

**JOHN BERNARDO VILCA NEIRA**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE BORO DO SILÍCIO POR TRATAMENTO COM  
ESCÓRIA**

**São Paulo  
2015**

**JOHN BERNARDO VILCA NEIRA**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE BORO DO SILÍCIO POR TRATAMENTO COM  
ESCÓRIA**

**Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do Título de Doutor em  
Ciências.**

**Área de concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador: Professor Livre Docente  
Dr. Marcelo Breda Mourão  
Professor Associado do Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais da Escola Politécnica da USP**

**São Paulo  
2015**

Dedico este trabalho a meu filho Juan Pablo Rangel Vilca, meus pais Juan Alberto Vilca Vera, Virginia Florentina Neira de Vilca e esposa Kátia Souza Rangel.

## AGRADECIMENTOS

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

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

Ao meu chefe e co-orientador Pesquisador Dr. João Batista Ferreira Neto (IPT), pela orientação, ensinamentos, oportunidades.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão, pela orientação, compreensão e auxílio nos momentos mais difíceis.

À pesquisadora Dr. Catia Fredericci (IPT), pelo auxílio na análise de difração de raios X.

Ao pesquisador do IPT, Msc. Tiago Ramos Ribeiro, Msc. Moysés Lima, Dr. Antonio Malynowskj, Msc. João Ricardo Phillipini, Msc. André Lotto, Msc. André Nunis pelas valiosas discussões e aportes.

Ao pesquisador do IPT, Alexandre Gonzalvez pelo auxílio na elaboração dos desenhos de em solidwoks dos equipamentos usados na realização dos ensaios.

Ao pesquisador Dr. Maciel Santos Luz (IPT), pelas análises químicas (ICP OES), discussões e aportes.

À Tomoe Oide Tsubaki, ex-colega do IPT, pela ajuda no desenvolvimento da metodologia de análise e preparação de amostras por ICP OES.

Aos técnicos metalurgistas do LMMC do IPT Rogerio de Melo Ribeiro de Araujo, Jose Carlos Luiz, Wagner Laurindo, Israel Aparecido Cruz, Gilmar Vieira Avancini, Manoel Ferreira de Santana pelo elaboração dos ensaios pirometalurgicos realizados nesta tese.

Aos técnicos de laboratório químico, Sandra Munarim, Alzira Vicente de Correa, Gilmar Alves de Almeida pela, preparação e análise das amostras via ICP OES e MEV.

Aos técnicos mecânicos Valter Joaquim de Oliveira, Francisco Severino Azevedo e Eng. Akira Mizoguchi pelo auxílio na elaboração de peças e ajustes técnicos que ajudaram a execução dos ensaios desta tese.

Ao pesquisador Msc. Leandro Teixeira pelas orientações e disponibilidade de material bibliográfico.

À companhia Minas-Ligas Cia. Pelo fornecimento de amostras utilizadas neste trabalho.

Aos meus amigos pessoais, Marielle Moraes, Flavio Cardoso, Tatiane Tavares da Silva, Sergio, pela ajuda na correção de português e normalização do trabalho.

Às secretarias Vera, Suellen, que desde que cheguei ao Brasil me receberam com muito carinho.

Aos bibliotecários do PMT Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian e Gilberto Martins pelo apoio na aquisição de material bibliográfico.

A bibliotecária do IPT Andreza Aparecida Goveia Milham pelo apoio na aquisição de artigos e patentes.

As secretarias Jaqueline e Fabiana do laboratório de processos metalúrgicos e matérias cerâmicos do IPT pelo suporte na compra de materiais e serviços usados na elaboração desta tese.

A empresa Minas Ligas pela disponibilidade de matéria-prima e recursos para a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade de São Paulo pelo apoio na infraestrutura física e financeira na elaboração integral deste trabalho.

Aos docentes do departamento de engenharia metalúrgica e material da USP pelos ensinamentos e estímulo na minha carreira acadêmica.

Aos membros da banca de defesa de tese, Dr. Cyro Takano, Dr. Mario Mantovani, Dr. Flavio Beneduce, Dr. Marcelo Breda Mourão, pelas discussões e recomendações para conclusão desta tese.

À minha esposa Katia Sousa Rangel, pela compreensão pelos momentos em que estive ausente pela culminação deste trabalho.

"A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos" (Marcel Proust).

## RESUMO

A conversão da energia solar em energia elétrica pelo uso de células fotovoltaicas a base de silício representa uma fonte de energia sustentável promissora. Para uma maior competitividade desta energia com as fontes de energia já existentes, é necessário maior desenvolvimento tecnológico para garantir a viabilidade técnica e econômica. A obtenção de células fotovoltaicas a partir do refino pirometalúrgico do silício é visto como processo promissor, sendo a etapa de remoção de boro uma das mais complicadas de ser atingida, devido às propriedades físico-químicas do boro no silício. O tratamento de remoção de boro do silício por escória mostra-se uma metodologia interessante, de modo que este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos das variáveis: tempo, temperatura, basicidade, relação silício/escória e fluxante na remoção de boro do silício, tendo sido proposto duas abordagens que foram denominadas como ensaios usando matéria-prima comercial e ensaios usando matéria-prima de grau químico. Nos ensaios usando matéria-prima comercial para fabricação das escórias ( $\text{BaO-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) foi usado silício grau metalúrgico com aproximadamente 12ppm de boro. Nos ensaios onde foi usado matéria-prima de grau químico para fabricação das escórias ( $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ), foi utilizado o silício grau eletrônico dopado com boro (~12 ppm). Os experimentos de remoção de boro por escória foram realizados no forno de indução em escala laboratorial, em cadinhos de grafite sob atmosfera de argônio. Na avaliação de remoção de boro foram usadas as técnicas analíticas de ICP-OES na análise dos teores de boro no silício, FRX na análise de composição da escória após ensaio e microscopia ótica para quantificar o silício presente na escória após ensaio. Dos resultados dos ensaios usando matéria-prima-comercial e silício grau metalúrgico pode-se concluir que a remoção de boro por escórias contendo sódio ou bário é possível em condições fora do equilíbrio em até aproximadamente 30 minutos após dissolução total da escória. Constatou-se que a remoção de boro é maior a 1650 °C. Concluiu-se que a maior remoção de boro acontece com escórias contendo bário e fluorita, com basicidade 6, e ainda escórias contendo sódio, sem fluorita, também com basicidade 6. Dos resultados dos ensaios usando matéria-prima de grau químico e silício grau eletrônico dopado com boro conclui-se que ambos sistemas são promissores na remoção de boro do silício em condições de não equilíbrio.

**Palavras-chave:** Remoção boro. Tratamento por escória. Silício.

## ABSTRACT

The conversion of solar energy into electricity by using silicon-based photovoltaic cells represents a promising source of sustainable energy. Improving the competitiveness of this energy with existing energy sources requires more technological development to ensure its technical and economic feasibility. Photovoltaic cells obtained from the pyrometallurgical refining process are viewed as promising, but boron removal is one of the most challenging steps due to the physicochemical properties of boron in silicon. The removal of boron from silicon by slag has shown to be an interesting methodology, therefore this work aims to study the effects of the variables: time, temperature, basicity, silicon/slag ratio and flux in the removal of boron from silicon. Two approaches have been proposed, which were referred to as that commercial raw materials and raw materials of chemical grade ( $\text{BaO-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) and metallurgical grade silicon were used, and in the final assays, slag with chemical grade raw material ( $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) and boron-doped electronic grade silicon. Boron removal by slag experiments were performed in an induction furnace at laboratory scale, in graphite crucibles under argon atmosphere. In boron removal assessment, ICP OES analytical techniques were used for the analysis of the levels of boron in silicon; XRF analysis was used to determine the composition of the slag after assays, and optical microscopy was used to quantify the silicon present in the slag after testing. From the results of experiments using raw material-commercial can be concluded that the removal of boron by slag containing sodium or barium is possible under unbalanced condition up to 30 minutes after the complete dissolution of the slag. It was found that the removal of boron is higher at  $1650^\circ\text{C}$  and that the largest amount of boron removal occurs with slag containing barium and fluorite, with basicity 6, and also with slag containing sodium but no fluorite and basicity 6, as well. From the results of experiments using raw materials of chemical grade silicon and electronic grade doped with boron it was concluded that both systems are promising for the removal of boron from silicon in unbalanced conditions.

**Keywords:** Boron removal. Treatment by slag. Silicon



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Varição da porcentagem anual global de produção das quatro principais células solares comerciais.....	22
Figura 3.2	Varição da eficiência de células solares desde 1992 até 2014	24
Figura 3.3	Produção de células solares desde 2000 até 2013.....	25
Figura 3.4	Evolução da capacidade global anual instalada.....	25
Figura 3.5	Evolução da capacidade de instalação acumulada global desde 2000 até 2013.....	26
Figura 3.6	Diagrama de Ellingham.....	31
Figura 3.7	Diagrama de fases binário $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ em condições de equilíbrio.....	32
Figura 3.8	Diagrama de fases binário $\text{BaO-SiO}_2$ em condições de equilíbrio	33
Figura 3.9	Esquema de transporte de massa de boro do silício para a fase escória.....	38
Figura 3.10	Mudança de concentração de boro no silício na interação com as escórias: $\text{CaO-SiO}_2$ (SC), $\text{MgO-SiO}_2$ (SM) e $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ (SCM).....	39
Figura 3.11	Coeficiente de distribuição de boro em função da basicidade binária de $\text{CaO/SiO}_2$ .....	41
Figura 3.12	Coeficiente de distribuição do boro no sistema $\text{CaO-10%MgO-SiO}_2$ em função a variação da relação $\text{CaO/SiO}_2$ em massa.....	45
Figura 3.13	Coeficiente de distribuição de boro no sistema ternário, usando um cadinho de alumina em função da relação $\text{CaO/SiO}_2$ em massa.....	47
Figura 3.14	Coeficiente de distribuição de boro para os sistemas: $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h estudados por Johnston et al. e o sistema $\text{CaO-10%BaO-SiO}_2$ a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h estudado por Suzuki.....	50
Figura 4.1	Fluxograma do processo de remoção de boro dos ensaios usando matéria-prima comercial .....	52
Figura 4.2	Fluxograma do processo de remoção de boro dos ensaios usando matéria-prima de grau químico .....	53

Figura 4.3	Montagem esquemática do ensaio de remoção de boro por escória no forno de indução ao ar.....	56
Figura 4.4	Fluxograma do processo de limpeza de amostras de silício	60
Figura 4.5	Fases presentes na amostra de silício coletada.....	61
Figura 4.6	Montagem esquemática do ensaio de blendagem do silício dopado com boro no forno Bridman.....	67
Figura 4.7	Montagem esquemática do ensaio de remoção de boro por escória no forno de indução ao ar.....	70
Figura 4.8	Programação de aquecimento do forno de indução sob vácuo....	71
Figura 5.1	Variação da viscosidade das escórias do sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ em função da basicidade da escória para as temperaturas de 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C e 1650 °C.....	76
Figura 5.2	Variação da viscosidade das escórias do sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2-5\%\text{CaF}_2$ em função da basicidade da escória para as temperaturas de 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C e 1650 °C.....	76
Figura 5.3	Variação da massa de $\text{NaBO}_2$ em função a temperatura e basicidade em condições de equilíbrio, simulado no programa Fact-sage 7.0.....	77
Figura 5.4	Variação da massa de $\text{B}_2\text{O}_3$ em função a temperatura e basicidade em condições de equilíbrio, simulado no programa Fact-sage 7.0.....	78
Figura 5.5	Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. NS6= $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=6$ ; NS6C5= $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=6 + \text{CaF}_2 5\%$ .....	78
Figura 5.6	Diagrama de fases binário $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ em condições de equilíbrio.....	81
Figura 5.7	Viscosidade em função da temperatura para escória NS0,09 = $8\%\text{Na}_2\text{O-92}\%\text{SiO}_2$ e NS0,06= $5,78\%\text{Na}_2\text{O-94,33}\%\text{SiO}_2$ .....	82
Figura 5.8	Variação do teor de sódio no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. NS6=( $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=6$ ); NS6C5= ( $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=6 + \text{CaF}_2 5\%$ ).....	82
Figura 5.9	Análise de difração de raios X do pó gerado no ensaio empregando a escória NS6.....	84

Figura 5.10	Variação do teor de boro (ppm) no silício em função do tempo de tratamento, a 1550 °C. BS2=(Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =2); BS6=(Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =6). C <sub>0</sub> = teor de boro inicial no silício e C <sub>t</sub> = teor de boro no tempo t.....	85
Figura 5.11	Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. (NS6)1550=(Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =6, 1550°C); (NS6)1650=(Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =6, 1650 °C).....	85
Figura 5.12	Variação do teor de sódio no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. (NS6)1550= (Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =6, 1550°C ); (NS6)1650= (Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =6, 1650 °C).....	86
Figura 5.13	Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. BS6= (BaO/SiO <sub>2</sub> =6); BS6C5=(BaO/SiO <sub>2</sub> =6 + CaF <sub>2</sub> 5%).....	87
Figura 5.14	Diagrama de fases binário BaO-SiO <sub>2</sub> em condições de equilíbrio	89
Figura 5.15	Variação do teor de bário no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. BS6= (BaO/SiO <sub>2</sub> =6); BS6C5=(BaO/SiO <sub>2</sub> =6 + CaF <sub>2</sub> 5%).....	90
Figura 5.16	Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. BS2=(BaO/SiO <sub>2</sub> =2); BS6=(BaO/SiO <sub>2</sub> =6).....	90
Figura 5.17	Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento a 1550 °C. NS(1550) = (Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =6); BS(1550) = (BaO/SiO <sub>2</sub> =6).....	91
Figura 5.18	Variação do teor de boro no silício C/Co em função do tempo de tratamento do silício com escória 81,42%BaO-13,58%-SiO <sub>2</sub> -5%CaF <sub>2</sub> na relação de Ba (4:1), Ba (2:1), Ba (1:1) e Ba (1:2) silício/escória na temperatura de 1650°C. Co = teor de boro inicial no silício e C= teor de boro no tempo t.....	92
Figura 5.19	Variação do teor de boro nas três etapas de refino em série para duas quantidades de escória: Ba (1:1) se refere a escória 81,42 % BaO; 13,58 % SiO <sub>2</sub> e 5% CaF <sub>2</sub> na relação silício/escória 1:1. Ba (1:2) se refere a escória 81,42 % BaO; 13,58 % SiO <sub>2</sub> e 5% CaF <sub>2</sub> na relação silício/escória 1:2.....	94
Figura 5.20	Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em	95

função a variação da temperatura: BC-T(81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:1, 15 minutos de ensaio, basicidade 6); BN-T(77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:1, 30 minutos de ensaio, basicidade 6).....

