria constante da qualidade do SiGQ. Essa atitude visaria a manutenção dessa fonte de divisas e eventualmente auxiliando na conquista de novos mercados.

A melhoria da qualidade do silício requer um conhecimento profundo de todas as etapas e mecanismos do processo da síntese onde é empregado como matéria-prima. O presente trabalho se insere nesse contexto no sentido de contribuir para um maior entendimento da reação de síntese direta de metilclorosilanos obtidos a partir de silício e cloreto de metila.

Com este objetivo, no presente trabalho estudou-se especificamente o efeito da temperatura, o efeito do tamanho médio de partícula do silício e do catalisador assim com da relação catalisador/silício, usando SiGQ e o efeito de seus contaminantes mais comuns, AI, Ca e Fe, sobre o desempenho da reação entre silício 99,999% e cloreto de metila. Todos os ensaios foram realizados em reator de leito fluidizado em escala de laboratório.

A presente tese está organizada da seguinte forma. No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão da literatura sobre os temas de interesse para o trabalho, procurando analisar criticamente o estado da arte. No Capítulo 3, apresenta-se uma discussão que tenta esclarecer um fenômeno muito citado mas pouco compreendido relativo à cinética do processo, conhecido por efeito de compensação. A discussão busca relacionar este efeito com comportamentos observados pelo silício em reações similares à estudada. No Capítulo 4, são descritos os aspectos experimentais, materiais e métodos empregados no estudo. Os resultados experimentais são apresentados e discutidos nos Capítulos 5, 6 e 7, respectivamente tratando dos efeitos da temperatura (Capítulo 5), do tamanho das partículas (Capítulo 6), e da adição de Ca, Fe e Al como promotores da reação (Capítulo 7). Finalmente, no Capítulo 8 são destacadas as conclusões e recomendações resultantes do presente estudo.

Capítulo 2

REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

2.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão que tem por objetivo mostrar o estado da arte da produção de dimetildiclorosilano obtido pela reação entre o silício e o cloreto de metila catalisada por cobre e promotores.

Existem muitos fatores que interferem neste processo, tornando seu entendimento bastante complexo, de forma que se fará uma revisão sucinta, mas de maneira a abordar os principais fatores que governam a reação.

Como resultado dessa complexidade, existem muitas discrepâncias na literatura a respeito da reação. Algumas vezes, resultados apresentados são de difícil interpretação e aparentam-se contraditórios (GASPER-GALVIN, 1989). Na medida do possível, sem entrar em discussões históricas que não tem mais sentido, procurar-se-á descrever quais os pontos que ainda merecem mais estudos.

A literatura nesse campo foi revisada por BAZANT (1966, 1968, 1969), CLARKE (1989), VOORHOEVE (1967), ZUCKERMANN (1964) e mais recentemente por LEWIS; RETHWISCH (1993c) e consta das teses de GASPER-GALVIN (1989), KIM (1990), MAGRINI (1988), POTOCHNIK (1993), RONG (1992), SØRHEIM (1994), SUN (1997), WESSEL (1992), YILMAZ (1994).

2.2 Definição geral do processo.

Até a descoberta do "processo direto" a única maneira viável de sintetizar compostos organo-halogenosilanos era com a ajuda dos compostos de Grignard (KIRK-OTHMER, 1995; RÖSCH et al., 1998). Com o surgimento do processo

direto, a síntese de compostos contendo ligações Si-C pode ser feita por mais duas maneiras que seriam a reação entre compostos contendo a ligação Si-H com hidrocarbonetos e a reação entre silício e haletos orgânicos.

Neste último caso em particular, sem considerar os outros subprodutos, a reação principal pode ser descrita na forma:

$$Si(<500\,\mathrm{m}n) + 2CH_3Cl \xrightarrow{260-370^\circ C, CuZnSn, etc} (CH_3)_2SiCl_2 \quad (2.1)$$

Industrialmente o dimetildiclorosilano (DMDCS) se forma com 80-90% de seletividade, e é o produto principal desejado uma vez que ele é o precursor dos silicones, tanto para óleo como para borracha. Outros metilclorosilanos (MCS) formados incluem o metiltriclorosilano (MTCS), o trimetilclorosilano (TMCS), o metildiclorosilano (MDCS), o dimetilclorosilano (DMCS) e outros produtos leves e pesados apresentados na Tabela 2.1

A distribuição dos produtos, gerados por reações paralelas ou em série, bem como o desempenho da reação é influenciada e controlada pela qualidade do silício (características microestruturais introduzidas pela velocidade de resfriamento no processo metalúrgico, conteúdo e forma das impurezas), pelo catalisador e promotores, tipo do reator (fluidizado, agitado ou leito fixo), temperatura, pressão parcial e impurezas presentes no cloreto de metila, reciclo de produtos, adição de gases inertes ou ativos, e forma da preparação da mistura sólida reagente ("mass contact"), que afeta a forma do contato entre catalisadores, promotores e o silício.

Como resultado do esforço de pesquisa e do conhecimento adquirido sobre como cada uma dessas variáveis afeta o processo, a seletividade a DMDCS tem sido aumentada com sucesso desde o começo da produção industrial nos anos 40. O rendimento aumentou de cerca de 65% no anos 50 para mais de 80% no início dos anos 90 (LICHT; WAGNER, 1994). A reação direta ainda atrai muito a atenção dos pesquisadores na área de catálise heterogênea por se tratar de uma reação entre espécies gasosas e sólidas.

Composto	Fórmula	Peso	Ponto de
		molecular	ebulição
		(g/mol)	(°Č)
cloreto de metila	CH ₃ CI	50,5	-24
isobutano	(CH ₃) ₃ CH	58,1	-11,7
n-butano	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	58,1	-0,5
cloreto de etila	CH ₃ CH ₂ CI	64,5	12,3
tetrametilsilano	(CH ₃) ₄ Si	88,0	27
isopentano	$(CH_3)_2CHC_2H_5$	72,2	27,9
triclorosilano	HSiCl₃	135,5	31,9
dimetilclorosilano	HSi(CH ₃) ₂ Cl	95,5	36,0
cloreto de isopropila	CH ₃ CHCICH ₃	78,5	34,8
n-pentano	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	72,2	36,1
metildiclorosilano	CH ₃ SiHCl ₂	115,0	41,5
2,2-dimetil butano	$(CH_3)_3C-CH_2CH_3$	86,2	49,7
cloreto de t-butil	(CH ₃) ₃ C-Cl	92,6	50,7
tetraclorosilano	SiCl ₄	169,9	56,8
trimetilclorosilano	(CH ₃) ₃ SiCl	108,6	57,2
2,3-dimetil butano	(CH ₃) ₂ CHCH-(CH ₃) ₂	86,2	58,0
2-metilpentano	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_2CH_3$	86,2	60,3
3-metilpentano	$(C_2H_5)_2CH-CH_3$	86,2	63,3
metiltriclorosilano	CH ₃ SiCl ₃	149,5	66,4
dimetildiclorosilano	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	129,1	70,5
etildiclorosilano	C ₂ H ₅ SiHCl ₂	129,1	75,5
2,2-dimetil pentano	$(CH_3)_3C-CH_2C_2H_5$	100,2	79,2
2,4-dimetil pentano	$[(CH_3)_2CH]_2CH_2$	100,2	80,5
2,2,3-trimetilbutano	(CH ₃) ₃ C-CH(CH ₃) ₂	100,2	80,9
1-clorobutano	$C_2H_5CH_2CH_2CI$	92,6	78,5
benzeno	C ₆ H ₆	78,1	80,1
etildimetilclorosilano	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ SiCl	122,6	88,0
propildiclorosilano	CH ₃ (CH ₂) ₂ SiHCl ₂	142,0	95,0
etiltriclorosilano	CH ₃ CH ₂ SiCl ₃	163,5	98,8
metiletildiclorosilano	(CH ₃)CH ₃ CH ₂ SiCl ₂	143,0	100,0
hexametildisilano	(CH ₃) ₆ Si ₂	146,2	112-113
proprildimetilclorosilano	CH ₃ (CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂ SiCl	136,6	114,0
propriltriclorosilano	CH ₃ (CH ₂) ₂ SiCl ₃	177,5	124,0
propilmetildiclorosilano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃ SiCl ₂	157,0	125,0
cloropentametildisilano	(CH ₃) ₂ CISiSi(CH ₃) ₃	151,7	134-136
diclorotetrametildisilano	(CH3) ₄ Cl ₂ Si ₂	187,1	148-149
triclorotrimetildisilano	$(CH_3)_3CI_3Si_2$	207,6	155-156
tetraclorodimetildisilano	$(CH_3)_2CI_4Si_2$	228,8	158-159
pentaclorometildisilano	(CH ₃)Cl ₅ Si ₂	248,4	153

Tabela 2.1 – Compostos produzidos no processo direto (HAWKINS, 1993).

2.3 O processo industrial

A moderna indústria de metilclorosilanos é quase em sua totalidade baseada exclusivamente no processo direto. Milhares de toneladas de silanos são produzidas anualmente sendo que o DMDCS é aquele produzido em maior quantidade (GASPER-GALVIN, 1989). Este é hidrolisado a siloxano, que por sua vez é polimerizado formando cadeias poliméricas lineares que constituem o maior volume comercial dos produtos de silicone.

A reação de síntese de DMDCS é realizada em geral em reatores de leito fluidizado, que é alimentado com a mistura sólida reagente (silício, catalisadores e promotores) em granulometria conveniente. O cloreto de metila é alimentado de maneira a fluidizar os sólidos que constituem o leito. A temperatura é mantida por volta de 280-300°C e a pressão entre 2-5 atm. O reator de leito fluidizado é mundialmente mais difundido devido às vantagens do melhor controle de temperatura. Na Figura 2.1 pode ser vista uma representação da unidade reacional.



Figura 2.1 – Fluxograma esquemático do reator de síntese direta (KANNER; LEWIS, 1993)

O gás que sai do reator carregando as partículas mais leves passa por ciclone, que retorna a maior parte dos sólidos para a zona reacional, seguindo então para a condensação onde o eventual excesso de cloreto de metila é reciclado ao reator após purificação. O condensado bruto de silanos é separado dos sólidos mais finos que passam pelo ciclone, e destilado a seguir. Nas Figuras 2.2 e 2.3 são apresentados esquemas das unidades de destilação.



Figura 2.2 – Destilação de MCS I (extraído da Fig. 4 de KANNER; LEWIS, 1993)



Figura 2.3 – Destilação de MCS II (extraído da Fig. 5 de KANNER; LEWIS, 1993)

A composição de sólidos, catalisadores e promotores no interior do reator necessita ser mantida constante o que torna obrigatória sua reposição contínua.

O silício é introduzido no reator com um tamanho médio de 100-150µm, o cobre é introduzido em estado parcialmente oxidado em partículas de 0,7 a 35µm. Promotores tais como AI, Zn e Sn são alimentados, na forma elementar ou como compostos, como mistura ou ligas, em forma de pó com tamanho inferior a 45µm.

O reator é operado de modo semi-contínuo, com o gás passando continuamente e os sólidos alimentados continuamente ou de forma intermitente. O ciclo operacional (definido como o tempo para o qual os sólidos presentes no reator são descarregados e nova carga é introduzida) pode durar em até 25 dias (PACHALY et al., 1994), ou entre 4 e 5 volumes de reator processados de silício (KOHANE; WILDING, 1996). O ciclo é interrompido quando a operação de forma econômica não é mais possível. Isso é conseqüência da alteração da seletividade aos produtos de interesse, que é influenciada pelo acúmulo de impurezas indesejadas dentro do reator assim como de materiais inertes e pela alteração da fluidodinâmica do reator causada por formação de aglomerados.

A conversão alcançada do silício fica entre 80-98% e a de cloreto de metila entre 30-90%. Altas conversões de cloreto de metila exigem a introdução de gases inertes para a manutenção da fluidização. O calor gerado pela reação é removido através de camisa externa e por trocadores de calor internos.

O dimensionamento dos reatores, altura do leito, composição da mistura sólida reagente, parâmetros reacionais e operacionais constituem propriedade tecnológica dos fabricantes dos silanos e raramente se encontram publicados com detalhes suficientes (SILVEIRA, 1999).

A mistura bruta de silanos é separada em seus componentes individuais mais importantes em colunas com alta capacidade de separação contendo de 60 a 200 pratos. Algumas misturas azeotrópicas, ou com pontos de ebulição muito próximos, necessitam de destilação adicional subseqüente. O controle de qualidade é feito através de cromatografia, espectrometria de massa e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FRIEDRICH, 1993).

Uma melhoria de processo geralmente utilizada com o fim de aumentar a conversão do silício é a aplicação de medidas que promovem o atrito ou mesmo a moagem das partículas dentro ou fora do leito reagente para promover a renovação e limpeza da área reativa exposta.

Embora o reator de leito fluidizado seja o mais freqüentemente empregado para fins industriais, devido a alta conversão, seletividade e reprodutividade alcançadas, a reação de síntese já foi realizada em diferentes tipos de reatores tais como reatores tipo CSTR, fornos rotativos, leitos fixos diferencial ou integral, leitos fluidizados agitado ou vibrado, leito arrastado (reator de transporte pneumático ou "riser") e reator de lama. Um critério de seleção do reator é sua habilidade de dissipar e trocar o calor gerado pela reação a despeito da baixa condutividade térmica do silício e baixa capacidade calorífica dos produtos gasosos da reação. Um cuidado geral a ser tomado é o de evitar a geração de pontos quentes ("hot spots") na massa reagente, que podem se formar mesmo nos reatores de leito fluidizado (RONG, 1992).

A variação na qualidade das matérias-primas, no tocante ao seu conteúdo de impurezas, pode influenciar seriamente o desempenho reacional. As flutuações desses teores podem afetar a reação no sentido de deixar a atividade tão alta que o sistema de troca de calor não dá conta do calor formado ou então que a reação seja tão lenta que a temperatura não se mantém. A presença de determinados tipos de impurezas pode causar a mudança de seletividade a um nível que a operação não seja mais econômica. Em todos esses casos, é necessário descontinuar (parar) a operação e descarregar o reator.

2.4 Catalisador

Embora a reação entre cloreto de metila e silício possa acontecer sem a adição de catalisador, a velocidade é muito baixa e a distribuição de produtos é bastante alterada. Assim é preferível o emprego de catalisadores para aumentar a reatividade e a seletividade.

Dentre os metais testados como catalisadores, o cobre é o que tem maior seletividade na formação de DMDCS (ZUCKERMANN, 1964; LEWIS et al.; 1993b). Este metal tem, ao lado do zinco e níquel, os mais altos coeficientes difusivos (WEBER, 1983), apresentando ainda distribuição eletrônica, eletronegatividade e tamanho atômico adequados. Na presença deste catalisador a temperatura de formação de metilclorosilanos se reduz de 400°C para cerca de 290°C.

Em geral a velocidade da reação aumenta quase linearmente com o teor de cobre, mas a conversão total de silício diminui. O cobre atua disponibilizando os átomos de silício para a reação com cloreto de metila, pelo abaixamento da energia da ligações de 224 kJ/mol (Si-Si) para 128kJ/mol (Cu-Si). LEWIS et al.(1993b) apontaram, entretanto, que todos os metais que formam silicietos abaixam essa energia e portanto poderiam catalisar a reação.

Embora ROCHOW (1945) tenha empregado entre 10 e 20% de cobre como catalisador, com a descoberta e emprego de promotores o teor de catalisador tem sido reduzido para menos de 2% da massa reagente (LEWIS et al. 1993a).

O cobre não é a fase ativa do processo direto, porém é necessário para formá-la. VOORHOEVE et al. (1964) mostrou que Cu₃Si na forma conhecida como fase η" poderia ser a forma ativa do cobre que se formaria na superfície do silício, uma vez que ela se apresenta próxima ou sobre as regiões da partícula de silício onde a reação ocorre. A presença da fase Cu₃Si foi verificada em diversos estudos. FRANK et al. (1985) mostrou que Cu₃Si isoladamente é ativo na reação, exibindo correlação com a atividade. MAGRINI (1988) estudando ligas de Cu e Si com diferentes composições mostrou que todas elas são ativas para a reação, exibindo alta seletividade para DMDCS nos instantes iniciais, porém o desempenho muda em função do tempo de reação. A seletividade se altera no tempo em função da alteração da composição devido a conversão do silício. Também não encontrou correlação entre composição na superfície e seletividade a DMDCS. Uma das ligas metálicas na qual havia um grande excesso de silício em relação a composição Cu₃Si mostrou manter a atividade e seletividade por maior tempo. Isso quer dizer que as ligas se suprem de Si disponível nas suas vizinhanças. WEBER et al. (1988, apud LAROZE et al., 1992) mostraram que na ausência de silício a fase Cu₃Si se transforma em Cu₁₅Si₄, esta em Cu₅Si e finalmente em cobre metálico.

Olhando toda a literatura no conjunto, é possível concluir que uma liga metálica entre cobre e silício (Cu_xSi_y) é a fase ativa real na reação. O Cu₃Si mais parece ser um subproduto formado em paralelo com o processo principal, devido à facilidade de sua nucleação, (WEBER et al. apud LEWIS et al., 1993b; CHROMIK et al., 1999), embora também mostre atividade na reação, como mostrado anteriormente. No mínimo, a fase Cu₃Si serve de reservatório de cobre para a formação das espécies Cu_xSi_y ativas . Esse é um ponto que ainda necessita de mais estudos, uma vez que a exata estequiometria da forma ativa da liga permanece por ser esclarecida.

O silício tende a interagir com a maioria dos metais formando silicietos metálicos, mesmo em temperaturas próximas a ambiente (ARONSON et al., 1965 apud KIM, 1990). Esses se formam por difusão e sua velocidade de formação encontra-se relacionada com as características difusivas dos metais. Numa substância policristalina existem três tipos de difusão: pela estrutura do cristal (incluindo os mecanismos de difusão substitucional, intersticial e de vacâncias), nos contornos de grão e de superfície. A difusividade do cobre em silício é considerada alta sendo, a 973K, maior que sua autodifusão em cerca de 10⁹ vezes. Entretanto, há proposição de que a formação da fase Cu_xSi_y, durante o processo direto, ocorra mais devido a reação química do que por difusão sólida (BANHOLZER et al., 1986).

O cobre tem uma alta difusividade intersticial no silício mas a substitucional é muito lenta. A difusão nos contornos de grão é 10³ a 10⁶ vezes maior que a mássica ("bulk") e depende de temperatura, estrutura cristalina, tamanho de grão e impurezas.

2.5 Preparação da mistura sólida reagente

Diversas são as técnicas de preparação da mistura sólida reagente ("mass contact") que tem sido mostradas na literatura. Os vários métodos, que podem ser mecânicos, físicos ou químicos, tem um mesmo objetivo primário, que é o de fazer com que o cobre e o silício tenham um contato íntimo que facilite a formação do precursor da fase ativa (Cu_xSi_y), ou facilite a formação dessa fase nos tratamentos térmicos subseqüentes ou mesmo no ambiente reacional. O método usado pode ter grande influência sobre as propriedades catalíticas da mistura sólida reagente (VOORHOEVE, 1967) uma vez que influencia a dispersão do catalisador, o grau de interação entre cobre e silício, quantidade de impurezas e outras características.

Um dos mais antigos métodos consiste em misturar cobre e silício pulverizados em granulometria conveniente e expô-los ao ambiente reacional. Esta mistura poderia ser empastilhada por compressão até 60.000 psi e tratada com hidrogênio (H_2) ou nitrogênio (N_2) em temperaturas abaixo da de fusão do cobre (VOORHOEVE, 1967).

Uma outra forma seria a de fundir a mistura de cobre e silício e, após solidificação, moê-la e classificá-la na granulometria adequada para o uso.

É de prática industrial comum, alimentar o reator de leito fluidizado com partículas de silício e cobre ou cloreto cuproso, onde a reação entre essas partículas com cloreto de metila forma a liga reativa. Quando este tipo de método é utilizado, existe um período de tempo, chamado de tempo de indução, que se passa até o início da formação dos metilclorosilanos e o processo entrar em regime, atingindo a máxima atividade. O tempo de indução é considerado o tempo necessário para formação da fase superficial ativa (Cu_xSi_y) ou sua ativação, e depende de forma de preparação da mistura sólida reagente, de sua composição e ativação e condições de reação.

Na prática laboratorial é comum a preparação da massa ativa reagente pela precipitação, impregnação ou simples mistura de CuCl sobre as partículas de Si. Esta é aquecida até a temperatura da reação com o uso de gases inertes ou ativos. A temperatura mínima necessária ("threshould temperature") para a reação entre CuCl e Si acontecer, se situa entre 180-400°C. Esta temperatura depende de diversos fatores tais como, dentre outros, a presença de impurezas no silício, tratamentos prévios e presença de promotores e aditivos sólidos ou gasosos.

As seguintes reações são supostas de acontecer (BANHOLZER et al., 1986):

$$n Si + 4 CuCl \rightarrow (n-1) Si + 4 Cu^* + SiCl_4$$
(2.2)

$$3 \operatorname{Cu}^* + \operatorname{Si}^* \xrightarrow{} \operatorname{Cu}_3 \operatorname{Si}(\eta^{\prime\prime}) \tag{2.3}$$

onde (*) indica o elemento em estado ativo. De forma global:

$$12 \operatorname{CuCl} + 7 \operatorname{Si} \rightarrow 3 \operatorname{SiCl}_4 + 4 \operatorname{Cu}_3 \operatorname{Si}$$

$$(2.4)$$

Além do tetraclorosilano (QCS), podem se formar Si₂Cl₆ e Si₃Cl₈. A energia de ativação da reação (2.2) foi determinada por DORAISWAMY; GOKARN (1993) situando-se em 49,6 kcal/mol. Baseado no comportamento sigmoidal da curva de conversão de cloreto em função do tempo, eles concluíram que a reação é auto catalítica e pode ser representada como:

$$n Si + 4 CuCl + Cu \rightarrow (n-1) Si + 5 Cu + SiCl_4$$
(2.5)

As curvas de conversão do silício na reação (2.5) também se mostraram de forma sigmoidal para SOUHA et al. (2000). GILLOT et al. (1998) atribuíram o formato sigmoidal da curva de conversão versus tempo a um processo de

nucleação e crescimento. Eles também verificaram que a fase Cu₃Si sob certas condições prossegue reagindo com excesso de CuCl, por da forma:

$$31 \text{ Cu}_3\text{Si} + 12 \text{ CuCl} \rightarrow 7 \text{ Cu}_{15}\text{Si}_4 + 3 \text{ SiCl}_4$$

$$(2.6)$$

$$9 \text{ Cu}_{15}\text{Si}_4 + 20 \text{ CuCl} \rightarrow 31 \text{ Cu}_5\text{Si} + 5 \text{ SiCl}_4$$
 (2.7)

$$Cu_5Si + 4 CuCl \rightarrow 9 Cu + SiCl_4$$
(2.8)

Essa transformação traz prejuízo para a seletividade de formação de DMDCS pois as fases Cu_xSi_y ricas em cobre consomem cloreto de metila conforme a reação:

$$2 \operatorname{Cu} + 2 \operatorname{CH}_{3}\operatorname{Cl} \rightarrow 2 \operatorname{Cu}\operatorname{Cl} + \operatorname{CH}_{4} + \operatorname{H}_{2} + \operatorname{C}$$

$$(2.9)$$

O transporte de CuCl ocorre por fase gasosa (BANHOLZER et al., 1986). O Cu pode ainda difundir até a interface entre Cu₃Si/Si formando mais Cu₃Si.

O CuCl reage preferencialmente nas irregularidades da superfície do silício, incluindo toda a espécie de defeito cristalino, riscos, degraus. Com silício grau técnico, o CuCl deve iniciar o ataque na região contendo os intermetálicos ricos em alumínio (POÇO et al., 1999) formando AlCl₃. O tratamento da superfície do silício com ácido fluorídrico (HF) que remove a camada de óxido nativo do silício, causa o aparecimento de mais locais onde o CuCl reage com o silício formando ligas Cu_xSi_y.

O crescimento de Cu₃Si (FLOQUET et al., 1994) é epitaxial sobre monocristais de silício, apresentando-se como pirâmides de base quadrada em Si(100) e de base triangular sobre Si(111). BANHOLZER et al. (1986) também observaram semelhante caráter anisotrópico das figuras de corrosão ("pits") formadas após a reação com cloreto de metila de superfícies monocristalinas de silício contendo CuCl. A velocidade da reação é mais lenta na direção <111> uma vez que dentro das figuras de corrosão são os planos (111) que estão preferencialmente expostos nas paredes. Alguns autores (CLARKE, 1989) tentam associar o caráter anisotrópico com a adsorção de MeCl, ou mostram que a

dificuldade da reação está na quantidade de ligações dos átomos de silício a serem quebradas nas diferentes direções cristalográficas (BANHOLZER et al., 1986). Nas discussões apresentadas por esses e pela maioria dos autores sobre este aspecto da reação, pouco ou nada se menciona sobre a presença da fase ativa Cu_xSi_y sobre a superfície a partir da qual se daria a reação entre o silício e o cloreto de metila. Analisando esses resultados, uma explicação mais coerente seria que a geometria da figura de corrosão é aparentemente resultado da difusão preferencial do cobre em silício em diferentes direções.

A camada de óxido sobre a superfície do silício interfere na formação da fase Cu_3Si , prevalecendo Cu_5Si e Cu (SOUHA et al., 1989 apud YILMAZ, 1994), confirmando que a indisponibilidade do átomos de silício ocasionada pela barreira de óxido faz com que o pouco Cu_3Si reaja com o excesso local de CuCl pelas reações (2.6), (2.7), (2.8). Quanto mais espessa a camada de óxido menor a quantidade de defeitos ("pin holes") nessa camada que facilitam a reação entre o silício abaixo dela e o CuCl.

Outra forma de preparação da mistura sólida reativa é a que usa a redução de sais ou óxidos com hidrogênio na presença de silício. Os compostos usados para esse fim compreendem os hidróxidos, óxidos, formiatos e aluminatos de cobre. Uma massa ativa pode ser obtida da reação entre sulfato de cobre e sulfeto de sódio na presença de silício em meio altamente alcalino. O precipitado é neutralizado e calcinado na temperatura da reação. Em geral, as misturas obtidas pela redução de sais ou óxidos de cobre contém baixo conteúdo de ligas Cu_xSi_y e apresentam baixo desempenho na formação de DMDCS (GASPER-GALVIN, 1989).

O uso de cobre parcialmente oxidado ou obtido por técnica de cementação, apresentando-se neste último caso com muitos defeitos cristalinos (SECKLER, 2000), apresenta alta atividade e seletividade. Esse elevado desempenho mostrado quando se usa catalisador de cobre obtido por cementação foi atribuído (LEWIS et al., 1993a) à possível presença de impurezas que promoveriam a atividade da mistura. Esse é um ponto interessante a ser estudado oportunamente.

A preparação da mistura sólida reativa numa etapa separada, segundo SØRHEIM (1994), não costuma ser de prática comercial devido ao alto custo e alta atividade desses sólidos frente ao oxigênio, acarretando muitos inconvenientes de estocagem, manipulação e transporte. A prática industrial comum é então a mistura do silício, catalisadores e promotores no leito fluidizado e aquecimento com a presença de cloreto de metila no leito. A tendência da prática laboratorial atual é a de realizar as preparações "in situ", pois estas são as que dão maior reprodutibilidade e um quadro mais realista do desempenho da reação.

2.5.1 Ativação

A mistura sólida reagente pode ser ativada por diferentes procedimentos que visam tornar a massa capaz de catalisar a produção da mistura de metilclorosilanos desejada. A mistura sólida pode ser submetida diretamente ao contato com o cloreto de metila dentro do reator, promovendo as reação (2.2) e (2.9), dando início à formação da fase reativa.

Outro método de ativação é a exposição da mistura sólida reagente a gases, vapores ou mistura desses, de maneira contínua ou intermitente, que ataca a superfície do silício formando o número de sítios SiCl_n que aparentemente são necessários para a reação. Dentre esses gases encontram-se fluoreto de hidrogênio (HF), cloreto de hidrogênio (HCI), cloro (Cl₂), cloreto de metila, clorosilanos e metilclorosilanos de menor interesse econômico.

Segundo RÖSCH; KALCHAUER (1996) tanto a seletividade quanto a atividade são afetadas por aditivos usados na ativação e mostram ainda um efeito de memória, que provavelmente sejam devidos ao tipo dos sítios SiCl_n formados.

A introdução de sulfeto de hidrogênio (H_2S) desativa o cobre metálico, concorrendo ou impedindo a reação 2.9, levando a um aumento de reatividade, seletividade e conversão final de silício (VOORHOEVE; VLUGTER, 1965).

2.5.2 Reação "não-catalisada"

O silício pode reagir diretamente com cloreto de metila formando metilclorosilanos após um longo tempo de indução, que é necessário para gerar os centros ativos na superfície, SiCl_n.

Esta reação é erroneamente chamada de não-catalisada (MAGRINI, 1988), pois outras fatores podem ocasionar a redução da energia da ligação Si-Si, tais como os agrupamentos superficiais SiX_n (X=CI, F, Br) introduzidos, ou formados por pré-tratamentos com agentes halogenantes, como HCI, Cl₂, clorosilanos e metilclorosilanos de menor valor econômico, e ainda pelo efeito causado pela presença de impurezas metálicas em silícios impuros. Entretanto a seletividade é direcionada à formação de produtos com maior teor de cloro, tais como metiltriclorosilano (MTCS), triclorosilano (TCS), tetraclosilano (QCS) e metildiclorosilano (MDCS) e produtos de decomposição do cloreto de metila.

Esses sítios superficiais podem ainda catalisar outras reações que poderiam envolver mecanismos de reação em cadeia e possível presença de radicais livres (MARTIN et al., 1986).

2.5.3 A fase Cu₃Si

A estrutura do Cu₃Si não é bem estabelecida. A estrutura estável a baixa temperatura é a fase η " que é ortorrômbica de base centrada, formada por duas superestruturas da estrutura estável em temperatura intermediária, a fase η '.

Tanto a fase de alta temperatura (η), como a de temperatura média (η ') são trigonais (romboedros). Outros autores determinaram simetrias tetragonais e hexagonais (LEWIS et al., 1993b). Em um dos estudos foi encontrado que a célula unitária teria cerca de 2000 átomos (VOORHOEVE, 1967).

A correspondência entre a orientação dos planos do Si e do Cu₃Si- η " foi verificada em outro estudo (ECHIGOYA et al., 1992 apud YILMAZ, 1994) que mostra que o plano Si(100) é paralelo ao η "(010), o plano Si (011) ao plano η "(100) e Si(001) ao plano η "(01-1).

2.5.4 Exame de superfície

Diferentes técnicas tem sido usadas para a análise da superfície do silício (CHOPRA, 1989), as quais são empregadas individualmente ou em combinação a fim de caracterizar o silício em termos de fases presentes, inclusões, defeitos, realizar estudos de superfície perfis de concentração. Podendo-se citar:

SEM – Microscopia eletrônica de varredura,

EDS - Análise de energia dispersiva de raios-X com profundidade de 2-5 µm.