- Figura 5.21 Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função a basicidade: BC-B (relação silício/escória 1:1, 15 minutos de ensaio, 1650 °C, 5%CaF<sub>2</sub>); BN-B (relação silício/escória 1:1, 30 minutos de ensaio, 1550 °C, 10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). 97
- Figura 5.22 Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função a variação do fluxante: BC-F (relação silício/escória 1:1, 15 minutos de ensaio, basicidade 6, 1650 °C); BN-T (relação silício/escória 1:1, 30 minutos de ensaio, basicidade 6, 1550 °C) 98
- Figura 5.23 Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função a variação da relação silício/escória: BC-Q (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, 15 minutos de ensaio, basicidade 6, 1650 °C); BN-Q (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 minutos de ensaio, basicidade 6, 1550 °C)..... 100
- Figura 5.24 Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função a variação do tempo: BC-T (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 1650 °C); BN-T (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 1550 °C)..... 101
- Figura 5.25 Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função a variação do tempo: BC-T (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:2, basicidade 6, 1650 °C); BN-T (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:2, basicidade 6, 1550 °C)..... 103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Especificação da composição química do SiGS pela norma SEMI-PV-0611.....	29
Tabela 4.1	Análise química por ICP OES do silício grau metalúrgico tipo 06 e 07 (ppm), fornecido pela empresa Minas Ligas Ltda.....	54
Tabela 4.2	Análise química por ICP OES (ppm) das matérias-primas formadoras de escória.....	54
Tabela 4.3	Características dos sistemas de escórias utilizados.....	55
Tabela 4.4	Análise química elementar da cinza do cadinho de grafite de alta densidade (CA300P®) via ICP OES obtida após combustão	55
Tabela 4.5	Programação experimental dos sistemas $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ , $\text{BaO-SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$ , e $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ na remoção de boro do SiGM.....	58
Tabela 4.6	Programação experimental de refino sucessivo de silício pelo sistema $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ .....	65
Tabela 4.7	Composição de SiGE usado na fabricação do silício dopado com boro (ppb).....	66
Tabela 4.8	Cadinho de quartzo grau solar usado na elaboração do silício dopado com boro, em ppm.....	66
Tabela 4.9	Composição química do nitreto de silício em ppm usado no recobrimento do cadinho de quartzo grau solar.....	66
Tabela 4.10	Análise química por ICP OES (ppm) das matérias-primas formadoras de escória.....	68
Tabela 4.11	Composição das escórias usadas nos sistemas $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ e $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .....	69
Tabela 4.12	Programação experimental do sistema $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ na remoção de boro do SiGE dopado com boro.....	72
Tabela 4.13	Programação experimental do sistema $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ na remoção de boro do SiGE dopado com boro.....	72
Tabela 5.1	Composição química da escória $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ por: fluorescência de raios X, microscopia ótica e calculada (balanço de massa).....	80
Tabela 5.2	Composição química, determinada por fluorescência de raios X,	83

	no pó coletado pelos filtros no ensaio realizado com escória NS6.....	
Tabela 5.3	Composição química (ppm), determinada por ICP OES, no pó coletado pelos filtros no ensaio realizado com escória NS6.....	83
Tabela 5.4	Composição química da escória BaO/SiO <sub>2</sub> por: fluorescência de raios X, microscopia ótica e calculada (balanço de massa).....	88
Tabela 5.5	Massas iniciais e finais de silício e escória dos ensaios sucessivos, nas relações silício/escória de 1:1 e 1:2 para três etapas de refino cada uma.....	93
Tabela 5.6	Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável temperatura, nos sistemas BC-Q (basicidade 6, 5% CaF <sub>2</sub> , relação silício/escória 1:1, 15min) e BN-Q (basicidade 6, 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , relação silício/escória 1:1, 30min) e L <sub>B</sub> .....	96
Tabela 5.7	Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável basicidade nos sistemas BC-B (1650 °C, relação silício/escória 1:1, 5% CaF <sub>2</sub> , 15min) e BN-B (1550 °C, relação silício/escória 1:1, 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 30min) e L <sub>B</sub> .....	97
Tabela 5.8	Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável teor de fluxante nos sistemas BC-Q (1650 °C, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 15min) e BN-Q (1550 °C, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 30min) e L <sub>B</sub> .....	99
Tabela 5.9	Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável de relação silício/escória, nos sistemas BC-Q (1650 °C, basicidade 6, 5%CaF <sub>2</sub> , 15min) e BN-Q (1550 °C, basicidade 6, 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 30min) e L <sub>B</sub> .....	101
Tabela 5.10	Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável tempo nos sistemas BC-Q (1650 °C, basicidade 6, 5%CaF <sub>2</sub> , relação silício/escória 1:1) e BN-Q (1550 °C, basicidade 6, 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , relação silício/escória 1:1) e L <sub>B</sub> .....	103
Tabela 5.11	Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável tempo nos sistemas BC-Q (1650 °C, basicidade 6, 5%CaF <sub>2</sub> , relação silício/escória 1:2) e BN-Q (1550 °C, basicidade 6, 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , relação silício/escória 1:2) e L <sub>B</sub> .....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-Si	Silício amorfo.
CdTe	Cadmio-telúrio.
CIGS	Cobre-índio-gálio-selênio.
CIS	Cobre-índio-selênio.
DRX	Difração de raios X.
EDS	Espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X.
FRX	Fluorescência de raios X.
ICP OES	Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.
L <sub>B</sub>	Coefficiente de distribuição de boro.
Me	Metal.
Me <sup>2+</sup>	Íons de um metal valência 2.
MeO	Óxido de um metal qualquer.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
R	Constante universal dos gases.
SiGE	Silício grau eletrônico.
SiGM	Silício grau metalúrgico.
SiGS	Silício grau solar.
Si-Mono	Silício monocristalino.
Si-Poli	Silício policristalino.
T	Temperatura.
WC	Carbeto de tungstênio.
NTNU	Norwegian University of Science and Technology.
SINTEF	Foundation for Scientific and Industrial Research.
ROW	Rest of the world.
MEA	Middle east and Africa.
APAC	Asia pacific countries: Japan, Korea, Australia, Taiwan and Tailandia.
AMERICAS	Países norte América: Estados unidos de norte américa, Canada.
EPIA	European Photovoltaic Industry Association.
EUROPA	Países da Europa: Alemanha, Italia, Espanha.

## LISTA DE SÍMBOLOS

(%B)	Concentração de boro na escória.
[%B]	Concentração de boro no silício.
GWh	Giga watt-hora.
$\eta$	Viscosidade.
$E_{\eta}$	Energia de ativação para um fluxo viscoso.
~	Aproximadamente.
K	Constante de equilíbrio.
$a$	Atividade de um elemento qualquer.
$\gamma$	Coefficiente de atividade de um elemento qualquer.
$x$	Fração molar de um elemento qualquer.
$P_{O_2}$	Pressão parcial do gás oxigênio.
°C	Graus Celsius.
m	Massa,



## SUMÁRIO

<b>1.0</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2.0</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>20</b>
<b>3.0</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Silício.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2</b>	<b>Células fotovoltaica.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>Mercado global de células fotovoltaicas.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4</b>	<b>Processos alternativos de produção do SiGS a partir do SiGM.....</b>	<b>26</b>
<b>3.5</b>	<b>Remoção de boro.....</b>	<b>28</b>
<b>3.6</b>	<b>Fundamentos de remoção de boro por escória.....</b>	<b>30</b>
3.6.1	Termodinâmica de remoção de boro do silício.....	33
3.6.2	Propriedades das escórias.....	35
3.6.3	Pressão parcial de oxigênio e capacidade de boratos.....	36
3.6.4	Cinética de remoção de boro.....	37
<b>3.7</b>	<b>Coeficiente de Distribuição de boro entre silício e escória.....</b>	<b>40</b>
3.7.1	Sistema CaO-SiO <sub>2</sub> .....	40
3.7.2	Sistema CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> .....	44
3.7.3	Sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	46
3.7.4	Sistema Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> e CaO-Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> .....	48
3.7.5	Escórias contendo BaO.....	50
3.7.6	Outros sistemas de escórias.....	51
<b>4.0</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1</b>	<b>Avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício dos ensaios usando matéria-prima comercial.....</b>	<b>53</b>
4.1.1	Descrição dos materiais utilizados nos ensaios usando matéria-prima comercial.....	53
4.1.2	Metodologia aplicada para avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício.....	57
4.1.2.1	Preparação da mistura formadora de escória.....	57
4.1.2.2	Condições experimentais.....	57
4.1.2.3	Etapas de limpeza física e decapagem.....	60
4.1.2.4	Análise química de silício via ICP OES.....	62
4.1.2.5	Análise química das escórias via Fluorescência de Raio X,	62

	microscopia ótica e Difração de Raio X.....	
<b>4.2</b>	<b>Avaliação dos efeitos de diferentes relações de silício/escória nos ensaios usando matéria-prima comercial.....</b>	<b>64</b>
<b>4.3</b>	<b>Efeito do refino sucessivo na remoção de boro do SiGM.....</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>Avaliação de cinco variáveis na remoção de boro do SiGE dopado com boro usando dois sistemas de escórias.....</b>	<b>65</b>
4.4.1	Descrição dos materiais utilizados nos ensaios usando matéria-prima de grau químico.....	66
4.4.2	Metodologia aplicada na avaliação das cinco variáveis.....	70
4.4.2.1	Preparação da mistura formadora de escória.....	70
4.4.2.2	Fabricação do silício grau eletrônico dopado com boro.....	71
4.4.2.3	Condições experimentais.....	72
<b>5.0</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>5.1</b>	<b>Avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício dos ensaios usando matéria-prima comercial.....</b>	<b>75</b>
5.1.1	Experiências com escórias contendo sódio.....	75
5.1.2	Experiências com escórias contendo bário.....	87
<b>5.2</b>	<b>Resultados da avaliação dos efeitos de diferentes relações silício/escória na remoção de boro do SiGM.....</b>	<b>91</b>
<b>5.3</b>	<b>Resultados da avaliação do efeito do refino sucessivo na remoção de boro do SiGM.....</b>	<b>92</b>
<b>5.4</b>	<b>Resultados da avaliação de cinco variáveis na remoção de boro do SiGE dopado com boro usando dois sistemas de escórias.....</b>	<b>94</b>
5.4.1	Efeito da temperatura.....	94
5.4.2	Efeito da basicidade.....	96
5.4.3	Efeito do fluxante.....	98
5.4.4	Efeito da relação silício/escória.....	99
5.4.5	Efeito do tempo.....	101
<b>5.5</b>	<b>Aplicação industrial.....</b>	<b>106</b>
<b>6.0</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>107</b>
<b>7.0</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>109</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global de energia propiciou a procura de novas fontes de energia, visando um futuro sustentável. A conversão da energia solar em energia elétrica pelo uso de células fotovoltaicas a base de silício representa uma fonte de energia sustentável prometedora. Para uma maior competitividade desta energia com as fontes de energia já existentes, é necessário maior desenvolvimento tecnológico para garantir a viabilidade técnica e econômica.

Na atualidade a maior produção de células fotovoltaicas é realizada pelo método Siemens por rota hidro metalúrgica, acarretando um alto custo de produção[1]. A obtenção de células fotovoltaicas a partir do refino pirometalúrgico é visto como processo promissor econômica e tecnicamente, sendo a etapa de remoção de boro a partir do silício grau metalúrgico (98%-99%) uma das mais complicadas de ser atingida, devido ao seu baixo coeficiente de segregação que não permite ser refinado por solidificação direcional e baixa pressão de vapor, o que impossibilita a remoção por vácuo. Na tentativa de remoção de boro foram estudados vários métodos, dentre os principais se encontra o plasma e a remoção de impurezas por escória.

No processo plasma trabalha-se com silício metalúrgico como matéria-prima. O processo permite atingir temperatura maior que 1000 °C com a possibilidade de injeção de gases como Ar, O<sub>2</sub>, vapor de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> que favorecer a remoção de boro pela formação do composto BHO na forma de gás [2–5]

No processo de remoção de boro do silício por escória, o princípio é a interação entre os elementos oxidados formadores de escória com o boro elementar contido no silício para formar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[6–12], um óxido estável que compõe a fase escória.

O laboratório de processos pirometalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP) vem estudando de longa data processos de refino pirometalúrgicos do silício grau metalúrgico para obtenção de silício grau solar, no qual se insere a presente tese.

Os trabalhos de refino de silício por rota pirometalúrgica do instituto destacam-se os de Ferreira Neto, J. B [13–17], Oliveira, T. S [18]., Ribeiro, T. R [19–21]., Lima, M. L [22,23]., Lotto, A. A [24,25].

A presente tese apresenta um estudo sobre a remoção de boro do silício por escórias básicas. As variáveis testadas foram seis: tipo de escória ( $\text{BaO-SiO}_2$ ;  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e  $\text{BaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ), temperatura (1550 °C, 1600 °C e 1650 °C), basicidade (2, 4 e 6), fluxantes ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaF}_2$ ), tempo (0, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos) e relação silício/escória (2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício em dois conjuntos de escórias ( $\text{BaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  e  $\text{BaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ ).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar as variáveis envolvidas na remoção de boro do silício pelas reações de óxido-redução entre as fases escória e silício.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito de quatro sistemas de escórias na remoção de boro do silício, na relação silício/escória 1:1, em diferentes temperaturas e tempos;
- Avaliar o efeito de diferentes relações de silício/escória (4:1, 2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício a 1650°C em diferentes tempos, em um sistema de escória selecionado;
- Avaliar o efeito do refino sucessivo na remoção de boro do silício, em um sistema de escória selecionado;
- Selecionar dois entre cinco sistemas de escórias para avaliar o efeito da temperatura (1550 °C, 1600 °C e 1650 °C), basicidade (2, 4 e 6), fluxantes ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaF}_2$ ), tempo (0, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos) e relação silício/escória (2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício em dois conjuntos de escórias ( $\text{BaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  e  $\text{BaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ ).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

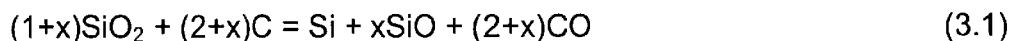
#### 3.1 Silício [26]

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta da Terra (26% a 28%), depois do oxigênio. Na natureza encontra-se quase exclusivamente combinado com oxigênio, na forma de dióxido de silício, e silicatos.

O silício pode ser classificado segundo seu grau de pureza em quatro tipos:

Silício grau metalúrgico (SiGM), silício grau químico (SiGQ), silício grau solar (SiGS) e silício grau eletrônico (SiGE):

O SiGM é produzido pela redução do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) pelo carbono, como é mostrado na equação 3.1.



As fontes de carbono convencionalmente usadas são: coque ou carvão vegetal e/ou madeira. A redução carbotérmica acontece em fornos elétricos em aproximadamente 2500 °C [1]. Na redução carbotérmica são gerados três produtos: escória, silício e monóxido de silício ( $\text{SiO}$ ). Depois de concluída a redução às fases silício e escória são separadas e o particulado captado ( $\text{SiO}_{(g)}$ ). O grau de pureza atingida no silício grau metalúrgico oscila entre 98,5% a 99,5% e as principais impurezas encontradas nele são: Fe, Ca, Al, P, B e C. Entre suas principais aplicações o silício participa como formador de ligas com ferro, alumínio, cobre, manganésio e como desoxidante na manufatura do aço.

O silício grau químico é produzido a partir da purificação do silício grau metalúrgico em panela de fundição, através da passagem do gás oxigênio ou ar no banho de silício, juntamente com a adição de matéria-prima formadora de escória, tais como: dolomita, óxido de cálcio, fluoreto de cálcio, sílica. O grau de pureza médio do silício grau químico é de ~99,9%, destinado especialmente para a fabricação de silicones na indústria química.

Silício grau solar (SiGS) até a década de 1990, era produzido a partir de sucata da indústria do silício grau eletrônico (SiGE), que tem um grau de pureza de 99,9999999 (9 noves). Uma das principais desvantagens do processo originário é

seu alto preço de produção. O aumento da demanda do SiGS a parti da década dos 90 ocasionou a procura de outras rotas de produção de SiGS.. Nesse sentido, novos processos vêm se inserindo no mercado. Alguns novos processos de produção do SiGS usam como matéria prima o SiGM. O grau de pureza do SiGS oscila entre 4N e 6N. SiGS é a principal matéria prima para fabricação de células fotovoltaicas na atualidade.

O Silício grau eletrônico (SiGE) é o silício de maior grau de pureza, de aproximadamente 9N de pureza. O silício é produzido principalmente pela rota química (processo Siemens). O SiGE é usado na fabricação de transistores, circuitos impressos e microeletrônica.

### 3.2 Células Fotovoltaicas [26,27]

A energia fotovoltaica produzida nas células solares é gerada a partir da conversão de energia solar em energia elétrica; para essa função são empregados materiais semicondutores. O material mais usado como semicondutor é o silício policristalino grau solar (SiGS), como é observado na figura 3.1. A energia elétrica produzida pela conversão da energia solar pode ser conectada na rede elétrica pública ou armazenada em baterias.