AES – Espectroscopia de elétrons Auger, que é uma análise elementar de superfícies com profundidade de 10-20 Ångstron.

Electron microprobe – Análise quantitativa elementar

SIMS - Espectroscopia de massa de íons secundários, empregada em análise quantitativa elementar em nível de traços.

ESCA - Análise química por espectroscopia de elétrons que realiza análise química e usa canhão de íons para perfis de profundidade.

A determinação da composição e estrutura do sítio catalítico ativo da reação direta é difícil devido à complexidade da formação da mistura sólida
reagente. O diagrama de equilíbrio apresentado por VOORHOEVE (1967) mostra uma infinidade de fases cristalinas possíveis dependendo da relação entre Cu/Si.

A determinação envolvendo técnicas de análise de superfície é complicada pela presença de espécies adsorvidas, cloro, grupos alquila, carbono, hidrogênio, oxigênio. A fase ativa contendo cobre (Cu_xSi_y) só foi encontrada dentro das figuras de corrosão. Outros elementos, além dos citados dentre eles zinco (Zn) e alumínio (Al), estavam associados com a fase ativa.

2.6 Período de indução, ativação e desativação da superfície

Após o contato da mistura sólida reagente com o cloreto de metila na temperatura de reação, o início da formação dos produtos de interesse é precedido por um período de tempo conhecido como tempo de indução, que tem a duração de minutos até horas. Alguns autores (p.ex. MAGRINI, 1988) consideram esse como o período de tempo transcorrido até a reação atingir a atividade máxima. Outros autores (p.ex., RONG, 1992) consideram esse tempo como o tempo decorrido até o aparecimento de uma atividade perceptível em misturas pouco ativas, sendo que não existe a formação de silanos nessa fase. Durante o período de indução a seletividade a DMDCS é baixa.

Este tempo é variável e depende da forma de preparação da mistura sólida reagente, composição, pressão do cloreto de metila e temperatura. O período de indução é menor quando se usa CuCl como catalisador ao passo que, com o emprego de cobre metálico, o período de indução é maior, uma vez que o cobre metálico irá reagir inicialmente com o cloreto de metila para formar o cloreto de cobre, possivelmente de acordo com a reação (2.9) (BANHOLZER; BURRELL, 1988; GENTLE; OWEN, 1987; SHARMA; GUPTA, 1985). Desempenho semelhante é observado com o emprego de óxidos de cobre que inicialmente formariam CuCl. Este reagiria posteriormente com o silício conforme as reações (2.2) e (2.3) ou (2.4).

Acredita-se que o teor de oxigênio no gás interfere no tempo de indução, competindo com as espécies clorinantes na superfície do silício. A espessura da camada de óxido de silício nativo superficial aumenta o tempo de indução, uma vez que parte desse tempo é gasto na remoção dessa camada (RONG, 1992). A menor seletividade a DMDCS pode estar associada também com a remoção da camada de óxido.

VOORHOEVE et al. (1964) foram os primeiros a atribuir ao período de indução, o tempo necessário para a formação da fase Cu₃Si. Se for considerado o critério de atividade máxima, e se a reação é proporcional à área, então o período de indução é aquele necessário para que seja maximizada a área da fase Cu_xSi_y ou que a velocidade de sua formação atinja um patamar mínimo ou um pseudo-estado estacionário após o qual as transformações que ocorrem são mais lentas.

Considerando os fatos de que (1) tratamentos com compostos halogenantes, promotores gasosos, diminuem o tempo de indução, (2) o aparecimento de grupos SiCl_n na superfície é associado à formação concomitante de MCS e que (3) mesmo amostras de ligas metálicas (Cu_xSi_y) exibem um tempo de indução, ainda que pequeno (cerca de duas ordens de grandeza menor), podese inferir que essas duas condições são necessárias de serem satisfeitas durante o tempo de indução: a formação da máxima área ativa contendo Cu_xSi_y e o adequado grau de cloração com formação dos sítios SiCl_n e possivelmente alguma acumulação de carbono.

2.6.1 Desativação

Durante a síntese direta, a mistura sólida reagente pode se tornar desativada devido a diversos fatores (GASPER-GALVIN, 1989). O mais comum é o simples bloqueio dos sítios ativos pela deposição de carbono ou compostos de carbono. O carbono é formado pela decomposição do cloreto de metila sobre a superfície e essa decomposição parece ser autocatalítica. A decomposição do

MeCI em parte ocorre sobre o cobre livre, assim, em princípio ele deve cobrir a superfície do cobre preferencialmente à liga Cu_xSi_y. Supõe-se que esse cobre se torne indisponível para voltar a reação.

O coque se forma por polimerização e desidrogenação de grupos metileno com evolução da relação H/C. Duas formas de coque foram observadas carbetos e grafite. A existência e a proporção entre elas depende do tipo de promotor empregado. O carbono na forma de carbeto bloqueia os sítios ativos, enquanto o grafítico interfere menos. BAZANT (1966) verificou a existência de dois tipos de estrutura, uma delas na forma de um filme depositado na superfície das partículas e outra em forma globular que é formada provavelmente pelo desprendimento gradual da primeira forma. A velocidade de deposição de carbono foi associada por BAZANT (1966) ao decréscimo do consumo de silício, reportando após 60% de conversão de silício, um conteúdo de 9% de C, um aumento de dez vezes da área específica e uma redução da densidade aparente, com manutenção da densidade absoluta do esqueleto. Isto sugere que os depósitos carbonáceos tem estrutura microporosa. Mais recentemente WESSEL; RETHWISCH (1996), estudando a formação de coque sobre CuSi e CuSiZnSn, também encontraram duas formas de coque, formadas em sítios diferentes, as quais denominaram alfa e beta, sendo que esta última interfere, por bloqueio, na atividade dos sítios ativos. A relação H/C seria de 1,4 para a forma alfa e 0,6 para a forma beta.

Outras causas de desativação são devidas a compostos presentes no gás tais como éter dimetílico, diclorometano e óxido de enxofre. Elementos que constituem impurezas do silício, tais como o chumbo, podem se acumular e agir como venenos, diminuindo a atividade da reação.

A perda de promotores por evaporação ou abrasão pode causar a desestabilização da fase Cu_xSi_y e assim aumentar a quantidade de cobre livre com formação de mais coque.

22

A seletividade cai com o envenenamento da mistura sólida reagente (MSR). Assim, métodos que promovam a limpeza da superfície, incluindo cominuição em uma atmosfera não oxidante e a separação das frações não desejadas, contribuem para aumentar a conversão de silício e a manutenção da atividade da MSR.

Outro mecanismo de desativação é o esqotamento do conteúdo de silício nas ligas Cu_xSi_y. A atividade catalítica da fase η-Cu₃Si se sustenta enquanto existe disponibilidade de um suprimento de silício para repor seu consumo pela reação. Os átomos de silício seriam fornecidos aos centros ativos Cu_xSi_v via difusão superficial nas fronteiras dos grãos entre a fase ativa e o silício. Observando que a fase n vai aumentando a cobertura das partículas de silício com o tempo de reação, VOORHOEVE (1967) propôs um modelo onde o grãos da fase ativa entrando em contato uns com os outros limitariam a área disponível para a difusão superficial, limitando assim a conversão do silício. Nesse e em outro modelo (SINGHANIA et al., 1983 apud WESSEL, 1992), é previsto que a conversão começa a ser afetada pela difusão do silício em conversões entre 40-50%. A seletividade também é influenciada pela disponibilidade de silício na fase Cu_xSi_y. Uma explicação dada por KOLSTER et al. (1964 – apud WESSEL, 1992) é que quando uma molécula de produto é formada deixa um sítio vazio no lugar do silício. A superfície pode ser regenerada se um átomo livre de silício é disponível para preencher a vacância. Na indisponibilidade de silício, a superfície se torna mais rica em cobre e favorece a decomposição de cloreto de metila, esta decomposição por sua vez favorece a formação de produtos com maior conteúdo de cloro.

2.6.2 Natureza transiente da reação

Num experimento conduzido em batelada, se a atividade da reação é plotada contra o tempo de reação, são observadas em geral, três regiões distintas.

O primeiro período é compreendido entre o início da batelada e o estabelecimento de um estado quase estacionário onde a velocidade da reação varia mais vagarosamente. Isso é atingido quando a conversão está entre 5 e 10%. A partir desse instante a velocidade de reação pode tanto aumentar como diminuir vagarosamente até um ponto onde começa cair pronunciadamente até se tornar completamente inativa, limitando a utilização e a conversão final do silício. Analisando os dados de BAZANT, (1966); LICHT; WAGNER (1994); RÖSCH et al. (1998); VOORHOEVE (1967); WARD et al., (1986; 2000) verifica-se que os níveis atingidos de conversão final de silício vem aumentado ao longo dos anos. A existência dessas três regiões e a sua extensão pode ser profundamente influenciada pelos tipos de promotores e outros parâmetros reacionais.

Na operação industrial do reator de síntese direta, a velocidade da reação e a distribuição dos produtos mudam com o tempo até que num dado instante a quantidade de produtos desejados e sua velocidade de formação são muito baixas sendo então o reator parado para limpeza.

2.7 Efeito dos promotores, inibidores e auxiliares.

O processo direto é muito sensível à presença de impurezas. Em geral quase todos elementos da tabela periódica, com exceção dos gases nobres e nitrogênio, tem efeito sobre o desempenho da reação (RONG, 1992).

VOORHOEVE (1967) faz uma distinção entre auxiliares e promotores da reação, devido ao mecanismo de ação se diferente. Os auxiliares estariam presentes em quantidades próximas a 1%, enquanto o teor de promotores estaria presente em quantidades muito menores.

A presença (adição) de promotores afeta a formação da fase ativa, o crescimento e dispersão dos cristalitos durante a preparação da mistura sólida reagente (aumentando a área ativa), a adsorção e a decomposição catalítica do cloreto de metila, o comportamento da reação na superfície ativa ou a difusão das

espécies na fase sólida e a oxidação da fase ativa durante o armazenamento VOORHOEVE (1967). Os promotores podem induzir a uma maior atividade (velocidade de reação), maior seletividade aos produtos desejados, maior estabilidade durante todo o consumo de silício, e desempenho melhor em altas conversões de silício ou ainda a redução do tempo de indução.

Em sua revisão RONG (1992) detalha o papel dos promotores segundo a família da Tabela Periódica ao qual o elemento pertence. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos, por exemplo, na forma de cloretos, atuariam possivelmente abaixando o ponto de fusão do CuCl e aumento da nucleação da fase η, elevando a seletividade a DMDCS a níveis entre 91 e 95%. Se adicionados na forma metálica, estes inicialmente reagem com o cloreto de metila formando o cloreto correspondente e enriquecendo os produtos nas frações mais alquiladas (ex: TMCS).

DE COOKER et al. (1975 – apud KIM, 1990) sugerem que alguns dos promotores reagem com o cloreto de metila formando o cloreto metálico correspondente e este, por sua vez, reage com o silício para formar ligações SiCl_n que são consideradas como centros ativos, reduzindo o tempo de indução.

Alguns promotores podem aumentar a acumulação de grupos metila sobre o silício, enquanto outros podem abaixar a energia de ativação para a reação do cloreto de metila com a mistura sólida reagente.

A forma de atuação pode ser a de afetar a quantidade de elétrons disponíveis na liga CuxSiy. Quando elementos metálicos do Grupo III da Tabela Periódica são introduzidos na estrutura do silício, tornando o silício um semicondutor tipo p, promoveriam a reação enquanto que elementos metálicos do Grupo V introduzidos na estrutura aumentariam a disponibilidade de elétrons, dando um caráter semicondutor tipo n, e inibindo a reação. Conforme demonstrado por BAZANT (1966) esta hipótese é desfavorecida pelo caráter inibidor da reação introduzido pelo boro que tem efeito adverso ao do alumínio.

25

Em geral os metais que impurificam o silício, abaixam a energia de ligação Si-Si de tal forma que os átomos são retirados mais facilmente do retículo cristalino. Além desta forma, os promotores podem facilitar a penetração do cobre dentro da estrutura cristalina do silício, criando defeitos estruturais que aumentariam os pontos de formação da liga Cu_xSi_y.

Os promotores podem aumentar a difusão sólida do silício na superfície da liga Cu_xSi_y, e/ou induzindo a uma maior dispersão do cobre pela superfície da mistura sólida reagente. Este último efeito é causado pelo fato de alguns metais ou cloretos metálicos possuírem baixo ponto de fusão, agindo como fundentes, e alta pressão de vapor, formando compostos CuCl.MCl_x voláteis que se distribuiriam mais uniformemente por toda a massa.

O papel dos promotores em muitos dos trabalhos realizados se mostrou controversa em virtude do uso de condições não padronizadas. Uma possível explicação pode ser originada nas matérias primas, silício e cobre. Estas possuem diferentes tipos e teores de impurezas, que podem ser introduzidas na reação já em níveis que tem efeito sobre a mesma. Um outro aspecto a ser lembrado é o possível fato das experiências serem conduzidas em temperaturas diferentes e estarem sujeitas ao chamado efeito da compensação (LIESKE et al., 1994) que será abordado no Capítulo 3.

KANNER; LEWIS (1993) propuseram que os promotores se classificam em duas categorias: (1) promotores estruturais (ex: Zn, Cd), que mudam a composição química do catalisador (ou fase ativa), o comportamento na adsorção dos reagentes e a energia de ativação aparente das reações, e (2) promotores texturais (ex: Sn), que podem ser inertes para a reação porém alteram a área ativa superficial ou aumentam a dispersão do catalisador.

Os inibidores reduzem a velocidade da reação e a seletividade do processo direto por bloquear os centros ativos, reduzindo a área ativa ou inibindo a segregação do silício ou a adsorção de cloreto de metila. Ferro, berílio, titânio e chumbo podem inibir a reação. Zinco, alumínio, estanho, cádmio, fósforo, bismuto e antimônio que são promotores em faixas estreitas de concentrações ou na presença de outros elementos podem agir como inibidores.

A incorporação dos promotores ou inibidores na mistura sólida reagente pode ser por adição deliberada de substâncias ou pela presença incidental dessas substâncias nas matérias-primas sólidas ou gasosas.

Uma característica importante no uso de promotores nas misturas sólidas reagentes para o processo direto é o efeito sinérgico observado quando misturas de promotores são empregadas. GASPER-GALVIN (1989) atribuem esse comportamento à combinação dos efeitos promotores texturais e estruturais e KIM (1990) verificou que o sinergismo depende da concentração.

RETHWISCH e colaboradores (KIM, 1990; GASPER-GALVIN, 1989; OLAKANGIL; 2000; WESSEL, 1992;1996) realizaram estudos partindo de matérias primas puras na tentativa de obter o efeito primário de alguns promotores e suas combinações sobre diversos aspectos da reação direta.

SUN et al. (1998) estudando a reação de monocamadas depositadas de radicais metila e cloro sobre silício mostraram que os promotores interferem de maneira diferente sobre cada uma dessas espécies, favorecendo mais a reação entre silício e os radicais cloro do que a com os radicais metila.

O estudo de promotores é um campo que ainda requer muito estudo e reinterpretação de dados experimentais obtidos à luz dos novos conhecimentos que tem sido acrescentados ao estado da arte.

Os elementos promotores podem ser adicionados na forma metálica, na forma de cloretos, de óxidos e na forma de compostos voláteis. A distribuição pela mistura sólida reagente e seu balanço nos centros ativos depende da forma de adição e do tipo de sal adicionado, sendo que os compostos voláteis seguido pelos cloretos são as formas mais reativas.

Do ponto de vista prático, os elementos que atualmente tem recebido maior atenção como promotores são o zinco, o alumínio, o estanho e o fósforo, para os quais será feita uma discussão sobre os possíveis papéis que tem sido atribuídos nos estudos mais recentes.

2.7.1 Alumínio

O alumínio (AI) parece acelerar as reações entre cloreto de metila e cobre assim como aquela entre cloreto cuproso e silício. Muitos metais incluindo o AI, reagem com o cloreto de metila formam cloretos e caso não existam condições para decomposição do grupo metil, este tende a formar produtos mais alquilados como o TMCS e QCS. A ação do AI ou do AICI₃ formado ou adicionado pode se dar de diferentes formas: (a) como desoxidante, atuando na limpeza da camada de óxido nativo da superfície do Si; (b) como volatilizador/fundente, formando compostos do tipo CuCI.AICI₃, que distribuem mais uniformemente o catalisador na mistura sólida reagente; (c) abaixando a energia de ligação Si-Si que facilita a reação quando presente no retículo do silício e por fim (d) catalisando a reação entre CuCI e Si facilitando a formação dos sítios SiCI_n.

O excesso de Al pode tornar a superfície do silício muito limpa de óxidos e, na ausência de catalisador suficiente para recobrir a superfície, o silício reagiria direto com o cloreto de metila, enriquecendo os produtos em MTCS que é o principal produto observado para essa reação.

Introduzido em temperatura próxima à da reação direta, 300-350°C, o AICl₃ é volátil e pode formar eutéticos metálicos com CuCl promovendo a redistribuição do catalisador pela mistura sólida reagente ou mesmo a sua remoção.

O Si empregado na reação contém Al que se apresenta em parte distribuído no retículo cristalino e em parte presente nos intermetálicos. O Al contido no retículo abaixa a energia de ligação Si-Si reduzindo a energia de ativação e a temperatura mínima da reação. O abaixamento dessa energia favoreceria a penetração do cobre no retículo com rearranjo para formar compostos do tipo Cu_xSi_y.

JOKLIK et al. (1961 – apud POTOCHNIK, 1993) sugerem que o Al promove a reação pela formação de $(CH_3)_xAICI_y$ o qual realiza a metilação de silanos, formando AICI₃.

Foi observado por LEWIS et al. (1998) que o Al encontra-se dentro dos "pits" conjuntamente com o Cu, Zn e Cl, portanto podendo fazer parte do complexo catalisador.

LAROZE et al. (1992), mostraram que a presença do AI, tem efeitos catalíticos na formação e decomposição da fase Cu₃Si e esse efeito é em parte controlado pela concentração de Ca e de Fe. Eles observaram que SiGQs com alto teor de Ca e ou Fe tem metade da velocidade de formação em amostras contendo alto teor de AI. Isso significou para eles que Ca e Fe combinados diminuem o efeito ativante do AI, além de interferirem nas quantidades das fases Cu₃Si e Cu₅Si. Interferem ainda na formação de produtos pesados.

2.7.2 Estanho

Na época dos estudos de VOORHOEVE (1967), o efeito do estanho (Sn) era incerto, e sua adição era proveniente de impurezas contidas no cobre empregado como catalisador. Havia observações de que o estanho poderia influenciar tanto negativamente como positivamente a atividade. WARD et al. (1986) estabeleceram que teores da ordem de 3000 ppm de Sn em relação ao Cu aumentavam a velocidade de reação significativamente. Nos trabalhos de RETHWISCH e colaboradores (GASPER-GALVIN, 1989 e KIM, 1990) empregando materiais ultra-puros foi verificado que o efeito do emprego de Sn isoladamente é nulo ou mesmo adverso, aumentando a produção de produtos mais clorados, entretanto reduzindo o tempo de indução.

A velocidade de oxidação da liga Cu_xSi_y é aumentada pela presença de Sn. Uma vez que a oxidação se dá nos contornos dos grãos, isso evidência que o Sn aumenta a superfície específica desses elementos na mistura sólida reagente, em outras palavras, aumenta o número de centros ativos. Uma possível explicação é por meio das propriedades do Sn tais como ponto de fusão e tensão superficial. Estudos usando AES (Auger Electron Spectroscopy) mostraram que o Sn se acumula na superfície da mistura sólida reagente e abaixa a tensão superficial, facilitando a penetração da fase ativa no Si (GASPER GALVIN et al., 1993).

O Sn é melhor promotor quando adicionado em conjunto com outros elementos, tais como AI, Zn e P. Embora abaixe a temperatura mínima da reação entre CuCI e Si, a adição de Sn à mistura sólida reagente não afeta a energia de ativação da reação e portanto, provavelmente não muda o mecanismo de reação mas apenas a quantidade dos centros ativos.

2.7.3 Zinco

Da mesma forma que o Sn, o zinco (Zn) é outro promotor que parece ser largamente empregado. A presença de Zn aumenta a seletividade a DMDCS, a velocidade da reação e a conversão máxima do Si, e diminui o tempo de indução da mistura sólida reagente. Zinco pode atuar como ZnCl₂ que age na transformação de Cu a CuCl e mantém (controla) o grau de cloração dos centros ativos SiCl_n em baixos níveis de forma a evitar a formação de MTCS.

O zinco apresenta baixo ponto de fusão e vaporização de maneira que atua como fundente e vaporizador do CuCl aumentando a dispersão do Cu. Porém, assim como o que ocorre com o AlCl₃ (HOEL et al., 1998), ele sublima e sai do meio reacional (possivelmente arrastando Cu na forma de CuCl.ZnCl₂). O zinco causa um aumento da relação CH₃/Si nos produtos formados e favorece a formação de ligações SiCH₃ em vez de SiH.

Eventuais efeitos nocivos que aparecem com o aumento da proporção de Zn nas misturas sólidas reagentes, tais como formação de metano, podem ser reduzidos com a adição de cloretos de cálcio, magnésio ou potássio em quantidades suficientes para formar o composto eutético com o ZnCl₂ (CLARKE, 1989). Esta combinação é a que produz melhor resultado (ANDRIANOV et al., 1975 apud GASPER-GALVIN, 1989).

O zinco reduz a energia de ativação e portanto, sua forma de atuação é mais química do que física, envolvendo-se seja na mudança de etapa limitante ou por seu envolvimento nessas etapas, como facilitador da adsorção correta do cloreto de metila por posicionamento do grupo metila sobre o silício (GASPER-GALVIN et al., 1991).

Cu₃Si-Zn (0,4% de Zn) mostrou um enriquecimento de silício na superfície que se apresenta da ordem de 27% e cerca de 2% de Zn (FRANK et al., 1985). Esse trabalho mostra que o Zn aumenta a difusão (duas ordens de grandeza) do silício até os centros ativos mantendo a seletividade por mais tempo e praticamente eliminado o tempo de indução. Apesar de enriquecer a superfície da mistura sólida reagente em Si, pode ser que o Zn atue por substituição do silício no retículo da fase Cu_xSi_y. Com o emprego de Cu₃Si-Zn (1,2% de Zn) a seletividade é menor que com Cu₃Si-Zn (0,4% de Zn).

O zinco aumenta a velocidade de formação da fase ativa quando é empregado o CuO, não tendo efeito na formação desta quando do emprego de CuCl como fonte de cobre (KRYLOV et al., 1963 apud GASPER-GALVIN, 1989).

A adição de Sn a misturas promovidas com Zn produz uma sinergia muito grande, produzindo misturas muito ativas. KIM (1990) observou que o sinergismo entre Zn e Sn é revertido se concentrações elevadas de Sn forem empregadas.

2.7.4 Fósforo

O fósforo, ao contrário da maioria dos outros elementos, é solúvel no silício (RAANESS; SUNDE, 1992) e por ser doador de elétrons, induz o caráter semicondutor do tipo *n*, aumentando a densidade eletrônica dos átomos superficiais do silício (BAZANT, 1966).

O fósforo tem sido reconhecido como promotor em estudos mais recentes. LOO et al. (1988 apud SØRHEIM, 1994) verificou que em amostras com teores variáveis de P até 1% molar, a formação da fase Cu₃Si é facilitada.

O efeito do P parece ser o de aumentar a difusão do Cu sobre a liga Cu_xSi_y e seu conteúdo nessa fase (SUN et al., 1998). Durante a reação a fase η necessita ser continuamente renovada e esse processo parece ser facilitado pelo P (WARD et al., 2000).

A seletividade da reação a DMDCS é aumentada, diminuindo a formação de MTCS, compostos contendo SiH e de resíduos mais pesados. A alta seletividade é correlacionada com o alto conteúdo de η-Cu₃Si (BABLIN; LEWIS, 2000), cuja formação é favorecida pelo P.

Um outro motivo apontado é a possibilidade do fósforo interagir com a camada de óxido superficial do silício e removê-la. Apesar de BAZANT (1966) não ser dessa opinião, em outros estudos (SCHÜSSLER et al., 1992) essa hipótese é reafirmada. Também parece ajudar na retenção do zinco evitando sua volatilização (WARD et al., 2000).

O teor efetivo de P na reação encontra-se desde 50 ppm (SCHÜSSLER et al., 1992) até 500 ppm (WARD et al., 2000), ou ainda entre 100 a 300ppm segundo LEWIS et al. (2000). Segundo este último trabalho a efetividade do efeito do P depende do teor de O contido na mistura catalítica.

2.7.5 Outros promotores

A prata (Ag) adicionada em pequenas quantidades à mistura sólida reagente, promove a redução de produtos contendo ligações SiH (WARD et al., 1985). Cádmio (Cd) promove o aumento da conversão final do silício inibindo a decomposição dos grupos metila (VOORHOEVE, 1967). Antimônio (Sb) tem efeito dependente de sua concentração, abaixo de 0,005% atua melhorando o desempenho da reação a DMDCS, enquanto que acima de 0,005% funciona como inibidor da reação direta (VOORHOEVE, 1967).

2.7.6 Outros elementos

O ferro (Fe) parece não ter efeito sobre a reação, uma vez que ligas ferrosilício também foram usadas na preparação de misturas sólidas reagentes (DORAISWAMY; GOKARN, 1993), não tendo sido notados diferenças no desempenho delas frente à reação. Seu maior efeito é sobretudo como aprisionador ("trap") de impurezas metálicas (CLARKE, 1991) de tal forma que se torna um parâmetro crítico na preparação do Si (KANNER; LEWIS, 1993).

O cálcio (Ca) como metal, interfere no balanço da reação induzindo a formação de espécies mais alquiladas, quando empregado na forma de silicieto, CaSi₂ (VOORHOEVE, 1967) mas aparentemente não tem efeito definido sobre a reação, embora KLAR (1996) mostre que quanto menor o teor de Ca contido no silício, maior a seletividade encontrada na reação. A presença de teores elevados Ca no SiGQ também não é recomendada devido à tendência de influir na explosividade do Si durante a moagem (WARD; RITZER 1989).

O chumbo (Pb) é um inibidor da reação (VOORHOEVE, 1967). O titânio diminui a seletividade e a atividade da reação de formação de DMDCS

(DOWNING et al., 1993) e aumenta a energia de ativação da reação interferindo portanto no mecanismo da mesma.

2.8 Silício

O silício grau químico (SiGQ) é obtido a partir do refino pirometalúrgico do silício grau metalúrgico (SiGM). Este é obtido da redução do quartzo em forno de arco, usando-se como fonte de carbono carvão mineral e/ou vegetal e cavacos de madeira em temperaturas por volta de 1500-1800°C segundo a reação:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$
 (2.10)

A pureza do SiGM obtida é de cerca de 98%. Com a seleção adequada de matérias-primas é possível obter silício com pureza superior a 99% (SILVEIRA, 1993). Os teores típicos das impurezas do SiGM encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Teores típicos de impurezas no SiGM (CROSSMAN, 1974 apud CASELLA, 1993)

Elemento	Teor (% m/m)	Elemento	Teor (% m/m)	
Fe	0,30 - 0,51	Ni	0,013 – 0,019	
AI	0,16 – 0,20	P, Ba, As, Cd	0,05	
Са	0,20 - 0,60	Hg, Sb	0,02	
Ti	0,022 - 0,039	Cu, Zn, Zr, Mo, Mg	0,005	
Cr	0,018 – 0,062	В	0,002	
Mn	0,018 – 0,038	Pb, Sn	0,002	
V	0,017 – 0,038	Bi, Be, Ag	0,001	

As impurezas de maior interesse são o Fe, Al, Ca, Ti. Para uso na reação direta, esses teores necessitam estar dentro de intervalos estabelecidos, sendo que o refino a forma mais amplamente empregada para ajustar esses teores.

O refino do SiGM é normalmente realizado pela injeção de oxigênio nos cadinhos. Todas impurezas que tem maior potencial de oxidação que o Si, principalmente o Ca e o AI, são removidas na forma de óxidos que saem da fase metálica na forma de uma escória CaO-SiO₂-Al₂O₃ rica em silício. Como alternativa ao uso de oxigênio no refino podem ser empregadas escórias sintéticas, CaO-SiO₂-Al₂O₃, que tem a vantagem de serem projetadas para atingir no equilíbrio, uma dada especificação de composição (FERREIRA NETO et al., 1997).

Após o refino, o Si é resfriado e solidificado em lingotes, ou submetido a granulação ou atomização que podem ser feitas com o emprego de água, óleo, gases ou gases liqüefeitos inertes. Durante o resfriamento, como a solubilidade das impurezas é baixa, elas são segregadas para os contornos dos grãos, formando compostos intermetálicos de composições diversas e dependentes da velocidade de resfriamento. Os principais intermetálicos são FeSi_{2.4}(Al), CaSi₂, FeSi₂Ti, Al₈Fe₅Si₇, Al₉Fe₅Si₈, Al₅Fe₂Si₃, Al₃FeSi₂, Al₂CaSi₂ e Al₆CaFe₄Si₈ (RONG, 1992). A formação desses compostos será função das taxas de resfriamento e da composição química inicial do silício (DUBROUS; ANGLEZIO, 1990; LAROZE et al., 1992; MARGARIA, 1994; SCHÜSSLER, 1992), conforme pode ser observado na Figura 2.4.

Devido à forma de crescimento do silício ser dendrítica com direção de crescimento <211>, e tendo os planos {111} como plano de equilíbrio (RONG, 1992), é possível inferir que o a superfície de contato do silício com o intermetálico se dê pelo plano {111}.



Figura 2.4 – Área de existência das fases intermetálicas em função dos teores de Ca e Al do silício (DUBROUS; ANGLEZIO, 1990).

Alguns dos elementos constituintes dos intermetálicos tem efeito reconhecido sobre a reação do processo direto tanto como promotores quanto como inibidores. Assim, estudos foram feitos para determinar como os intermetálicos poderiam influenciar a reação. Para DUBROUS; ANGLEZIO (1990), a fase intermetálica Si₈Al₆Fe₄Ca está relacionada à alta seletividade e não afeta a reatividade, enquanto que as fases intermetálicas Al₂CaSi₂ estão relacionadas à alta reatividade, porém desfavorecem a seletividade. As fases intermetálicas FeSi_{2,4}(Al) e FeSi₂Ti tem um efeito negativo tanto na seletividade como na reatividade. Outros estudos realizados encontram-se resumidos e apresentados na Tabela 2.3.

Uma explicação para a diferença de influência dessas fases no processo direto durante a reação de síntese, é a diferença de reatividade frente ao CuCl e ao cloreto de metila. A Tabela 2.4 resume a reatividade das fases intermetálicas do silício encontradas por SØRHEIM (1994), que propôs as seguintes reações entre os elementos contaminantes do silício:

$$CuCl(s) + \frac{1}{2}Ca(s) \rightarrow \frac{1}{2}CaCl_2(s) + Cu(s)$$
(2.11)

36

$$CuCl(s) + 1/3 Al(s) \rightarrow 1/6 Al_2Cl_6(g) + Cu(s)$$
 (2.12)

$$AI(s) + \frac{3}{4}Si(s) + 3CH_{3}CI(g) \rightarrow \frac{1}{2}AI_{2}CI_{6}(g) + \frac{3}{4}Si(CH_{3})_{4}(g)$$
(2.13)

$$AI_2CI_6(g) + SiO_2(s) \rightarrow 2 AICIO(s) + SiCI_4(g)$$
(2.14)

Fases	SØRI	HEIM ^a	MAR	GARIA⁵	LAR	OZE ^c	SCHUS	SSLER ^d
Desempenho	R	S	R	S	R	S	R	S
FeSi ₂ /FeSi _{2,4} Al	0	0	-	-	0	0	-	-
CaSi ₂	0		+	-				
FeSi₂Ti	0	0	-	-				
Al ₈ Fe ₅ Si ₇	++	-			+	-	-	-
Al ₃ FeSi ₂			++	-	+		++	0
Al ₂ CaSi ₂	+++	-	++		++			
Al ₆ CaFe ₄ Si ₈	-	++	0	+	0	+	-	++
Efeitos	"-" = negativo		0	"+" = positivo			"0" = nulo	

"R"= reatividade

a – SØRHEIM (1994)

c – LAROZE et al. (1992)

Tabela 2.3 - Influência das fases intermetálicas na reatividade e seletividade.

A reação (2.11) ocorre nas fases $CaSi_2$, Al_2CaSi_2 e $Al_6CaFe_4Si_8$ enquanto que a reação (2.12) ocorre no Al-Si eutético, a reação (2.13) ocorre no Al-Si eutético, e $Al_8Fe_5Si_7$, Al_3FeSi_2 , Al_2CaSi_2 e $Al_6CaFe_4Si_8$, porém somente com a presença do cloreto de cobre (CuCl). Na reação (2.14) é o Al_2Cl_6 que reage com a camada de óxido de silício (SiO₂) formada na superfície do cristal.

Segundo RONG et al. (1988), os compostos intermetálicos deveriam ser distribuídos o mais homogeneamente e em maior área possível para uniformizar seu efeito catalítico. Tal afirmação indica que menores tamanhos de grão e maiores taxas de resfriamento devem promover tal condição, além do que, a

"S"= seletividade

b – MARGARIA et al. (1994)

d – SCHÜSSLER et al. (1992)

distribuição das impurezas seria mais homogênea no produto solidificado, evitando problemas de segregação localizada.

Para tanto, PACHALY (1994), correlacionou um índice denominado de índice de estrutura (QF), que mede a relação entre a somatória da área de intermetálicos em contorno de grão e a somatória da área de intermetálicos fora de contorno. Este índice depende da taxa de resfriamento do silício e a dependência da taxa de produção dos principais silanos com o QF é apresentada na Figura 2.5. De acordo com a figura, uma maior eficiência de produção do dimetildiclorosilano em relação à de metiltriclorosilano é conseguida com um silício com QF entre 20 e 30.

Fases	Reação com	Reação com	Reação
	CuCl	CuCl CuCl + CH ₃ Cl	
FeSi _{2.4} (Al)	Não reage	Não reage	Não reage
FeSi ₂	Não reage Não reage		-
CaSi ₂	Muito rápida	Não reage	-
FeSi ₂ Ti	Não reage	Não reage	Não reage
Al ₈ Fe ₅ Si ₇	Não reage	Muito rápida	Não reage
Al ₉ Fe ₅ Si ₈	Não reage	-	-
Al ₃ FeSi ₂	-	Muito rápida	-
Al ₂ CaSi ₂	Rápida	Muito rápida	-
Al ₆ CaFe₄Si ₈	Lenta	Lenta	-
Al-Si eutético	Lenta	Muito rápida	-

Tabela 2.4 - Reatividade dos intermetálicos (SØRHEIM, 1994).



Figura 2.5 - Relação entre produção de silanos e QF (PACHALY, 1994).

A Tabela 2.5 correlaciona o índice QF com a taxa de resfriamento do silício grau químico. Foi verificado que quanto maior a taxa de resfriamento maior o valor de QF. Desta forma, para se atingir taxas de resfriamento elevadas, a atomização/granulação de silício é uma alternativa interessante para se obter maior reatividade e seletividade de SiGQ.

RONG (1992) estudou o efeito do resfriamento em silício em função do teor de AI. Observou que o material com 0,13% de AI resfriado mais lentamente tinha maior atividade e seletividade que o material resfriado mais rapidamente sendo que este possuía uma estrutura de grãos mais fina. Ele também observou que os contornos dos grãos eram muito mais reativos que o restante do silício, explicando a maior atividade encontrada. Com uma amostra contendo 0,6% de AI ele não observou diferença significativa na atividade e seletividade da reação. Tabela 2.5 - Valores de QF para diferentes processos de solidificação (PACHALY, 1994).

Processo de solidificação	QF
Lingotamento molde sobre camada espessa de finos, 50 cm	0,10
Lingotamento molde isolado sobre camada delgada de finos, 50 cm	0,25
Lingotamento molde sobre camada espessa de finos, 40 cm	0,26
Lingotamento molde sobre camada delgada de finos, 40 cm	1,58
Lingotamento molde sobre camada delgada de finos, 30 cm	2,34
Lingotamento múltiplas camadas, 15 cm	3,19
Lingotamento molde sobre camada delgada de finos, 15 cm	4,13
Lingotamento molde sobre camada delgada de finos, 10 cm	6,02
Lingotamento molde, 8 cm, refrigerada a água	7,86
Lingotamento contínuo, 1 cm	10,09
Granulado com água, 10-15 mm	23,21
Granulado com água, 5-10 mm	29,55
Granulado com ar, 2-3 mm	42,60
Atomização com água	60,00

O silício pode trazer escória dentro de seu bojo, composta principalmente de CaO, Al₂O₃ e SiO₂. Enquanto RONG et al. (1988) consideram que a escória, em especial SiC, interfere negativamente sobre a reação do processo direto, FORWALD et al. (1994) e LAROZE (1994) afirmam que a escoria é inerte ao processo e que sua influência negativa seria apenas a de se acumular dentro do reator contínuo diminuindo o volume de reação.

2.9 Cinética e Termodinâmica

Geralmente os processos catalíticos heterogêneos envolvem uma série de processos de transporte e de etapas de reações, uma vez que os reagentes necessitam ser transportados da corrente fluída até o sítio ativo reacional e após reagirem, os produtos serem transportados de volta até a corrente fluida. Assim o processo reacional completo envolve as seguintes etapas:

- 1. Difusão do reagente a partir do seio da fase fluída pela camada adjacente até a superfície do catalisador
- 2. Difusão do reagente até o ponto onde a adsorção/reação ocorre
- 3. Adsorção do reagente na superfície
- 4. Difusão no estado sólido do silício até um sítio ativo superficial
- 5. Reação química na superfície
- 6. Dessorção do produto
- 7. Difusão do produto para fora da superfície
- 8. Difusão do produto através da camada circundante até o seio da fase fluída.

Alguns autores (GASPER-GALVIN, 1989; RONG, 1992) consideram, por simplificação, as etapas 1 e 2 como única assim como as etapas reversas 7 e 8. Este argumento é válido em princípio, por se tratar de sólido não poroso. A etapa 4 foi incluída no esquema tradicional porque no processo reativo em análise, uma parte do sólido, o silício, é consumido no centro ativo e necessita ser reposto no sítio ativo superficial.

O tratamento clássico de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (FROMENT; BISCHOFF, 1979) aplicado ao problema, envolve duas etapas, primeiramente as concentrações superficiais das moléculas reagentes são obtidas usando conceitos de adsorção e depois as velocidades das reações são expressas em termos dessas concentrações. Existe um consenso na literatura que a reação segue uma expressão cinética onde é considerada que esta é a etapa limitante do processo e inicia-se com dissociação do cloreto de metila no sítio ativo. Desta forma, JOKLÍK et al.(1961) propôs:

$$r_{MeCl} = -\frac{kK_{MeCl}P_{MeCl}^{n}}{(1 + \sqrt{K_{MeCl}P_{MeCl}} + K_{MCS}P_{MCS})^{m}}$$
(2.15)

onde r é a velocidade da reação, k é a constante de velocidade, K é a constante de equilíbrio de adsorção, P é a pressão parcial. MeCl se refere ao cloreto de metila e o MCS aos metilclorosilanos formados, n é a ordem da reação relativa ao MeCl e m usualmente 2. Essa expressão leva em conta a competição que se estabelece entre o cloreto de metila e os produtos formados pelo sítio ativo e o caráter inibidor destes últimos sobre a velocidade da reação. As constantes cinéticas e de adsorção dependem da temperatura segundo as expressões de Arrhenius e Vant´ Hoff, respectivamente:

$$k = k_0 e^{-Ea/RT} ag{2.16}$$

$$K_i = e^{(\Delta S_i / R - \Delta H_i / RT)}$$
(2.17)

onde os k_0 e E_a são o fator pré-exponencial (fator de freqüência) e a energia de ativação, respectivamente e ΔS_i e ΔH_i são a entropia e entalpia de adsorção, respectivamente para a espécie i, e R é a constante dos gases.

A equação (2.15) às vezes é simplificada a uma simples lei de potência:

$$r_{MeCl} = k P_{MeCl}^n \tag{2.18}$$

Para baixas conversões de MeCI, a concentração dos produtos no gás é pequena, e então o termo K_{MCS}P_{MCS} é pequeno, então:

$$r_{MeCl} = -\frac{kK_{MeCl}P_{MeCl}^{n}}{(1 + \sqrt{K_{MeCl}P_{MeCl}})^{m}}$$
(2.19)

Se ainda P_{MeCl} é pequeno, $(K_{MeCl}P_{MeCl})^{0.5}$ pode ser desprezado, então:

$$r_{MeCl} = kK_{MeCl}P_{MeCl}^{n}$$
(2.20)

Porém, essa equação não permite determinar a energia de ativação real da reação superficial, porque k e K_{MeCl} exibem dependência exponencial com a temperatura, e a constante de velocidade observada corresponde a:

$$k = k_0 e^{\Delta S_{MeCl}/R} e^{-(Ea + \Delta H_{MeCl})/RT}$$
(2.21)

WESSEL (1992) deduziu mecanismos específicos para a formação de cada produto principal, baseado nos mecanismos propostos, resultando na expressão:

$$r_{MCS} = -\frac{k_{MCS} P_{MeCl}^{n}}{\left(1 + 2\sqrt{K_{MeCl} P_{MeCl}} + K_{MCS} P_{MCS}\right)^{2}}$$
(2.22)

onde k_{MCS} traz embutidas constantes de equilíbrio e velocidades das diversas etapas do mecanismo considerado em questão e n=1 para MTCS, 1,5 para DMDCS e 2 para TMCS, onde se nota nitidamente que a ordem de reação para o MeCI aumenta com a alquilação do produto. Sofisticações nas expressões cinéticas foram incluídas levando-se em conta aspectos difusivos do silício assim como o número de cristalitos de fase η ativa (SHINGHANIA et al., 1983) bem como a concentração de silício nessa fase (JOKLIK et al. apud ELNASHAIE, 1993).

A energia de ativação da reação superficial foi determinada experimentalmente sendo 26±2 kcal/mol assumindo o equilíbrio rápido da adsorção dissociativa do MeCl seguido da reação lenta entre CH₃, Cl e Si. Esta hipótese teve uma confirmação baseada na evidência da reação direta entre fragmentos de radicais metila e de cloro depositados em monocamadas sobre Cu₃Si em recente trabalho de SUN et al. (1998). Eles conseguiram obter DMDCS com 85% de seletividade em amostra contendo promotores (SUN, 1997). A presença de promotores interfere nos valores da energia de ativação e ordem de reação para o MeCl.

A Figura 2.6 apresenta o esquema de energia potencial para a reação de síntese direta de dimetildiclorosilano, mostrando valores aproximados das energias envolvidas nas etapas de adsorção do cloreto de metila, reação e dessorção de DMDCS.





Na Tabela 2.6 é apresentado um resumo dos parâmetros cinéticos obtidos para a formação do dimetildiclorosilano encontrado na literatura. CLARKE (1989) observa que em muitos desses estudos não foi dada a devida importância para os efeitos das impurezas.

Si + Cu (9:1)	Pressão (atm)	Ordem reação (MeCl)	Energia ativação
			(kJ.mol⁻¹)
Silício pó (99,9%) + Cu	0,1 – 0,6	1	106,3
Silício pó (98%) + Cu	1 – 7	1	84,4
Silício pó (99%) + Cu (CuCl)	1	1	111,7
Silício (99,98%) + Cu + Al + Zn	4,6 – 12,7	1	108,4
Silício + Cu	-	4	84
Silício pó (99%) + Cu	1	1,85	37,8

Tabela 2.6 - Parâmetros cinéticos na formação de DMDCS (CLARKE, 1989).

FRANK (1984, apud YILMAZ, 1994) calculou entalpias, entropias, energia livre e constantes de equilíbrio para formação do MCS gasosos a partir de MeCI e Si na faixa de temperatura de 500 a 1000K. As energias livres variaram de –185 a –523 kJ/mol e as constantes de equilíbrio de 10^9 a 10^{54} , concluindo que a formação de metilclorosilanos não é limitada termodinamicamente. Apesar disso, RONG (1992) apresenta um gráfico com a composição de equilíbrio para a reação obtida por VAN DALEN (1971) e mostrada na Figura 2.7. Constantes de equilíbrio para várias reações de desproporcionamento envolvendo os MCS varia de 10^{-2} a 10^2 a 600K.



Figura 2.7 – Composição de equilíbrio termodinâmico (VAN DALEN, 1971)

A reação é exotérmica, e a entalpia da reação varia de -65 a -100 kcal/mol (-503 a -775 kcal/kg silano bruto) segundo KANNER; LEWIS (1993) dependendo da seletividade da reação. Os valores mais baixos encontrados na literatura, por volta de -550 kcal/kg de silano (TAMME et al., 2000; ZUCKERMANN, 1964) seriam associados à formação seletiva de DMDCS enquanto valores mais elevados, -725 kcal/kg silano bruto (SILVEIRA, 1993), estariam associados a uma produção menos seletiva.

A formação de MTCS e TMCS pode ocorrer por desproporcionamento de DMDCS segundo a reação (2.23), favorecida termodinamicamente e que se realizaria sobre os sítios do tipo ácido de Lewis presentes no AlCl₃ (MANGALIN, 1977 apud LEWIS et al., 1993b) :

$$2 (CH_3)_2 SiCl_2 \longleftrightarrow (CH_3)_3 SiCl + CH_3 SiCl_3$$

$$(2.23)$$

2.10 Mecanismos de reação

O mecanismo para a reação direta foi examinado em muitos trabalhos conforme apontado pelas revisões de CLARKE (1989), LEWIS et al. (1993b), porém ele ainda não se encontra firmemente estabelecido. Olhando o conjunto da literatura é possível pensar que o mecanismo real deve reunir algumas características apresentadas em cada uma das proposições.

Os mecanismos já propostos para a reação direta (POTOCHNIK, 1993) se classificam em:

- Mecanismos envolvendo radicais livres
- Mecanismos iônicos
- Mecanismos envolvendo reações em cadeia na superfície
- Mecanismo envolvendo inserção de silileno

A importância dos mecanismos de radicais livres propostos no Esquema I (HURD; ROCHOW, 1945), apresentado na Figura 2.8, e no Esquema II (MULLER; GUMBEL, 1964), apresentado na Figura 2.9, é apenas histórica uma vez que o mecanismo não consegue explicar as altas seletividades para DMDCS encontradas na reação. A seletividade molar esperada segundo LEWIS et al. (1993b) para reações com mecanismo de radicais-livres seria próxima de 1 QMS : 4 TMCS : 6 DMDCS : 4 MTCS : 1 QCS.

 $\begin{aligned} & 2\text{Cu} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CuCl} + \text{CH}_3\text{Cu} \\ & \text{Si} + \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu} + (\text{SiCl}) \\ & (\text{SiCl}) + \text{CH}_3\text{Cu} \rightarrow (\text{CH}_3\text{SiCl}) + \text{Cu} \\ & (\text{SiCl}) + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{SiCl}) \\ & (\text{SiCl}) + \text{CuCl} \rightarrow (\text{SiCl}_2) + \text{Cu} \end{aligned}$

Figura 2.8 – ESQUEMA I – Etapas de formação do dimetildiclorosilano de acordo com HURD;ROCHOW (1945; apud LEWIS et al., 1993b).

A formação dos metilclorosilanos não é explicitada no Esquema I, como ocorre parcialmente no Esquema II, onde o cloreto de metila decompõe-se na presença de Cu em cloreto de cobre e radicais metila, omitindo a formação do CH₃Cu.

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} + \mathsf{Cu} \to \bullet\mathsf{CH}_3 + \mathsf{Cu}\mathsf{CI}\\\\ 2 \ \bullet\mathsf{CH}_3 \to \mathsf{CH}_4 + \mathsf{H}_2 + \mathsf{C}\\\\ \mathsf{H}_2 + 2\mathsf{Cu}\mathsf{CI} \to 2\mathsf{Cu} + 2\mathsf{H}\mathsf{CI}\\\\ \mathsf{Cu}\mathsf{CI} + \mathsf{Si} \to (\mathsf{Si}\mathsf{CI}) + \mathsf{Cu}\\\\ (\mathsf{Si}\mathsf{CI}) + \mathsf{Cu}\mathsf{CI} \to (\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2) + \mathsf{Cu}\\\\ (\mathsf{Si}\mathsf{CI}) + \bullet\mathsf{CH}_3 \to (\mathsf{CH}_3\mathsf{Si}\mathsf{CI})\\\\ (\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2) + \bullet\mathsf{CH}_3 \to (\mathsf{CH}_3\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2)\end{array}$$

Figura 2.9 – ESQUEMA II – Etapas de formação do dimetildiclorosilano de acordo com MULLER; GUMBEL (1964; apud LEWIS et al., 1993b).

Compostos do tipo $(CH_3)_mCuCl_p$ foram considerados como agentes alquilantes dos grupos SiCl_n na fase gasosa e na superfície reativa, porém não foram encontradas evidências experimentais favoráveis a esse aspecto (ANDRIANOV et al., 1949; HOLZAPFEL, 1950 – apud LEWIS et al., 1993b).

VOORHOEVE; VLUTGER (1965) propuseram o mecanismo iônico, no qual o MeCl é adsorvido seletivamente sobre um sítio ativo da liga Cu_xSi_y da mistura sólida reagente. Após a dissociação, o grupo metila fica ligado ao Si e o átomo de cloro ao Cu. Essa disposição se baseia na eletronegatividade da liga metálica Cu_xSi_y e na distribuição de cargas na molécula de cloreto de metila (LEWIS, 1993b; VOORHOEVE, 1967). Uma segunda molécula de MeCl adsorve no mesmo sítio dando Me₂Si circundado por duas espécies Cu-Cl. Os dois átomos de cloro reagem com o Me₂Si para formar DMDCS, sendo esta a etapa determinante. Esse mecanismo, denominado KVV, envolve 5 ou 6 estados de transição (LEWIS et al., 1993b), encontra-se no Esquema III expresso na Figura 2.10.

GOLUBTSOV et al. (apud CLARKE, 1989; LEWIS et al., 1993b), são da opinião que o mecanismo de reação se dá por um processo superficial em cadeia, conforme ESQUEMA IV expresso na Figura 2.11, no qual doadores de átomos cloro, (HCI ou CuCI), agem como iniciadores na formação do SiCI_n (n<4) e HSiCI que participam na formação dos sítios ativos.

Outro mecanismo de reação em cadeia envolvendo a reação em sítios ativos do tipo SiCl_n, apresentado no Esquema V expresso na Figura 2.12, foi proposto por DE COOKER et al. (1975 apud LEWIS et al., 1993b). O grupo metila de uma molécula de MeCI adsorvida sobre o Cu se transfere para o Si-CI formando um silileno intermediário, o MeSiCI. Outra molécula de MeCI adsorvida fornece mais um grupo metila e um átomo de cloro que são transferidos seqüencialmente para formar DMDCS e outro sítio Si-CI. É importante notar que a regeneração do CuCI é essencial para a propagação da reação.

49



Fig. 2.10 – ESQUEMA III - Etapas de formação do dimetildiclorosilano de acordo com KLEBANSKI, VIKHTENGOL'TS e VOORHOEVE (apud LEWIS et al., 1993b).

 $\begin{array}{l} \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} + \mathsf{Cu} \to \mathsf{Cu}\mathsf{CI} + (\mathsf{produtos} \ \mathsf{de} \ \mathsf{decomposição} \ \mathsf{de} \ \bullet \mathsf{CH}_3) \\ \\ \mathsf{Si}(\mathsf{superfície}) + \mathsf{Cu}\mathsf{CI} \to -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}\text{=} + \mathsf{Cu} \\ \\ -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}\text{=} + 2 \ \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} \to (\mathsf{CH}_3)_2\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2 + \equiv \mathsf{Si}\mathsf{CI} \\ \\ -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}\text{=} + \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} \to -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2\text{-} + (\mathsf{produtos} \ \mathsf{de} \ \mathsf{decomposição} \ \mathsf{de} \ \bullet \mathsf{CH}_3) \\ \\ -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}\text{=} + \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} \to \mathsf{CH}_3\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_3 + \mathsf{Si} \\ \\ -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2\text{-} + \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} \to \mathsf{CH}_3\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_3 + (\mathsf{produtos} \ \mathsf{de} \ \mathsf{decomposição} \ \mathsf{de} \ \bullet \mathsf{CH}_3) \\ \\ -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_2\text{-} + \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} \to -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_3 + (\mathsf{produtos} \ \mathsf{de} \ \mathsf{decomposição} \ \mathsf{de} \ \bullet \mathsf{CH}_3) \\ \\ -\mathsf{Si}\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_3\text{-} + \mathsf{CH}_3\mathsf{CI} \to \mathsf{CH}_3\text{-}\mathsf{Si}\mathsf{CI}_3 + \equiv \mathsf{Si}\mathsf{CI} \end{array}$

Figura 2.11 – ESQUEMA IV - Mecanismo de formação do metilclorosilano de acordo com GOLUBTSOV, TURETSKAYA et al. (apud LEWIS et al., 1993b).

Formação do dimetildiclorosilano Si + CuCl \rightarrow SiCl + Cu $Cu + CH_3CI \rightarrow Cu(CH_3CI)$ SiCl + Cu(CH₃Cl) \rightarrow CH₃SiCl + CuCl \triangleleft CH₃SiCl₂ + Cu $CH_3SiCl_2 + Cu(CH_3Cl) \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + CuCl$ $CH_3SiCl + Cu(CH_3Cl) \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2$ Formação do metiltriclorosilano $Cu(CH_3CI) \rightarrow CuCI + 1/2CH_4 + 1/2H_2 + 1/2C$ SiCl + CuCl \rightarrow SiCl₂ + Cu $SiCl_2 + Cu(CH_3Cl) \rightarrow CH_3SiCl_3 + Cu$ Formação do trimetilclorosilano e tetrametilsilano $2CH_3SiCI \rightarrow (CH_3)_2Si + SiCI_2$ $(CH_3)_2Si + Cu(CH3CI) \rightarrow (CH_3)_3SiCI + Cu$ $4Cu(CH_3CI) + Si \rightarrow (CH_3)_4Si + 4CuCI$ Formação do metildiclorosilano Cu(CH3CI) + SiCI \rightarrow HSiCI + CuCI + 1/2CH₄ + 1/2C $HSiCl + Cu(CH_3cl) \rightarrow CH_3SiHCl_2$ Formação dos metilclorodisilanos $CH_3SiCl + CuCl \rightarrow CH_3SiCl_2 + Cu$ $2CH_3SiCl_2 \rightarrow (CH_3)_2Si_2Cl_4$

 $(CH_3)_2SiCI + CH_3SiCI_2 \rightarrow (CH_3)_3Si_2CI_3$ Figura 2.12 - ESQUEMA V - Mecanismo de formação dos metilclorosilanos de

acordo com VAN DEN BERG, VAN DALEN & DECOOKER (apud LEWIS et al., 1993b).

Sililenos, espécies tais como Si(CH₃)₂, CH₃SiCl e SiCl₂, tem sido sugeridas como intermediários da reação envolvidos em diversos mecanismos. CLARKE; DAVIDSON (1991) verificaram que CH₃SiCl e SiCl₂ são formados na superfície durante a reação da liga Cu_xSi_y da mistura sólida reagente com MeCl. Essas espécies reagiriam com o MeCl formando o DMDCS e o MTCS respectivamente. Porém eles refutaram a hipótese de inserção de silileno vindo da fase gasosa,

como é conhecido em outras reações (GASPAR, 1978 apud POTOCHNIK, 1993). LEWIS et al. (1993b) baseados em estudos de química de superfície propuseram um mecanismo, apresentado no ESQUEMA VI, expresso na Figura 2.13, que inclui a quimissorção de MeCl, talvez de acordo com o mecanismo iônico e subsequente formação de CH₃SiCl como intermediários na superfície. DMDCS se formaria pela inserção desse intermediário com uma molécula de MeCl adsorvida e os disilanos se formariam pela inserção dos sililenos às moléculas dos principais MCS. Outros intermediários Si(CH₃)₂ e SiCl₂ reagiriam por inserções semelhantes para formar TMCS e MTCS respectivamente. QCS e QMS seriam formados por desproporcionamento ou por reações em cadeia na superfície. OKAMOTO et al. (1997) afirmam que refinaram o experimento de CLARKE (1989), realizando-o com adição contínua de butadieno e obtiveram produtos (silaciclopent-3-enos) contribuindo com a validação da hipótese da existência de sililenos como intermediários da reação, como mostra a Figura 2.14.



Figura 2.13 – ESQUEMA VI – Reações de inserção de sililenos (LEWIS et al., 1993b)



Figura 2.14 – Aprisionamente de sililenos com butadieno formando silaciclopent-3enos (OKAMOTO et al. ,1997)

Uma matriz reacional complexa diferente das anteriores foi proposta por GORBUNOV et al. (1979) baseado na abordagem da teoria de estado estacionário de TEMKIN (1968 apud GORBUNOV et al., 1979). O modelo tem oito compostos intermediários em 12 etapas do mecanismo, representado pelo ESQUEMA VII na Figura 2.15, que pode então ser representado pelas equações (2.24) a (2.27):

$$2 \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CI} + \operatorname{Si} \to (\operatorname{CH}_{3})_{2}\operatorname{SiCI}_{2}$$
(2.24)

$$4 \text{ CH}_3\text{CI} + \text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiCI} + \text{CH}_3\text{SiCI}_3$$
(2.25)

$$4 \text{ CH}_3\text{CI} + \text{Si} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C} + 2 \text{ CH}_3\text{HSiCI}_2$$
(2.26)

$$8 \text{ CH}_{3}\text{CI} + \text{Si} \rightarrow \text{CH}_{4} + \text{C} + 2 \text{ (CH}_{3})_{3}\text{SiCI} + 2 \text{ (CH}_{3})_{2}\text{HSiCI}$$
(2.27)

Apesar desses estudos, o mecanismo das reações elementares ainda se encontra longe de ser bem entendido. As questões sem respostas para SUN (1997) incluíam quais eram os sítios superficiais e energias de ativação envolvidas na dissociação do MeCI, os sítios onde os grupos metila e átomos de cloro estão ligados, a etapa limitante da velocidade de reação, além de etapas específicas para a formação dos diferentes produtos e como os promotores facilitam as reações em escala molecular. Realizando adsorção de radicais metila e cloro sobre Cu₃Si ele foi capaz de produzir DMDCS com seletividade variável dependendo do tipo de promotor. Os resultados indicaram que a reação ocorre entre grupos metila e átomos de cloro adsorvidos na superfície, confirmando a hipótese de que o cloreto de metila se adsorve dissociativamente na superfície. SUN (1997) encontrou ainda que a relação CH₃/Cl na superfície influenciou a relação DMDCS/MTCS, e que pode haver competição entre CH₃ e Cl pelos sítios, que os promotores aumentam a seletividade a DMDCS e tem mais influências sobre os átomos de cloro superficiais. Muitas questões sobre o mecanismo ainda necessitam ser respondidas.



Figura 2.15 – ESQUEMA VII – Matriz complexa de reações no estado estacionário (GORBUNOV et al., 1979)

2.11 Fatores que influenciam a velocidade da reação

2.11.1 Oxigênio no silício

Um dos fatores importantes no processo direto é a presença de AI, Ca, Fe e Ti no silício, os quais irão formar as fases intermetálicas e elementos que tem caráter promotor ou inibidor da reação conforme já foi analisado nos itens 2.7 e 2.8.

Outro fator importante para o silício obtido no processo pirometalúrgico, é o fato de que as partículas de silício que tomam contanto com o oxigênio do ar contém uma camada de óxido em sua superfície (SiO₂) com espessura aproximada de 2nm. BANHOLZER et al. (1986) propuseram que a reação entre o cloreto de metila e o silício ocorre nos defeitos da superfície oxidada, conforme modelo apresentado na figura 2.16. Outros autores (YILMAZ et al., 1996) mostraram que a espessura dessa camada de SiO₂ tem influência sobre o tempo de indução e desempenho da reação. Quanto mais espessa a camada de SiO₂ menor a densidade dos defeitos, promovendo um crescimento no número de centros ativos e na reatividade. Eles mostraram que o silício se torna inativo para a reação quando a camada de óxido tem espessura por volta de 20nm.

FALCONER; AGARWALA (1986, apud CLARKE, 1989) observaram que a camada de óxido na superfície do silício favorece a dissociação do cloreto de metila mais rapidamente. Porém, a velocidade de formação do dimetildiclorosilano permanece constante, sendo observado um aumento na velocidade de formação de outros silanos, implicando assim num decréscimo na seletividade.

FALCONER; YILMAZ (1992), estudando as diferenças de desempenho entre silício puro e oxidado em condições ambientes, verificaram que a seletividade a DMDCS é aumentada com a presença da camada de óxido nativo. Eles também encontraram que as superfícies de Si(111) tem melhor desempenho
que as Si(100), porém utilizando amostras de silício dopadas com boro e fósforo respectivamente.



Figura 2.16 - Diagrama do modelo proposto por BANHOLZER et al. (1986).

Segundo RONG (1992), a presença de inclusões de escória tende a ter um efeito negativo na seletividade da reação de síntese de metilclorosilanos, promovendo as reações de redistribuição (desproporcionamento). Pode ainda fazer com que a interpretação dos teores de AI, Ca encontrados sob a forma metálica sejam maiores que as reais. Além disso, elas podem se acumular no reator de leito fluidizado, causando entupimentos e queda de permeabilidade do leito. O efeito do SiC seria semelhante ao das inclusões de escória.

2.11.2 Oxigênio e diluentes nos reagentes gasosos

A fase ativa (Cu₃Si) é muito susceptível à oxidação. BANHOLZER; BURRELL (1986), dentre outros autores, observaram que, se após a formação da fase ativa no silício o mesmo for exposto ao ar à temperatura ambiente, ocorrerá sua oxidação em tempo inferior a 24 horas. Se por outro lado, o mesmo silício permanecer exposto por um período de duas semanas nas mesmas condições, haverá um aumento da camada de SiO₂, que pode atingir até 3600 Ångstrons de espessura. Este aumento na camada de SiO₂ irá bloquear os sítios ativos afetando a reação em geral.