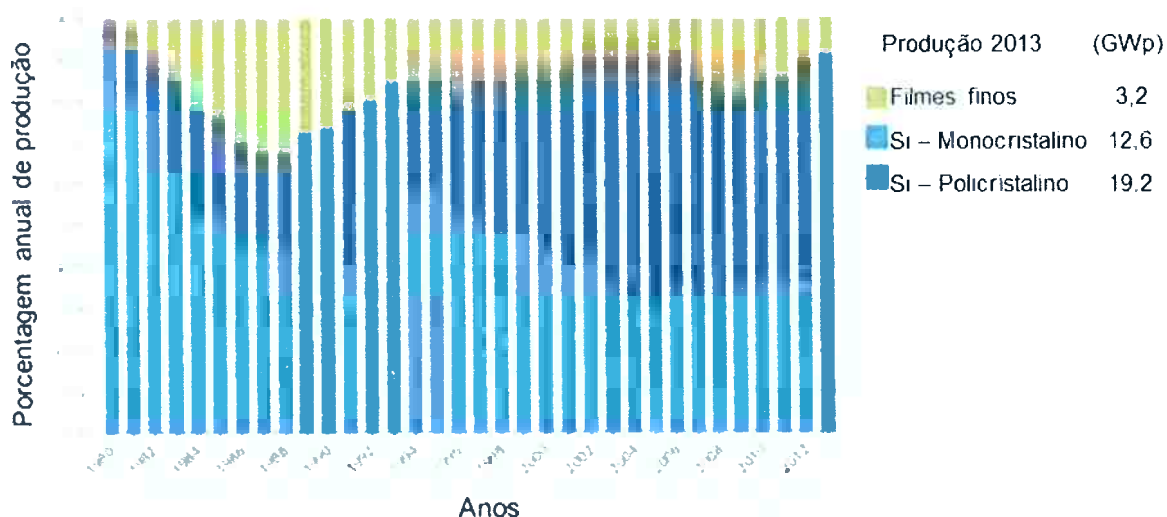


Figura 3.1. Variação da porcentagem anual global de produção das quatro principais células solares comerciais [28].

Ainda com o advento de novas tecnologias, o silício policristalino, no ano 2013, ocupou 54,8% da produção total de materiais usados na fabricação de células solares no mundo, como é mostrado na figura 3.1.

Os semicondutores são tratados principalmente para formar duas camadas diferentemente dopadas, denominadas como tipo n (-) e tipo p (+). Isso permite a formação de dois campos, um positivo e outro negativo, ou seja, uma camada absorve fótons e a outra emite elétrons livres.

Quando estes elétrons livres são capturados, o resultado é uma corrente elétrica que pode ser utilizada como eletricidade. A eficiência de conversão das células fotovoltaicas se refere à porcentagem de energia solar na forma de luz que é convertida em energia elétrica.

Segundo o tempo de desenvolvimento e inovações apresentadas nas diferentes células fotovoltaicas são classificadas em três gerações[28,29] (figura 3.2):

A primeira geração considera as células fotovoltaicas a base de SiGS com uniões p-n, podendo o silício estar comercialmente na forma de monocristal, policristalino ou amorfo. Esta geração na atualidade é responsável por 86% do mercado de células fotovoltaicas no mundo[28], sendo atrativa para investimento a curto e médio prazo (figura 3.1). Os desafios desta geração são o aumento de eficiência de conversão de energia e diminuição de custos de produção de células fotovoltaicas. Cabe mencionar que os processos metalúrgicos que se encontram em desenvolvimento para produzir SiGS a partir do SiGM pertencem à primeira geração.

Considera-se da segunda geração as células fotovoltaicas a partir de filmes finos (entre 1  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ ). O princípio é que alguns materiais conseguem absorver radiação solar usando espessura de materiais muito menores em comparação com as células da primeira geração. As principais células de filmes finos são: silício amorfo (a-Si), cádmio-telúrio (CdTe), cobre-índio-selênio (CIS) e cobre-índio-gálio-selênio (CIGS). Os processos alternativos de produção de filmes finos por deposição química a vapor e galvanoplastia apresentam maior vantagem, devido à diminuição da temperatura do processo de forma significativa.

A terceira geração considera as células fotovoltaicas que permitem uma maior eficiência de conversão elétrica teórica (30% a 60%) e de menor custo de produção. As técnicas mais usadas para fabricação dessas células são: células orgânicas, células multi-junção, concentração do espectro incidente, foto geradores, uso de



nanotecnologia. As técnicas da terceira geração encontram-se em escala laboratorial.

A eficiência das células fotovoltaicas tem aumentado significativamente nas últimas décadas, com a aparição de novas tecnologias.

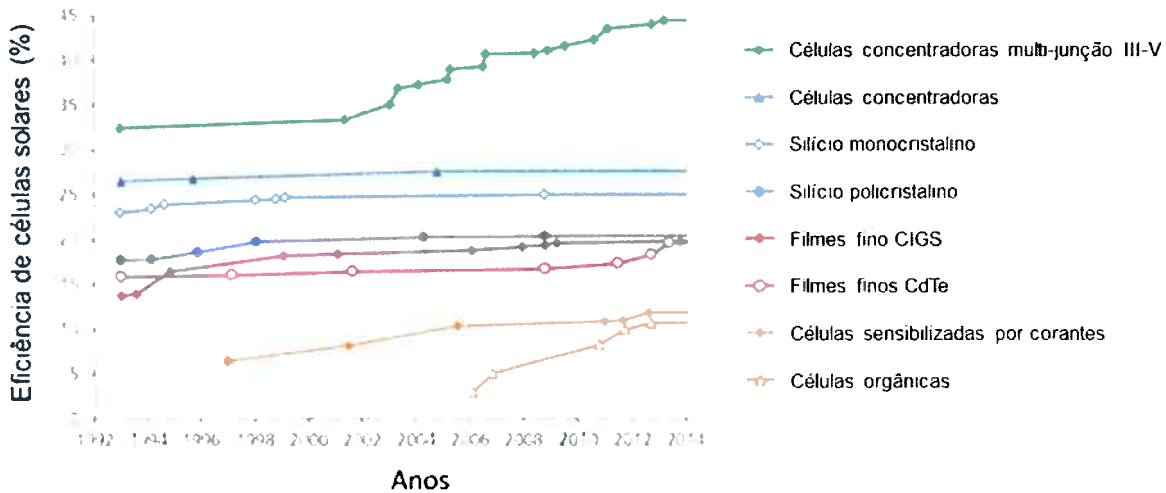


Figura 3.2 - Variação da eficiência de células solares desde 1992 até 2014 [28].

Na figura 3.2, é observada a variação da eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica nos últimos 11 anos.

### 3.3 Mercado global de células fotovoltaicas

A fabricação e implantação de células fotovoltaicas vêm aumentando de maneira global nestas últimas décadas.

Observa-se na figura 3.3 a produção global de células fotovoltaicas desde 2000 até 2014 em GWp. A figura mostra um acentuado crescimento de produção a partir de 2008 na China e em Taiwan. O segundo conglomerado de produtores encontra-se na Europa, liderado por Alemanha, Itália e Espanha.

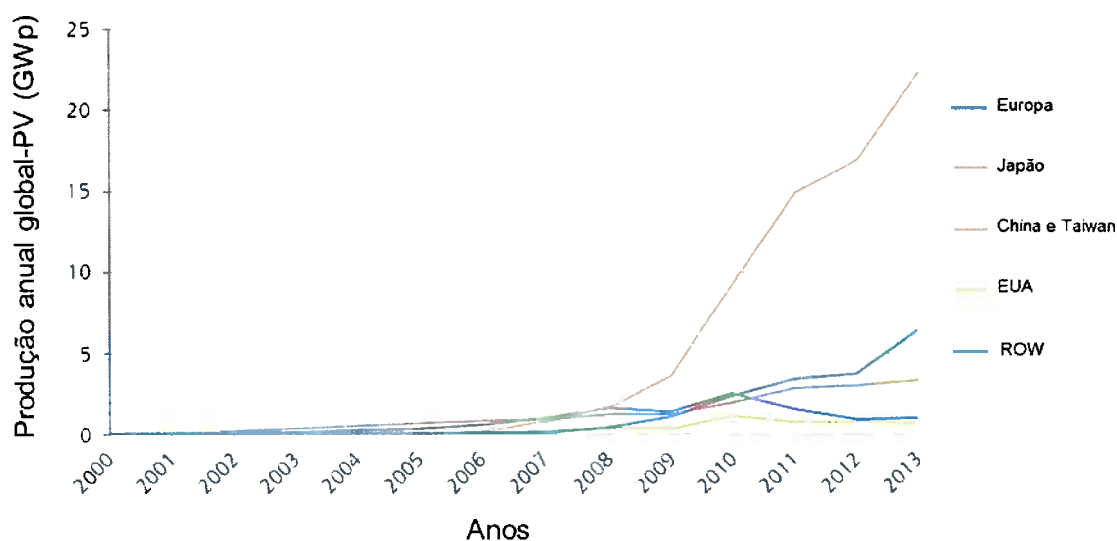


Figura 3.3 - Produção de células solares desde 2000 até 2013 [30]

A implantação de energia fotovoltaica no mundo vem aumentando nos últimos anos, como é observado nas figuras 3.4 e 3.5. Observa-se na figura 3.4, que em 2012 houve uma contração no mercado fotovoltaico, devido principalmente à mudança de políticas de estímulo à implantação de energia fotovoltaica em países europeus, assim como a crises financeiras globais.

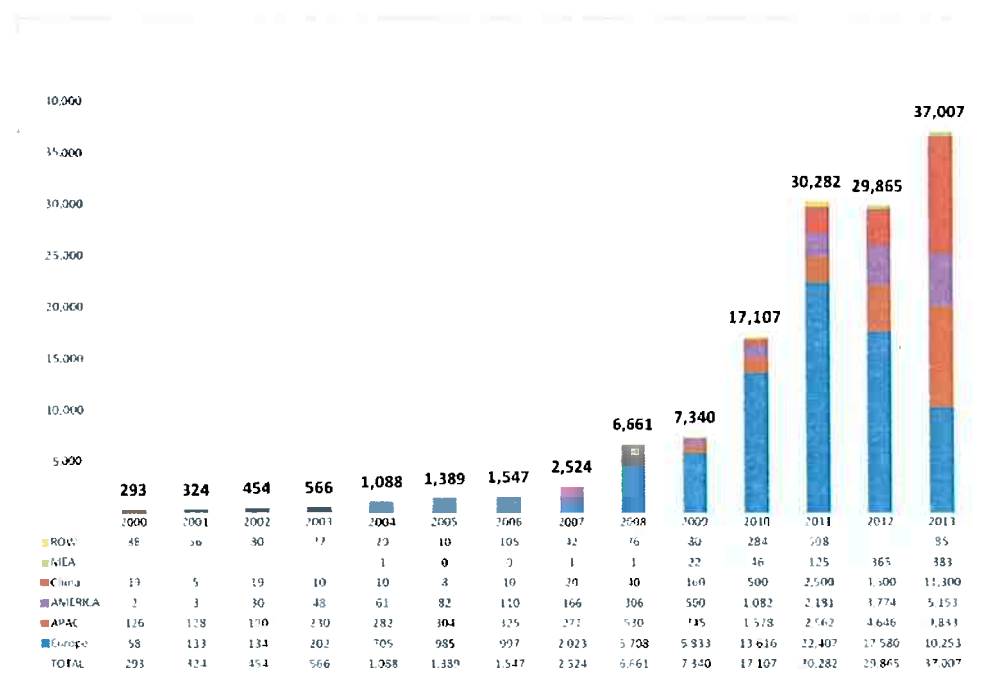


Figura 3.4 - Evolução da capacidade global anual instalada[30].

Na capacidade de instalação acumulada global, é observado que a Europa continua sendo o principal mercado de instalação de células fotovoltaicas, como mostra a figura 3.5.

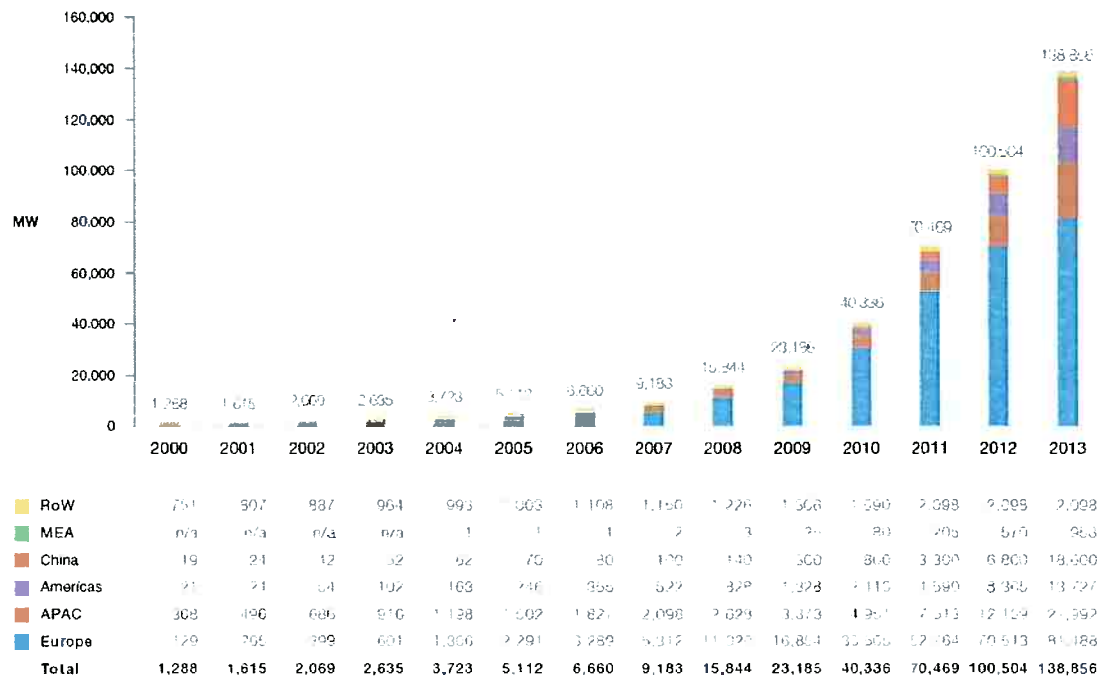


Figura 3.5 - Evolução da capacidade de instalação acumulada global desde 2000 até 2013 [30]

Observa-se uma evidente tendência de crescimento desta indústria. A China, nos dois últimos anos, quase duplicou sua capacidade de instalação. Outro dado relevante é a forte participação dos países agrupados no APAC que no ano 2013 veio a ser o segundo principal destino de instalação de células fotovoltaicas.

### 3.4 Processos alternativos de produção do SiGS a partir do SiGM

As principais impurezas presentes no SiGM que tem que ser removidas para obter o SiGS são: Fe, Ca, Al, P, B e C.

Na tentativa de produzir um SiGS de menor custo, foram desenvolvidos vários processos, que podem ser agrupados em duas rotas:

a) Rota química: representa a simplificação da rota química de produção do SiGE pelo processo Siemens [26]. O processo simplificado visa obter um silício de menor grau de pureza com menor custo de produção e que atinja as exigências da indústria fotovoltaica. Na atualidade o processo

Siemens simplificado por deposição de leito fluidizado tem um consumo de energia de 20 a 30 kWh/kg de SiGS produzido. Na tentativa da diminuição do custo de produção da rota química outros processos foram desenvolvidos, tais como: Union Carbide [1,26], Ethyl Corporation [1,26], Wacker Chemie AG[1], MEMC[31], Chisso Corporation [31]:

b) Rota metalúrgica: procura adequar processos convencionais usados na indústria metalúrgica para produção de SiGS. O desenvolvimento desses processos visa a produção de SiGS de menor custo de produção que o processo Siemens. A rota metalúrgica para obtenção do SiGS usa como matéria-prima o SiGM. Entre os principais processos metalúrgicos usados temos: solidificação direcional [22,23,32] visando remoção de polimetálicos (Fe, Ca, Al, Mg, Mn, etc.), fornos de indução a vácuo [24,33,34](remoção P), forno a feixe de Elétrons [35–37] (remoção P), fornos a plasma. [2,25,38,39] (remoção B), refino por tratamento por escória [6,9,12,40–43] (remoção B), refino por injeção de gases [3–5] (remoção B) e lixiviação [44–47] (remoção P e polimetálicos), remoção de carbono por filtração e decantação [19,20] entre os principais processos.