Das fases Cu_xSi_y formadas durante o período de indução/ativação (Cu_3Si , $Cu_{15}Si_4$ e Cu_5Si), a fase Cu_3Si é a mais reativa com o oxigênio (LEWIS et al., 1993b). É importante, portanto, o controle da contaminação de oxigênio no reagente gasoso (cloreto de metila) ou no inerte (nitrogênio ou argônio).

DE COOKER et al. (1975) verificaram que a concentração de oxigênio na fase gasosa de até 1000 ppm não afeta a seletividade do produto, porém, reduz significativamente a velocidade da reação (aproximadamente 65% do valor sem a presença de oxigênio na corrente). Em concentrações mais elevadas (5000 ppm), a seletividade já é afetada, observando-se uma redução de aproximadamente 10%. Se o oxigênio for removido, a seletividade retorna ao valor anterior, porém a velocidade não se altera, concluindo então, que o oxigênio adsorve na superfície formando uma ligação muito estável com o silício. O oxigênio compete pelo sítio de adsorção de MeCI e esse efeito pode ser colocado no termo de adsorção da expressão de velocidade (item 2.9). RONG (1992) reitera que o efeito do oxigênio é pior durante a fase de ativação.

O efeito da presença de traços de metanol e umidade foram examinados por LOBUSEVOCH et al. (apud SØRHEIM, 1994) que verificaram que ambos reagem com os MCSs formando compostos de alto ponto de ebulição e diminuindo a velocidade da reação.

A adição de HCI gasoso junto com o MeCI é uma forma de aumentar o conteúdo de produtos contendo ligação Si-H (MDCS, DMCS). Também causa o aumento de produtos com maior grau de cloração. Durante a ativação, reage mais rapidamente com o silício diminuindo o tempo de indução. A adição de H₂ também favorece a formação de compostos com Si-H. Adição de Cl₂ causa o aumento da atividade da mistura sólida reagente (EMELEUS; SHARPE, 1964 apud GASPER-GALVIN, 1989).

2.11.3 Oxigênio no catalisador

RONG (1992) afirma que o cobre na forma de óxido (CuO) reage mais facilmente com o cloreto de metila (MeCl) para formar o cloreto cuproso (CuCl) porém libera oxigênio que age como inibidor da reação. Considera ainda (RONG, 1998) que na ausência de cloreto de metila o oxigênio presente em promotores no estado óxido podem apassivar misturas sólidas reagentes ainda que preparadas com CuCl. Este tópico ainda não foi estudado com a devida sistematização, necessitando maior aprofundamento.

2.11.4 Efeito da temperatura

Em reatores de leito fluidizado onde a temperatura é mantida quase uniforme, a reação é conduzida entre 280 e 350°C. Dentro dessa a distribuição de produtos é essencialmente invariável com a temperatura (VOORHOEVE, 1967; WARD et al., 1986). VOORHOEVE (1967) encontrou que a velocidade aumenta cerca de 300% entre 281 e 312°C e mais 60% até 327°C. WARD et al. (1986) verificaram que um aumento entre 573 e 593K elevou a velocidade em 2,4 vezes. O aumento da velocidade de reação segue a lei de Arrhenius até 340-350°C, ficando abaixo do valor esperado em temperaturas maiores.

2.11.5 Efeito da pressão

Como a reação se dá com redução de volume, o aumento de pressão no reator aumenta a velocidade da reação. VOORHOEVE (1967) indica que a velocidade de reação é aumentada em cerca de 7 vezes, aumentando-se a pressão de 2 até 26 atm, porém esse aumento tem maior aceleração até 5 atm. Essa característica é atribuída à saturação dos sítios ativos superficiais por volta dessa pressão. As expressões do tipo LHHW em geral ajustam os dados de velocidade em função da pressão de MeCI. A seletividade varia de 5% de 4 a 26 atm. Em outro estudo, DE COOKER et al. (1975) mostraram que a seletividade aumenta no intervalo de 1 a 5 atm.

RETHWISCH e colaboradores (KIM, 1990; GASPER-GALVIN, 1989; OLAKANGIL; 2000; WESSEL, 1992,1996), tem investigado o efeito da pressão de MeCI verificando que a ordem da reação para uma massa não promovida é por volta de 1,6 e depende do tipo de promotores empregados.

A fim de manter as características do leito fluidizado e ajudar na remoção de calor, gases inertes podem ser adicionados ao fluxo de MeCI. BAZANT et al. (1966) dizem que qualquer diluente inerte tem efeito adverso sobre a reação. Industrialmente a diluição é esperada interferir negativamente na condensação do produtos.

2.11.6 Efeito da conversão do silício

Um gráfico da velocidade de reação e seletividade contra a conversão do silício para uma dada temperatura contém três regiões distintas: a de ativação onde a seletividade e a velocidade de reação aumentam (até 10% de conversão de silício), a fase de plena produção (entre 10 e 40% de conversão de silício) e uma fase de declínio (conversões acima de 40%) onde a velocidade da reação cai

até a extinção e a seletividade também declina. O declínio segundo VOORHOEVE (1967), que propôs modelo de consumo das partículas de silício, é devido à mudança do regime da reação, que passa a ser controlado pela difusão do silício na fase ativa. Diminuindo-se o teor de cobre, e mantendo-se a superfície do catalisador limpa de cobre livre, de carbono e de outros resíduos, conversões de silício mais elevadas são atingidas. Esse comportamento depende em parte do tipo de promotores utilizados. WARD et al. (1986) obtiveram a conversão máxima do silício ao redor de 90% com seletividade a DMDCS por volta de 80%.

2.12 Conclusões

Neste Capítulo procurou-se reunir as principais informações existentes na literatura sobre o processo de obtenção de dimetildiclorosilano a partir da reação entre silício e cloreto de metila, catalisada por cobre e promotores. A revisão apresentada permite verificar que, a despeito da grande quantidade de trabalhos realizados, esse processo ainda não é suficientemente compreendido. Importantes aspectos de grande implicação prática para o processo industrial, ainda permanecem não completamente esclarecidos, tais como a ação de promotores, um esquema cinético que descreva o processo de maneira abrangente, um mecanismo capaz de explicar as observações experimentais, o conhecimento da localização dos sítios ativos e aspectos da interação da liga ativa com o silício.

Esta revisão serve, portanto, de um lado para mostrar um panorama geral do processo de reação de síntese direta montado a partir das informações disponíveis em literatura. De outro lado, dentro do escopo do presente trabalho, serve para justificar os aspectos aqui estudados, quais sejam, os efeitos de temperatura, tamanho de partículas e efeito de contaminantes, normalmente presentes no silício disponível no país.

Cabe citar, ainda, que um importante e curioso fenômeno observado em diferentes tipos de reações heterogêneas, inclusive neste processo de síntese

direta, o chamado efeito de compensação, não foi incluído nesta revisão. Este aspecto está discutido especificamente em destaque no Capítulo 3 desta tese.

Capítulo 3

UMA DISCUSSÃO SOBRE EFEITO DE COMPENSAÇÃO E ANISOTROPIA

A dependência da cinética de reações heterogêneas gás-sólido com a temperatura é usualmente representada pela clássica equação de Arrhenius:

$$k = k_o \exp(-E/RT) \tag{3.1}$$

cujos parâmetros k_{0} , fator de freqüência ou fator pre-exponencial, e E, energia de ativação, são considerados constantes. Para grupos de processos similares ou comparáveis, por exemplo para uma série de reagentes similares, ou de catalisadores, ou de solventes, diversos pesquisadores tem reportado existir uma interrelação entre os valores de fator de freqüência e energia de ativação observados, ou seja a mudança do valor de um destes parâmetros é compensada por uma correspondente mudança do outro parâmetro. Este comportamento é mais comumente conhecido como "efeito de compensação", ou ainda "efeito isocinético", mas outras denominações também são usadas dependendo da área do conhecimento, p.ex., este efeito é conhecido por "regra θ " na literatura de catálise heterogênea. Esta compensação é usualmente expressa na forma:

$$\ln k_a = aE + b \tag{3.2}$$

onde a e b são constantes, características do particular grupo de reações para o qual a expressão se aplica. Esta equação também pode ser colocada na forma conhecida por relação de Cremer-Constable:

$$\ln k_o = \ln k_i + \frac{E}{R} \frac{1}{T_i}$$
(3.3)

62

onde k_i é chamada de constante isocinética (b = ln k_i), e T_i é dita temperatura isocinética, ou temperatura de compensação (a = 1/(RT_i). Comportamento similar ao descrito pode também ser observado para os parâmetros da equação de Van't Hoff para constante de equilíbrio de adsorção.

O comportamento descrito pela equação (3.2) ou (3.3) tem sido observado para diversos grupos de reações heterogêneas na literatura (GALWEY, 1977). Este efeito foi também observado para a reação de cloreto de metila com silício (LIESKE et al., 1994).

Diversas possíveis explicações, algumas de caráter mais fundamental que outras, tem sido propostas na literatura para explicar este comportamento. GALWEY (1977) apresentou uma revisão geral sobre o efeito de compensação em catálise heterogênea e cita como possíveis explicações para o fenômeno de compensação as seguintes:

- Existência de uma temperatura de ataque ("onset") da reação, que seria uma temperatura característica na qual a quimiossorção, dissociação, ou mobilidade de um reagente ou intermediário comum às reações se torna suficientemente grande a ponto de permitir participação significante desta espécie no processo catalítico.
- Superfície catalítica energeticamente heterogênea. Haveria sítios catalíticos com diferentes níveis de energia, de tal forma que a reação em um particular grupo de sítios n_i teria energia de ativação E_i, resultando uma constante global da reação na forma:

$$k = k' \sum n_i \exp(-E_i / RT)$$
(3.4)

Para o caso em que há uma dependência exponencial entre $n_i \in E_i$ e uma distribuição de energias dos sítios entre limites $E_1 \in E_2$, é possível mostrar que aparece um efeito de compensação.

 Mais de uma superfície ativa. Se a reação é resultado de diversos processos independentes que ocorrem em diferentes áreas de uma superfície sólida, onde x_i é a fração da superfície onde k_i e E_i são aplicáveis:.

$$k = \sum_{i} x_i A_i \exp(-E_i / RT)$$
(3.5)

- Se o número de termos de contribuição cresce muito, a expressão fica idêntica à anterior.
- Variação da disponibilidade da superfície reativa. Por exemplo, devido à ocorrência de duas ou mais reações concorrentes, que causem uma variação sistemática da ocorrência de sítios disponíveis. A constante cinética resultante poderia ser expressa na forma

$$k = aA_s \exp(-E_s / RT) \tag{3.6}$$

- onde o índice S se refere à etapa-limitante, e α representaria a disponibilidade, que seria diferente para cada grupo de reações.
- Relação entre entropia e entalpia. Um abaixamento da energia de ativação pode requerer um abaixamento da entropia de transição. (CONNER, 1982). No caso de adsorção, quanto maior a energia de ligação da espécie à superfície, menor os graus de liberdade rotacional e vibracional da espécie.
- Uso de lei de potência para representar a cinética de reações superficiais.
- Outros fatores que podem influenciar um ou ambos os parâmetros de Arrhenius, e como conseqüência poderiam resultar em surgimento de efeito de compensação, p. ex. a concentração de centros ativos poder ser dependente da temperatura, ou a dopagem do catalisador poder influenciar a concentração de elétrons nos sólidos.

GALWEY (1977) cita, entretanto, que não há uma hipótese de aceitação geral, dentre todas as por ele relacionadas. Um outro aspecto importante é o

critério quantitativo para detecção do efeito de compensação, já que certos procedimentos estatísticos usualmente empregados para estimar k_0 e E podem gerar estimativas correlacionadas destes parâmetros. Esta falsa detecção da compensação, ou o aparecimento de uma correlação espúria entre os parâmetros, pode ser evitada usando procedimentos estatísticos mais adequados, como o proposto por KRUG (1980).

O objetivo da discussão a seguir colocada, é reunir as informações encontradas a respeito deste fenômeno, para a reação do processo direto e em reações similares do silício, e com base nesta discussão, propor uma explicação de caráter mais mecanístico e fundamental, para o efeito de compensação observado neste processo.

3.1 Efeito de compensação no processo direto

LIESKE et al. (1994) estudaram a ação dos promotores sobre a reação direta e verificaram que os parâmetros k_0 e E são mutuamente dependentes e exibem um efeito de compensação genuíno e preciso, seguindo a relação de Cremer-Constable, equação (3.3). A Figura 3.1 ilustra esta relação de interdependência, da qual se obtém a constante isocinética (k_i) e a temperatura isocinética (T_i), sendo que esta se encontra na faixa de $330\pm10^{\circ}$ C.

O efeito isocinético observado é característico da reação e ocorre com qualquer variação na preparação da mistura sólida reagente, seja do tipo e quantidade de promotores e de cobre e da qualidade do silício. As causas do efeito, segundo LIESKE et al.(1994), seriam desconhecidas e sem explicação mecanística.



Figura 3.1 – Diagrama Cremer-Constable para reação direta (LIESKE et al., 1994)

Dentre as possíveis explicações para o efeito de compensação citadas na revisão de GALWEY (1977), LIESKE et al. (1994) afirmaram que algumas daquelas hipóteses poderiam ser usadas para interpretar esse efeito no caso da reação direta, e destacou ainda as implicações do fenômeno para a reação em estudo:

- A investigação do modo de ação dos promotores não pode ser feita com base nos parâmetros de ativação. Ou seja, não teria sentido discutir mudanças no valor de E em termos de mudanças no mecanismo da reação, ou interpretar diferenças em k_o como diferenças no número de sítios ativos.
- Por variações na composição da mistura sólida reagente é possível ter algum controle sobre a sua dependência com a temperatura.
- A implicação mais séria é a posição da temperatura isocinética T_i que é da ordem de 330°C, ficando na faixa operacional da reação. Como

conseqüência é possível obter efeitos diferentes com relação ao uso de diferentes promotores pela simples variação da temperatura. Se um promotor A é mais eficiente que um promotor B em uma temperatura T<T_i então o oposto ocorrerá para uma temperatura T>T_i, isto é o promotor B será mais eficiente que o promotor A se a temperatura T>T_i. Isso pode ser visto na Figura 3.2.

As misturas sólidas reagentes a serem consideradas como promissoras devem ser aquelas que exibem desvios significativos de atividade catalítica em valores próximos da temperatura isocinética T_i, onde todas as constantes de velocidade devem ser iguais por definição.

E por esta razão, no presente estudo, a temperatura de 330°C foi selecionada.



Figura 3.2 – Efeito de compensação para os efeitos promotores de Zn e Sb sobre a reação entre cloreto de metila e silício (LIESKE et al., 1994)

Levando em conta o efeito da compensação, LIESKE et al. (1994) tentaram ainda correlacionar o efeito dos promotores com características dos depósitos da liga Cu₃Si, porém sem sucesso. Seus dados mostraram não existir correlação

entre a presença dos promotores e o conteúdo ou tamanho médio de partícula da liga Cu_xSi_y nem entre esses e a atividade catalítica. Uma vez que as principais tentativas para explicar o efeito de compensação recaem sobre a natureza e o número de centros ativos, as causas do efeito de compensação para o processo direto permaneciam obscuras ainda.

3.2 Anisotropia

BANHOLZER et al. (1986, 1988) estudaram a reatividade das faces (100) e (111) do retículo do silício para a reação com cloreto de metila. Examinando as citadas faces após a reação, por microscopia eletrônica, observaram figuras de corrosão ("pits") que estão reproduzidas na Figura 3.3, e são características para cada face estudada. O aparecimento dessas figuras indica que uma ou mais etapas da reação são anisotrópicas. Essas figuras de corrosão permanecem até conversões de Si da ordem de 60%.

A reação anisotrópica exibida pelo processo direto tem algumas similaridades às dissoluções cristalográficas ("etching") empregadas na indústria eletrônica (BANHOLZER et al., 1986). Diversas soluções aquosas alcalinas orgânicas e inorgânicas tem sido desenvolvidas, as quais dissolvem Si preferencialmente em um ou duas direções cristalográficas. Geralmente esta corrosão tem sua menor velocidade nas direções <111> resultando na exposição de planos {111}. A Figura 3.4 mostra a posição dos planos com os menores índices de Miller com relação aos eixos espaciais.

A menor velocidade observada nos planos nas direções <111> é associada ao número de ligações livres disponíveis na superfície. FURLAN (1997) questiona essa afirmação, pois é difícil entender como a diferença entre a relação das taxas de reação observadas entre as direções <100> e <111>, ou entre as direções <110> e < 111>, que chegam a 100:1 enquanto a das densidades de ligação é apenas 2.

68



Figura 3.3 – Foto de microscopia eletrônica mostrando figuras de corrosão em planos (111) e (100) do silício (BANHOLZER et al., 1986).

SEIDEL et al. (1990a) afirmam que o efeito anisotrópico é atribuído às diferenças entre as energias de ativação das diversas geometrias de ligação em cada superfície. Na Figura 3.5 é mostrado o desenho das distribuições atômicas e diferenças geométricas para os três planos com menor índice de Miller para o cristal de silício.



Figura 3.4 – Desenho das localizações dos planos com menores índices de Miller (FURLAN, 1997)



Figura 3.5 – Estrutura atômica dos planos cristalográficos do silício

A corrosão cristalográfica ocorre em duas etapas. A primeira é a oxidação do Si e a segunda é a dissolução do óxido formado. De maneira semelhante ocorre o processo direto, o silício reage com o MeCl intermediado pela liga Cu_xSi_y formando um produto volátil.

Segundo FURLAN (1997) os parâmetros que influenciam a velocidade e a qualidade da corrosão anisotrópica do silício são a concentração da solução, a temperatura, a concentração de dopantes no substrato, o transporte de massa e a proteção contra corrosão anisotrópica.

Este último fator no caso do processo direto corresponderia à espessura da camada de óxido nativo. Assim, tanto na corrosão de silício por KOH, como no processo direto, o aparecimento de figuras de corrosão bem formadas é auxiliada ou disciplinada pela camada de óxido de silício. Segundo YILMAZ et al. (1996) a espessura dessa camada influencia a atividade e a seletividade. A Figura 3.6 mostra o diagrama proposto por BANHOLZER et al. (1986) mostrando a formação da fase ativa e reação anisotrópica do silício com MeCI. Essa máscara de óxido é que disciplina a corrosão tornando-a visivelmente anisotrópica, contendo a frente de avanço da corrosão. Se a camada de óxido é removida, a corrosão do silício deixa de ser discreta e organizada, e tende a ocorrer de maneira generalizada sobre toda a superfície.

A velocidade do ataque de bases, tais como o KOH, depende da direção cristalográfica do silício. Essa distribuição de velocidades pelos diferentes planos foi medida por diversos autores (p.ex., SEIDEL et al., 1990a,b; YANG et al., 2000). A Figura 3.7 exemplifica medidas de velocidade em função da temperatura e da face do monocristal obtidas por YANG et al. (2000).

SEIDEL et al. (1990a) determinaram velocidades de corrosão de diferentes planos de silício em solução de etilenodiamina na faixa de temperatura entre 20 e 115°C. Eles apresentaram um diagrama de Arrenhius, reproduzido na Figura 3.8, mostrando as curvas extrapoladas para temperatura infinita. Verifica-se que existe

uma região definindo uma temperatura na qual as diferentes curvas convergem, onde, segundo aqueles autores, não existiriam diferenças de energia entre os estados superficiais relevantes causadores da anisotropia. Eles atribuíram à presença de difusão o fato dessa temperatura ser baixa, por volta de 300-400°C, e não infinita como se esperava.



Figura 3.6 – Formação da fase ativa e reação anisotrópica (BANHOLZER et al., 1986)





Porém eles não atentaram para o fato de que o comportamento mostrado na Figura 3.8 é exatamente um diagrama característico da existência do efeito de compensação e a temperatura encontrada é a temperatura isocinética. E se fosse possível realizar a dissolução nessa temperatura, todos os planos do silício seriam corroídos na mesma velocidade. Isto mostra uma relação entre a anisotropia e o efeito de compensação.



Figura 3.8 – Diagrama de Arrenhius para corrosão lateral nas direções <100> de silício (SEIDEL et al., 1990).

3.3 Papel dos promotores e efeito de compensação

Outro trabalho da área de microeletrônica (HEIN et al., 1997) mostra que além das impurezas presentes no silício, chamadas de dopantes (SEIDEL et al.,1990b), as impurezas presentes na solução de KOH tem efeito sobre a corrosão do silício, e sobre a anisotropia. A Figura 3.9 mostra o efeito, às vezes antagônico, de diferentes impurezas metálicas presentes na solução aquosa de KOH assim como de sua concentração, sobre a anisotropia, definida por aqueles autores como a relação entre as velocidades de corrosão nos planos {100} e {111}. A título de exemplificação, comparando este processo de dissolução em

KOH com a reação de síntese direta, verifica-se que o Cu e o Ni, reconhecidos os melhores catalisadores para a síntese direta de MCS, diminuem a anisotropia enquanto o Zn e o Al, reconhecidos promotores ou co-catalisadores da síntese direta de MCS, aumentam o caráter anisotrópico da corrosão do silício cristalino por KOH. A adição de impurezas metálicas influencia as velocidades e o ângulo de corrosão dos planos do silício, mostrando que eles atuam na forma com que se dá a corrosão.



Figura 3.9 – Efeito das impurezas metálicas sobre anisotropia da corrosão por KOH sobre Si cristalino. (HEIN et al., 1997)

Observando esse efeito e estabelecendo um paralelo com a corrosão originada na reação direta com MeCl catalisada por Cu₃Si, pode-se sugerir que essas impurezas atuariam como promotores da corrosão com KOH do mesmo modo com que atuam na síntese direta. Seguindo esse paralelo, também é possível supor que os promotores atuam no caráter anisotrópico da corrosão observada na reação de síntese direta de MCS e postula-se aqui que esse seja o seu papel. Esse caráter anisotrópico foi mostrado em alguns trabalhos já citados e

dependia, além dos promotores, da forma com que o cobre era adicionado, influindo concomitantemente no hábito da fase Cu₃Si (FLOQUET et al., 1994). O ângulo de contato dos cristais de Cu₃Si com a matriz de silício eram distintos, implicando em reatividades e seletividades diferentes.

Além da velocidade de reação, também a seletividade aparenta ser estar correlacionada com a anisotropia da reação. FALCONER; YILMAZ (1992) verificaram que a seletividade sobre o plano (100) e (111) é diferente em tempos de reação diferentes sendo que a reação que se dá na direção [111] era mais seletiva para a formação de DMDCS que a na direção [100].

Então, se o zinco acelera a reação e aumenta a seletividade é possível supor que o efeito do Zn seja o de acelerar a corrosão de alguns planos específicos (100), (110), (331) que tem seletividades e atividades diferentes. Entretanto, a fim de saber qual desses planos estaria envolvido seria necessária uma experimentação específica, e que não foi objeto do presente trabalho.

3.4 Conclusões

Foram discutidas e comparadas informações disponíveis na literatura sobre a ocorrência de efeito de compensação, anisotropia e influência de promotores para o processo de síntese direta e para processos de dissolução cristalográfica de silício por soluções alcalinas. Estas comparações mostram que o efeito de compensação e a ocorrência de anisotropia encontram-se relacionados, sugerindo que os aspectos fundamentais ou mecanísticos capazes de explicar estes efeitos em um processo possam ser usados analogamente às ocorrências na outra reação. Evidências adicionais para esta analogia são as observações a respeito do efeito de impurezas, que também apresentam paralelo entre as duas reações.

Ainda que não tenha sido feita experimentação específica para provar tais idéias, acredita-se que o efeito de compensação é causado pela mudança do plano de corrosão do silício e fortemente enraizado na anisotropia. É possível que

existam dois ou mais tipos de sítios, com energias diferentes associados à ângulos de corrosão diferentes, que poderiam incluir ainda as formas diferentes de adsorção do MeCI também conhecidas como β e γ (CLARKE, 1989) as quais dependem da densidade de carga na superfície do silício e que podem ser alteradas pela presença de impurezas ou promotores metálicos.

Capítulo 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste Capítulo descreve-se a metodologia experimental utilizada no trabalho para o estudo da reação de síntese direta de metilclorosilanos obtidos a partir de silício e cloreto de metila.

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fluidizado em escala de laboratório, onde uma amostra de silício em granulometria conveniente é colocada em contato com uma composição catalítica, formada por uma fonte de cobre e promotores, ativada e então posta a reagir com cloreto de metila durante um tempo na maior parte das vezes superior a 16 horas.

Durante o decorrer deste estudo foram realizados mais de 300 ensaios. Entretanto, nem todos os ensaios foram analisados neste trabalho em virtude do processo só ter sido razoavelmente estabelecido após a realização de cerca de metade desses, e por se tratar de processo com alto grau de dificuldade, muitos dos ensaios foram perdidos por problemas de manutenção, queda de luz, entupimentos, quebra do reator, etc. e tiveram de ser repetidos.

4.1 Padronização da moagem de silício

As amostras de silício que seriam avaliadas no teste de reatividade deveriam ser cominuídas a uma granulometria adequada ao ensaio. A partir da análise dos trabalhos da literatura (WARD et al., 1986; RONG, 1993) elegeu-se a faixa de 50 – 200 µm como aquela a ser usada em todos os ensaios. Essa faixa seria facilmente obtida pelo peneiramento entre as peneiras de 70 e 325 mesh ABNT que tem esses diâmetros aproximados. Entretanto se houvessem condições diferentes de moagem, o tamanho médio poderia variar muito dentro dessa faixa.

Assim, foi realizado um estudo da aplicação de um moinho de impacto, da marca Gyralgrinder Mod. 5000, com elementos de tungstênio, visando otimizar seus parâmetros operacionais com o objetivo de maximizar a massa obtida de silício moído dentro da faixa de interesse selecionada, com e sem lavagem para remoção de finos (que ficam impregnados nas partículas conforme verificado em outros estudos - PARREIRAS et al., 1996). Os parâmetros estudados foram a intensidade de impacto, o tempo de moagem e a volume de silício empregado.

Utilizando-se um planejamento experimental fatorial do tipo 2^k, os valores com as melhores condições de moagem (parâmetros) encontrados em cerca de 45 ensaios, para uma faixa granulométrica inicial do silício entre 3,5 – 7,0 mesh ABNT, estão mostradas na Tabela 4.1. Neste estudo optou-se por empregar a moagem seguida de classificação a úmido, na qual o material que se encontra nas peneiras é lavado com água corrente até que se atinja um nível satisfatório de remoção de finos, obtendo-se então um material com uma distribuição granulométrica mais uniforme. Após a classificação o material é seco a 50°C em estufa com circulação de ar por 16h.

Como o diâmetro médio ainda variasse dentro da faixa de interesse, as amostras de silício, a serem submetidos à reação, foram caracterizadas por difração de laser com um aparelho Malvern modelo Matersizer E, de forma a corrigir eventuais diferenças observadas em sua área reativa e conseqüentes diferenças nos valores de reatividade, conforme será desenvolvido no Capítulo 6.

Parâmetros de moagem ^(a)	Valor do parâmetro	Valor do parâmetro			
	Sem lavagem	Com lavagem			
Tempo de moagem (minutos)	4	5,4			
Intensidade (-)	7	8			
Volume (mL)	80	83,6			
Granulometria inicial (mesh)	3,5 - 7,0	3,5 - 7,0			
(a) – Parâmetros operacionais do moinho					

Tabela 4.1 – Condições otimizadas de moagem do silício

A distribuição granulométrica obtida por difração de laser, em pós de silício lavados e não lavados é ilustrada nas Figuras 4.1 e 4.2.



Figura 4.1 – Distribuição granulométrica de SiGQ moído e não lavado.



Figura 4.2 – Distribuição granulométrica de SiGQ moído e lavado.

A fim de não contaminar a amostra com material anteriormente moído, recomenda-se que o moinho seja limpo com a moagem de uma amostra de sacrifício de silício.

4.2 Obtenção de lote padrão de silício (SILPAD)

Um lote comercial de silício obtido de uma empresa refinadora brasileira, a Eletrosilex, foi eleito como padrão para ser utilizado no desenvolvimento do método de avaliação de silício e nos estudos efetuados com a reação realizada em microrreator.

Para uso no laboratório um lote de 10 kg foi submetido à moagem conforme descrito no item 4.1, peneiramento a úmido (usando lavagem com água deionizada), homogeneização e quarteamento ("quartering") para frascos contendo 500g de Si.

Uma parte do conteúdo dos frascos foi novamente quarteado até obter amostras homogêneas com cerca de 15g. Outra parte foi submetida à separação em faixas granulométricas para o estudo específico desse efeito sobre os parâmetros de desempenho da reação.

A composição química do silício padrão (SILPAD) encontra-se na Tabela 4.2. É possível observar nessa Tabela, que a moagem e classificação a úmido, para uma faixa de tamanho pequeno (230-270 mesh) levou a um aumento do teor de Fe e de Ca na amostra. Desconsiderando-se eventuais problemas de flutuação dos teores na amostra, problema muito comum em amostras de Si (HOLM et al., 1986), a moagem permite a concentração desses elementos nas partículas de menores tamanhos onde a relação intermetálico/silício é maior, se for considerado que as partículas quebram nos contornos de grão, e que os intermetálicos carregam a maior parte das impurezas. O teor de Al não é muito aumentado, pois a solubilidade deste no silício é maior que a dos outros elementos.

Amostra	%AI	%Fe	%Ca	%Ti	%P
Silpad ⁽¹⁾	0,091	0,280	0,077	0,02	0,0023
Silpad (230-270 mesh)	0,110	0,390	0,180	(nd)	(nd)
 Amostra fornecida pela Eletrosilex. Obtido com carvão de eucalipto e cavacos de pinho. 					

Tabela 4.2 – Composição química das amostras SILPAD.

Uma outra conseqüência prática dessa observação é a de que em se tratando de amostras contendo intermetálicos, se estes estiverem na parte mais fina do pó, eles poderão ser em parte removidos durante a lavagem.

4.3 Preparação das misturas catalíticas

No decorrer dos ensaios exploratórios foi verificado que a forma de preparação da mistura catalisadora, poderia comprometer o ensaio se a mesma não fosse realizada com o máximo rigor durante a pesagem, em especial dos promotores, e de forma a evitar a contaminação com umidade. Além disso, a mistura de silício, catalisador e promotores deveria ser a mais uniforme possível para garantir a validade das observações e medições.

Com a finalidade de tornar a preparação da mistura catalisadora a mais reprodutiva possível, o procedimento foi realizado em estágios descritos a seguir para obter uma mistura homogênea. Inicialmente foi preparada cerca de 50g de uma mistura de ZnO e SnO₂ (reagentes anidros da Merck) que foram homogeneizados em metanol (Merck-PA) dentro de um frasco (1000 mL) do rotavapor (Büchi – RE120) com outras 50g de bolas de porcelana (diâmetro de 3mm) introduzidas com o objetivo de ajudar a desagregação de eventuais aglomerados. A mistura foi desagregada por 2 horas e depois submetida à evaporação do metanol. O pó obtido foi desaglomerado com o auxílio de uma peneira de 270 mesh ABNT, secado e estocado em dissecador situado dentro de

uma capela fechada. Esta é mantida seca com a passagem de ar secado pela passagem em uma coluna contendo 15kg de peneira molecular na pressão de 4 atm.

O CuCl empregado é anidro, adquirido da Merck. Este também é sempre estocado em dissecador na capela seca. A faixa granulométrica usada na reação é a obtida pela classificação pela passagem na peneira de 270 mesh. Bateladas de 50 g de mistura catalisadora foram preparadas pela homogeneização entre CuCl e a mistura ZnO/SnO₂ em tratamento semelhante, utilizando esferas e metanol em rotavapor. Para evitar contaminação com umidade pela manipulação posterior, essa mistura era distribuída em potes cada um contendo a quantidade necessária para a realização dos ensaios.

Em alguns ensaios, o CuCl utilizado foi moído anteriormente em um moinho de alumina ultrapura (FRITSCH – D55743) a fim de verificar o efeito da moagem do catalisador sobre a reação. A seqüência da preparação é a mesma descrita no parágrafo anterior.

4.4 Equipamento e procedimento dos ensaios em reator

Foi montado o processo cujo fluxograma está representado na Figura 4.3. Este consiste de um reator de leito fluidizado, descrito adiante, provido de aquecimento externo por meio de um forno elétrico construído com potência aproximada de 1000W; um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo de massa (MKS – 246); um sistema de condensadores de produtos e um cromatógrafo a gás (HP – 5890s) operando em linha para análise dos produtos do processo.

Os gases armazenados em cilindros são alimentados ao sistema através de válvulas de duplo estágio à pressão constante. A vazão dos gases era mantida através dos controladores de fluxo mássico calibrados e eventualmente conferidas com o uso adicional de fluxímetros de massa calibrados.

O cloreto de metila empregado foi adquirido de duas fontes, a primeira da Mathenson com pureza de 99,9%, da qual adquirimos dois cilindros. Um cilindro adicional foi adquirido da Air Products, com pureza de 99,5% bem mais barato. Neste estudo, um interesse primordial era o de desenvolver um ensaio de laboratório apto a ser utilizado na caracterização de material para exportação. O emprego de um gás cuja aquisição é mais fácil e menos onerosa poderia reduzir o custo (pensando na potencial utilização industrial do processo). As especificações do MeCl da Air Products estão mostradas na Tabela 4.3. Não foi obtida a especificação do MeCl da Mathenson. Nitrogênio ultra puro 99,999% (White Martins) foi usado como agente inertizante.

Especificação	Valor especificado
Pureza	99,5%
Acetona	<50 ppm
Acidez (como HCI)	<10 ppm
Dimetil éter	<20 ppm
Metanol	<50 ppm
Não voláteis	<100 ppm
Água	<100 ppm
(1) – Fornecida pela empresa	

Tabela 4.3 – Especificação do MeCI da Air Products⁽¹⁾

Apesar de se tratarem de gases muito puros, eles foram submetidos a tratamentos adicionais para retirada de impurezas, tais como umidade e outras, através de filtros contendo peneira molecular e carvão ativo. Em alguns dos ensaios, houve a utilização de filtro removedor de oxigênio, entretanto verificou-se que o cobre suportado, material ativo do filtro, e as paredes do filtro reagiam com MeCI formando compostos, possivelmente organometálicos, que entupiam a tubulação e tinham caráter pirofórico. Além disso, frente à possibilidade de que esses compostos pudessem catalisar a reação, e ante o aconselhamento de RONG (1998), o uso desses filtros de oxigênio foi descontinuado.

Os gases eram injetados no reator já carregado com a massa reagente (silício + catalisador + promotores). O reator era aquecido do lado externo, porém com os termopares (ECIL) de controle e registro dentro do leito fluidizado, por onde podia ser feito o controle da temperatura de reação.

Os produtos da reação saiam do reator e passavam por linhas de aço inoxidável aquecidas, de modo a não permitir a condensação dos mesmos e assim evitar possíveis entupimentos das linhas. A temperatura das linhas era mantida a 150°C.

A amostragem dos produtos era feita por linha adicional aquecida, ligada diretamente ao cromatógrafo. Os gases efluentes do processo passavam por frascos lavadores que tinham por função destruir os metilclorosilanos mais reativos e manter a pressão constante dentro do reator e especialmente no cromatógrafo.

A unidade esta montada dentro de uma capela projetada especialmente para estes ensaios, provida de captação em três níveis: inferior, médio e superior. A Figura 4.2 mostra uma foto de uma das últimas concepções do processo.







Figura 4.4. Fotografia do equipamento.

A concepção do reator de leito fluidizado é simples, tratando-se de um tubo de vidro com espessura de 1,2 mm contendo em sua base uma placa de porosidade controlada (SCHOTT nº 1), conforme mostrado na Figura 4.5, diferente daqueles utilizados em estudos apresentados na literatura (SØRHEIM, 1994; BANHOLZER, 1986; RONG, 1993; WARD, 1986).

O reator usado no presente estudo tem um vibrador (WHISPER 100 com amplitude de 0,5 mm ou DONAR – CA226 com amplitude de 0,8 mm), que está acoplado a dois temporizadores programados para tempos de atuação diferentes (Tabela 4.4). A ligação dos mesmos é feita de forma que um ciclo não interfere no outro.

	Tempo de espera (s)	Tempo ligado (s)
Temporizador 1	189	2,5
Temporizador 2	15	0,3

A função desse vibrador, ligado de forma intermitente, é o de realizar uma homogeneização do leito. Durante o tempo em que o temporizador 1 está ligado, o fluxo de gás é fechado para que sejam desfeitos eventuais caminhos preferenciais no leito fluidizado. Também podem ser realizados ensaios com vibração ligada todo o tempo.



Figura 4.5 - Esquema do reator de leito fluidizado usado nos ensaios.

Para cada amostra, 12,5g de silício, foram colocadas em um rotavapor, com frasco de 1000 mL, juntamente com 50 mL de hexano (Mallinckrodt PA), e a mistura padronizada de catalisador e promotores, com a seguinte composição: 1,0 g de CuCl, 0,075g de ZnO e 0,0015g de SnO₂. O hexano era removido por evaporação na sua temperatura de ebulição, a pressão ambiente, com o auxílio de uma corrente de nitrogênio ultra puro (99,999%). Alternativamente, a impregnação poderia ser feita com o uso de metanol, mistura metanol/hexano ou ainda sem o uso de solvente algum.

A mistura reagente era então colocada no reator, que já estava dentro do forno, com um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, enquanto este conjunto era acoplado ao restante do processo. As linhas que levam o gás até o cromatógrafo e ao condensador foram aquecidas a 150°C, visando manter os produtos da reação em estado de vapor.

O fluxo do gás era trocado para cloreto de metila (99,9 ou 99,5%) na vazão de 10 mL/min. O reator era aquecido até 250°C numa taxa de 4°C/min (cerca de 55 minutos). Nessa temperatura, o fluxo do gás era automaticamente trocado para a vazão de 267 mL/min e o aquecimento prosseguia até a temperatura da reação com taxa de 1,5 °C/min, sendo que a cada 30±1 min. era realizada uma injeção no cromatógrafo.

O cromatógrafo operava com detetor de condutividade térmica (TCD) e coluna de 4m x 1/8" empacotada com OV-210 suportado em Cromossorb P AWDMCS 80-100 mesh, com fluxo de hélio (White Martins ou Alpha Gaz) mantido a 30mL/min (HAWKINS, 1993). O forno do cromatógrafo foi programado para ser mantido a 70°C por 7 min, com posterior aquecimento de 5°C/min até 90°C, 7,5°C/min até 130°C e 12°C/min até 200°C. Desta forma eram analisados o cloreto metila não reagido, dimetildiclorosilano, o metiltriclorosilano, de 0 0 trimetilclorosilano, o metildiclorosilano e o dimetilclorosilano. O procedimento permitia a análise de disilanos presentes na corrente gasosa, porém estes raramente se apresentaram entre os produtos formados e seu aparecimento se dava com indicação de entupimentos nas linhas aquecidas. Um cromatograma típico é apresentado na Figura 4.6. A presença de hidrocarbonetos, principalmente metano, foi verificada nos instantes iniciais da reação, porém não foram quantificados.



igura 4.6 - Cromatograma típico da análise dos produtos de interesse.

Os fatores de resposta térmica relativa utilizados na análise cromatográfica são apresentados na Tabela 4.5. Devido a alguns problemas com a variação da sensibilidade do cromatógrafo na integração do pico do cloreto de metila, e possivelmente na variação da vazão de cloreto de metila alimentada ao reator, o fator do cloreto de metila na prática foi ajustado por otimização para permitir o fechamento do balanço material de silício residual. Este era obtido a partir da pesagem da massa que sai do reator ao final da reação descontando-se a massa de catalisador considerado como Cu metálico. Assim o fator do cloreto de metila flutuou entre 0,50 e 0,70, com média 0,61 como mostra a Figura 4.7 e essa flutuação dá uma idéia do erro do balanço material do processo. É possível perceber que salvo algumas exceções, o valor do fator do cloreto de metila se situa dentro da faixa de variação citada. Esse valor é semelhante ao encontrado por GASPER-GALVIN (1989) na padronização da cromatografia.

Substância	F _{RTR}
Cloreto de metila	0,63
Dimetildiclorosilano e outros	1,00
Metiltriclorosilano	1,24
Trimetilclorosilano	0,92

Tabela 4.5 – Fatores de resposta térmica relativa.



Figura 4.7 – Flutuação do fator cromatográfico ajustado em cada ensaio

4.5 Ensaios de reprodutibilidade e consistência

A fim de estabelecer a dispersão dos resultados obtidos no processo, ensaios utilizando a metodologia, o silício e o catalisador padronizados foram repetidos periodicamente. Na Figura 4.8 são apresentados os resultados de algumas dessas medidas.

Pode-se observar que existe uma reprodução do comportamento de evolução da atividade e seletividade, levando à conclusão que o processo se encontra reprodutivo com erro aproximado de 10%.

Foram realizados dois ensaios específicos no intuito de verificar se a tubulação que conduzia os gases ao cromatógrafo era inativa para mudar a distribuição da composição dos principais produtos que estivessem sendo analisados. O ensaio consistiu em passar pelo reator, na ausência de uma mistura sólida reagente, porém na presença de resíduos de um ensaio anterior, misturas de cloreto de metila com DMDCS ou com TMCS + MTCS e realizar injeções no cromatógrafo para verificar se ocorria algum tipo de reação de redistribuição. como a da reação (2.23).



Figura 4.8 - Resultados de reatividade em 7 repetições.



Figura 4.9 - Resultados de seletividade (Tri/Di) em 7 repetições.

Os resultados mostraram que a reação não ocorria em nenhum dos dois sentidos, mostrando portanto que embora a tubulação se entupisse com resíduos do catalisador e de outros efluentes que se condensavam nessas linhas, esses não mostraram atividade catalítica citada na literatura (MANGALIN, 1977 apud LEWIS et al., 1993) que poderia distorcer os resultados das análises realizadas.
O resíduo da mistura sólida reagente, que é mais leve que o conteúdo do reator indo para os filtros foi acumulado e identificado por difração de raios-X. Sua composição revela como constituintes prováveis, restos de silício metálico, grafite, cloreto cuproso com algum grau de hidratação/hidrólise, associado com o zinco, revelado pela possível presença de nantoquita (CuCl), paratacamita zinciana ((Cu,Zn)₂(OH)₃Cl), Cu₄₆Cl₂₄(OH)₆₈.xH₂O e possivelmente cobre metálico.

4.6 Cálculos

O teor de cada componente foi calculado usando-se a equação (4.1) que utiliza os fatores de resposta térmica relativa (f_{RTR}) empregados e apresentados na Tabela 4.6. Para os outros componentes o fator foi considerado 1,00.

$$m_i(\%) = \frac{\acute{A}rea_i \cdot f_{RTR_i}}{\sum_i \acute{A}rea_i \cdot f_{RTR_i}} \cdot 100$$
(4.1)

A partir das porcentagens em massa, a conversão, necessária ao cálculo da velocidade da reação, pode ser calculada pela equação (4.2).

$$X_{MeCl} = \frac{\left(\sum_{silanos_i} (m_i(\%)E_i \frac{Mol_{MeCl}}{Mol_i}\right)}{\left[\sum_{silanos_i} (m_i(\%).E_i \frac{Mol_{MeCl}}{Mol_i}) + m_{MeCl}(\%)\right]}$$
(4.2)

onde: $X_{MeCl}(\%)$ é a conversão do cloreto de metila, $m_i(\%)$ é a porcentagem em massa do componente i, Mol_i é o peso molecular da substância i e E_i é um fator estequiométrico.

A velocidade de conversão específica do cloreto de metila R_{MeCl} com unidade ($g_{MeCl}h^{-1}.gSi^{-1}$) pode ser encontrada pela da equação (4.3).

$$R_{MeCl} = \frac{PQ_{MeCl}Mol_{MeCl}X_{MeCl}}{R_{gás}Tm_{Si}}$$
(4.3)

onde: P é a pressão ambiente (atm), Q é a vazão de entrada de cloreto de metila (L/h), T é a temperatura ambiente (K), $R_{gás}$ é a constante universal dos gases, m_{Si} é a massa de silício alimentada ao ensaio (g).

A reatividade do silício (g_{silanos}h⁻¹.gSi⁻¹), expressa em silanos pode ser representada em termos de dimetildiclorosilano (DMDCS), como adotado freqüentemente na literatura (RONG, 1993; SØRHEIM, 1994) e, dada pela expressão (4.4):

$$R_{silanos} = R_{MeCl} \frac{Mol_{DMDCS}}{2Mol_{MeCl}}$$
(4.4)

A massa de silício, m_{Si} foi calculada pela equação (4.5a), empregando-se a solução aproximada, dada pela expressão (4.5b).

$$\frac{dm_{Si}}{dt} = -R_{silanos} \frac{Mol_{Si}}{Mol_{DMDCS}} m_{Si}$$
(4.5a)

$$m_{Si}(t_2) = m_{Si}(t_1) - \frac{[R_{silanos}(t_2) + R_{silanos}(t_1)]}{2} \cdot \frac{Mol_{Si}}{Mol_{DMDCS}} m_{Si}(t_1) \cdot \Delta t$$
(4.5b)

onde: $\Delta t = t_2 - t_1$, o intervalo de tempo entre as análises cromatográficas. A conversão do silício é dada por:

$$X = 1 - \frac{m_{Si}}{m_{Si(t=0)}}$$
(4.6)

A seletividade (TRI/DI) é definida como a relação molar entre metiltriclorosilano e dimetildiclorosilano conforme a expressão (4.7):

$$TRI / DI = \frac{\% m_{TRI} . Mol_{DI}}{\% m_{DI} . Mol_{TRI}}$$
(4.7)

A seletividade DMDCS foi assumida como sendo semelhante a %molar na fase gasosa.

$$S_{DMDCS} \cong \% molar_{DMDCS} = \frac{\% m_{DMDCS} / Mol_{DMDCS}}{\sum_{i} \% m_{i} / Mol_{i}}$$
(4.8)

A fim de se comparar amostras que tenham diâmetro médio de partículas diferentes, uma correção da velocidade de reação com base na área específica inicial foi proposta, utilizando-se dados de superfície específica.

$$R_{\acute{a}rea} = \frac{R_{silanos} \boldsymbol{r}_{Si}}{S_{Si} 60} 1000 \tag{4.9}$$

onde ρ_{Si} é a densidade do silício (g/cm³) e S_{Si} é a área especifica obtida por difração de laser em equipamento Malvern cuja unidade é m²/cm³. A justificativa e a comprovação da validade desse uso encontram-se no Capítulo 6. O valor de R_{área} [mg_{silanos}/(m².h)] calculado pela equação (4.9) será denominado velocidade (areolar) específica.

Em cada ensaio são obtidos dados de cerca de 30 injeções cromatográficas sendo para cada injeção calculadas todas as reatividades, conversões e seletividades que formam um conjunto grande de dados, o que torna a comparação interensaios difícil. A fim de reduzir o número valores a serem analisados nesta comparação, foram obtidos valores médios de seletividade e reatividade, a partir dos valores pontuais calculados pelas equações (4.8) e (4.9). Essa forma de análise se justifica pelo fato de nos reatores industriais a reação se expressam de maneira cumulativa. A ponderação é feita com base nas expressões (4.10) e (4.11) utilizando-se da regra do trapézio para a integração até alguns valores específicos de conversão.

$$\overline{S}_{DMDCS} = \frac{\int S_{DMDCS} dX}{\int dX} = \frac{\sum \left[(S_i + S_{i-1})(X_i - X_{i-1})/2 \right]}{\sum (X_i - X_{i-1})}$$
(4.10)

$$\overline{R} = \frac{\int RdX}{\int dX} = \frac{\sum \left[(R_i + R_{i-1})(X_i - X_{i-1})/2 \right]}{\sum (X_i - X_{i-1})}$$
(4.11)

Os valores de seletividade e velocidade específica foram calculados nos ensaios descritos neste estudo para as conversões de silício de 5, 10, 15, 20, 30 e 40% para os ensaios com silício padrão (Silpad) e 5, 10, 15, 20, 25, 30 para os ensaios com silício 99,999% (Sil59s) e são obtidos por interpolação entre os pontos mais próximos desses valores de conversão.

4.7 Dificuldades no estabelecimento do processo de laboratório

A título de registro das dificuldades enfrentadas durante as atividades realizadas no desenvolvimento do processo de laboratório, aqui são relatados alguns dos principais problemas e as soluções adotadas.

4.7.1 Placa porosa

A distribuição do gás na placa porosa caso não fosse a melhor possível, interferiria na fluidodinâmica do reator gerando caminhos preferenciais e diminuindo a eficiência do contato gás-sólido. Esses dois fatores aliados, aparentemente diminuíam de forma significativa à reprodutibilidade dos ensaios. A fim de aprimorar o funcionamento do reator foram testadas placas porosas com diferentes porosidades com o intuito de obter as melhores características de fluidização das partículas de silício.

4.7.2 Limpeza dos reatores utilizados na síntese direta

O acúmulo de resíduos da mistura sólida reagente nos poros da placa porosa do reator, após algumas corridas, ocasionava o entupimento parcial dessa placa, prejudicando a distribuição do gás e a fluidização do leito. Foi necessário então estabelecer um procedimento de lavagem com a finalidade de manter a placa porosa sempre desobstruída.

Uma solução contendo hidróxido de potássio (20%) e 10% de peróxido de hidrogênio a 120 vol. e uma outra solução de ácido clorídrico (10%) foram empregadas alternadamente, dentro um banho de ultra-som.

Logo após o ensaio, o reator era descarregado dos resíduos da mistura sólida reagente, e submetido inicialmente a uma limpeza com água, que era injetada no sentido da corrente gasosa no reator, sendo simultaneamente escovado e a seguir, secado com uma corrente de ar comprimido soprada no mesmo sentido.

A solução ácida era então passada pelo reator e após remoção da sujeira mais proeminente, o reator era deixado em repouso, quando necessário, com essa solução durante um período de minutos até 24h, sendo depois enxaguado com água deionizada e secado.

O reator era mergulhado com a saída virada para baixo em uma proveta de 2000 mL contendo a solução alcalina, que se encontrava dentro de um banho de ultra-som. O ultra-som era acionado em períodos de meia hora por até 3 horas e o reator permanecia mergulhado nessa solução por um tempo de 16 até 24 horas, sendo depois enxaguado com água deionizada, com uma pequena porção da solução ácida e novamente com água deionizada.

Os tratamentos, ácido e básico, eram repetidos até que o grau de limpeza fosse satisfatório. O reator limpo era enxaguado, lavado com álcool PA (Merck), e seco e mantido em estufa aerada a 50°C.

4.7.3 Definição da velocidade do gás (MeCI)

A velocidade mínima de fluidização para a amostra de silício utilizada como padrão foi determinada com auxílio de um manômetro de água instalado numa derivação da linha de alimentação de gases antes da entrada do reator, variandose o fluxo dos gases nitrogênio e cloreto de metila, na temperatura ambiente e a 330°C. O conjunto dos dados obtidos a 330 °C está mostrado na Figura 4.10.



Figura 4.10 - Curva característica de variação de pressão no leito fluidizado em função da variação da velocidade do gás, determinada experimentalmente a 330°C.

O fluxo de gás inicialmente adotado foi o correspondente a uma velocidade ligeiramente superior à velocidade mínima de fluidização. Mais tarde verificou-se que essa velocidade era insuficiente para promover uma boa homogeneização do leito reagente e para o controle de temperatura. A velocidade necessária para o bom funcionamento do processo em termos de reprodutibilidade e estabilidade mostrou ser bastante superior à mínima.

Para a massa de silício empregada no ensaio verificou-se que uma vazão de cerca de 267 mL/min (1,75cm/s, com u/u_{mf} > 3,0 e velocidade espacial inicial de 2,44 $g_{MeCl}/[g_{Si}.h]$) de cloreto de metila seria suficiente para fluidizar amostras com

diâmetros médios de partícula da ordem de 60 a 130 µm. Esses valores encontram-se dentro dos intervalos reportados na literatura por KANNER; LEWIS (1993); LEWIS et al. (1993b); VOORHOEVE et al. (1964).

4.7.4 Controle de temperatura do reator

Nas condições definidas anteriormente, o perfil de temperatura do leito fluidizado foi determinado em diversas temperaturas do forno. Como a reação é exotérmica, a temperatura do reator se apresenta superior àquela do forno. Isso indicou a necessidade de usar o termopar de controle de temperatura dentro do forno, colocado na região onde o perfil se apresentou constante. Na primeira avaliação realizada com o termopar de controle dentro do reator, devido às características de construção do forno, o controlador PID não conseguiu manter a temperatura constante. O forno foi reconstruído de forma a reduzir a inércia da transferência de calor entre as resistências elétricas (fonte de calor) e o leito reagente. A Figura 4.11 apresenta o perfil de temperatura após as correções realizadas. Nota-se que o primeiro trecho do leito fluidizado está em temperatura menor em cerca de 1°C que o restante do leito.





4.7.5 Filtro removedor de oxigênio

O oxigênio é apontado como tendo efeito negativo sobre a reação de formação do dimetildiclorosilano a partir de cloreto de metila e silício (DE COOKER et al., 1975). Inicialmente, o processo concebido continha um filtro de oxigênio com o objetivo de abaixar a concentração desse contaminante. Entretanto foi verificado que o filtro de oxigênio reagia com o cloreto de metila formando substâncias organometálicas pirofóricas que causavam o entupimento das tubulações. Seguindo indicações do pesquisador RONG (1998), e devido ao baixo teor de oxigênio esperado no cloreto de metila que estava sendo utilizado, procedente da Matheson e Air Products, decidiu-se eliminar a presença do filtro removedor de oxigênio.

No lugar do filtro removedor de oxigênio foi colocado um filtro de carvão ativo, para reter alguma impureza resultante da reação do cloreto de metila com os metais da válvula reguladora de pressão, ou mesmo de metanol que podia ser contaminante do MeCI.

4.7.6 Uso de vibrador acoplado ao reator

Os reatores usados em estudos realizados em outros países empregavam vibradores para promoção da reação. Neste estudo, esse vibrador não foi inicialmente adotado pois se julgava que se trabalhando com um reator de diâmetro mais estreito, a homogeneização do leito fluidizado seria promovida pela agitação resultante da velocidade do gás reagente.

Alguns ensaios foram conduzidos para avaliar essa necessidade. O efeito observado foi o de que a presença do vibrador diminuía a conversão dos reagentes em produtos, quando se usava o procedimento de ativação com nitrogênio. Visualmente foi observado que embora houvesse promoção da

agitação do leito fluidizado, o vibrador promovia a geração de caminhos preferenciais e diminuição da porosidade do leito, o que poderia explicar a diminuição da conversão instantânea.

Entretanto o uso do vibrador foi constatado como sendo fundamental durante a ativação com baixas vazões de N₂. A reação entre o catalisador e o silício ocasionava agregação das partículas de silício e as de catalisador em um bloco de difícil ruptura. A utilização do vibrador evitou esse fenômeno e promoveu uma melhor distribuição do catalisador na massa reagente.

Na vazão de gás empregada foi possível notar que havia após alguns minutos, em temperatura ambiente, a geração de caminhos preferenciais. Estes só eram destruídos se o fluxo do gás fosse interrompido e o reator fosse vibrado por alguns segundos. Também foi verificado que as atuações do vibrador em pequenos intervalos de tempo (<1s) promoviam uma melhor homogeneização do leito sem causar caminhos preferenciais. Assim sendo, o vibrador, que era uma bomba de aquário contendo um furo para encaixar na base do reator, foi instalado em conjunto com dois temporizadores (COEL – P2DTC) ligados em série que permitiram a sua atuação em intervalos regulares de tempo para promover a mistura da massa reagente no leito fluidizado e romper os eventuais caminhos preferenciais formados durante a reação.

As constantes mudanças de procedimento, obrigaram a repetição de ensaios visando verificar o efeito da vibração. Perto do estabelecimento da metodologia final, novos testes não confirmaram a observação anterior de que o uso do vibrador diminuía a conversão. Porém, optou-se por deixar o vibrador acionado durante o todo o ensaio, pois tinha-se a expectativa de que dessa forma a aglomeração do leito seria evitada para um universo maior de ensaios.

100

4.7.7 Controle de umidade na preparação do catalisador

Ao longo dos ensaios, percebeu-se que a pesagem dos reagentes de forma separada podia ocasionar erros, especialmente na pesagem dos promotores, que têm grande efeito sobre a atividade da massa reagente. Para solucionar esse problema, decidiu-se preparar lotes grandes de catalisador. Estes eram homogeneizados previamente por moagem/dispersão em solvente, secados em rotavapor, peneirados e estocados. A quantidade de catalisador necessária para cada ensaio era então pesada em ambiente seco que era conseguido envolvendo-se a balança com uma coifa e injetando-se ar seco no interior da mesma. Os frascos dos compostos catalisadores eram estocados dentro de uma capela onde era constantemente insuflado ar seco obtido pela passagem de ar comprimido em uma coluna contendo peneira molecular zeolítica 13X.

Capítulo 5

EFEITO DA TEMPERATURA

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados relativos ao estudo do efeito da temperatura sobre o processo de obtenção de dimetildiclorosilano a partir da reação entre silício e cloreto de metila catalisada por cobre e promotores.

Apresenta-se nas Figuras 5.1 até 5.4 gráficos dos principais parâmetros analisados num ensaio padronizado típico (ensaio SIL114). Os valores oriundos desse ensaio encontram nas Tabelas A1 e A2 em anexo. Na Figura 5.1 é possível observar que a reatividade definida pela eq. (4.4) aumenta com o tempo até um patamar aproximado onde existe um leve aumento da atividade em função do tempo.



Figura 5.1 – Perfil de reatividade obtido com o tempo de reação.

Na Figura 5.2 observa-se que a conversão de cloreto de metila cresce até um valor máximo, que corresponde à chegada do patamar de atividade. Esse tempo foi definido por VOORHOEVE (1967) como o tempo de indução. Nos ensaios realizados no presente estudo, verificou-se que esse tempo, algumas vezes é diferente do tempo requerido para a estabilização da seletividade.







Figura 5.3 – Seletividade (Tri/Di) obtida em função do tempo de reação.



Figura 5.4 – Perfil de seletividades dos principais produtos em função da conversão de silício.

5.1 Energia de ativação

O efeito da temperatura foi verificado sobre a reação como um todo, incluindo a etapa de ativação, e também apenas e independentemente sobre a reação entre o cloreto de metila (MeCI) e o silício (Si).

O primeiro grupo de ensaios consistiu em realizar ensaios com metodologia padronizada, silício e catalisador padronizados, variando-se apenas a temperatura da reação entre 290 e 350°C. Estes resultados estão sumarizados na Tabela 5.1.

No cálculo da velocidade de ativação realizado, considerou-se que o número de centros ativos, os quais foram imaginados possuir a mesma atividade específica ("turn over" – FRANK et al., 1985), aumentam até o ponto onde a atividade é máxima, num tempo próximo ao tempo de indução. Assim, foi realizada uma regressão linear com os valores de reatividade observados entre o início da contagem de tempo de reação e final do tempo de indução (facilmente

observado na Figura 5.1) obtendo-se o coeficiente angular que expressa a velocidade de formação dos centros ativos.

Temp.	Ensaio	T1	T2	X em T2	R _{silanos}	R _{área}	Tri/Di	S _{DMDCS}
(°C)		(min)	(min)					
290	SIL132	400	> 1000	(-)	0,048	34,5	-	
310	SIL131	800	630	0,15	-	-	0,141	0,772
310	SIL179	890	647	0,15	-		0,146	0,775
330	SIL114	390	361	0,12	0,218	158,3	0,119	0,797
330	SIL129	416	416	0,15	0,216	157,3	0,132	0,788
350	SIL133	175	170	0,07	0,296	215,0	0,154	0,766
350	SIL184	175	170	0,07	0,361	262,7	0,143	0,780

Tabela 5.1 – Ensaios para determinar energia de ativação aparente da ativação

Definições:

T1 é o tempo de indução considerado como o tempo necessário até a conversão máxima de cloreto de metila ser atingida. Exemplo na Figura 5.2

T2 é o tempo de indução considerado como o tempo necessário até que se atinja um patamar de seletividade. Exemplo na Figura 5.3 e 5.4.

A reatividade do silício, $R_{silanos}$, expressa em ($g_{MCS}h^{-1}$.gSi⁻¹), definida pela Eq. (4.4), foi obtida pela média, após atingir o patamar exemplificado na Figura 5.1.

A velocidade específica, $R_{\text{área}}$, expressa em (mg_{MCS}.min⁻¹.m⁻²), definida pela Eq. (4.9) foi obtida pela média do patamar.

A seletividade Tri/Di, calculada pela Eq. (4.7) e a seletividade, expressa pela fração de DMDCS, definida pela Eq. (4.8), foram encontradas pela média dos patamares.

X é a conversão do silício, conforme Eq. (4.6)

Os valores de velocidade de ativação estão apresentados no Gráfico de Arrenhius da Figura 5.5, de onde foi possível calcular a energia de ativação aparente para o processo de formação da fase ativa, retirando-se o ponto relativo à temperatura de 290°C. A energia de ativação encontrada é de $E_a = 47,5$ kcal/mol (198,9kJ/mol). O ponto referente à temperatura de 290 °C não se alinhou com os

restantes. Esse fato pode estar relacionado com algum tipo de condição que não foi mantida constante com a variação de temperatura ou mesmo a um erro experimental.



Figura 5.5 – Gráfico de Arrhenius para a ativação do silício

DORAYSWAMY; GOKARN (1993) estudaram a preparação da fase ativa e sua cinética, usando como reagentes uma liga de Fe-Si enriquecida em Si a 95% por remoção ácida do ferro e CuCl, preparado a partir de CuSO₄ e NaCl por redução com SO₂. Pelo formato sigmoidal observado no gráfico de conversão contra tempo, concluíram que a reação é autocatalítica tendo uma componente catalítica e outra não catalítica. A energia de ativação encontrada foi de 49,5 kcal/mol (207 kJ/mol), valor bastante próximo ao encontrado no presente estudo.