Há vários estudos e grupos de pesquisa sobre o desenvolvimento deste tipo de processos [1,48].

Entre os principais processos desenvolvidos e em desenvolvimento podemos mencionar os processos Elkem, Nedo e Solsic.

O processo Nedo [49] foi desenvolvido pela empresa Kawasaki Steel Corporation e Nippon Steel Glass Co. Ltd. O processo chegou a ter uma produção entre 100 a 300 kg de silício grau eletrônico por dia. O processo consta de cinco etapas:

1<sup>a</sup>) visa a remoção de elementos metálicos por solidificação direcional;

2<sup>a</sup>) tem como objetivo a remoção de fósforo por tratamento a vácuo;

3<sup>a</sup>) visa a remoção de boro por injeção de gases em forno a plasma;

4<sup>a</sup>) objetiva-se a remoção de carbono por técnicas de filtragem seguidas de oxidação e

5ª) consta de uma segunda etapa de solidificação direcional, visando uma maior remoção de materiais metálicos de passíveis de segregação.

A eficiência de conversão de energia da célula obtida pelo processo Nedo foi de 14,1%.

O processo Solsilc [1][48] foi desenvolvido na Noruega pela universidade NTNU e o instituto SINTEF. O processo também consta de cinco etapas:

1ª) Inicia-se com a produção de um silício de grau metalúrgico usando matéria-prima de maior pureza (quartzo e carbono);

2ª) Visa a remoção de boro por injeção de gases usando um forno a plasma;

3ª) O silício da etapa de refino de boro por plasma é refundido com o intuito de ser adicionado na próxima etapa;

4ª) tem como objetivo a remoção de carbono por decantação e por ultimo;

5ª) visa a remoção de impurezas metálicas por solidificação direcional.

A produção é de 20 kg Si/h. O consumo de energia é de 25-30 kWh/kg Si e a eficiência de conversão das células é de 15 a 16%

O processo Elkem [48,50,51] teve participação do instituto SINTEF e encontra-se em escala industrial. O processo de refino consta de três etapas:

1ª) remoção de boro por tratamento com escórias sintéticas;

2ª) visa à remoção de fósforo e elementos metálicos por lixiviação;

3ª) objetiva-se a remoção de elementos metálicos por solidificação direcional.

O consumo de energia do processo é de 50kWh/kg de SiGS. A eficiência de conversão das células é de 17 a 17,5%

### **3.5 Remoção de boro**

Diversas pesquisas mostraram que a alta concentração de boro no SiGS tem uma função deletéria no processo de conversão de energia solar em energia elétrica e no tempo de vida da célula fotovoltaica. [26,27,52]

Segundo a norma SEMI-PV17-0611- "*Specification for virgin Silicon Feedstock Materials for Photovoltaic Applications,*" o teor máximo de boro para se

considerar um SiGS é de 0,44 ppm. Na tabela 3.1, é observada a composição esperada do SiGS.

Tabela 3.1 - Especificação da composição química do SiGS pela norma SEMI-PV-0611

Elementos		Especificação SEMI PV17-0611
Boro	Média	$\leq 0,38$ ppm
	tolerância	$\pm 0,06$ ppm
Fósforo	Média	$\leq 0,79$ ppm
	tolerância	$\pm 0,17$ ppm
Carbono	Média	$\leq 43$ ppm
Metais de transição Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn e Mo	Média	$\leq 200$ ppb
Metais alcalinos e alcalino-terrosos Na, Ca, K, Ba, Mg	Média	$\leq 4000$ ppb

O boro é uma impureza difícil de remover devido a suas propriedades físico-químicas, tais como a baixa pressão de vapor, que impossibilita sua remoção por vácuo, e o baixo coeficiente de partição de soluto no silício ( $k=0,8$ ), ou seja, tem pouca tendência a segregar durante a solidificação direcional.

A remoção de boro por escória ou por injeção de gases são considerados os principais métodos metalúrgicos para remoção de boro. A remoção de boro por escória tem como objetivo a oxidação preferencial e adsorção do boro elementar contido no silício para a fase escória, na forma de óxido de boro ( $B_2O_3$ ) [12,41]. Os estudos de remoção de boro por escória foram realizados principalmente sobre o sistema  $CaO-SiO_2$  [6,54] [53], onde os óxidos  $Al_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $CaF_2$ ,  $MgO$ ,  $Li_2O$  foram adicionados a novos sistema para diminuir a viscosidade e aumentar a basicidade da escória, propriedades de relevante importância na remoção de boro do silício.

A segunda técnica de remoção de boro é por injeção de gases ( $H_2O_{(v)}$ ,  $H_2$  e  $Ar$ ) no silício fundido, garantindo a formação de  $HBO_{(g)}$  volátil [4,5]

O presente trabalho estuda a remoção de boro do SiGM usando matéria-prima formadora de escória de grau comercial e remoção de boro do silício

eletrônico dopado com boro usando matéria-prima formadora de escória de grau químico.

### 3.6 Fundamentos de remoção de boro do silício por escória

A remoção de boro acontece principalmente pela oxidação do boro entre as fases escória e silício ambos no estado líquido. As principais propriedades que interferem na remoção de boro do silício são descritas a seguir:

- Ter uma baixa viscosidade de escória propicia uma maior transferência de massa das impurezas presentes no silício para a escória.
- A densidade da escória em relação ao silício tem que ser diferentes suficientes para facilitar a separação das mesmas após refino.
- Aumento da tensão superficial entre a fase de silício e escória, favorecendo dessa forma cinética de remoção de boro, devido ao fato que a área de interfase aumenta.
- Que as fases escória seja imiscível na fase silício.
- A temperatura de fusão da escória tem que ser próxima a temperatura de fusão do silício.
- Os óxidos formadores de escória não terão que ter em sua composição boro.
- Os óxidos básicos escolhidos devem ter uma maior estabilidade termodinâmica que o  $\text{SiO}_2$  na temperatura de refino, evitando dessa maneira a redução pelo  $\text{SiO}_2$  e incorporação a fase silício.

O grau estabilidade dos óxidos presentes na escória pode ser observado no diagrama de Ellingham (figura 3.6), que representa a energia livre de Gibbs em função a temperatura para cada óxido formado nas condições de equilíbrio, considerando-se atividade unitária e pressão atmosférica.

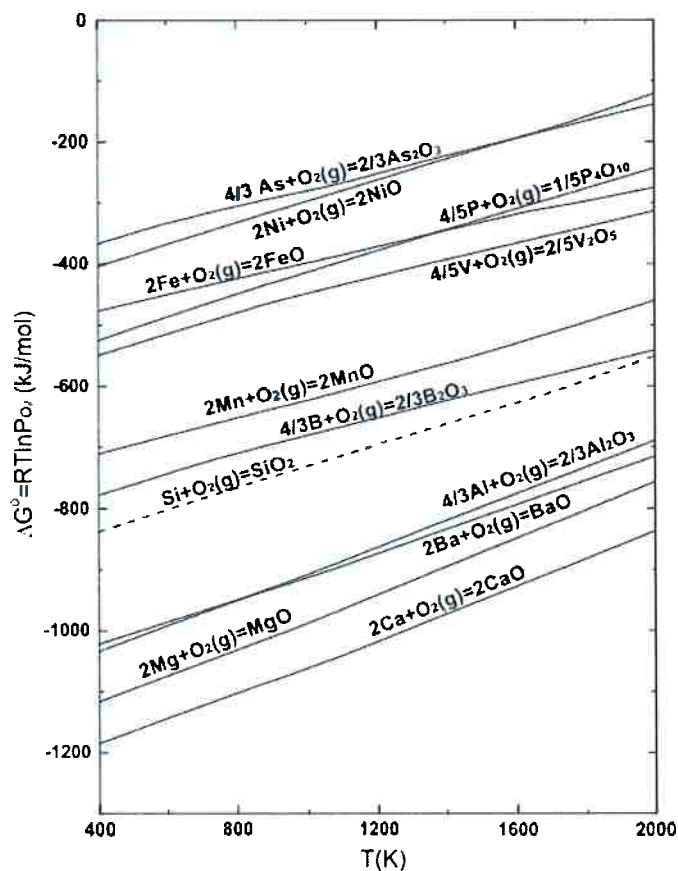


Figura 3.6- Diagrama de Ellingham [55]

Observa-se na figura 3.6 a relação entre a variação da energia livre de Gibbs de formação em função da temperatura, onde os óxidos que apresentam uma menor energia livre de Gibbs de formação são considerados mais estáveis e têm a capacidade de reduzir aos óxidos de menor estabilidade. Nesse sentido, o óxido de boro é menos estável que o dióxido de silício. Isso significa que o boro não poderá ser oxidado na fase escória.

O óxido de sódio foi escolhido pela alta afinidade na formação de óxidos voláteis contendo boro,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  [56], ainda sendo um óxido de menor estabilidade que o  $\text{SiO}_2$ . O óxido e carbonato de sódio escolhidos não apresentaram contaminantes de fósforo e boro ao sistema. Na figura 3.7 observa-se o diagrama de fases binário para os óxidos  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , usada para definição da composição das escórias. O sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  foi usado para definir as experiências com matéria-prima comercial e de grau químico.





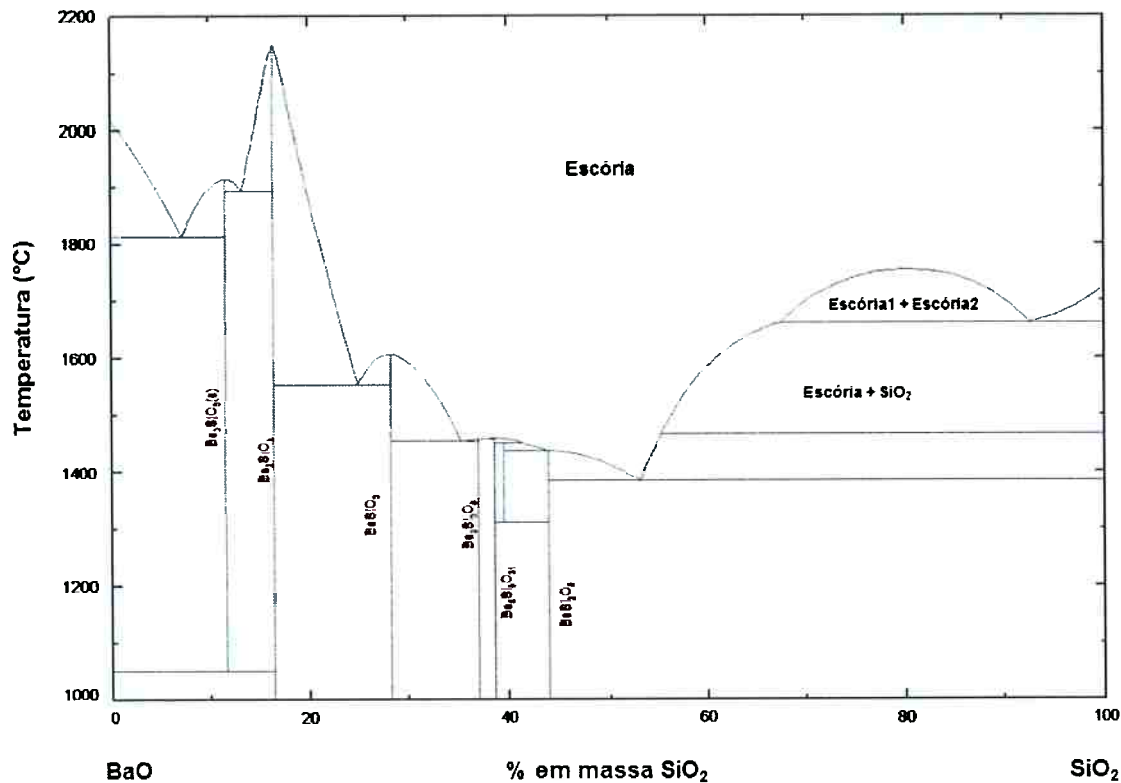


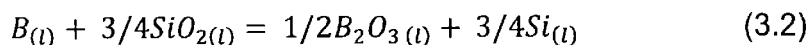
Figura 3.8 Diagrama de fases binário BaO-SiO<sub>2</sub> em condições de equilíbrio  
 Fonte: Factsage 7.0

O diagrama do sistema BaO-SiO<sub>2</sub> foi usado para cálculo da temperatura líquidos de cada uma das escórias para as experiências usando matéria-prima comercial como purificada.

### 3.6.1 Termodinâmica de remoção de boro do silício

O silício grau metalúrgico usado nas experiências desta tese, optem teores de boro que varia de 10 e 20 ppm. Os óxidos usados para fabricação das escórias obtém teores de boro menores a 1 ppm. Devido ao baixo teor de boro presente no silício, às atividades de boro no silício e do óxido de boro na escória, após tratamento, podem ser consideradas muito baixas, e pode-se assumir comportamento de soluções infinitamente diluídas.

Para a formação de óxidos de boro é necessária à liberação de oxigênio na fase de silício, permitindo assim a oxidação do boro elementar. A equação 3.2 apresenta a reação de oxidação do boro.



A constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{a_{B_2O_3(l)}^{1/2} a_{Si(l)}^{3/4}}{a_{B(l)} a_{SiO_2(l)}^{3/4}} \quad (3.3)$$

A atividade também pode ser expressa em função da fração molar e o coeficiente de atividade, como é descrito a seguir:

$$a = X \cdot \gamma \quad (3.4)$$

Substituindo a equação 3.2 na equação 3.3 temos:

$$K = \frac{X_{B_2O_3}^{1/2} \gamma_{B_2O_3}^{3/4} a_{Si}^{3/4}}{X_B \gamma_B \cdot a_{SiO_2}^{3/4}} \quad (3.5)$$

A equação 3.3 representa uma condição de equilíbrio. Segundo a equação 3.2, quando a reação é deslocada para a direita favorece a formação de óxido de boro e a remoção de boro do silício por tratamento com escória. Quando a reação é deslocada para a esquerda, favorece a redução do óxido de boro e a absorção do boro elementar a fase de silício. Na equação 3.5 representa uma condição de equilíbrio em função a fração molar e coeficiente de atividade da cada elemento presente na equação 3.2.

Os resultados experimentais de remoção de boro do silício por diferentes composições de escória, são apresentados como o coeficiente de distribuição de boro entre a fase escória e silício,  $L_B$ , que não é mais que a relação entre a concentração de boro contida na escória e a concentração de boro contido no silício, como é observado na equação 3.6. As relações de coeficiente de distribuição em sua maioria são obtidas em condições de equilíbrio químico.

$$L_B = \frac{(\%B)}{[\%B]} = \left( \frac{X_{(BO)1.5}}{X_{(B)}} \right) \quad (3.6)$$

Onde: (%B) representa a concentração de boro na escória e [%B] representa a concentração de boro no silício. A atividade do óxido de boro também pode se expressar como:

$$a_{B_2O_3}^{1/2} = a_{BO_{1.5}} \quad (3.7)$$

O coeficiente de distribuição de boro também pode estar relacionado a propriedades termodinâmicas do sistema usando a constante de equilíbrio (eq. 3.8).

$$L_B = \frac{K \gamma_{(B)} (a_{(SiO_2)})^{3/4}}{\gamma_{(BO)_{1.5}} (a_{(Si)})^{3/4}} \quad (3.8)$$

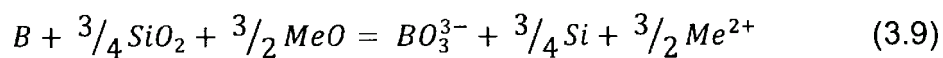
Devido a que o boro é infinitamente diluído no silício, não se tem dados disponíveis de parâmetros de interação entre bário e boro na matriz de silício, assim como parâmetros de auto interação de bário no silício, motivo pelo qual é difícil a determinação do coeficiente de atividade boro e por consequência o calculo do coeficiente de atividade do óxido de boro. O coeficiente de distribuição de boro teórico (equação 3.8) poderia ser calculado se fossem conhecidos o coeficiente de atividade do óxido de boro na escória, o coeficiente de atividade do boro no silício e coeficiente de atividade do óxido de silício na escória.