Um segundo grupo de ensaios foi realizado mantendo-se a temperatura inicial, que engloba a fase de ativação, em 350°C por um tempo de 5 horas. No final desse, a temperatura foi mudada para o nível de temperatura desejado para verificar o efeito da temperatura sobre a reação. Esse procedimento é uma tentativa de eliminar eventuais variações da quantidade de superfície ativa (ou de

centros ativos), já que esta poderia variar com a temperatura do processo de ativação. Desta forma, foi possível utilizar os dados de velocidade do patamar para calcular a energia de ativação da reação.

Os valores apresentados na Tabela 5.2 são os valores dos parâmetros de desempenho obtidos após o período de indução e estabilização da temperatura. Os valores à temperatura de reação 350°C se referem ao período de estabilidade obtido entre o final do período de indução e a conversão de silício de cerca de 45%.

Temp.	Temp.	Ensaio	R _{silanos}	R _{área}	S _{DMDCS}	Tri/Di
de ativação	de reacão		(desvio)	(desvio)		
(°C)	(°C)				(desvio)	(desvio)
(-)	(-)	011 4 0 4	0.040	05.7	0 70 4	0.400
350	290	SIL181	0,049	35,7	0,784	0,136
			(0,001)	(0,7)	(0,005)	(0,005)
350	310	SIL176	0,098	71,2	0,789	0,134
			(0,011)	(7,9)	(0,009)	(0,007)
350	330	SIL177	0,244	177,7	0,769	0,153
			(0,011)	(8,0)	(0,002)	(0,002)
350	350	SIL184	0,361	262,7	0,780	0,143
			(0,011)	(7,9)	(0,012)	(0,010)
350	350	SIL133	0,296	215,0	0,766	0,154
			(0,011)	(6,9)	(0,006)	(0,009)

Tabela 5.2. Ensaios para determinar energia de ativação aparente da reação.

Definições:

A reatividade do silício, $R_{silanos}$, expressa em $(g_{MCS}h^{-1}.gSi^{-1})$, é definida pela Eq.(4.4).

A velocidade específica, $R_{\text{área}}$, expressa em (mg_{MCS}.min⁻¹.m⁻²), é definida pela Eq. (4.9).

A seletividade Tri/Di é calculada pela Eq. (4.7) e S_{DMDCS} pela Eq. (4.8)

O desvio é o desvio padrão da média dos valores observados.

O valor encontrado para a energia aparente de ativação para o processo de reação, considerando-se só os pontos onde a linearidade é mantida, é de $E_a=27,0$ kcal/mol (113,1 kJ/mol). Na Figura 5.6, nota-se que a 350°C existe um pequeno desvio da linearidade. É possível que esteja relacionado com limitações difusionais ou a mudanças com relação ao mecanismo, em ambos os casos com algum prejuízo da seletividade como se verá no item 5.2.

Independente de se considerar ou não os pontos obtidos a 350°C, o valor obtido encontra-se de acordo com o que é geralmente mencionado na literatura (SUN et al., 1998), p.ex. o valor de 26,6 kcal/mol (111 kJ/mol) encontrado por VOORHOEVE (1967) utilizando Zn e Al como promotores.



Figura 5.6 - Gráfico de Arrenhius para a etapa de reação após ativação.

FRANK et al. (1985) deduziram que o número de monocamadas reagidas durante a ativação, ou seja a quantidade de centros ativos formados, só seria independente da temperatura se a energia de ativação da formação do sítio ativo e da reação tivessem a mesma ordem de grandeza. Em seus experimentos realizados com Cu₃Si, eles encontraram uma diferença de cerca de 10-15% no

valor das duas energias de ativação (E_{AAtivação}=37,0 kcal/mol e E_{AReação}=33,0 kcal/mol) e concluíram não existir diferença entre as etapas limitantes do mecanismo de ativação e de reação, tendo em vista essa pequena diferença. A diferença entre os dados obtidos no presente estudo foi bem maior do que no estudo citado. Uma explicação possível para esse fato é que no estudo de FRANK et al. (1985) foi empregada a liga Cu₃Si como material de partida que reagiria para formar os centros ativos específicos, enquanto que no presente estudo foi usado CuCl e Si que deveriam reagir entre si previamente ou simultaneamente à formação dos centros ativos para a reação. O mesmo raciocínio poderia ser usado para explicar o melhor desempenho do Zn como promotor, quando incorporado previamente à liga Cu_xSi_y em relação à formação da fase ativa a partir de Si, CuCl e compostos de Zn.

5.2 Efeitos sobre a seletividade

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram o efeito da temperatura sobre a seletividade e a velocidade específica da reação (obtidas segundo as equações (4.10) e (4.11) para conversões de silício variando entre 5 e 40%.

Pode-se observar que além da temperatura, a conversão causa um aumento da velocidade específica da reação. Um motivo para esse aumento é a forma de cálculo, que sendo acumulada, tem para baixas conversões de silício seus valores mais baixos, uma vez que no período inicial a reatividade é menor. Outro motivo, que será discutido no item 6.1, é que a superfície reativa específica aumenta com a conversão.

A seletividade para formação de DMDCS tem um pequeno aumento com a temperatura para conversões de silício baixas, aparentando ter um máximo por volta de 330°C para conversões da ordem de 5%. Uma possível explicação para isso seria o fato de que em temperaturas maiores a formação da fase ativa é mais rápida.



Figura 5.7 – Efeito da temperatura e conversão do silício sobre a velocidade específica de reação.





Nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 observa-se que o patamar obtido de seletividade, cujos valores estão também reportados na Tabela 5.1, é menor tanto a 310°C quanto a 350°C. Essa característica devet estar relacionada com a mistura catalisadora utilizada, que além de não ter tamanho de partícula

adequado, a sua composição não deve estar otimizada para uma produção estável em termos de seletividade.



Figura 5.9 – Seletividades na temperatura de 310°C (SIL131)



Figura 5.10 – Seletividades na temperatura de 330°C (SIL129)



Figura 5.11 – Seletividades na temperatura de 350°C (SIL133).

Outra possíbilidade, é a de que em temperaturas próximas a 330°C, conforme discutido sobre o efeito de compensação no Capítulo 3, que é uma temperatura próxima da isocinética, os efeitos dos promotores seriam minimizados, sejam eles negativos ou positivos, e no caso deste estudo com vantagens para a seletividade. Em conversões mais elevadas e em especial a 350°C, existiria uma decomposição de MeCI com maior formação de depósitos de carbono, conforme mostrado na Figura 5.11, onde se vê a redução de produtos mais ricos em grupos metila e aumento na formação de produtos mais ricos em grupos metila e aumento na formação de produtos mais ricos em cloro, evidenciando tal decomposição. De acordo com BANHOLZER; BURRELL (1988) a queda da seletividade coincide com o aumento do teor de carbono.

De acordo com o discutido na revisão bibliográfica (item 2.11.4), WARD et al. (1986) e VOORHOEVE (1967) observaram que a distribuição de produtos é invariável até temperaturas ao redor de 350°C e que a velocidade ficaria inferior ao esperado pelo gráfico de Arrhenius em temperaturas superiores a 350°C. No sistema reacional estudado, esses fatos em parte se confirmaram, entretanto algumas das diferenças observadas poderiam se justificar devido à diferença da quantidade e tipo de promotores empregados.

5.3 Conclusões deste Capítulo

A partir dos resultados apresentados e discutidos neste Capítulo, pode-se concluir que:

- O valor da energia de ativação aparente para a etapa de ativação foi encontrado como E_a = 47,5 kcal/mol (198,9kJ/mol) estando de acordo com dados apresentados na literatura.
- O valor da energia de ativação aparente para a etapa de reação foi encontrado como sendo E_a=27,0 kcal/mol (113,1 kJ/mol) similar ao valor referenciado na literatura.
- Assim, com base nessa congruência com os dados, conclui-se que o processo operacional desenvolvido no presente estudo, embora tenha concepção mais simples e torne sua execução mais fácil, tem comportamento semelhante aos dos estudos citados na literatura. Os dados obtidos podem ser comparados com os de estudos semelhantes. Além disso, pode dar uma boa previsão do comportamento de diferentes amostras de silício em reatores industriais.
- A diferença entre os valores observados, entre a energia de ativação da etapa de reação e da etapa de ativação da mistura sólida reagente, mostra que o número de centros ativos formados depende da temperatura em que o processo é conduzido. Esta é uma diferença importante quando comparada com o comportamento frente à reação da fase Cu₃Si apontada na literatura.
- A seletividade para formação de DMDCS varia pouco com a temperatura apresentando um máximo por volta de 330°C. Esse fato contrasta com o que é relatado na literatura disponível, onde se acreditava que a seletividade não dependia da temperatura até temperaturas por volta de 350°C. A justificativa para a existência desse máximo de seletividade por volta de 330°C é creditada ao fato dessa ser próxima da temperatura isocinética da reação direta, onde todos os planos do silício, tendo por base o que foi concluído no Capítulo 3, se

comportam de maneira igual frente à reação. E, segundo os mesmos pressupostos, os promotores e inibidores tem seus efeitos modificados nessa faixa de temperatura.

 Na temperatura de 350°C o processo sofre desativação que interfere concomitante com mudança na seletividade em conversões de silício por volta de 40%. Isto leva a concluir que a temperatura limite para a condução deste processo direto é a temperatura por volta de 330°C

Capítulo 6

EFEITO DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA

Tendo em vista a completa ausência na literatura de referências sobre o desempenho da reação pela variação sistemática do tamanho de partícula, neste estudo foi proposta a realização de uma pequena série de experimentos variando o tamanho da partícula do silício e do cloreto cuproso empregado como catalisador. Neste Capítulo os resultados serão apresentados e discutidos. O silício foi separado em três tamanhos de partículas distintos através de peneiramento. O cloreto cuproso foi utilizado em duas granulometrias, sendo a maior obtida por peneiramento do conteúdo do frasco comercial e a de menor tamanho obtido a partir de cominuição em moinho de bolas construído em alumina.

A Tabela 6.1 mostra todos os dados obtidos na análise de granulometria das amostras que foram submetidas ao processo reacional padronizado. (cf. Cap. 4). Pode-se observar que embora o procedimento de moagem empregado fosse padronizado conforme descrito no item 4.1, as amostras de silício apresentaram tamanhos médios de partícula (d[3,2]) que flutuaram entre 60 e 160 μm.

Os resultados da Tabela 6.1 revelam que o procedimento de moagem produz partículas com distribuição de tamanhos variada. Uma vez que a reação é esperada ser proporcional à área específica, um procedimento de correção de velocidade se torna necessário. O uso da área específica pelo método do BET, é dificultado pela sua complexidade, pela dificuldade de obter medidas com baixos valores de área específica e pelo fato de sofrer influência de características superficiais das amostras de silício tais como a existência de óxidos ou coques porosos de elevada área específica; portanto parece ser inadequada para normalizar a área reativa inicial.

Amostra	D[3,2] ^(a)	D[4,3] ^(b)	Spam ^(c)	Área Malvern ^(d)
	(µm)	(µm)		(m2/g)
3M10Fe	101	130	1,28	0,0253
4C20Fe	110	142	1,31	0,0233
4M20Fe	99	127	1,26	0,0261
4C40Fe	74	124	1,5	0,0347
4M10Fe	103	127	1,15	0,0249
4P10-Fe	107	137	1,31	0,0242
4C10-Fe	120	153	1,26	0,0214
4M40Fe	105	130	1,17	0,0246
6C10Fe	67	81	0,83	0,0385
6M10Fe	107	141	1,43	0,0240
6M20ST	98	121	1,2	0,0264
6M40Fe	102	131	1,31	0,0252
6M40Fe®	83	140	1,58	0,0312
6P10Fe	120	161	1,48	0,0215
7C10Cu	66	84	0,85	0,0392
7C10Fe	64	77	0,82	0,0402
7M10Cu	81	91	0,83	0,0320
7M10Fe	118	158	1,47	0.0218
7M40Fe	101	128	1,27	0.0255
7M40Fe®	107	135	1,21	0.0241
7P10Cu	112	146	1,43	0.0231
7P10Fe	95	124	1,3	0,0270
8M10Cu	70	83	0,84	0,0367
8M10Re	66	81	0,85	0,0389
8M40Fe	117	150	1,35	0,0220
9M10Cu	105	135	1,38	0,0246
9M40Fe	123	155	1,27	0,0209
ATMIXBA	100	122	1,17	0,0258
ATMIXF	110	138	1,3	0,0234
ATMIXG	116	160	1,6	0,0221
AT50BA	123	157	1,12	0,0209
AT50G	99	125	1,25	0,0261
AT50F	134	175	1,33	0,0192
AT52BA	135	169	1,17	0,0191
AT52G	110	146	1,39	0,0234
AT52F	120	159	1,47	0,0215
AT53BA	120	155	1,34	0,0215
AT53G	101	131	1,38	0,0255
AT53F	123	164	1,46	0,0209
AT54BA	152	194	1,04	0.0169
AT54G	102	132	1,39	0.0253
AT54F	128	169	1.38	0.0200
Média	105	135	1.26	0.0257
Desvio padrão	20	27	0,21	0.0059

Tabela 6.1 - Reprodutibilidade do procedimento de moagem proposto no item 4.1

D[3,2] - média do diâmetro baseado em área

D[4,3] – média do diâmetro baseado em volume

Spam = [d(v,0.9)-d(0.1)]/d(v,0.5) dá uma medida da largura da distribuição em relação a d(v,0,5). d(v,p) = diâmetro volumétrico no ponto de fração *p* de partículas acumuladas.

Área Malvern = $6/(D[3,2]\rho_{Si})$

A área geométrica se apresenta como alternativa atraente nesse cálculo, e dada à facilidade de medição, optou-se pelo uso da difração de laser, que pode ser feita com reprodutibilidade adequada em equipamentos do tipo Malvern. A justificativa para a seleção do método encontra-se no item 6.1.

6.1 Seleção da metodologia para avaliação da área reativa

Uma vez que a reação ocorre na superfície ou próximo à superfície do silício, neste estudo procurou-se uma forma de relacionar a atividade com a área específica das partículas de silício. Através de análise da literatura não foi possível conseguir identificar uma metodologia semelhante àquela desejada. WARD et al., (1986) apontaram a área obtida pelo método BET como uma medida de caracterização do silício, porém não fizeram uso dessa medida. Em outro trabalho (BANHOLZER et al., 1993), a área específica obtida pelo método do BET foi usada em cálculos de difusão na superfície reativa.

Pela observação do acompanhamento do desempenho da reação em função da conversão do silício e/ou do tempo de reação, em concordância com o já citado por VOORHOEVE (1967), observa-se que a reação passa por um estágio de aceleração e tende a um patamar de atividade específica mais ou menos constante até uma conversão limite onde começaria a declinar. Esse comportamento leva a concluir que no patamar de atividade a área ativa também permanece constante de forma que seria permitido relacionar a atividade com a área geométrica média das partículas, considerando-se a existência de um grau de proporcionalidade entre a superfície ativa e a área geométrica.

Na Tabela 6.2 estão apresentados dados de algumas amostras (antes e após a reação) comparando-se o tamanho de partícula obtido por difração de laser, a superfície específica obtida a partir dos dados de distribuição de tamanhos e a área específica obtida pelo método BET por adsorção de nitrogênio. Os dados apresentados nessa Tabela mostram que a área específica BET para amostras

não reagidas é maior que a área geométrica obtida por difração de laser. A área BET foi cerca de 8 vezes maior que a área geométrica, para as amostras silício padrão.

Com o objetivo de obter amostras em uma faixa de tamanhos mais ampla que a empregada na reação, visando melhor validar a relação procurada entre as áreas, novas medidas comparativas entre a área obtida pelo método BET e pelo Malvern foram feitas com partículas de silício obtidas por eletrização, menores que as analisadas anteriormente. Antes de ser enviadas para determinação de superfície específica pelo método do BET. As amostras reagidas foram tratadas com uma solução ácida com o fim de remover o sistema catalítico.

Os dados obtidos encontram-se na Tabela 6.3 e a coleção total dos dados nas Figuras 6.1 e 6.2.

Faixa granulométri	Diâmetro de partícula Malvern			Área específica BET		Área específica Malvern	
ca (mesh ABNT)	(µm)			(m²/g)		(m²/g)	
,	D[3,2]	D[4,3]	Spam	Antes	Após	Antes	Após
60-70 KOH	242	272	0,92	-	-	0,0106	-
70-80	249	292	0,85	-	-	0,0103	-
140-170	123	149	0,84	0,183	4,55	0,0210	0,0248
270-325	68	76	0,85	0,281	4,53	0,0376	0,0512
Fundo	59	67	0,93	0,330	3,56	0,0434	0,0456
SI59S	121	164	1,54	0,041	2,32	0,0214	0,0198
SI59S	125	170	1,52	-	-	0,0206	-
SILPAD	112	150	1,47	-	-	0,0229	-
SILPAD	114	148	1,40	-	-	0,0227	-
A área específica (BET) do SILPAD medida após a ativação ficou em 0,99 m²/g							

Tabela 6.2 – Dados de distribuição de diâmetros das amostras consideradas.

Amostra	Diâmetro Malvern (µm)			Área es	pecífica
			BET	Laser	
	D[3,2]	D[4,3]	Spam	m²/g	m²/g
2	10	12	1,05	-	0,2562
4	18	21	0,94	0,5107	0,1425
8	26	29	0,81	0,3348	0,0970
16	39	44	0,92	-	0,0670
26	50	56	0,79	0,1833	0,0506
Fundo	59	67	0,93	0,1416	0,0433
140-170	123	149	0,84	0,0785	0,0210
270-325	68	76	0,85	0,1206	0,0373

Tabela 6.3 – Efeito do tamanho de partícula sobre a área específica BET

Diferença semelhante à que existe entre a área específica obtida pelo método BET e a medida pelo Malvern também é verificada quando a área geométrica é obtida pela distribuição a partir de peneiras. A partir de dados de distribuição de granulometria obtida em peneiras e área específica BET apresentados por WARD et al. (1986), verificou-se que a relação entre essas áreas se encontra por volta de 5.

Essa diferença pode ser associada em parte ao método de cálculo da área geométrica, que não inclui fator de forma, às micro-irregularidades da superfície, da camada de óxido nativo do silício e dos intermetálicos e seus defeitos. O mais provável é que a diferença de ordem de grandeza de área específica esteja associada com as características introduzidas pelas impurezas, pois determinação a área específica pelo método BET para uma amostra de silício 99,999% mostrouse ser apenas o dobro do valor da área obtida pela difração de laser. MARGARIA (1994) correlacionou a área específica com o teor de oxigênio das amostras, corroborando a hipótese da influência dos óxidos presentes no silício na medida da área específica pelo método BET.

Outro ponto importante a ser observado pela Tabela 6.2 é que com o uso do silício na reação, a área específica pelo método do BET aumenta bastante adquirindo um valor com uma ordem de grandeza maior que o material virgem e não apresentando uma correlação muito clara com o tamanho de partícula ou sua área geométrica. Como já citado, não foi observado nenhum aumento de atividade que justificasse esse aumento de área. Apesar da ativação introduzir um aumento de área específica medida pela técnica BET, mostrando que esse processo gera estruturas de elevada superfície específica, o aumento da área específica BET não mostrou correlação com a conversão de silício e com o comportamento desenvolvido pela atividade durante a reação. Uma explicação para justificar esse aumento excessivo é a possibilidade da presença de carbono (que é depositado na superfície devido à decomposição do MeCI), que pode ter elevada superfície específica (BAZANT, 1966; RETHWISCH, 1994) e que não foi removido pelo tratamento ácido das amostras submetidas à análise de superfície específica pelo método BET. Na Tabela 6.4 observa-se que o teor de carbono aumentou com a reação, o que poderia confirmar esse pressuposto justificando o maior valor da área específica observada obtida pelo método BET para amostras reagidas.



Figura 6.1–Efeito do tamanho de partícula sobre área especifica BET e Malvern



Figura 6.2 - Comparação da área especifica BET e Malvern.

Amostra SILPAD	Teor de Carbono – (%)
140-170 (mesh ABNT) após reação	0,09
270-325 (mesh ABNT) após reação	0,16
70-325 (mesh ABNT) sem reagir	0,04

Esses fatos, aliados à dificuldade da obtenção de medidas de área específica de baixos valores, nos indicaram que a melhor forma de correção da velocidade pelo tamanho de partícula seria o emprego da área específica obtida por difração de laser. Essa idéia pode parecer estranha, mas há indícios na literatura de que já se pensou algo semelhante. PACHALY (1994) e ROSCH; KALCHAUER (1996) apresentaram dados de reatividade por unidade de área, obtendo valores da ordem de 100 - 200 mg/(m².min). Valores desta ordem de grandeza foram obtidos no presente estudo apenas quando calculados usando a área geométrica. Assim, é possível inferir que aqueles autores empregaram uma

correção a partir de área geométrica para estimar a velocidade em base de superfície de silício.

Como medida prática neste estudo adotou-se o uso dos dados de área obtidos por difração de laser (Malvern) que tem mesma ordem de grandeza (1,2 a 1,6) do que a área calculada a partir da distribuição granulométrica obtida em peneiras e pode ser medida facilmente, de forma reprodutível e eventualmente com maior grau de exatidão, desde de que se corrija os valores das áreas pelo fator de forma adequado.

A Tabela 6.5 mostra dados de distribuição de tamanho de partícula obtidos antes e após o processo reativo. Os dados aparentemente não mostram uma tendência única, entretanto a relação entre os parâmetros da distribuição do silício antes e depois da reação mostra uma relação com a conversão do silício, conforme pode ser observado na Figura 6.3.

Na Figura 6.3 observa-se um aumento da área específica do Malvern com a conversão de uma forma bem mais coerente com os dados experimentais do que a relação que usa a área do BET, como queríamos demonstrar. Observando os dados da Tabela 6.2, caso fosse usada a área BET, a relação entre área inicial e final aumentaria em mais de 10 vezes.

A Figura 6.4 ilustra a utilidade da correção de área proposta para um ensaio típico, SIL145, com catalisador moído. A velocidade específica de reação calculada com base na área inicial resulta em uma curva ligeiramente crescente com a conversão de silício. Aplicando a relação obtida na figura 6.3, que corrige a área em função da conversão, obtém-se uma curva ligeiramente decrescente e tendendo a um patamar melhor pronunciado a partir de 30% de conversão.

Amostra	X (%)	D[3,2] – (µm)	D[4,3] – (µm)	Área Malvern (m2/g)		
SILPAD (Lote I)	(-)	102	134	0,0253		
SILPAD (Lote II)	(-)	114	148	0,0227		
SILPAD (Lote II)	(-)	112	150	0,0229		
SIL58 ®	48	87	148	0,0295		
SIL59 ®	36	105	155	0,0245		
SIL60 ®	35	98	157	0,0264		
SIL61 ®	35	97	152	0,0265		
SIL62 ®	46	90	136	0,0288		
SIL63 ®	42	98	150	0,0261		
SIL64 ®	41	100	143	0,0259		
SIL68®	39	104	142	0,0247		
SIL78®	26	126	167	0,0203		
6M40Fe	(-)	102	131	0,0252		
6M40Fe ®	47	83	140	0,0312		
7M40Fe	(-)	101	128	0,0255		
7M40Fe ®	45	107	135	0,0241		
® - reagido						

Tabela 6.5 - Efeito da conversão na reação do silício sobre o tamanho da partícula



Figura 6-3 – Efeito da conversão sobre a área específica (Malvern).



Figura 6.4 – Aplicação de correção na velocidade específica.

6.2 Efeito do tamanho médio de partícula do silício

As amostras do silício padrão com diferentes tamanhos de partícula foram colocadas no reator e submetidas à reação conforme procedimento descrito nos itens 4.5. Dois tamanhos de partícula de CuCl foram utilizados com o intuito de 124

verificar se existia um efeito conjunto deste com o tamanho de partícula de silício. O efeito do tamanho de partícula do catalisador será visto no item 6.3.

Na Figura 6.5 é mostrada a seletividade a DMDCS em função do tamanho de partícula. A seletividade obtida com o catalisador moído foi maior que a obtida com catalisador peneirado < 270mesh. Estas últimas têm tamanho de partícula e área específica menores como se pode ver na Tabela 6.7. Uma possível explicação para isso é a de que as partículas maiores de cloreto cuproso têm dificuldade para reagir com o silício, de forma que a correta composição da liga Cu_xSi_y e o excesso de cloreto cuproso reagiria com o MeCl formando produtos de decomposição (BANHOLZER; BURRELL, 1988) e resultando num enriquecimento da superfície em cloro que leva a maior formação de MTCS no produto final. Isso ocorreu principalmente nas partículas de tamanho maior onde, em função da menor superfície de silício disponível, existe no início da reação um excesso de CuCl muito maior. Por outro lado, com as partículas menores existiria a possibilidade de que existindo deficiência de CuCl para recobrir toda a superfície do silício uma parcela da reação ocorre de forma não catalisada (GOLUBSTOV, 1972 apud MAGRINI, 1989) ou catalisada pelas impurezas do SiGQ (FRANK, 1975 apud MAGRINI, 1989) sendo essa menos seletiva e tendendo a produzir maior quantidade de TMCS e MTCS. Estes podem ser produzidos da reação de desproporcionamento do DMDCS ou formação direta pela reação (2.25) que ocorreria devido a não formação do precursor correto, ou ainda devido a maior quantidade de produtos de decomposição. Segundo LEWIS et al. (1993b) baixo conteúdo de Cu reduzem a seletividade.

$$4 \text{ CH}_3\text{CI} + \text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiCI} + \text{CH}_3\text{SiCI}_3$$
(2.25)

Também é esperado que as partículas menores, se forem formadas por rompimento nos intermetálicos, tenham maior relação entre intermetálicos e silício, o que pode afetar a seletividade.

Ensaios							
70-80 mesh	140-170 mesh	270-325 mesh	60-70 mesh KOH				
SIL150 – N	SIL146 – N	SIL148 – N	SIL209 – N				
SIL151 – M	SIL147 - M	SIL149 – M					
SIL154 – M							
SIL171 - N							
M = catalis	ador moído	N = catalisad	or peneirado				

Tabela 6.6 - Ensaios realizados com variação no diâmetro médio de partícula



Figura 6.5 – Efeito do tamanho de partícula sobre a seletividade a DMDCS para conversão de Si 15%.

Verifica-se ainda na Figura 6.5 a existência de um máximo de seletividade com tamanho de partícula da ordem de 150 µm. Esse máximo foi observado até

conversões da ordem de 20% e provavelmente está relacionado com os estágios iniciais da reação. É possível que esse efeito esteja relacionado ao mesmo fenômeno observado na Figura 2.5 (PACHALY, 1994) que relaciona o índice de estrutura (QF) com seletividade, tendo valor ótimo para valores de QF entre 20 e 30. RODRIGUES et al.(1997) e FERREIRA NETO et al. (1998) correlacionaram o tamanho médio dos grãos, que na verdade são os cristais que compõem a estrutura metálica, com o QF obtendo uma correlação que depende da forma de solidificação do silício. Esta correlação está representada na Figura 6.6, onde é possível verificar que na faixa ótima de QF, 20 a 30, são encontrados, nesses estudos citados, diâmetros médios de cristal da ordem de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com água e 180 a 250 μ m para partículas obtidas por granulação com água e 180 a 250 μ m para partículas obtidas por granulação com água e 180 a 250 μ m para partículas obtidas por granulação com água e 180 a 250 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com água e 180 a 250 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granulação com functiona de 100 a 150 μ m para partículas obtidas por granda de 100 a 150 μ m para

Material	Tamanho médio	Tamanho médio	Spam	Área Malvern
	D[3,2] - (µm)	D[4,3] - (µm)		(m²/cm³)
CuCl (<270mesh)	2,30	22,29	1,94	2,61
CuCl moído – I	0,82	3,42	3,60	7,27
CuCl moído – II	0,81	3,96	3,03	7,43
ZnO	0,44	1,47	5,12	13,62
SnO ₂	0,49	1,22	4,21	12,32
AI (pó)	18,92	26,52	1,44	0,32
Zn (pó)	4,44	6,40	1,43	1,35

Tabela 6.7 – Tamanho de partícula do CuCl (< 270 mesh e moído) e promotores.


Figura 6.6 - Relação entre tamanho de grão e índice estrutural (FERREIRA NETO,1998) \bullet = granulado à água, \blacktriangle = granulado em N₂ líquido, SI=QF.

Uma vez que dessa maneira o QF encontra-se relacionado com tamanho dos grãos, a possível explicação para a maior seletividade encontrada, seria que existe uma correspondência entre o tamanho de grão e o tamanho médio de partícula empregado nos processos industriais, que se situa por volta de 120 a 150µm (SILVEIRA, 1999) e que são obtidos por moagem, onde o sólido deve se romper preferencialmente nos contornos dos grãos.

Se os grãos forem muito grandes o rompimento fora dos contornos grãos poderia expor planos onde a reação se daria, devido ao caráter anisotrópico da reação, de forma menos seletiva. Se os grãos forem menores, não existe aumento significativo do número de centros ativos (PACHALY, 1994) para valores de QF acima da faixa entre 20 e 30, porém com o resfriamento muito rápido, podem surgir defeitos na estrutura do cristal ou em sua superfície que, de acordo com NÝVLT (1997), também causem a diminuição de seletividade.

Um ponto contra essa idéia é a de que, o material aqui empregado, sendo lingotado, teria de início um QF menor que 10, tendo tamanho médio de grão bastante superior a 100 µm, sendo maior que 500µm. Entretanto, no presente

estudo, a obtenção de material foi feita a partir de peneiramento de um grande lote de material obtido com moagem otimizada para a faixa de interesse de 50 a 200µm, o que poderia ter dado chance de que uma fração considerável de material fosse obtida por rompimento nos contornos de grão. É possível ainda, que o material tenha se quebrado também no plano de clivagem preferencial do Si que é o plano (111) e que é mais seletivo que os demais para superfícies monocristalinas (FALCONER; YILMAZ, 1992).

Nas partículas maiores empregadas neste estudo, é possível que o excesso de catalisador seja em parte responsável pela diminuição de seletividade observada, pelas razões já expostas.

As partículas menores podem ter se formado por rompimento fora dos planos mais seletivos e contribuir para a redução da seletividade. Ainda é possível que no ensaio com tamanho de particular menor, dada a existência de uma maior superfície específica, tenha havido falta de catalisador, de forma que o silício seja exposto sem a devida quantidade de catalisador na superfície ou sem a composição correta da liga Cu_xSi_y.

Essas conjecturas sobre a seletividade precisam ainda ser melhor investigadas para se chegar a conclusões mais seguras sobre os reais fenômenos envolvidos no processo.

6.3 Efeito do tamanho das partículas do catalisador (CuCl)

Na série de experimentos do item anterior, foram realizados ensaios com dois diâmetros de partícula de catalisador diferentes, conforme mostrado na Tabela 6.7. Havia a preocupação de uma vez que a relação superficial entre CuCI e Si não fosse constante para os diversos tamanhos de partícula de silício, a interpretação dos resultados dos ensaios pudesse ser prejudicada por alguma interferência devida a esse fato. A partir dos dados de área específica obtidos por meio de difração de laser observou-se que quanto maior a relação entre as áreas de CuCl e de Si, maior seria a velocidade específica nos instantes iniciais da reação. Isto é exemplificado na Figura 6.7 obtida com dados de conversão de silício a 5%. Essa tendência persistiu neste estudo até conversões da ordem de 30%, não sendo observada em conversões de silício da ordem de 40%, a partir da qual houve uma tendência a um valor constante. Esse comportamento está de acordo com o observado na Figura 6.4 de que, apesar da área reativa e da velocidade específica crescerem com a conversão de silício, a partir de 30% de conversão existe uma estabilização da reatividade por unidade de área exposta.



Figura 6.7 – Efeito da concentração superficial de CuCl/Si sobre a velocidade específica para 5% de conversões de silício.

Uma nova série de experimentos com diferentes tamanhos de partícula de catalisador adicionadas ao silício padrão foi realizada, com o intuito de verificar o efeito do excesso de catalisador e da moagem do mesmo. Nos poucos ensaios em que o leito não se aglutinou ("stick phase"), conseguiu-se confirmar a

correlação existente entre a relação de áreas de catalisador e silício com a velocidade específica e a seletividade, como mostrado nas Figuras 6.8 a 6.10. Esses ensaios estão relacionados na Tabela 6.8.

Ensaio	Condição do CuCl	Excesso					
SIL111	Moído	1,0					
SIL112	Moído	1,0					
SIL135	Não-moído	2,0					
SIL136	Não-moído	1,0					
SIL137	Não-moído	0,5					
SIL138	Não moído	3,0					
SIL139	Moído	2,0					
SIL140	Não moído	4,0					
SIL145	Moído	1,0					
Excesso = Quantidade usada/padronizada							

Tabela 6.8 – Ensaios com excesso de catalisador e efeito de moagem.



Figura 6.8 – Efeito da concentração CuCl/Si sobre velocidade específica (X=20%).



Figura 6.10 – Efeito da concentração CuCl/Si sobre seletividade (X=30%)

A mesma relação observada na Figura 6.7, mostrando que a velocidade específica é crescente com a concentração de CuCl superficial, é observada na Figura 6.8. Entretanto para valores elevados existe uma tendência a um patamar

de atividade. Isso quer dizer que ocorre uma saturação da superfície em termos de liga Cu_xSi_y ativa.

Também se nota que os valores obtidos de velocidade específica para valores iguais da relação de áreas CuCl/Si são maiores que os da Figura 6.7. Isso ocorre porque os dados foram obtidos em níveis de conversão de silício diferentes. Isso mostra que essa relação independe da distribuição de diâmetros de partículas, que nestes últimos ensaios tem "spam" por volta de 1,45 e D[4,3]/D[3,2] por volta de 1,3, enquanto as amostras usadas no estudo do efeito de tamanho de partícula tinham "spam" por volta de 0,85 e D[4,3]/D[3,2] entre 1,12 e 1,18.

A seletividade a DMDCS tem um máximo quando a relação de áreas é por volta de 10, tanto em conversões da ordem de 5% quanto em conversões da ordem de 30%. O motivo acreditado para justificar esse comportamento é o já exposto, de que para baixas relações superficiais CuCl/Si há falta de catalisador para formar a liga Cu_xSi_y em quantidade suficiente ou com a composição certa de forma que MTCS e TMCS aparecem nos produtos em concentrações equivalentes. Após o máximo de seletividade, o aumento da relação CuCl/Si causaria decomposição de MeCl de modo a causar o aumento da formação de MTCS que foi observada nesses ensaios, aproveitando o excesso de cloro deixado na superfície em razão dessa decomposição.

DORAYSWAMY; GOKARN (1993) encontraram, no estudo da ativação de uma liga Fe-Si com CuCl, que o tamanho de partícula da liga Fe-Si tinha um efeito irregular sobre as constantes cinéticas da ativação e que um excesso de CuCl acima de um valor poderia interferir negativamente na reação. O sistema usado por eles era um sistema estático no qual um gás inerte era usado para arrastar os produtos formados. No presente estudo empregou-se um leito fluidizado com vibração e um fluxo de MeCl, portanto um gás ativo durante a ativação. Isso pode explicar a diferença observada neste estudo, onde se obteve maior regularidade nos efeitos analisados. Convém citar ainda que o tempo de indução diminui com a diminuição do tamanho da partícula de CuCl ou com seu excesso na superfície, de forma que tanto um grama de CuCl moído assim como três gramas de CuCl não-moído produzem o mesmo efeito e tem tempos de indução semelhantes, conforme se verifica nas Figuras 6.11 e 6.12 respectivamente.



Figura 6.11 – Evolução da curva de reatividade do ensaio SIL111 (cat. moído).



Figura 6.12 - Evolução da curva de reatividade do ensaio SIL138 (cat. não-moído).

Assim como foi observado na Figura 6.7, WARD et al. (1986); LEWIS et al. (1993a) verificaram que a velocidade tem relação linear com o aumento do teor de cobre, entretanto eles não observaram a saturação de atividade observada na Figura 6.8. Observaram ainda que o emprego de concentração otimizada de promotores pode reduzir o conteúdo de cobre necessário para conduzir a reação. No presente estudo verificou-se que para o tipo e concentração de promotores utilizados, o nível ótimo de catalisador encontra-se com uma relação de áreas geométricas em torno de 10, embora seja possível que esse valor mude com pela alteração dos promotores.

LEWIS et al. (1993a) afirmam ainda que uma ativação efetiva só ocorre com uma dispersão ótima das partículas do catalisador sobre as partículas de silício. Segundo STANTKE et al. (1998) o tempo de indução é diminuído com o emprego de catalisadores com elevada área específica BET. Estes dados indicam que a relação de áreas propostas no presente estudo deve ser levada em conta nos ensaios comparativos entre amostras de silício de diferentes procedências. Também é possível inferir que a moagem do catalisador leva a uma economia de catalisador devido a maior área de contato entre catalisador e silício.

6.4 Conclusões deste Capítulo

A partir dos resultados apresentados e discutidos neste Capítulo, pode-se concluir que:

 O procedimento de moagem empregado na avaliação de diferentes amostras de silício não permitiu obter um material com a mesma distribuição de tamanhos de partículas, resultando em diferentes áreas específicas.

- Assim, uma forma de correção da velocidade pela área específica foi proposta e implantada com sucesso. Essa metodologia, é inovativa pelo que se tem de conhecimento da literatura disponível, e permite a comparação das atividades de materiais com granulometrias diferentes.
- A área especifica geométrica é a que melhor se adapta para a correção dos dados tendo em vista que sua obtenção, via difração de laser (Malvern), ao contrário da área específica obtida pelo método de adsorsão de N₂ (BET), é de fácil obtenção, é reprodutiva e insensível à características superficiais das amostras que variam com a conversão tais como teor de óxidos e de carbono.
- No início da reação e em conversões de silício até por volta de 30%, o processo é fortemente influenciado pela interação entre a área geométrica do catalisador (CuCl) e a das partículas de silício.
- O tamanho da partícula de silício interfere na seletividade da reação assim como o tamanho da partícula do catalisador. O efeito conjunto dessas duas grandezas pode ser melhor explicado pela relação entre as áreas geométricas do catalisador e das partículas de silício que foi descoberta, nesse estudo, como uma das causas dessa variação. A seletividade varia com a relação de áreas cujo valor ótimo situa-se por volta de 10, para a composição catalítica empregada.
- A velocidade específica cresce linearmente com a relação entre as áreas geométricas das partículas do catalisador e do silício, tendendo a um patamar de atividade onde o excesso de catalisador não exerce mais efeito sobre a velocidade.
- Para comparação de amostras diferentes duas correções devem ser realizadas. A concentração de catalisador deverá ser corrigida visando manter uma mesma relação de áreas geométricas entre partículas do catalisador e de silício. A comparação das atividades deve ser feita em termos de velocidade (areolar) específica que deverá utilizar os valores de área geométrica obtidos por difração de laser.

Capítulo 7

EFEITO DE ADIÇÕES DE Ca, Fe e AI SOBRE Si (99,999%)

Na literatura, conforme já abordado no item 2.8, o excesso das impurezas metálicas em relação à sua solubilidade em silício se reúnem principalmente nos intermetálicos presentes. Pelo que foi citado no item 2.7, o Fe no estado metálico, não tem efeito significativo sobre a reação, a não ser como aprisionador de impurezas ("trap") e não se tem notícia se reage no ambiente do reator ou não. O Ca, na forma de silicieto, CaSi₂, reage com o MeCl formando o CaCl₂, e enriquecendo os produtos em silanos metilados (TMCS), entretanto recomenda-se que sua presença no SiGQ seja em baixos teores, pois interfere na seletividade e na e na explosividade do silício durante a moagem. O Al também reage com o MeCl enriquecendo o produto em silanos metilados e formando AlCl₃, que por sua vez desoxida a superfície, atua no transporte e facilita a ação do CuCl. No entanto, os efeitos catalíticos desses elementos, quando adicionados ao Si de elevada pureza não foram relatados na literatura consultada. Segundo ENRICH et al. (1998) pouco se conhece sobre a influência individual dessas impurezas.

No presente estudo foi realizado um planejamento experimental com o intuito de verificar a partir das matérias-primas puras qual é o efeito de cada um desses metais sobre a reação. No lugar de Fe, empregou-se FeCl₃ pois a forma metálica se mostrou inerte para a reação. No lugar de Ca, empregou-se CaO pois existem dificuldades em se encontrar Ca metálico e se trabalhar com ele e dentre os compostos testados, CaCl₂, CaCO₃ e CaO, este último foi a forma que, além de pura, causava menos problemas operacionais no ensaio. O Al foi usado na forma metálica, pois a forma AlCl₃ é muito instável tornando sua pesagem imprecisa.

O Si utilizados nesses ensaios foi obtido por moagem e quarteamento de 2,0 kg de silício 99,999% policristalino, não dopado, adquirido da empresa Alfa Aesar (ref.:38542, densidade 2,329 g/cm³), segundo a metodologia de moagem

estabelecida no item 4.1. A Tabela 7.1 mostra a análise elementar desse material antes e depois da moagem.

Amostra	%AI	%Fe	%Ca	ppm O
Sil59s não moído e sem lavar	<0,01	0,150	<0,001	294
Sil59s moído e lavado (70-325 mesh)	<0,01	0,017	<0,001	393

Tabela 7.1 – Composição química das amostras Si59s.

Pode-se observar que o material continha contaminação de ferro, provavelmente proveniente dos moinhos do fornecedor. O procedimento de moer e lavar, confirmou essa hipótese, pelo fato desse teor de ferro se reduzir. O aumento do teor de oxigênio verificado na amostra é devido ao procedimento de preparação que aumenta a área exposta do metal, que se oxida.

7.1 Efeito de aditivos na reatividade e seletividade

O planejamento experimental foi o fatorial 2^3 , considerando o ponto central, e duas replicações adicionais no ponto (-1,-1,-1), conforme Tabela 7.2. O nível (-1) da variável independente corresponde à ausência do aditivo. O nível (+1) corresponde à adição de 0,10g de FeCl₃, ou 0,12 de CaO ou 0,13 de Al no procedimento padronizado.

As variáveis dependentes analisadas foram a seletividade S e a velocidade específica R, definidas conforme as equações (4.10) e (4.11), cujos valores encontram-se na Tabela 7.3. A partir dos resultados correspondentes aos ensaios planejados da Tabela 7.2, foram realizadas regressões multilineares, sem os termos quadráticos mas com os termos de produtos cruzados, conforme equação da seguinte forma:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{i,j} x_i x_j$$
(7.1)

Ensaio	FeCl ₃	AI	CaO
SIL192	-1	-1	-1
SIL173	+1	-1	-1
SIL185	-1	+1	-1
SIL195	+1	+1	-1
SIL197	-1	-1	+1
SIL198	+1	-1	+1
SIL200	-1	+1	+1
SIL199	+1	+1	+1
SIL196	0	0	0
SIL169	-1	-1	-1
SIL191	-1	-1	-1

Tabela 7.2 – Planejamento experimental fatorial 2^3 para os ensaios realizados.

Na Figura 7.1 estão representados os valores dos pontos experimentais contra os pontos calculados e desvios de 20% para a velocidade específica e 5% para a seletividade. O ajuste se apresenta razoável, se forem considerados os intervalos mencionados.

X _{Si} (%)		5	1	0	1	15		0
Ensaio	S	R	S	R	S	R	S	R
SIL169	0,84	47	0,81	62	0,79	72	0,78	81
SIL173	0,88	46	0,90	54	0,91	60	0,90	62
SIL185	0,91	81	0,91	77	0,89	84	0,88	92
SIL191	0,77	52	0,76	67	0,76	82	0,76	101
SIL192	0,76	46	0,76	59	0,76	68	0,76	75
SIL195	0,77	52	0,80	44	0,82	45	0,82	47
SIL196	0,79	64	0,83	56	0,84	55	0,85	57
SIL197	0,72	40	0,76	55	0,78	63	0,79	70
SIL198	0,73	84	0,80	111	0,83	125	0,84	131
SIL199	0,80	90	0,80	73	0,80	68	0,79	65
SIL200	0,81	83	0,85	113	0,85	130	0,85	140
SIL214 ⁽¹⁾	0,80	100	0,87	115	0,90	0,91	130	
(1) – SiGC	tratado	para rem	oção dos	interme	tálicos. Não	o usado r	na regress	são.
S = seletiv	vidade			R =	= velocidac	le especí	fica [mg/(ı	m².min)]

Tabela 7.3 – Resultado dos ensaios para medida dos efeitos do Fe, Al e Ca.

Os valores dos coeficientes b₀, b_i e b_{i,j} são apresentados discriminados nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4 mostrando também o desvio padrão dos coeficientes da regressão, que permite avaliar sua significância.

Os dados indicam que a importância do efeito dos contaminantes sobre as variáveis de desempenho na reação, atividade e seletividade, dependem do grau de conversão do silício.



Figura 7.1 – Comparação das variáveis calculadas x experimentais.

A Figura 7.2 mostra a evolução dos interceptos da regressão, b₀, em função da conversão do Si. Os pontos refletem os valores médios dos ensaios e o que se verifica com sua evolução é que a atividade aumenta com a conversão e a seletividade aumenta tendendo a um patamar, fato que é comum em todos os ensaios realizados no decorrer deste estudo.



Figura 7.2 – Evolução do valor do intercepto (coeficiente b₀) da regressão de velocidade específica e seletividade com a conversão de Si.



Figura 7.3 – Efeito dos contaminantes sobre a velocidade específica.

Nos instantes iniciais, ou seja em baixas conversões de silício, verifica-se que o teor de Al e o teor de CaO têm efeito positivo sobre a velocidade específica da reação, o FeCl₃ não apresenta isoladamente esse efeito, porém tem sinergia positiva com o CaO e negativa com Al. O efeito do Al é o esperado, ele reage com o MeCl formando AlCl₃ que desoxida a superfície e facilita a interação do CuCl com o Si removendo a camada de óxido nativo e aumentando a pressão de vapor do CuCl, o que conforme HOEL et al. (1998) facilita o ataque ao Si. O efeito positivo do CaO não era esperado e necessita de mais investigações para o seu melhor entendimento. Possivelmente ele diminui a formação da "stick phase" que interfere na manutenção da agitação do leito, por algum tipo de interação com os compostos responsáveis por essa característica. Uma investigação mais detalhada sobre esse efeito deve ser realizada.

À medida que a conversão aumenta, apenas o efeito positivo do CaO e o negativo do FeCl₃ em conjunto com o Al prevalecem, e existe uma tendência do FeCl₃ passar a ter um efeito negativo significativo. É possível que o FeCl₃ reaja com o AlCl₃ formado na reação entre AI e MeCl de maneira a inibir sua

característica de aumentar a pressão de vapor do CuCl, uma vez que reagiria preferencialmente com o FeCl₃.



Figura 7.4 – Efeito dos contaminantes sobre a seletividade a DMDCS

A seletividade parece sofrer influência positiva do AI, com baixas conversões o que parece coerente com sua função de auxiliar na formação da fase ativa a qual produz seletivamente DMDCS. Entretanto seu efeito sinérgico em conjunto com o FeCl₃, que agora deve estar na forma de AICl₃ ou AICIO, mostra efeito negativo sobre a seletividade. Isso ocorre concomitantemente com o abaixamento da atividade. Uma hipótese a ser verificada é a de que compostos mistos do tipo AIFeCl_xO_y poderiam estar agindo sobre os reagentes e sobre a fase ativa no sentido de desestruturá-la. Pode ainda prejudicar a seletividade devido ao seu caráter ácido que pode contribuir para a decomposição de MeCI. Uma outra possibilidade é a que esses compostos podem causar a formação da "stick phase" a qual pode comprometer o desempenho fluidodinâmico do reator com conseqüências tanto em termos de atividade quanto de seletividade.

O CaO, embora tenha efeito positivo sobre a velocidade da reação, tem efeito negativo sobre a seletividade para valores baixos de conversão de silício, diminuindo seu efeito para maiores conversões. Uma possibilidade para justificar esse comportamento é o de sua esperada natureza básica e assim poder reagir com CuCl, AlCl₃, FeCl₃ que tem esperado caráter ácido (tipo Lewis), podendo neutralizá-los e assim diminuir a sua efetividade na reação. Ou reagir, para formar CaCl₂ que pode atuar como fundente à temperatura da reação, melhorando os transportes superficiais.

7.2 Comparação com amostra de silício parcialmente purificada

Um fato que chamou a atenção na série de ensaios realizados com Si 99,999% foi a baixa atividade observada na quase totalidade dos mesmos. Para testar a hipótese de que os elementos deveriam estar na forma de intermetálicos e não na forma empregada, realizou-se um tratamento ácido, a fim de remover os compostos intermetálicos de uma amostra de silício padrão, com granulometria fina escolhida para facilitar a remoção das impurezas. Assim 25 g de SILPAD, com granulometria de 230-270 mesh (53 a 63 µm), foram mergulhados em 100 mL de uma solução HF 1%, contendo 5% de HCI (concentrado) e 1g de FeCl₃, por 40 horas, sendo então adicionados mais 2 mL de HNO₃ concentrado 60°C por mais 24h.

A composição obtida foi apresentada na Tabela 7.4. Verifica-se que o tratamento ácido removeu de maneira eficiente as impurezas de interesse.

Amostra	%AI	%Fe	%Ca	
Silpad (230-270 mesh)	0,110	0,390	0,180	
Silpad (230-270) – tratado	<0,1	0,007	0,016	

Tabela 7.4 – Composição química das amostras SILPAD.

Os parâmetros de desempenho da reação realizada com silício Silpad (230-270 mesh) tratado, apresentados na última linha da Tabela 7.3, ensaio SIL214, mostram que a atividade e seletividade do ensaio realizado com essa preparação foi superior à quase totalidade dos ensaios relacionados nessa tabela. Considerando que o tratamento ácido remove somente as impurezas presentes nos intermetálicos externos ao retículo cristalino do silício, este resultado sugere que o efeito da presença das impurezas solubilizadas dentro do retículo é maior que o dos compostos adicionados, e do que o efeito destes nos compostos intermetálicos. Isto está de acordo com a hipótese mostrada na literatura (BAZANT, 1966), de que as impurezas fragilizam a ligação Si-Si, facilitando a reação deste com o MeCI. Uma comprovação experimental necessitaria da determinação da energia de ativação da reação usando Si 99,999%. Embora a determinação desta já tenha sido reportada na literatura (GORBUNOV et al., 1974) para Si 99,98%, o valor obtido foi semelhante ao de amostras mais impuras, por volta de 26 kcal/mol (109 kJ/mol). Mas, segundo BAZANT (1966), impurezas tais como AI e P da ordem de 200 ppm já teriam um efeito significativo sobre a reação, o que justificaria a redeterminação desse valor em estudo futuro usando o Si com maior pureza.

Um outro fato importante é de que nesse ensaio SIL214, após a conversão de Si atingir cerca de 20%, adicionou-se Al na forma de γ -Al₂O₃ ou η -Al₂O₃ e verificou-se que a seletividade a DMDCS caiu de forma permanente e sem ocasionar aumento de MTCS em relação a TMCS, contrariando a hipótese de que seria por consumo de CI ou decomposição do grupo metila de MeCI. Isso sugere que a atuação desse óxido seria na modificação da qualidade ou da quantidade de fase ativa. Esse fato contradiz o apontado por FORWALD et al. (1994) que os óxidos presentes na fase escória seriam inertes para a reação, porém a comparação direta fica dificultada pelo fato de que os óxidos empregados naquele e no presente estudo provavelmente tem estrutura cristalina e áreas superficiais diferentes.

Por outro lado, a adição de Al metálico aumenta os produtos mais metilados, temporariamente, enquanto consome Cl para formar AlCl₃. A forma da adição de Al, assim como de outras impurezas metálicas pode ter efeitos diversos e depende de sua natureza e estado inicial.

7.3 Conclusões deste capítulo

A partir dos resultados obtidos e discutidos neste Capítulo, pode-se concluir que:

- A análise dos dados obtidos em resposta ao planejamento experimental utilizado mostrou que os contaminantes normalmente presentes no silício, Fe, Ca e Al, quando adicionados a Si 99,999%, interferem significativamente na reação e de maneira variável com a conversão de Si.
- O Al como tal interfere positivamente nos instantes iniciais da reação sobre a velocidade e a seletividade da reação.
- O efeito conjunto de Al e FeCl₃, é negativo sobre a seletividade e sobre a velocidade de reação, aumentando com o tempo e tendendo a um patamar. Este efeito pode ser devido à formação de compostos complexos do tipo AlFeCl_xO_y que se formariam na medida que o Al se transforma em AlCl₃ e este remove oxigênio da superfície.
- O Ca, adicionado na forma de CaO, tem efeito negativo sobre a seletividade durante o início da reação, diminuindo com a evolução da conversão do silício, provavelmente por transformações que sofre no ambiente reacional, e tem um efeito positivo sobre a velocidade da reação.
- O efeito do Fe adicionado na forma de FeCl₃ não se apresentou significativo no intervalo de conversão de Si estudo.

- O dados indicam que os óxidos de CaO e Al₂O₃ tem atividade na reação, sendo que a do Al₂O₃ é negativa para a seletividade, o que contrasta com o apresentado na literatura disponível que os apontam como inertes. Este é um achado importante, pois esses óxidos são constituintes das escórias que contaminam o silício.
- O silício de elevado grau de pureza, Si 99,999%, tem baixa atividade quando comparado ao SiGQ e ao SiGQ tratado para a remoção completa dos intermetálicos, indicando que as impurezas presente no SiGQ atuam no nível do retículo cristalino, facilitando a reação, provavelmente por atuarem na energia da ligação Si-Si com conseqüente redução da energia de ativação.

Capítulo 8

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste Capítulo são enumeradas as conclusões obtidas em cada um dos aspectos estudados da reação de obtenção de dimetildiclorosilano. Ressalta-se que, embora haja muitos estudos publicados, tendo em vista a existência de fortes interesses comerciais, muitas dessas informações são no mínimo incompletas.

Assim, muitas das conclusões deste trabalho são bastante inovadoras em termos da literatura aberta. As grandes inovações são:

- A descoberta de uma possível explicação para o efeito de compensação e de suas relações com a anisotropia, além de estabelecer novas explicações para o papel dos promotores;
- O desenvolvimento de um sistema simples e funcional de avaliação de amostras de silício;
- A criação de uma metodologia de correção de velocidade com base na área geométrica da amostra obtida por difração de laser, o que se adotada universalmente, permitira uma melhor comparação entre os resultados publicados;
- A descoberta de correlações entre atividade e seletividade com o grau de cobertura das partículas de silício pelo catalisador e a conseqüente necessidade de correção dessa cobertura para a avaliação de amostras distintas;
- A indicação de que a reação é melhor conduzida a 330°C, que é próxima da temperatura isocinética de compensação, por estar enraizada nesse fenômeno;

 O relato de que o papel das impurezas normalmente presentes nos silício tem efeito variável em função de sua conversão e de que alguns desses efeitos não foram observados na literatura publicada.

8.1 Conclusões

A partir da análise da literatura com respeito ao fenômeno isocinético de compensação, e de comparações entre o processo direto de síntese de dimetildiclorosilano e o de corrosão de silício concluiu-se que:

- O efeito de compensação e a ocorrência de anisotropia encontram-se relacionados, sugerindo que os aspectos fundamentais ou mecanísticos capazes de explicar estes efeitos no processo de corrosão de Si por KOH possam ser usados por analogia para explicar as ocorrências na reação de síntese direta. Evidências adicionais para esta analogia são as observações a respeito do efeito de impurezas, que também apresentam paralelo entre as duas reações.
- Ainda que não tenha sido feita experimentação específica para provar tais idéias, acredita-se que o efeito de compensação é causado pela mudança do plano de corrosão do silício e fortemente enraizado na anisotropia. É possível que existam dois ou mais tipos de sítios, com energias diferentes, associados a ângulos de corrosão diferentes, que poderiam incluir ainda as formas diferentes de adsorção do MeCI também conhecidas como β e γ as quais dependem da densidade de carga na superfície do silício e que podem ser alteradas pela presença de impurezas ou promotores metálicos.

Com relação ao estudo experimental do efeito da temperatura, pode-se concluir que:

- O valor da energia de ativação aparente para a etapa de ativação foi encontrado como E_a = 47,5 kcal/mol (198,9kJ/mol) estando de acordo com dados apresentados na literatura.
- O valor da energia de ativação aparente para a etapa de reação foi encontrado como sendo E_a=27,0 kcal/mol (113,1 kJ/mol) similar ao valor referenciado na literatura.
- Assim, com base nessa congruência com os dados, conclui-se que o processo operacional desenvolvido no presente estudo, embora tenha concepção mais simples e torne sua execução mais fácil, tem comportamento semelhante aos dos estudos citados na literatura. Os dados obtidos podem ser comparados com os de estudos semelhantes. Além disso, pode dar uma boa previsão do comportamento de diferentes amostras de silício em reatores industriais.
- A diferença entre os valores observados, entre a energia de ativação da etapa de reação e da etapa de ativação da mistura sólida reagente, mostra que o número de centros ativos formados depende da temperatura em que o processo é conduzido. Esta é uma diferença importante quando comparada com o comportamento frente à reação da fase Cu₃Si apontada na literatura.
- A seletividade para formação de DMDCS varia pouco com a temperatura apresentando um máximo por volta de 330°C. Esse fato contrasta com o que é relatado na literatura disponível, onde acreditava-se que a seletividade não dependia da temperatura até temperaturas por volta de 350°C. A justificativa para a existência desse máximo de seletividade por volta de 330°C é creditada ao fato dessa ser próxima da temperatura isocinética da reação direta, onde todos os planos do silício, tendo por base o que foi concluído no Capítulo 3, se comportam de maneira igual frente à reação. E, segundo os mesmos pressupostos, os promotores e inibidores tem seus efeitos modificados nessa faixa de temperatura.

 Na temperatura de 350°C o processo sofre desativação que interfere concomitante com mudança na seletividade, em conversões de silício por volta de 40%. Isto leva a concluir que a temperatura limite para a condução deste processo direto é a temperatura por volta de 330°C

O estudo do efeito do tamanho de partícula permitiu concluir que:

- O procedimento de moagem empregado na avaliação de diferentes amostras de silício não permitiu obter um material com a mesma distribuição de tamanhos de partículas, resultando em diferentes áreas específicas.
- Assim, uma forma de correção da velocidade pela área específica foi proposta e implantada com sucesso. Essa metodologia, é inovativa pelo que se tem de conhecimento da literatura disponível, e permite a comparação das atividades de materiais com granulometrias diferentes.
- A área especifica geométrica é a que melhor se adapta para a correção dos dados tendo em vista que sua obtenção, via difração de laser (Malvern), ao contrário da área específica obtida pelo método de adsorsão de N₂ (BET), é de fácil obtenção, é reprodutiva e insensível à caraterísticas superficiais das amostras que variam com a conversão tais como teor de óxidos e de carbono.
- No início da reação e em conversões de silício até por volta de 30%, o processo é fortemente influenciado pela interação entre a área geométrica do catalisador (CuCl) e a das partículas de silício.
- O tamanho da partícula de silício interfere na seletividade da reação assim como o tamanho da partícula do catalisador. O efeito conjunto dessas duas grandezas pode ser melhor explicado pela relação entre as áreas geométricas do catalisador e das partículas de silício que foi descoberta, nesse estudo, como uma das causas dessa variação. A seletividade varia com a relação de

áreas cujo valor ótimo situa-se por volta de 10, para a composição catalítica empregada.

- A velocidade específica cresce linearmente com a relação entre as áreas geométricas das partículas do catalisador e do silício, tendendo a um patamar de atividade onde o excesso de catalisador não exerce mais efeito sobre a velocidade.
- Para comparação de amostras diferentes duas correções devem ser realizadas. A concentração de catalisador, deverá ser corrigida visando manter uma mesma relação de áreas geométricas entre catalisador e partículas de silício. A comparação das atividades deve ser feita em temos de velocidade (areolar) específica que deverá utilizar os valores de área geométrica obtidos por difração de laser.

Com relação ao estudo do efeito das impurezas normalmente presentes no silício, discutidos concluir que:

- A análise dos dados obtidos em resposta ao planejamento experimental utilizado mostrou que os contaminantes normalmente presentes no silício, Fe, Ca e Al, quando adicionados a Si 99,999%, interferem significativamente na reação e de maneira variável com a conversão de Si.
- O Al na forma metálica interfere positivamente nos instantes iniciais da reação sobre a velocidade e a seletividade da reação.
- O efeito conjunto de Al e FeCl₃, é negativo sobre a seletividade e sobre a velocidade de reação aumentando com o tempo e tendendo a um patamar. Este efeito pode ser devido à formação de compostos complexos do tipo AlFeCl_xO_y que se formariam na medida que o Al se transforma de AlCl₃ e este remove oxigênio da superfície
- O Ca, adicionado na forma de CaO, tem efeito negativo sobre a seletividade durante o início da reação, diminuindo com a evolução da conversão do silício,

provavelmente por transformações que sofre no ambiente reacional, e tem um efeito positivo sobre a velocidade da reação.

- O efeito do Fe adicionado na forma de FeCl₃ não se apresentou significativo no intervalo de conversão de Si estudo.
- O dados indicam que os óxidos de CaO e Al₂O₃ tem atividade na reação, sendo que a do Al₂O₃ é negativa para a seletividade, o que contrasta com o apresentado na literatura disponível que os apontam como inertes. Este é um achado importante, pois esses óxidos são constituintes das escórias que contaminam o silício.
- O silício de elevado grau de pureza, Si 99,999%, tem baixa atividade quando comparado ao SiGQ e ao SiGQ tratado para a remoção completa dos intermetálicos, indicando que as impurezas presente no SiGQ atuam no nível de retículo cristalino facilitando a reação, provavelmente por atuarem na energia da ligação Si-Si com conseqüente redução da energia de ativação.