As limitações dos dados experimentais também fazem com que seja difícil avaliar a precisão dos cálculos teóricos. Por conseguinte, são necessários mais dados experimentais para calcular o coeficiente de distribuição de boro, de modo que seja possível entender melhor a remoção de boro por escória.

### 3.6.2 Propriedades das escórias

A basicidade de escórias é determinada pela relação entre a porcentagem em peso dos óxidos básicos e aquela dos óxidos ácidos contidos na escória. Os óxidos de boro e silício são considerados óxidos ácidos. Os metais de transição são considerados formadores de óxidos anfóteros, tendo um comportamento dependente da composição da escória. Os óxidos  $SiO_2$  e  $B_2O_3$  são formadores de rede, não quebrando suas ligações ainda no estado líquido. Os óxidos básicos na escória no estado líquido dissociam-se na forma de íons. Os íons básicos reagem com a  $SiO_2$  e  $B_2O_3$ , formando compostos silicatados, produto da quebra de ligações

da rede formada pelo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ , pela adição de íons básicos. Enquanto isso, os óxidos ácidos tendem a ligar-se com ânions de oxigênio. No caso do óxido de boro, pode reagir com ânions de oxigênio oriundos da dissociação de óxidos básicos e formar um óxido mais estável, como por exemplo  $\text{BO}_3^{3-}$  na fase escória. Isso pode compensar a redução da pressão parcial de oxigênio na escória causada pela adição de óxido básicos. A natureza iônica na escória pode ser usada para poder explicar melhor a incorporação do óxido de boro na escória. A reação de oxidação e ionização do boro em escórias que contem silicato de bário ( $\text{Me}$ ) é expressa como:



É observado que tanto o aumento da atividade do dióxido de silício e o aumento da concentração dos íons de oxigênio (proveniente dos óxidos básicos) podem deslocar o equilíbrio do boro para a fase escória. Em uma escória real, o boro pode ser incorporado na escória em diferentes unidades estruturais [53].

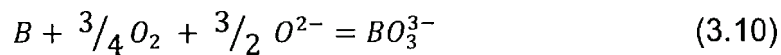
### 3.6.3 Pressão parcial de oxigênio e capacidade de boratos

A pressão parcial de oxigênio em uma escória é fixa se sua composição não muda com o tempo de refino entre a escória e o silício.

Um aumento da pressão parcial de oxigênio acima da pressão parcial de equilíbrio entre o silício líquido e o dióxido de silício pode causar que todo o silício se oxide. Esse aumento pode ser causado por uma maior relação de escória em função do silício.

A redução da pressão parcial de oxigênio, por outro lado, reduz o dióxido de silício a silício elementar, diminuindo o teor de dióxido de silício da escória até que o silício e escória entrem em equilíbrio com a pressão parcial de oxigênio.

A pressão parcial de oxigênio é definida pelo sistema e não pela atmosfera circundante, enquanto nenhuma alteração dramática na composição da escória for vista. Portanto, se eliminamos o silício e o elemento básico ( $\text{Me}$ ) da equação da equação 3.9, podemos representar a equação em termos do equilíbrio da pressão parcial de oxigênio e ânions de oxigênio.



Onde a pressão parcial de oxigênio é dada pela atividade de dióxido de silício.

No entanto, é difícil usar esta equação ou a equação 3.9 para calcular a distribuição de equilíbrio de boro entre escória e silício por causa da falta de dados termodinâmicos. A constante de equilíbrio não é conhecida, a atividade de íons de oxigênio não é conhecida e a atividade de  $BO_3^{3-}$  não é conhecida. A capacidade de borato pode ser introduzida usando a equação 3.5 e é dada por:

$$C_{BO_3^{3-}} = \frac{(\%BO_3^{3-})}{\alpha_B \cdot p_{O_2}^{3/4}} = \frac{K \cdot a_{O^{2-}}}{\gamma_{BO_3^{3-}}} \quad (3.11)$$

A capacidade de boratos é uma medida de capacidade de absorção de boro na escória e pode ser definida de maneira independente da pressão parcial de oxigênio do sistema e a atividade do boro no silício. Este parâmetro pode ser usado para prever a distribuição de boro entre a escória e o silício sob a mesma ou uma pressão parcial de oxigênio diferente. A capacidade de borato também revela a capacidade de uma escória de absorver boro, além de seu poder oxidante.

#### 3.6.4 Cinética de remoção de boro

A cinética de remoção de boro é pouco conhecida, devido à limitação de dados do coeficiente distribuição de boro entre as fases, bem como o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico do sistema.

O boro pode ser transportado do silício para a escória se assumimos que o teor inicial de boro contido na escória é muito menor que na fase de silício, e que algumas vezes a concentração de boro na escória pode ser mais elevada do que no silício em equilíbrio. O transporte de boro do silício para a escória e transporte de oxigênio da fase escória, pode se descrever em seis etapas:

1. Difusão de boro através da camada limite de silício.
2. Oxidação de boro na interfase silício e escória.
3. Difusão do óxido de boro através da camada limite de escória.
4. Difusão do  $SiO_2$  através da camada limite da escória.

5. Redução do  $\text{SiO}_2$  na interfase silício e escória.
6. Difusão do Si (reduzido) e oxigênio através da camada limite de silício.

Na figura 3.9 é ilustrado as etapas de transporte de boro do silício para escória e a incorporação de oxigênio da fase escória produto da redução de  $\text{SiO}_2$ .

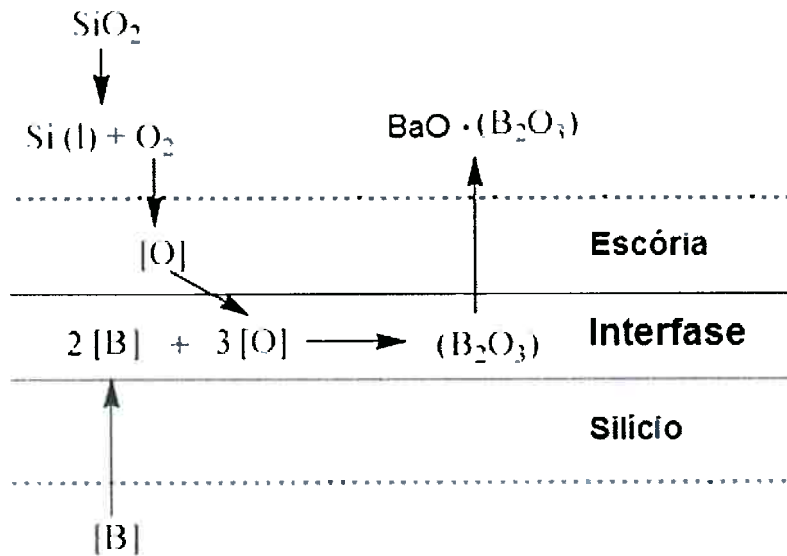


Figura 3.9 - Esquema de transporte de massa de boro do silício para a fase escória.

Nos trabalhos revisados não é considerado para cálculos cinéticos os efeitos da convecção forçada, presente no uso de fornos de indução, assim como, a convecção natural, produto do gradiente térmico do banho.

O transporte de boro da camada limite da escória para a matriz de escória é similar, mas com as diferentes magnitudes de difusão e convecção, devido as diferentes propriedades físicas do silício e escória. A gradiente de concentração da matriz de escória pode também estar presente do mesmo modo no silício antes do equilíbrio ser alcançado. A referida heterogeneidade das amostras de silício e escória limitam uma adequada amostragem em tempos anteriores ao atingir o equilíbrio do sistema.

O boro pode ser transportado por difusão entre o silício e a camada limite onde a direção das forças do gradiente de concentração entre a matriz de silício e a interfase. O óxido de boro se difundirá da mesma forma a partir da interfase através da camada limite escória.

Krystad et al. [57] Estudaram o transporte em massa do boro do silício para as escórias  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$  e  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . Foi usado SiGE dopado com ~250 ppm de boro. Foram realizadas seis experiências, três com uma relação de silício/escória de 1:1 e as outras três usaram uma relação silício/escória de 2:1. O silício e escória foram fundidos em uma cadinho de grafite por um forno de resistência, nas temperaturas de 1600 °C ou 1650 °C. No estudo foi observado que o equilíbrio do sistema foi atingido em aproximadamente duas horas, como mostrado na figura 3.10.

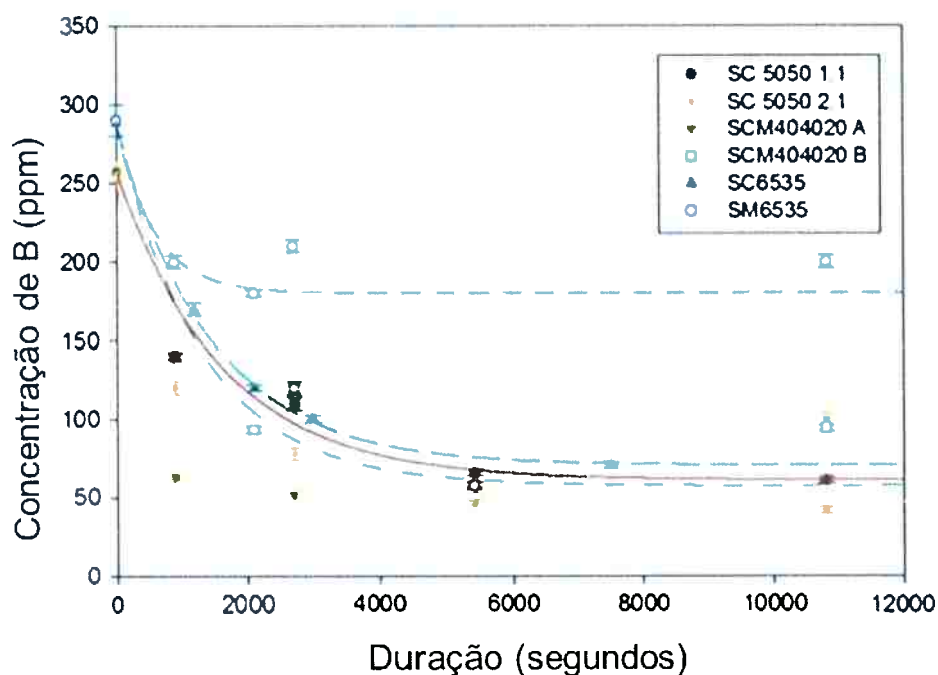


Figura 3.10 - Mudança de concentração de boro no silício na interação com as escórias:  $\text{CaO-SiO}_2$  (SC),  $\text{MgO-SiO}_2$  (SM) e  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  (SCM).[57]

Na experiência com escória  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  com relação silício/escória de 1:1 e adição de  $\text{MgO}$ , na temperatura de 1600 °C, obteve-se a maior transferência de massa de boro. A experiência com escória  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  apresentou um incremento de 40% no coeficiente de transferência de massa em comparação as experiências com escória  $\text{MgO-SiO}_2$ . Um dado que ajuda a explicar esse resultado é a alta viscosidade da escória  $\text{MgO-SiO}_2$ .



### 3.7 Coeficiente de distribuição de boro entre silício e escória

O coeficiente de distribuição é uma relação amplamente usada experimentalmente para definir o grau de refino dos processos metalúrgicos usando escória. No caso da remoção de boro do silício por escória o coeficiente de distribuição é definido como:

$$L_B = \frac{(\%B)}{[\%B]} \quad (3.12)$$

Onde: (%B) representa a concentração de boro na escória e [%B] representa a concentração de boro no silício. O (%B) e [%B] em condições de equilíbrio são equivalentes.

Dietl et al. [58] foram os primeiros a publicar uma patente sobre remoção de boro por escória. O primeiro trabalho que avaliou o coeficiente de distribuição de boro foi o de Suzuki et al. [59] vários trabalhos foram publicados posteriormente, usando diferentes tipos de escórias e equipamentos. A seguir será apresentada uma breve revisão bibliográfica dos principais artigos publicados sobre remoção de boro por escória, avaliando o coeficiente de distribuição.

#### 3.7.1 Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>

O sistema CaO-SiO<sub>2</sub> é o mais estudados até o momento. A figura 3.11 apresenta a relação do coeficiente de distribuição de boro e basicidade do sistema para os cinco trabalhos publicados deste sistema.

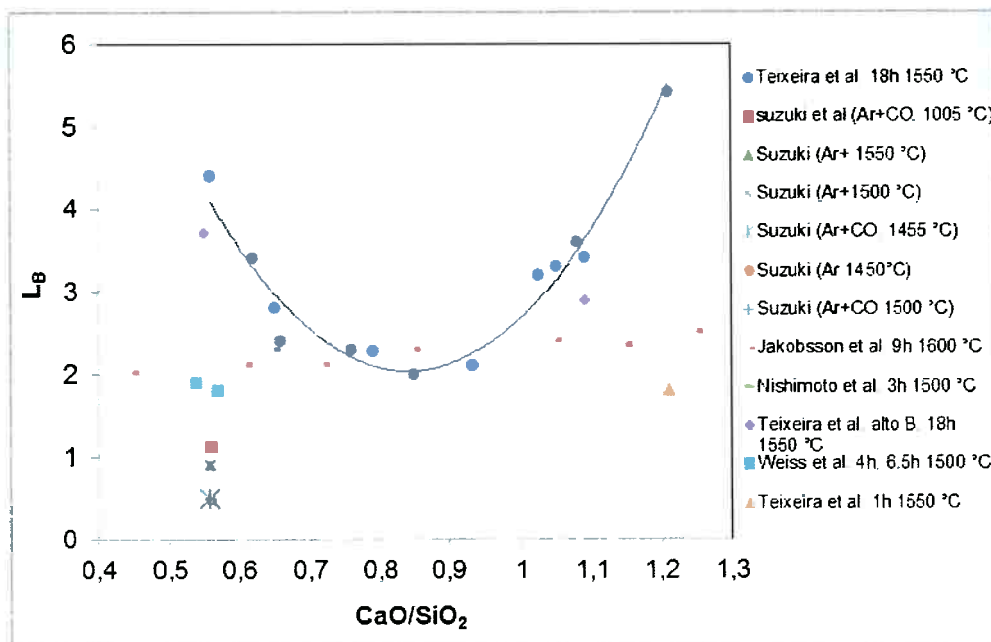


Figura 3.11. Coeficiente de distribuição de boro em função da basicidade binária de  $\text{CaO/SiO}_2$ [6]

Os trabalhos que tiveram escórias saturadas em sílica usaram cadinhos de quartzo. Cadinhos de grafite foram usados nos outros tipos de escória

Suzuki et al. [59] foram os primeiros a pesquisar a distribuição de boro entre o silício e a escória binária  $\text{CaO-SiO}_2$ . Nos ensaios foram usados cadinhos de grafite, argônio, argônio com  $\text{CO}_2$  (12,5%) e  $\text{CO}_2$ . O  $\text{CO}_2$  foi usado para avaliar o efeito da oxidação do médio externo na reação silício-escória. Encontrou-se que não existe diferença no coeficiente de distribuição de boro quando usou  $\text{CO}_2$ . Nos ensaios foram usados 10 gramas de Si (6N pureza) dopado com 60 ppm B, e 10 gramas de escória de basicidade 0,56.

Weiss et al. [54] fabricaram escórias sintéticas com 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . As matérias primas usadas na fabricação das escórias foram de grau químico. Em todas as experiências usou-se 2 gramas de SiGE para 6 gramas de escória. A temperatura de trabalho foi 1550 °C, nos tempos de 4h e 6,5 h. Os coeficientes de distribuição de boro obtidos foram, respectivamente, de 1,75 e 1,7. Devido a pouca variação dos valores pode-se considerar que após 4h de ensaio o sistema entrou em equilíbrio.

Teixeira et al.[53], usaram matéria-prima de grau químico para a fabricação das escórias sintéticas. O SiGE foi dopado com 150 ppm de boro. Todos os ensaios foram realizados em 18h a 1550 °C, procurando atingir a condição de equilíbrio entre as fases. Foram usados para a elaboração dos ensaios cadinhos de grafite sob

atmosfera de argônio em um forno de resistência. Cada cadinho foi carregado com 3 gramas de silício dopado e 6,7 gramas de escórias. Na figura 3.11 observa-se que o maior coeficiente de distribuição (5,5) é atingido em uma basicidade de 1,21 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ).