8.2 Recomendações

- Planejar experimento específico para determinar quais dos planos do silício são favorecidos reagir em temperaturas inferiores, iguais ou superiores à temperatura isocinética e que planos são ativados pelos promotores usuais.
- Para comparar amostras de silício de diferentes procedências a relação entre áreas geométricas das partículas de catalisador e de silício deverá ser mantida fixa. Entretanto, deverá ser feito um estudo para deter minar o valor dessa.
- Verificar qual é o efeito dominante que controla a seletividade quando são empregados tamanho de partículas diferentes e verificar ser existe alguma correlação com o índice de estrutura, repetindo os experimentos com as correções propostas.

- Estudar mais detalhadamente o efeito dos óxidos metálicos constituintes da escória no processo direto, principalmente CaO, Al₂O₃ e SiO₂.
- Determinar a energia de ativação usando o método empregado no presente estudo para silício de elevada pureza 99,999%.
- Fazer acompanhamento, com microscopia eletrônica e outras técnica de análise de superfície, dos fenômenos que ocorrem no período de indução.
- O efeito da pureza do cloreto de metila necessita ser estudado.

ANEXO A1

	Hora	MeCl	DMCS	MDCS	TMCS	MTCS	DMDCS
			-				
	14:56	530699	0	0	206	1193	3537
	15:17	508225	0	0	376	497	8433
	15:47	526077	0	0	303	220	8653
	16:16	525171	0	0	324	203	9251
	16:45	525924	0	0	491	321	9785
	17:14	522978	0	0	779	589	10514
	17:44	523719	0	0	1028	802	11825
	18:13	521666	0	0	1268	985	12724
	18:42	521066	0	0	1582	1236	14322
	19:11	519071	0	0	1921	1532	15582
Ē	19:41	518453	0	0	2161	1774	16837
	20:10	517864	0	0	2346	1950	17876
	20:39	518607	0	0	2486	2115	18893
	21:08	518258	0	0	2410	2106	19036
	21:38	518460	0	0	2365	2072	19014
	22:07	520702	0	0	2289	2056	19082
Ī	22:36	520637	0	0	2239	1989	18611
	23:05	518847	0	0	2193	2007	18340
	23:35	519361	0	0	2147	1955	17923
	00:04	520636	54	0	2108	1927	17752
	00:33	521207	63	0	2024	1858	17264
	01:02	519904	66	0	1973	1829	17105
	01:31	520680	66	0	1917	1789	16686
Ī	02:01	520275	66	0	1900	1769	16288
Ī	02:30	520268	51	0	1914	1763	15846
Ī	02:59	520414	45	0	1913	1757	15368
Ī	03:28	519887	33	0	1900	1715	15035
Ī	03:58	520492	41	0	1860	1714	14863
Ī	04:27	520355	31	0	1869	1710	14726
ľ	04:56	520126	42	0	1760	1627	14202
Ī	05:25	520798	50	0	1752	1569	13819
Ī	05:55	522864	39	0	1697	1571	13617
ľ	06:24	521321	34	0	1683	1562	13268
Ī	06:53	522999	36	0	1611	1502	12760
ľ	07:22	523516	43	0	1569	1476	12573
ļ	07:51	522621	36	0	1555	1425	12235
ľ	08:21	525488	30	0	1473	1372	11847

Tabela A1 - Valores de áreas obtidas nos cromatogramas do ensaio SIL114.

ANEXO A2

Tempo	X MeCl	tri/di	m Si	X Si	R silanos	R area	Seletividades		es
_	(%)		(g)				DMDCS	TMCS	MTCS
47	1,22	0,361	12,46	0,003	0,038	28	0,70	0,04	0,25
68	2,34	0,063	12,41	0,007	0,073	53	0,90	0,04	0,06
98	2,23	0,027	12,31	0,015	0,070	51	0,94	0,04	0,03
127	2,38	0,023	12,22	0,023	0,075	55	0,94	0,04	0,02
156	2,57	0,035	12,11	0,031	0,082	60	0,92	0,05	0,03
185	2,90	0,060	12,00	0,040	0,093	68	0,88	0,07	0,05
215	3,32	0,073	11,87	0,050	0,108	78	0,86	0,08	0,06
244	3,64	0,083	11,73	0,062	0,120	87	0,84	0,09	0,07
273	4,16	0,092	11,57	0,074	0,138	101	0,82	0,10	0,08
302	4,62	0,105	11,39	0,089	0,156	113	0,81	0,11	0,08
332	5,03	0,113	11,19	0,105	0,172	125	0,80	0,11	0,09
361	5,36	0,117	10,98	0,122	0,187	136	0,79	0,11	0,09
390	5,65	0,120	10,75	0,140	0,201	146	0,79	0,11	0,09
419	5,67	0,118	10,52	0,158	0,206	149	0,80	0,11	0,09
449	5,64	0,117	10,29	0,177	0,209	152	0,80	0,11	0,09
478	5,61	0,115	10,06	0,195	0,213	155	0,80	0,11	0,09
507	5,48	0,114	9,83	0,213	0,212	154	0,80	0,11	0,09
536	5,43	0,117	9,61	0,231	0,215	157	0,80	0,10	0,09
566	5,31	0,117	9,39	0,249	0,215	157	0,80	0,10	0,09
595	5,24	0,116	9,17	0,266	0,218	158	0,80	0,10	0,09
624	5,09	0,115	8,96	0,283	0,216	157	0,80	0,10	0,09
653	5,04	0,114	8,76	0,299	0,219	160	0,80	0,10	0,09
682	4,92	0,115	8,56	0,316	0,219	159	0,80	0,10	0,09
712	4,82	0,116	8,35	0,332	0,220	160	0,80	0,10	0,09
741	4,72	0,119	8,16	0,347	0,221	160	0,80	0,11	0,09
770	4,61	0,122	7,97	0,362	0,221	160	0,79	0,11	0,10
799	4,53	0,122	7,78	0,377	0,222	161	0,79	0,11	0,10
829	4,47	0,123	7,59	0,392	0,224	163	0,79	0,11	0,10
858	4,44	0,124	7,41	0,407	0,228	166	0,79	0,11	0,10
887	4,28	0,123	7,24	0,421	0,225	164	0,79	0,11	0,10
916	4,17	0,122	7,07	0,435	0,225	163	0,79	0,11	0,10
946	4,09	0,124	6,89	0,449	0,226	164	0,79	0,11	0,10
975	4,02	0,126	6,73	0,462	0,227	165	0,79	0,11	0,10
1004	3,86	0,126	6,57	0,474	0,224	163	0,79	0,11	0,10
1033	3,79	0,126	6,41	0,487	0,225	164	0,79	0,11	0,10
1062	3,71	0,125	6,26	0,499	0,225	164	0,79	0,11	0,10
1092	3,56	0,124	6,11	0,511	0,222	161	0,79	0,11	0,10

Tabela A2- Valores dos parâmetros de desempenho para o ensaio SIL114.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABLIN, J.M. & LEWIS, L.N. Aqueous leaching technique for the determination of eta-phase (Cu3Si) in MCS beds. In: Silicon for the Chemical Industry, V., Tromsø, Norway, 2000. Proceedings, p.347-364.
- BANHOLZER, W. F.; BURRELL, M. C., XPS, Auger study of Cu₃Si and its reaction with oxigen,. **Surface Science**, 176, p.125-133, 1986.
- BANHOLZER, W. F.; BURRELL, M. C., Characterization of reactive areas in the direct process for the production of methylchlorosilanes, Journal of Catalysis, 114, 259-270, 1988.
- BANHOLZER, W. F., LEWIS, N.; WARD, W., Active site formation in the direct process for methylchlorosilanes, **Journal of Catalysis**, 101, 405-415, 1986.
- BANHOLZER, W.F., WARD, W.J., RITZER, A. Some considerations of the direct synthesis of methylchlorosilanes. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 4 (p107-116).
- BAZANT, V. Direct synthesis of organohalogenosilanes. **Pure Appl. Chem.**, 13, 1966 p.313-327.
- BAZANT, V. ; JOKLIK, J.; RATHOUSKY, J. Direct synthesis of organohalogenosilanes. Angew. Chem. Internat. Edit., V.7, N2, 1968, p.112-120
- BAZANT, V. On the mechanism of the direct synthesis of organo-halogenosilanes. **Pure Appl. Chem**., 19, 1969 p.473-488.
- CASELLA, E.L. Contribuição ao estudo cinético da reação entre silício de grau metalúrgico e cloreto de hidrogênio gasoso para a obtenção de triclorosilano. São Paulo, 1993, 103p. Dissertação (Mestrado) EPUSP.
- CHOPRA, K.S. Characterization of Silicon Metal. Infacon 89 Interantional Ferroalloys Congress, 5th, New Orleans, 1989. **Proceedings**, p227-45.
- CLARKE, M. P.; DAVIDSON, I.M.T. The role of silylenes in the direct synthesis of methylchlorosilanes. **Journal of Organometallic Chemistry**, 408, p149, 1991.
- CLARKE, M. P., The Direct Synthesys of methylchlorosilanes, J. of Organometallic Chemistry, 376, p.165-222, 1989.
- CHROMIK, R.R., NEILS, W.K., COTTS, E.J. Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system. **Journal of Applied Physics**, 86 (8), p.4273-81, 1999.
- CONNER JR., W.C. A general explanation for the compensation effect: The relationship between dS and activation energy. **Journal of Catalysis**, 78, p238-46, 1982.

- DE COOKER, M.G.R.T. et al, The influence of oxigen on the direct synthesis of methylchlorosilanes, **J. Organometallic Chemistry**, 84, p.305-16, 1975.
- DE COOKER, M.G.R.T. Ph.D. thesis. University of Delft, The Netherlands, 1976.
- DORAISWAMY, L.K.; GOKARN, A.N. Catalyst preparation for the direct synthesis of methylchlorosilanes: pratical, theorethical, and reactor design considerations. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 6 (p157-177).
- DOWNING, J.H., KAISER, R.H., WELLS, J.E. Production of Si for the methylchloride direct synthesis. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 2 (p67-91).
- DUBROUS, F. & ANGLEZIO, J. C.; Structure and behaviour of metallurgical silicon. Eletric Furnace Conference, 1990, **Proceedings**, p.241-47.
- ELNASHAIE, S.S.E.H. Mathematical modelling of diffusion and microkinetics in direct reactions of silicon and in the processing of eletronic components. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 19 (p471-557).
- ENRICH, H., LOBREYER, T., HESSE, K. and LIESKE, H., Action of copper in trichlorosilane synthesis. In: Silicon for the Chemical Industry, IV, Geirander, Norway, 1998. **Proceedings**, p.113-22.
- FALCONER, J.L. & YILMAZ, S. The Rochow synthesis on a single crystal of silicon. In: Silicon for the Chemical Industry, I, Geirander, Norway, 1992. Proceedings, p.99-109.
- FERREIRA NETO, J.B. et al. Aplicação de modelo de refino de silício com escórias sintéticas. Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, 2°, São Paulo, 1997.
- FERREIRA NETO, J.B. et al. Desenvolvimento de processo de obtenção de silício grau químico (SiGQ) com graus de reatividade e de seletividade controlados. **Relatórios Técnicos do IPT** 34239/96, 34933/97, 36051/97 e 38724/99. (Projeto PADCT convênio 54.95.0683.00).
- FERREIRA NETO, J.B. et al.:Refining and characterization of silicon for the chemical industry. In: Silicon for the Chemical Industry, IV, Geirander Norway, 1998. **Proceedings**, p.51-68.
- FERREIRA NETO, J.B. et al. Efeito da taxa de resfriamento e do teor de alumínio em silício grau químico. Congresso Anual da ABM, 54[°], São Paulo, 1999.
- FLOQUET, N., YILMAZ, S., FALCONER, J.L. Interaction of copper catalyst and Si (100) for the direct synthesis of methylchlorosilanes. **Journal of Catalysis**, 148, p.348-368, 1994.

- FORWALD, A.G., RONG, H.M., VOGELAAR, G.C. Oxygen in silicon: ocurrence and influence on the direct process to methylchlorosilane. In: Silicon for the chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. **Proceedings**, p.107-19.
- FRANK, T.C., KESTER, K.B., FALCONER, J.L. Catalytic formation of silanes on copper-silicon alloys. **Journal of Catalysis**, 91, p.44-53, 1985.
- FRIEDRICH, H.B., SEVENICH, D.M., RETHWISH, D.G., GASPER-GALVIN, L.D. In-line Fourier transform infrared spectroscopic analysis of methylchlorosilanes produced by the direct reaction. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. (Studies in Organic Chemistry 49), Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 10 (p219-235).
- FROMENT, G.F. & BISCHOFF, K.B. Kinetic of heteregeneous catalytic reactions. In: Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, New York, 1979. P.76-128
- FURLAN, HUMBER. Proposta de implementação de membranas em sensores de pressão a elementos piezoresistivos utilizando a técnica de pósprocessamento. São Paulo, 1997, 72p. Dissertação (Mestrado) -Escola Politécnica da USP.
- GALWEY, A.K. Compensation effect in heterogeneous catalysis. Advances in Catalysis, 26, 247-322, 1977.
- GASPER-GALVIN, L.D. The role of metallic promoters in the catalytic direct synthesis of dimethyldiclorosilane. City of Iowa, USA, 1989. 441p. Thesis (Ph.D.) The University of Iowa,.
- GASPER-GALVIN, L.D., RETHWISCH, D.G., SEVENICH, D.M., FRIEDRICH, H.B. Effects of promoters on the catalystic synthesis of methylchlorosilanes. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 14 (p279-297).
- GASPER-GALVIN, L.D., SEVENICH, D.M., FRIEDRICH, H.B., RETHWisch, D.G. Role of metallic promoters in the direct synthesis of methylchlorosilanes. **Journal of Catalysis**, 128, p.468-478, 1991.
- GENTLE, T. M.; OWEN, M.J. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of direct process contact masses. **Journal of Catalysis**, 103, p.232-235,1987.
- GILLOT, B., WEBER, G., SOUHA, H., ZENKOUAR, M. Reactivity of commercial silicon and silicides toward copper (I) chloride. Effect of aluminum, calcium and iron on the formation of copper silicide. Journal of Alloys and Compounds, 270, p.275-280, 1998.
- GORBUNOV, A. I., BELYI, A.P., FILIPOV, G.G. Reactions of silicon and germanium with halogens, their hidrides ans organic halogen derivatives. **Russian Chemical Reviews**, 43 (4) p.29-304, 1974.

- GORBUNOV, A J., FILIPPOV, G.G., BELYI, A P. Physicochemical fundamentals of the technology of organosilicon monomers. **The Soviety Chemical Industry**, 11:11, p783-786, 1979.
- HAWKINS, L.G. Gas chromatographic analysis of methylchlorosilanes produced by direct reaction. In: LEWIS, K.M., RETHWISH, D.G. Catalyzed direct reactions of silicon. Elsevier S.P. New York, 1993.p189-205
- HEIN, A., DORSCH, O., OBERMEIER, E. Effects of metallic impurities on anisotropic etching of silicon in aqueous KOH solutions. In: Transducers 97 – International Conference on Solid-state sensors and actuators. Chicago, 1997. (http://www-mat.ee.tu-berlin.de/papers/public97/ah1ab.htm)
- HOEL, J.O., FRANK, R., RONG, H.M. and OYE, H.A. Phase relations and vapour pressure of the catalyst system CuCl-AlCl3-ZnCl2. Silicon for the Chemical Industry IV, Geirander, Norway, 1998, **Proceedings**, p.201-16.
- HOLM, R., LEICHT, J., TRUNZO, J. Silicon requirements for use in the silicones and chemical industries. Fourth Congress of Ferro-Alloys, Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings**, p205-10.
- HURD, T. & ROCHOW, E.G. On the mechanism of the reaction between methyl chloride and silicon-copper. J. of Chemical Society, v67, p.1057-59,1945. (apud CASELLA, E.L,1993)
- JOKLÍK, J.,KRAUS, M. and BAZANT, V. **Coll. Czech.Chem. Comm**. V26, p.427, 436; V27 p.974 (apud VOORHOEVE, 1965; ELNASHAIE, 1993)).
- KANNER, B. AND LEWIS, K.M. Commercial production of silanes by the direct synthesis. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 1 (p1-66).
- KASHIWABA, J.J. et al. "Caracterização Microestrutural de silício grau químico. In: Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, 2[°], São Paulo, 1997.
- KIM, J. P. Catalytic gasification of silicon to form methylchlorosilanes. Iowa city, USA, 1990. 368p. Thesis (Ph.D.) The University of Iowa.
- KIRK-OTHMER Enciclopaedia of Chemical Technology, 4a. ed., John Wiley & Sons, New York, 1995 Vol. 20, p.887
- KLAR, E. Copper catalyst for the direct process. In: Silicon for the Chemical Industry, III, Sandenfjord, Norway, 1996. **Proceedings**, p.169-81
- KOHANE, J.P. & WILDING, O.K.. The performance of water-granulated silicon in the commercial production of methylchlorosilanes. In: Silicon for the Chemical Industry, III, Sandenfjord, Norway, 1996. **Proceedings**, p.275-84.
- KRUG, R.R. The detection of the compensations effect (θ Rule). **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 19, p.50-59, 1980.

- LAROZE, G. Influence of oxygen pollution of silicon metal in the Rochow Metal. In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. **Proceedings**, p121-27.
- LAROZE, G., PLAGNE, J.L.,WEBER, G., GILLOT, B. Influence of the Chemical Form of Silicon Impurities on The Rochow Process. In: Silicon for the Chemical Industry, I, Geirander, Norway, 1992. **Proceedings**, p.151-63.
- LEWIS, L.N., GAO, Y., BOLON, R., RAVIKUMAR, V. and D'EVELYN, M. Surface analysis of MCS beds. In: Silicon for the Chemical Industry, IV, Geirander, Norway, 1998. **Proceedings**, p.157-72.
- LEWIS, K.M., CAMERON, R.A., LARNERD, J.M. Selection of copper formate catalyst for the direct synthesis of methylchlorosilanes. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam, 1993. Chapter 5, p.117-55
- LEWIS, K.M. MCLEOD, D., KANNER, B., FALCONER, J.L., FRANK, T. Surfacechemical studies of the mechanism of the direct synthesis of methylchlorosilanes. In: LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) Catalyzed direct reactions of silicon. Studies in Organic Chemistry 49, Elsevier, Amsterdam (1993) - Chapter 16, p.333-439.
- LEWIS, K.M.; RETHWISCH, D.G. (editors) **Catalyzed Direct Reactions of Silicon** Studies in organic chemistry, 49, Elsevier, Amsterdam, 1993. 660p.
- LICHT, E.; WAGNER, G. The methylchlorosilanes synthesis: a complex network of recycling and utilization processes. In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. **Proceedings**, p.197-207.
- LIESKE, H, KRETZSCHMAR, U., ZIMMERMANN, R. Action of Promoters in Rochow contact masses. In:Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994, **Proceedings**, p.147-57.
- MAGRINI, K. A. A surface analysis and kinetic study of copper catalyzed methylchlorosilane formation. Colorado, USA, 1988, 276p. Thesis (Ph.D.) University of Colorado at Boulder.
- MANGALIN, E.G., MOSIN, ^a M., ENDOVIN, Y.P. **Z.Prik..Khi**., 50, 634, 1977 (apud MAGRINI, 1988).
- MARGARIA, T. Identifications and Control of the Characteristics of Silicon used in Direct Synthesis. In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. Proceedings, p.69-80.
- MARGARIA, T., ANGLEZIO, J.C., SERVANT, C. International Ferroaloys Congress, 6th, Cape Town, 1992 **Proceedings**, V1, Johannesburg, SAIMM, 1992. p209-14 (apud SØRHEIM & ØYE, 1994).
- MARTIN, J.G., RING, M.A., O'NEAL, H.E. Silicon mirror initiated reactions of methyl chloride and chloromethyldimethylsilane. Journal of Catalysis, 102, p266-69, 1986.

- MARTINS, J. A., Contribuição ao estabelecimento de critérios de qualidade para avaliação do silício de grau químico. 1993, Dissertação (mestrado) - Depto. Eng. Metalúrgica, UFMG.
- MIYATA, M. Future of silicon metals in Japan. <u>Silicon for the Chemical Industry</u>, II, Loen, Norway, 1994. **Proceedings**, p251-56.
- MULLER, R. & GUMBEL, H. **Z. Anorg. Allg. Chem**., 327 p.286-301, 1964. (apud LEWIS et al., 1993).
- MYHRE, F. AND ARNESEN, A. G. Silicon metal supply and demand situation in the period 1986-1991. Infacon 86, Rio de Janeiro, 1986 **Proceedings**, p.399-408.
- NÝVLT, JAROSLAV. Comunicação pessoal, 1997.
- OKAMOTO, M., ONODERA, S., OKANO, T., SUZUKI, E., ONO, Y. Intermediacy of surface silylene in the direct synthesis of methylchlorosilanes. **Journal of Organometallic Chemistry** 531, p.67-71, 1997.
- OLAKANGIL, J.F.; RETHWISCH, D.G. Effect of promoters on the reaction kinetics of the direct process. In: Silicon for the Chemical Industry, V., Tromsø, Norway, 2000. **Proceedings**, p.325-30.
- PACHALY, B. Process Development in the MCS-Production: For example Water granulated silicon metal. In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. **Proceedings**, p.55-60.
- PACHALY, B., STRAUSSBERGER, H., STRECKEL, W. From the waste valuable products: Work up of silicon metal byproducts from the direct process. In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. **Proceedings**, p.235-39.
- PARREIRAS, B.S.; PUIATTI,A.; LEMOS, M.E.;KALLFELZ,P.; FERREIRA NETO, J.B.; PINTO, E.C.O. The influence of Refining and Casting on Cleanness and Microstructure of Silicon Metal under Industrial Conditions at CCM. . Silicon for the Chemical Industry, III, Sandefjord, Norway, 1996. **Proceedings**, 1996, p.9-20.
- POÇO, J.G.R., FERREIRA NETO, J.B., RÉ, M.I., RODRIGUES, D., ALDEIA, W., NOGUEIRA, P.F. Efeito do processo de obtenção de silício na produção de dimetildiclorosilano. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 10°, Salvador, 1999. Trabalhos Técnicos. Rio de Janeiro, IBP/SBCAT, 1999, v.3 p.281-9.
- POTOCHNIK, S.J. A surface analysis and kinetic study of copper- and calcium-catalyzed silane formation. USA, 1993. 238p. Thesis (Ph.D.) University of Colorado at Boulder.
- RAANESS, OLA; SUNDE, OLAV, Crystallisation of Technical Silicon. In: Silicon for the Chemical Industry, I, Geirander, Norway, 1992. **Proceedings**, p.53-65
- ROCHOW, E. G., The direct synthesis of organosilicon compounds. J. Am. Chem. Soc., 67, p.963-65, 1945

- RODRIGUES, D. et al. Chemical grade silicon particles produced by atomization. In: International Latin American Conference on Powder Technology, 1st. Águas de Lindóia, 1997, São Paulo, 1997.
- RODRIGUES, D.; FERREIRA NETO, J.B.; SALGADO, L.; NOGUEIRA, P.F.; POÇO, J.G.R. Inert Gas Atomization of Chemical Grade Silicon. In: PTECH99 -International Latin American Conference on Powder Technology, II, Foz do Iguaçu, 1999.
- RODRIGUES, D.; FERREIRA NETO, J.B.; SALGADO, L.; NOGUEIRA, P.F.; POÇO, J.G.R. Microstructure and properties of chemical grade silicon produced by inert gas atomization. In: Silicon for the Chemical Industry, V., Tromsø, Norway, 2000. Proceedings, 2000. p.51-60.
- RONG, H. M.; ., FORWALD, K., PRESTMO, A., SCHÜSSLER, G., SORLI, O. AND ØYE, H.A. Quality criteria for silicon used for organo silicon industry; **Metallwissenschaft,** 42, (7), p.681-4, 1988.
- RONG, H. M. Silicon for the direct process to methylchlorosilanes, Norway, 1992, 201p. Thesis (Ph.D.) Institute of Inorganica Chemistry, The Norwegian Institute of Technology.
- RONG, H. M. Informação pessoal, 1998.
- RÖSCH, L. AND KALCHAUER, W. (Wacker) The starting phase of the MCS-direct synthesis, some experimental observations. In: Silicon for the Chemical Industry, III, Sandenfjord, Norway, 1996. **Proceedings**, p.269-73.
- RÖSCH, L., JOHN, P., REITMEIER, R. Organic Silicon compounds. In: **Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry**, 6^a ed. Eletronic Release, 1998.
- SCHÜSSLER, G., HALVORSEN, G., FORWALD, K., BOARDWINE, C.E. Intermetallic silicides in refined metallurgical grade silicon. In: Silicon for the Chemical Industry, I, Geirander, Norway, 1992. **Proceedings**, p.25-37.
- SECKLER, M.M. Informação pessoal, 2000.
- SEIDEL, H., CSEPREGI, L., HEUBERGER, A., BAUMGÄRTEL, H. Anisotropic etching of cristalline silicon in alcaline solutions. I Orientation dependence and behaviour of passivation layers. **J. Eletrochem. Soc.**, V137, p.3612-26, 1990.
- SEIDEL, H., CSEPREGI, L., HEUBERGER, A., BAUMGÄRTEL, H. Anisotropic etching of cristalline silicon in alcaline solutions. II – Influence of dopants. J. Eletrochem. Soc., V137, p 3626-3632, 1990.
- SHARMA, A.K ;GUPTA, S.K. Surface characterization of copper-silicon catalyst. **Journal of Catalysis,** 93, p.68-74, 1985.
- SILVEIRA, R.C. A indústria de metilclorosilanos. WORKSHOP "1999: Silício Grau Químico", São Paulo, 1999. 22p.
- SILVEIRA, R.C. Contribuição ao entendimento do processo de utilização do silício metálico grau químico, visando sua adequação às exigências do cliente e otimização do seu processo de produção. Informação Pessoal, 1993.
- SINGHANIA, P.P. WATTAL,G.K.,KUNZRU, D. **Chem. Eng. Sci**., 38 (3), 469, 1983. (apud ELNASHAIE, 1993)
- SØRHEIM, H., The Influence of intermetallic phases on the production of methylchlorosilanes. Norway, 1994, 96p. Thesis (Ph.D.) - Institute of Inorganic Chemistry, The Norwegian Institute of Technology.
- SØRHEIM, H. & ØYE, H. A., The role of intermetallic phases in the direct process to methylchlorosilanes, In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. Proceedings, p.81-92.
- SOUHA, H., BERNARD, F., GAFFET, E., GILLOT, B. Reactivity of Cu3Si of different genesis towards copper(I) chloride. **Thermochimica Acta**, 351, p.71-77, 2000.
- STANTKE, P. New cooper oxide base catalyst for the rochow synthesis with low BET. In: Silicon for the Chemical Industry, IV, Geirander, Norway, 1998. **Proceedings**, p.227-38.
- SUN, D.H. Surface chemistry study of the direct synthesis of methylchlorosilanes: reaction of methyl + chlorine monolayers on copper silicide surfaces. USA, 1997. 175p. Thesis (Ph.D.) Columbia University.
- SUN, D.H.; BENT, B.B.; WRIGHT, A.P.;NAASZ,B.M. Chemistry of the direct synthesis of methylchlorosilanes. UHV study of the chemisorbed fragments methyl and chlorine on copper silicide and their desorption pathways. J. Molecular Catalysis A: Chemical, V.131 (1-3), p.169-183, 1998.
- TAMME, G., RÖSCH, L., KALCHAUER, W. Silicon cyclone dust and copper oxide in the direct process a dangerous mixture. In: Silicon for the Chemical Industry, V., Tromsø, Norway, 2000. **Proceedings**, p.407-14
- VAN DALEN, M.J., , **Direct synthesis of silanes**. Delft, Netherland 1971, 195p. Thesis (Ph.D.) (apud RONG, 1993). Delft University.
- VOORHOEVE, R.J.H.; LIPS, J.A.; VLUGTER, J.C. Mechanism and kinetics of the metal-catalyzed synthesis of methylchlorosilanes I.The synthesis of methylchlorosilanes in a fluid bed. **Journal of Catalysis**, 3, p.414-25, 1964.
- VOORHOEVE, R.J.H., GEERTSEMA, J.H., VLUGTER, J.C. Mechanism and kinetics of the metal-catalyzed synthesis of methylchlorosilanes. II. The kinetics of the copper-catalyzed reaction of methyl chloride and silicon. **Journal of Catalysis**, 4, 43-55, 1965.
- VOORHOEVE, R.J.H., VLUGTER, J.C. Mechanism and kinetics of the metalcatalyzed synthesis of methylchlorosilanes. IV. The mechanism of the synthesis of dimethyldiclorosilane from silicon and methyl chloride. **Journal of Catalysis**, 4, p.220-228, 1965.

- VOORHOEVE, R.J.H. Organohalosilanes percursors to silicone. Amsterdam, Elsevier, 1967.
- WARD, W.J.; RITZER, A. The direct sinthesis of methylchlorosilanes: silicon and trace elements. Interantional Ferroalloys Congress, 5th, New Orleans, 1989. **Proceedings**, p.76-9.
- WARD, W.J., RITZER, A., CARROLL, K.M., FLOCK, J.W. Catalysis of Rochow Direct Process. Journal of Catalysis 100, p.240-49, 1986.
- WARD, W.J., LEWIS, L.N., BABLIN, J.M. Exploring the effects of phosphorus in the direct proces with a fixed bed reactor. In: Silicon for the Chemical Industry, V., Tromsø, Norway, 2000. Proceedings, p.309-24.
- WEBER, E.R., Appl. Phys. A., 30,1 (1983 apud Wessel, 1992).
- WESSEL, T.J. & RETHWISCH, D.G. Deactivation of CuSi and CuZnSnSi due to coke formation during the direct synthesis of methyldichlorosilanes. Journal of Catalysis, 161, p861-66, 1996.
- WESSEL, T. J. Effects of zinc and tin promoters on the copper-catalyzed conversion of silicon to methylchlorosilanes. Iowa City, USA, 1992. 295p. Thesis (Ph.D.) The University of Iowa,.
- YANG, H., BAO, M., SHEN, S., LI, X., ZHANG, D., WU, G. A novel technique for measuring etch rate distribution of Si. Sensors and Actuators, 79, p136-40, 2000.
- YILMAZ, S., FLOQUET, N., FALCONER, J. L., Influence of catalyst and oxide thickness during dimethyldichlorosilane formation on Si(100). In: Silicon for the Chemical Industry, II, Loen, Norway, 1994. Proceedings, p.137-46.
- YILMAZ, S.; FLOQUET, N.; FALCONER, J. L. Effect of silicon oxide thickness on the direct synthesis of dimethyldichlorosilane. Journal of Catalysis, 159, p.31-40, 1996.
- YILMAZ, S. The Direct Synthesis Of Methylchlorosilanes On Single Crystal Silicon Surfaces. Colorado, USA, 1994. 230p. Thesis (Ph.D.) - University of Colorado at Boulder.
- ZUCKERMANN, J.J. The direct synthesis of organosilicon compounds. Advances in Inorganic and Radiochemistry, p383-432, 1964.