Teixeira et al. [53] também estudaram o efeito do teor inicial de boro no coeficiente de distribuição de boro, no sistema  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Usou-se silício dopado com 1% boro em duas experiências: uma de basicidade 0,55 e a outra 1,08, na temperatura de 1550 °C. Observou-se no final do ensaio de 18h uma maior absorção de boro na escória (0,25% de boro) com basicidade 0,55.

Jakobsson et al.[6] reproduziram o parâmetro de basicidade ( $0,55 \leq \text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,21$ ) trabalhada por Teixeira, na temperatura de 1600 °C, para 9 horas de tratamento, usando uma relação silício/escória de 1:1 e silício dopado com 100 ppm de boro. Os resultados apresentados por Jakobsson são totalmente distintos aos apresentados por Teixeira [53].

Luo et al. [10] realizaram ensaios em condições similares as empregadas por Teixeira. Usou-se uma escória com basicidade 1,21, com uma relação de silício/escória 10:1. O boro inicial do silício foi de 15 ppm. O ensaio foi realizado em um forno de indução a 1550 °C, sob atmosfera de argônio e cadinho de quartzo. O coeficiente de distribuição obtido foi de 2,2.

Ding et al. [43] realizaram experiências em forno de indução a 1550°C sob atmosfera de argônio e cadinho de grafite. Foi usado SiGM com 22 ppm de boro. Usou-se 70 gramas de escória; o grau de pureza da escória e a massa de silício usada não foram reportados. O coeficiente de distribuição atingido foi de 1,02.

Nishimoto et al. [60] também estudaram o coeficiente de distribuição para uma basicidade de 1,22, na temperatura de 1550°C. Os ensaios foram realizados em um forno de resistência em cadinho de grafite sob atmosfera de argônio. O tempo de ensaio foi de 3h. Observa-se na figura 3.11 que já na segunda hora de ensaio o equilíbrio do sistema é atingido. Foi obtido um coeficiente de distribuição de 1,22 nas condições descritas.

O trabalho de Weiss et al. [54] diferem dos demais apresentados nesta tese, devido a que ele usa óxido de boro na composição inicial da escória, mas os resultados, apresentados em condições de equilíbrio, não diferem substancialmente daqueles obtidos nos ensaios que usam boro na composição inicial do silício.

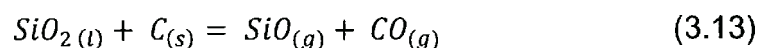
A principal diferença entre os trabalhos mencionados e publicados por Ding [43] e Luo [10] é uso de um forno de indução, permitindo atingir o equilíbrio das fases com menor tempo de ensaio. Isso devido as correntes convectivas próprias do equipamento, que mantem o sistema em constante agitação.

Os coeficientes de distribuição apresentados para este sistema (CaO-SiO<sub>2</sub>) variam de 0,3 a 5,5, como é observado na figura 3.11. A diferença dos resultados é explicada pela variação das variáveis usadas em cada uma das experiências (temperatura, tempo, composição de escória, relação silício/escória, etc.).

Observa-se em todos os trabalhos publicados que os tempos de ensaio curtos produzem coeficientes de distribuição baixos, como é o caso do trabalho publicado por Suzuki et al. [59]

Segundo Nishimoto et al. [60] escórias saturadas com sílica atingem o equilíbrio em apenas duas horas, mas o coeficiente de distribuição de boro é considerado baixo. Provavelmente o tempo para atingir o equilíbrio seja maior ao relatado e por consequência o valor do coeficiente de distribuição seria maior.

Só os trabalhos apresentados por Weiss [54] e Teixeira [53] mostram a composição da escória após a conclusão do ensaio, onde se observa uma escória mais rica em CaO. Os trabalhos de Suzuki [59] e Ding [43] provavelmente apresentem o mesmo evento. Uma explicação poderia ser devido a perda de SiO<sub>2</sub> na forma de SiO produto da redução carbotérmica, como é mostrado na equação 3.35:



No trabalho apresentado por Weiss [54] o maior coeficiente de distribuição é encontrado em condições de não equilíbrio, isso devido provavelmente a que o óxido de boro da escória no foi fundido totalmente no sistema.

Os valores de coeficiente de distribuição obtidos por Luo [10] encontram-se na media dos valores apresentados neste sistema. Os valores de coeficiente de distribuição apresentados por Ding [43] são menores que os obtidos por Teixeira [53]

Weiss et al. [54] realizaram um ensaio em 1550 °C sob atmosfera de argônio, usado cadinho de grafite. O ensaio aconteceu por 3 horas, uma hora a mais que o tempo de equilíbrio encontrado. Na basicidade de 1,22 foi obtido um coeficiente de

distribuição de 2,16. Os fornos de indução permitem atingir o equilíbrio mais rapidamente.

As experiências que foram realizadas com cadinhos de grafite tem maiores possibilidades de ter maior quantidade de CaO final, devido a perda de SiO<sub>2</sub> na forma de SiO por redução com C.

Não há explicação evidente para os resultados de Weiss [54] e Teixeira [53] com respeito à alta composição de sílica nas escórias.

Weiss et al. [54] obtiveram maiores valores de coeficiente de distribuição em condições de não equilíbrio. Na basicidade de 1,22 obteve 1,25% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 0,25% obtido por Teixeira.

Noguchi et al.[11] observaram que o coeficiente de distribuição depende da temperatura, sendo diretamente proporcional. As adições de 25% e 40% de CaF<sub>2</sub> diminuem o L<sub>B</sub> em comparação a escória binária CaO-SiO<sub>2</sub>.

Luo et al. [10] também usaram CaF<sub>2</sub> na composição inicial da escória (49%CaO-10%CaF<sub>2</sub>-41%SiO<sub>2</sub>) e foi obtido um coeficiente de distribuição de boro menor que o apresentado no sistema binário CaO-SiO<sub>2</sub>. Luo não pesquisou o efeito da variação da CaF<sub>2</sub> no coeficiente de distribuição do boro.

Cai et al. [9] Estudaram o coeficiente de distribuição de boro para uma escória CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>. O ensaio foi realizado sob atmosfera de argônio. Observou-se que o coeficiente de distribuição varia em função da relação de massa entre a escória/silício, mas não foram apresentados estudos termodinâmicos, pelo que os resultados apresentados não são considerados para interpretar a variação do coeficiente de distribuição de boro.

Os trabalhos apresentados por Teixeira [53] e Suzuki [59] mostram que a presença de CaF<sub>2</sub> não favorece o aumento do coeficiente de distribuição de boro. Observa-se que neste sistema o equilíbrio é atingido em duas horas e a temperatura não tem uma forte influência no coeficiente de distribuição de boro.

### 3.7.2 Sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

Suzuki et al. [59] estudaram a variação da relação CaO/SiO<sub>2</sub> para uma escória contendo 10%MgO. Observaram um aumento proporcional do coeficiente de distribuição de boro com o aumento da relação CaO/SiO<sub>2</sub> de 0,8 a 1,6. Suzuki [59], também pesquisou sobre o efeito da temperatura no coeficiente de distribuição para

as escórias com 29%CaO-20%MgO-51%SiO<sub>2</sub> e 54%CaO-30%CaF<sub>2</sub>-16%SiO<sub>2</sub>. O estudo mostra que o coeficiente de distribuição aumenta em função ao aumento da temperatura do ensaio; cabe observar que os sistemas avaliados não chegaram ao equilíbrio.

White et al. [61] pesquisaram o sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. Os ensaios foram realizados por 48h, a 1600 °C sob dois tipos de atmosferas, uma de CO puro e a outra de CO diluída em argônio. Observou-se que um aumento na pressão parcial de oxigênio no gás provocou um incremento no coeficiente de distribuição de boro.

White et al. [61] também pesquisaram o efeito do N<sub>2</sub> no coeficiente de distribuição de boro. Observou-se que o incremento de N<sub>2</sub> incrementa também o coeficiente de distribuição de boro. Trabalhou-se com várias composições de escória sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> mais CO, onde se observou que a composição da escória não influencia no coeficiente de distribuição de boro.

A concentração de MgO variou de 1 a 14,3 % e a relação CaO/SiO<sub>2</sub> variou de 0,5 a 1. Todos os valores de coeficiente de distribuição de boro com essa variação de composição de escória variam de 2,3 a 3,5.

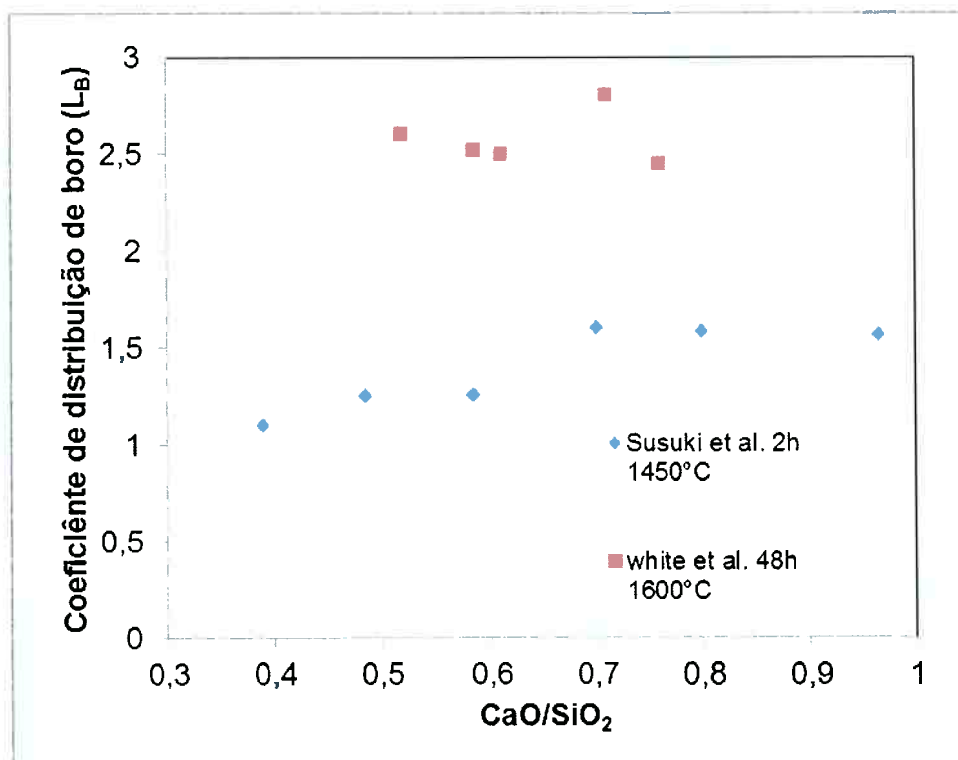


Figura 3.12- Coeficiente de distribuição do boro no sistema CaO-10%MgO-SiO<sub>2</sub> em função a variação da relação CaO/SiO<sub>2</sub> em massa.

Na figura 3.12 são comparados os coeficiente de distribuição de boro obtidos por Suzuki [59] e White [61] para uma escória ternaria  $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2$ . Na comparação é observado que White apresenta resultados maiores que Suzuki. Esses resultados podem ser explicados devido ao curto tempo de ensaio praticado por Suzuki, não obtendo possivelmente a condição de equilíbrio e obtendo por consequência valores menores. Os resultados apresentados por White também são comparados na figura 3.12 com os trabalhos apresentados por outros autores no sistema binário  $\text{CaO-SiO}_2$ .

### 3.7.3 Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Fujiwara et al. [62] investigaram o coeficiente de distribuição de boro para o sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , na temperatura de  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Usaram silício de alta pureza e escória de grau químico com 2% de boro em sua constituição. Os ensaios foram realizados em um forno de indução sob atmosfera de argônio e cadinho de alumina. Usou-se 4 e 6 gramas de escória para 2 e 3,5 gramas de silício respectivamente. A composição das escórias variou desde escórias ácidas a escórias básicas. O coeficiente de distribuição para escórias com maior acidez foi de 0,35 e para escórias mais básicas 1,15, como é observado na figura 3.13. Como é observado o coeficiente de distribuição aumenta com a diminuição de  $\text{SiO}_2$  na composição inicial da escória.

Luo et al. [10] estudaram o efeito da temperatura no coeficiente de distribuição de boro para uma composição de escória de  $49\%\text{CaO-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-41\%SiO}_2$ . O ensaio foi realizado por 2h, em um cadinho de sílica. Observou-se que o coeficiente de distribuição aumenta com o aumento da temperatura. O valor crescente do coeficiente de distribuição de boro pode estar ligado a que o sistema não chegou a uma condição de equilíbrio entre as fases, devido ao curto tempo de ensaio.

Também foi avaliado o efeito da variação de alumina na escória com uma relação de  $\text{CaO/SiO}_2=1,21$ . Observou-se que o incremento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou o coeficiente de distribuição de boro. O maior valor de coeficiente de distribuição de boro, igual a 9,3, foi atingido com uma composição de escória  $33\%\text{CaO-40\%Al}_2\text{O}_3\text{-27\%SiO}_2$ .

Johnston et al. [63] estudaram o efeito da variação da relação  $\text{CaO/SiO}_2$  na variação no coeficiente de distribuição boro para uma escória quaternária  $\text{CaO-}$

3%MgO-35%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. As experiências foram realizadas por 2h a 1500 °C sob uma atmosfera de argônio. Devido ao baixo teor inicial de MgO, os resultados podem ser comparados com sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (figura 3.13).

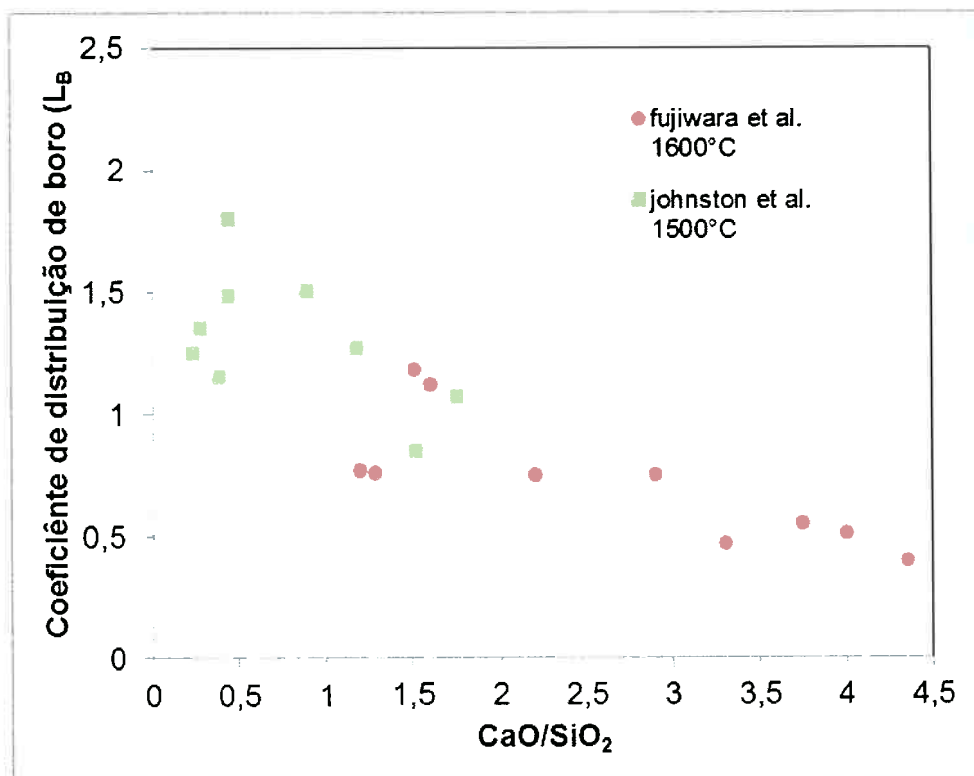


Figura 3.13 – Coeficiente de distribuição de boro no sistema ternário, usando um cadinho de alumina em função da relação CaO/SiO<sub>2</sub> em massa.

Na figura 3.13 observam-se os resultados apresentados por Fujiwara et al [62] para uma mesma matriz de escória. Johnston apresenta melhores resultados de coeficiente de distribuição de boro, ainda com relações de CaO/SiO<sub>2</sub> menores que as apresentadas por Fujiwara. Os valores menores de coeficiente de distribuição apresentado por Fujiwara podem estar atrelados à variação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição das escórias. As escórias ternárias apresentam menor coeficiente de distribuição que as escórias binárias.



### 3.7.4 Sistema Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> e CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

Changhao et al. [40] estudaram o efeito da adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5%, 1%, 1,5% e 2%) no sistema Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> na remoção de boro (6 ppm a 9ppm de boro) do silício grau metalúrgico. A relação escória/silício 0,5:1 e basicidade de 1,22. O ensaio foi realizado em um forno de indução por 240 minutos. A pureza das matérias prima de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> usados na fabricação de escórias não foi especificadas no artigo . O cadinho usado foi de grafite o tipo de forno não foi usado não foi informado. Observou-se nos resultados que a remoção de boro aumenta em função ao teor crescente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória de 0,5 até 1,5, sendo a 1,5% a maior remoção de boro que vá de 6,88 ppm de boro para 0,59 pmm em 4 horas. A explicação dos autores a esse evento é a formação NaAlO<sub>2</sub> (1627°C) na escória de maior temperatura de decomposição em comparação ao composto NaBO<sub>2</sub> (1474°C) formado no sistema Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> no refino de silício. O que permitiria manter uma maior basicidade na escória que favorece a remoção de boro do silício. Na experiência com escória contendo 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não é observado remoção de boro, os autores não conseguem explicam o fenômeno. Nas experiências com e sema agitação do banho para a escória contendo 1,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi observado uma maior remoção de boro após 60 minutos de ensaio. Os autores atribuem o efeito a que em teores de boro no silício o mecanismo controlador seria por difusão de boro no silício, portanto, a agitação atuaria como um estimulador na remoção de boro.

Tanahashi et al. [64] pesquisaram a remoção de boro com escórias CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. Foi usado silício de alta pureza (5N) dopado com boro (99,5%), variando de 0,3 a 1% de boro. As experiências foram realizadas com cinco diferentes tipos de composições de escória a 1450 °C, em cadinhos de quartzo, sob atmosfera de argônio. Nas experiências foram usadas 10 gramas de silício dopado para 5 gramas de escória. Observou-se nos resultados que a concentração de Na<sub>2</sub>O diminui em função ao maior tempo de ensaio, isso devido à volatilização de Na em sua forma elementar. Após vaporização de Na a escória fica enriquecida com SiO<sub>2</sub>, o que propicia um aumento considerável na viscosidade da escória, dificultando a cinética de remoção de boro.

Teixeira et al.[8] também trabalharam com escórias contendo sódio, adicionando na composição das escórias de 7% e 10% Na<sub>2</sub>O para uma relação de CaO/SiO<sub>2</sub> de 1,21. As experiências foram realizadas em 1h, devido à alta

volatilidade do sódio. Observou-se que o coeficiente de distribuição aumenta com o aumento do tempo e da temperatura, até um determinado tempo de ensaio, sendo posteriormente seguido de diminuição do mesmo. O maior valor de coeficiente de distribuição relatado foi de 2,25.

Luo et al. [10] estudaram o efeito do tempo e temperatura para o sistema  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ , bem como o efeito da variação de  $\text{Na}_2\text{O}$ , mantendo a relação  $\text{CaO/SiO}_2$  de 1,21, no coeficiente de distribuição de boro. Observou-se que o aumento do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  aumenta o coeficiente de distribuição de boro. Esse evento também foi observado nos resultados mostrados por Teixeira. O maior valor de coeficiente de distribuição de boro foi de 5,8, obtido com uma composição de 33% $\text{CaO}$ -40% $\text{Na}_2\text{O}$ -27% $\text{SiO}_2$ . A composição final da escória ficou mais enriquecida com  $\text{SiO}_2$ , devido a diminuição de  $\text{Na}_2\text{O}$  pela vaporização do sódio.

Zhang et al.[65] estudaram o efeito da variação em massa da relação escória/silício no coeficiente de distribuição de boro, usando uma composição de escória  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ . Os resultados apresentados não mostram dependência da variação da relação escória/silício no coeficiente de distribuição.

Safarian et al. [56] estudaram o efeito da variação de  $\text{Na}_2\text{O}$  em um sistema binário  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ . Observou-se que o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  diminui para maiores tempos de ensaio. O coeficiente de distribuição encontra seu maior valor em condições de não equilíbrio, devido a que em maiores tempos de ensaio as condições termodinâmicas da escória não favorecem a absorção do óxido de boro na matriz. Safarian levanta a hipótese que a remoção de boro do silício produto da interação com escórias contendo sódio acontece na forma gasosa na forma  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  e no estado líquido como  $\text{B}_2\text{O}_3$  (fase escória).

Observa-se que nos trabalhos apresentados o sistema binário apresenta um melhor coeficiente de distribuição que os sistemas ternários. As experiências visando maiores coeficientes de distribuição são satisfatórias em tempos menores a uma hora devido a perda significativa de  $\text{Na}_2\text{O}$  da escória, provocada pela vaporização de sódio.

### 3.7.5 Escórias contendo BaO

Suzuki et al. [59] pesquisaram o efeito da variação da relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para um sistema ternário  $\text{CaO}-10\%\text{BaO}-\text{SiO}_2$ , onde foi observado que o incremento da relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  é proporcional ao aumento do coeficiente de distribuição de boro. Obteve-se um pico no valor de coeficiente de distribuição de 1.9. Os valores de coeficiente de distribuição diminuíram para altas basicidades de escória, devido possivelmente a elevação da viscosidade, limitando a transferência de massa do óxido de boro formado para fase escória.

Johnston et al. [63] estudaram o efeito da variação da relação  $\text{BaO}/\text{SiO}_2$  no coeficiente de distribuição de boro para um escória  $\text{BaO}-20\%\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Os cadinhos usados nas experiências dependeram do grau de basicidade. Para escórias básicas foram usados cadinhos de óxido de magnésio e para escórias ácidas cadinhos de óxido de alumínio. Os ensaios foram realizados a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de argônio, por 2h. Como é observado na figura 3.14, a variação da relação de  $\text{BaO}/\text{SiO}_2$  não apresenta nenhuma tendência nos resultados de coeficientes de distribuição de boro.

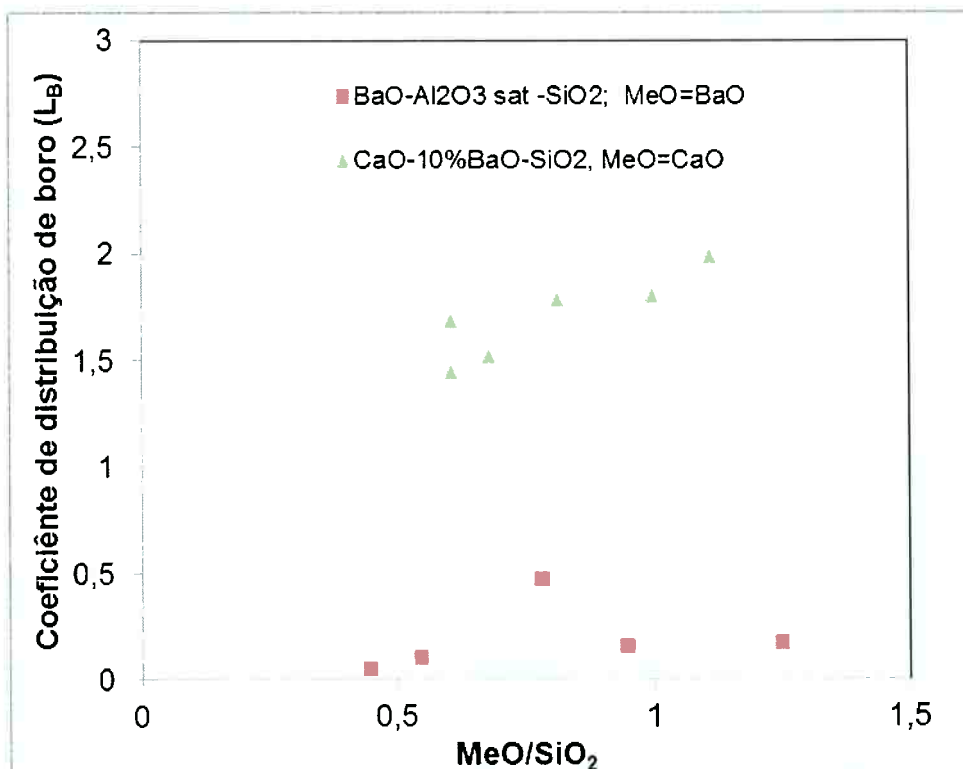


Figura 3.14. Coeficiente de distribuição de boro para os sistemas:  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h estudados por Johnston et al. e o sistema  $\text{CaO}-10\%\text{BaO}-\text{SiO}_2$  a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h estudado por Suzuki [12]

Nas escórias ternárias pesquisadas contendo BaO o coeficiente de distribuição de boro varia entre 0,05 e 0,5. O sistema BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mostra um baixo potencial de remoção de boro em comparação aos sistemas antes apresentados.

### 3.7.6 Outros sistemas de escórias

Suzuki et al. [59] estudaram a efeito da variação da relação CaO/SiO<sub>2</sub> sobre o coeficiente de distribuição de boro para o sistema CaO-10%MgO-SiO<sub>2</sub>. Observou-se um incremento do coeficiente de distribuição devido ao aumento da relação CaO/SiO<sub>2</sub>. O evento pode estar relacionado ao incremento da basicidade, o que provoca uma menor atividade da SiO<sub>2</sub>, e por consequência maior pressão parcial de oxigênio ao sistema, como é observado na equação 3.10.

Johnston et al. [63] estudaram o efeito da variação da relação CaO/SiO<sub>2</sub> sobre o coeficiente de distribuição de boro para o sistema CaO-3%MgO-35%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Cada ensaio foi realizado em 2h a 1500 °C, sob atmosfera de argônio. Foram usados cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para escórias ácidas e cadinhos de MgO para escórias básicas. Johnston também estudou o efeito da variação da relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre o coeficiente de distribuição de boro para o sistema 42%CaO-10%MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Observou-se a diminuição do coeficiente de distribuição ao aumentar a relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. O máximo valor documentado do coeficiente de distribuição foi de 1,8. A tendência de incremento da relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sugere uma alta pressão parcial de oxigênio, favorecendo assim a remoção de boro

Ding et al. [43] estudaram o efeito da variação dos teores de Li<sub>2</sub>O e LiF no coeficiente de distribuição de boro para os sistemas CaO-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> e CaO-SiO<sub>2</sub>-LiF. As relações de CaO/SiO<sub>2</sub> foram fixadas em 0,82. Os ensaios foram realizados a 1550 °C sob atmosfera de argônio. O máximo valor de coeficiente de distribuição de boro foi de 2 para 2%Li<sub>2</sub>O e 2,5 para 5%LiF. Também foi observada uma diminuição do coeficiente de distribuição para maiores intervalos de tempo de ensaio, quando os teores de Li<sub>2</sub>O e LiF foram de 20% para cada um.

Observa-se que as escórias binárias de CaO/SiO<sub>2</sub> apresentam melhores resultados em condições de equilíbrio, evento que não acontece em sistemas ternários contendo óxidos de elementos de alta pressão de vapor como MgO e Na<sub>2</sub>O, o que provoca um maior enriquecimento de SiO<sub>2</sub> e aumento da viscosidade.

#### 4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi dividida em duas etapas: ensaios usando matéria-prima comercial e ensaios usando matéria-prima de grau químico. Nos ensaios onde foi utilizado matéria-prima comercial na fabricação das escórias, também foi utilizado o silício grau metalúrgico. Nos ensaios usando matéria-prima de grau químico como formador de escória, foi utilizado silício grau eletrônico dopado com boro.

Observa-se, nas figuras 4.1 e 4.2, os fluxogramas dos processos de refino dos ensaios realizados usando matéria-prima comercial e matéria-prima de grau químico, respectivamente.

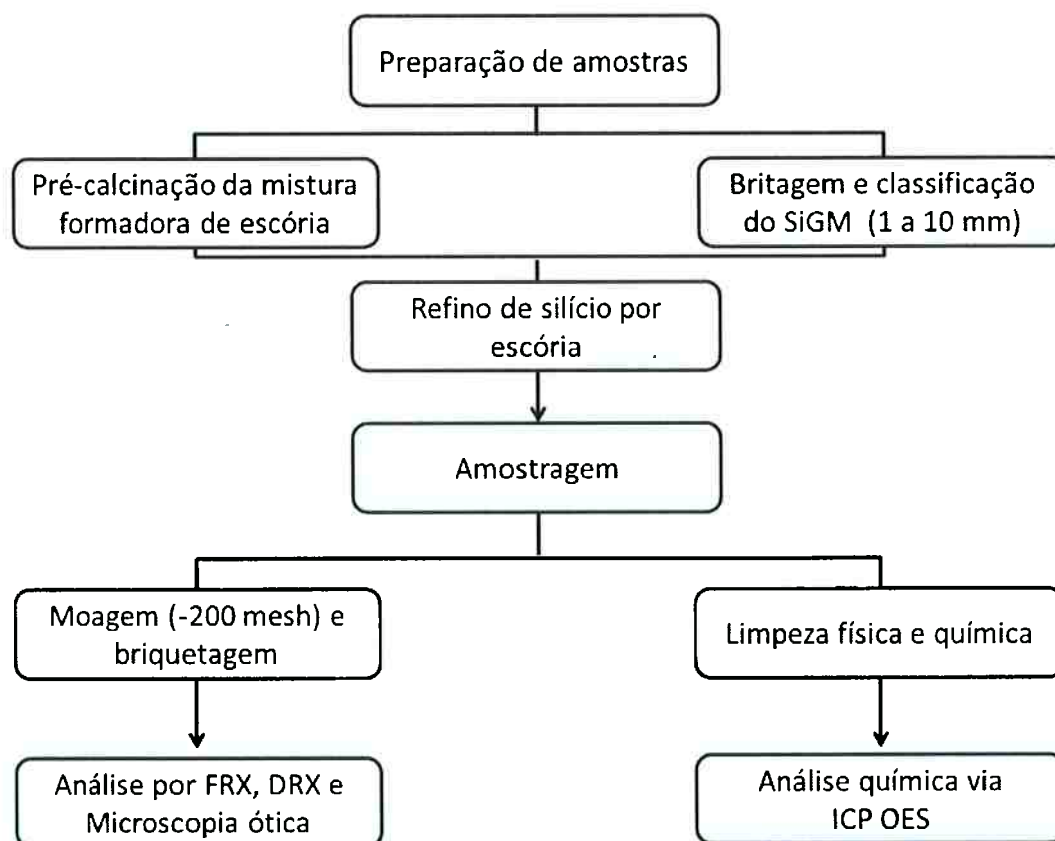


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de remoção de boro dos ensaios usando matéria-prima comercial.

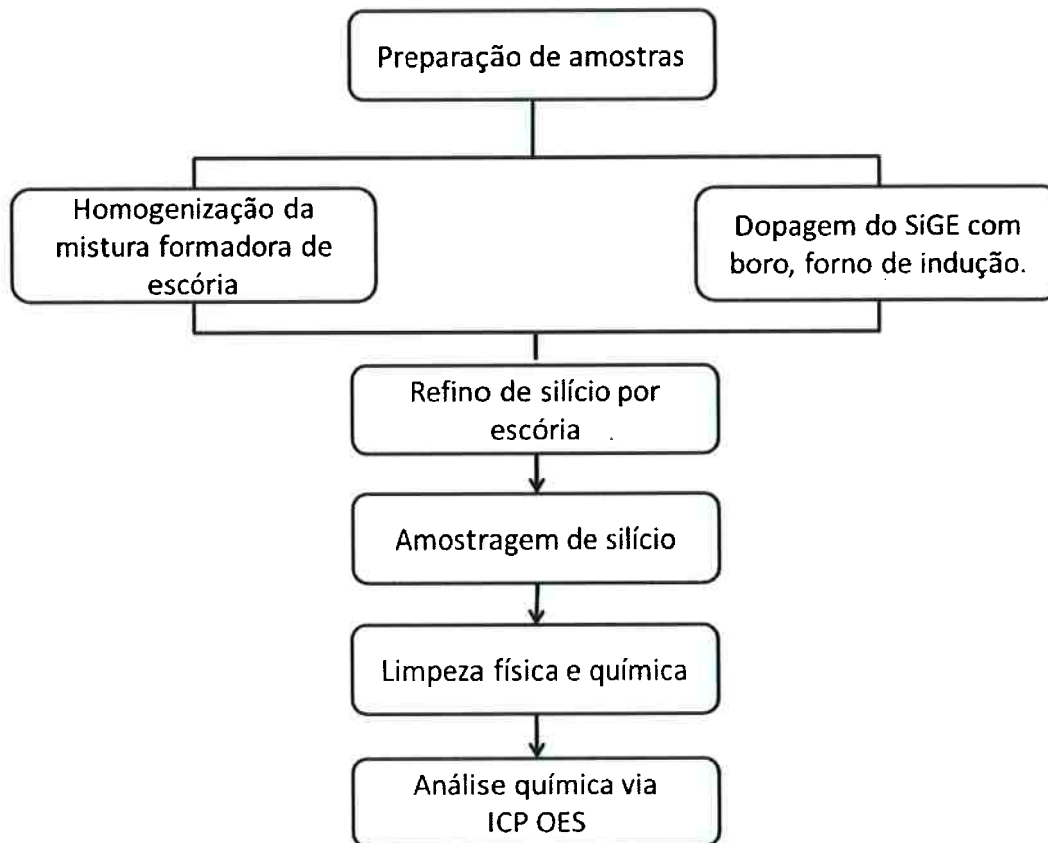


Figura 4.2 – Fluxograma do processo de remoção de boro dos ensaios onde foi usado matéria-prima de grau químico.

Na sequência, serão desenvolvidas cada uma das etapas de refino para os dois processos. Os temas serão desenvolvidos seguindo a ordem dos objetivos pretendidos.

#### **4.1 Avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício dos ensaios usando matéria-prima comercial**

##### **4.1.1 Descrição dos materiais utilizados nos ensaios usando matéria-prima comercial**

A avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício é uma etapa preliminar da pesquisa. O efeito dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício foi avaliado utilizando silício grau metalúrgico tipo 6 e, tipo 7 e quatro sistemas de escórias. Os ensaios foram realizados na relação silício/escória 1:1 em diferentes temperaturas, tempos, basicidades e teor de fluxante.

Utilizou-se como material de partida o silício grau metalúrgico tipo 06 e tipo 07, fornecido pela empresa Minas Ligas Ltda, na forma de pedras na faixa granulométrica de 1 a 10 mm, com pureza aproximada de 99,8%. Na tabela 4.1, observam-se os resultados de análise química dos silícios grau metalúrgico tipo 06 e 07 via ICP OES em ppm, obtidos no laboratório de metalurgia do IPT.

Tabela 4.1 - Análise química por ICP OES do silício grau metalúrgico tipo 06 e 07 (ppm), fornecido pela empresa Minas Ligas Ltda.

Tipo de silício	Al (ppm)	B (ppm)	P (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Ni (ppm)	Ti (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)	Ba (ppm)
6	1000,0	12,0	30,0	0,7	6,0	5,0	8,0	143,0	6,0	25,0	130,0	5,0	5,0	7,0	2,0
7	720	9,2	34	0,52	9,9	1,7	3,9	83	0,1	1,5	69	2,3	2,5	4,5	1,9

Os materiais formadores de escórias utilizados (Tabela 4.2) foram fornecidos pelas empresas ECIBRA ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{BaCO}_3$ ), Minas Ligas Ltda ( $\text{SiO}_2$ ) e VETEC ( $\text{CaF}_2$ ).

Tabela 4.2- Análise química por ICP OES (ppm) das matérias-primas formadoras de escória

Elementos	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{BaCO}_3$	$\text{SiO}_2$
B	<1	<1	<1
Mn	<1	<2	<1
Ca	144	329	98
P	6	9	<3
Fe	<3	5	8
Cr	<3	<3	<3
Ni	<1	4	<1
Ti	<3	<3	<3
Mg	18	<8	1
Na	***	<1	37
Zr	<1	<1	<1
Zn	<1	<1	<1
V	<2	2	<1
Cu	<1	1	<1
Al	<3	18	38

A análise química do  $\text{CaF}_2$  via ICP OES não foi realizada devido a limitações operacionais, uma vez que, segundo a especificação técnica do produto, este continha impurezas, tais como: As (5ppm),  $\text{SO}_4$  (50ppm), Fe (300ppm), Pb (100ppm) e Cl (1000ppm).



A composição das escórias utilizadas, bem como a basicidade e tipo de sistema podem ser observadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Características dos sistemas de escórias utilizados.

Escória	Sistema	Basicidade	Na <sub>2</sub> O (%)	BaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaF <sub>2</sub> (%)
NS2	Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	2	67.00	-	33.00	-
BS2	BaO-SiO <sub>2</sub>	2	-	67.00	33.00	-
NS6	Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	6	85.71	-	14.29	-
BS6	BaO-SiO <sub>2</sub>	6	-	85.71	14.29	-
NS6C5	Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub>	6	81.42	-	13.58	5.00
BS6C5	BaO-SiO <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub>	6	-	81.42	13.58	5.00

Os ensaios foram realizados utilizando cadinhos de grafite de alta densidade (CA300P®) e com a composição de cinzas demonstrada na tabela 4.4. Os cadinhos tinham 60 mm de diâmetro interno, 80 mm de diâmetro externo, 140 mm de altura total e 120 mm de altura útil.

Tabela 4.4 - Análise química elementar da cinza do cadinho de grafite de alta densidade (CA300P®) via ICP OES obtida após combustão

Elementos	Al	B	Ca	Cd	Fe	Li	S	Ti	V
ppm	100	1,3	100	1	100	1	1450	50	50

A injeção de argônio (99,99% de pureza) foi realizada pela tampa refratária de quartzo (Monkat), como pode ser observado na figura 4.3.

O controle de temperatura do processo foi realizado por dois termopares tipo B (figura 4.3). Um dos termopares (T1) foi usado para medir a temperatura do banho de silício. A montagem do termopar foi composta pela junção de dois fios de termopar tipo B (Pt-6%Rh e Pt-30%Rh) inseridos em um capilar de alumina e recoberto, por sua vez, por um poço de quartzo grau solar (Qsil), fechado em um dos seus extremos.

O segundo termopar (T2) esteve localizado na parede do refratário do forno de indução, próximo ao cadinho de grafita, como é observado na figura 4.3. A montagem do termopar (T2) foi composta pela junção de dois fios de termopar tipo B (Pt-6%Rh e Pt-30%Rh) inseridos em um capilar de alumina e recoberto, por sua vez, por um poço de alumina (Ecil), fechado em um dos seus extremos.

Ambos os termopares foram conectados ao controlador de temperatura multicanal (Yokogawa), com auxílio de cabos de compensação tipo B. Na etapa de



estabilização da temperatura de trabalho do silício líquido, os dois termopares foram usados de maneira simultânea. O termopar localizado no banho de silício permitiu estimar a diferença de temperatura entre o termopar do banho de silício e a parede do forno. Instantes anteriores à adição da mistura formadora de escória ao silício líquido o termopar (T1) inserido no silício líquido, foi removido. O termopar localizado na parede do forno foi o único que registrou a temperatura do processo.

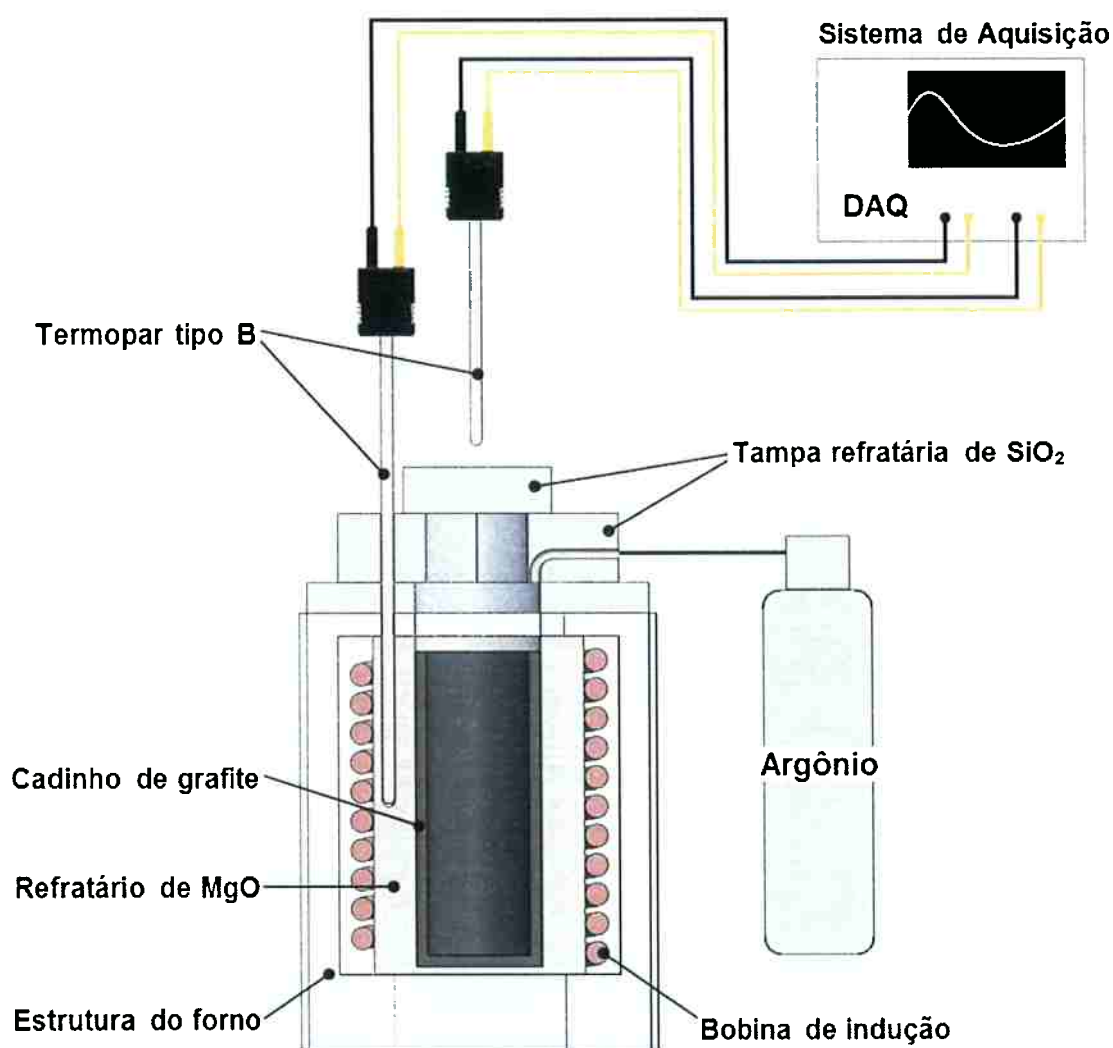


Figura 4.3- Montagem esquemática do ensaio de remoção de boro por escória no forno de indução ao ar

#### 4.1.2 Metodologia aplicada para avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício

##### 4.1.2.1 Preparação da mistura formadora de escória

Os óxidos de bário e sódio, usados na fabricação das escórias, foram obtidos a partir da pré-calcinação de carbonatos de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) com adição de quartzo, em granulometria inferior a 200 mesh.

As matérias-primas foram misturadas manualmente em sacolas de plástico, transferidas para cadinhos de zirconita (PAVAN) com dimensões de 230 mm de diâmetro interno por 220 mm de altura útil e inseridas em forno de resistência ( $\text{MoSi}_2$ ). Os sistemas  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$  foram pré-calcinados a 600 °C por 16 horas e os sistemas  $\text{BaO-SiO}_2$  e  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  foram pré-calcinados a 900 °C por 16 horas. Depois de atingido o tempo de pré-calcinação, o material foi resfriado, conjuntamente com o forno, até a temperatura ambiente. Finalmente, a mistura pré-calcinada foi homogeneizada, usando um rolo polimérico para desfazer aglomerações produzidas na pré-calcinação. No caso do sistema  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , o  $\text{BaO-SiO}_2$  foi pré-calcinado a 900 °C por 16h e, após concluído o processo o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi adicionado à mistura.

##### 4.1.2.2 Condições experimentais

Os ensaios usando matéria-prima comercial para remoção de boro do silício grau metalúrgico por escória foram realizados em diferentes condições de temperatura, basicidade, tempo e fluxante, na relação silício/escória de 1:1 (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Programação experimental dos sistemas  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  na remoção de boro do SiGM

Escória	Sistema	Basicidade	Temperatura e Período de Ensaio	Intervalo de Amostragem (min)
NS2	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	2	1550 °C por 4 horas, seguidos por mais 2 horas a 1650 °C	0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360
BS2	$\text{BaO-SiO}_2$	2	1550 °C por 4 horas, seguidos por mais 2 horas a 1650 °C	0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360
NS6	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	6	1550 °C por 4 horas, seguidos por mais 2 horas a 1650 °C	0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360
			1550 °C por 30 minutos	0, 5, 10, 15 e 30
			1650 °C por 30 minutos	0, 5, 10, 15 e 30
BS6	$\text{BaO-SiO}_2$	6	1550 °C por 4 horas, seguidos por mais 2 horas a 1650 °C	0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360
			1550 °C por 30 minutos	0, 5, 10, 15 e 30
NS6C5	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$	6	1550 °C por 4 horas, seguidos por mais 2 horas a 1650 °C	0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360
BS6C5	$\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$	6	1550 °C por 4 horas, seguidos por mais 2 horas a 1650 °C	0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360

Os ensaios foram realizados em forno de indução (Inductotherm), modelo *Stoke*, com capacidade de 1,2 kg de silício líquido, sob atmosfera de argônio (6 NI/min).

As misturas formadoras de escórias pré-calcinadas foram adicionadas ao silício líquido após a estabilização das temperaturas de estudo utilizando um cadinho de quartzo grau solar com 50 mm de diâmetro interno por 300 mm de comprimento.

Dois termopares tipo B (T1 e T2) foram utilizados para o controle do processo (Figura 4.3), como é descrito no item 4.1.1. O termopar T1, introduzido no banho de silício foi usado como referência para calibrar o termopar localizado na parede do refratário (T2) e ajustar a temperatura de trabalho com a variação da potência do forno. Após a adição da escória no banho de silício líquido, a temperatura do banho

foi controlada unicamente pelo termopar T2, uma vez que o recobrimento de quartzo do termopar T1 seria dissolvido quando entre em contato com a escória líquida.

Amostras de aproximadamente 10 g de silício foram coletadas do banho de silício líquido utilizando um tubo de quartzo grau solar com 11 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento.

A primeira amostra de silício de cada ensaio foi retirada antes da adição da mistura formadora de escória. Os teores de impurezas presentes na amostra inicial de silício foram utilizados como referência da composição química inicial do silício grau metalúrgico. As demais amostras de silício foram retiradas após fusão da escória no silício.

As amostras de silício foram analisadas via ICP OES após várias etapas de limpeza física e química (decapagem), como descrito no item 4.1.2.3.

O processo de limpeza física e decapagem das amostras de silício foi desenvolvido no laboratório de metalurgia do IPT.

Depois de concluído o tempo do ensaio, o banho silício-escória foi solidificado dentro do forno, sob atmosfera de argônio, até atingir a temperatura ambiente.

Amostras de escória foram removidas do material solidificado para análise por fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia ótica.

#### 4.1.2.3 Etapas de limpeza física e decapagem

Na figura 4.4 é apresentado o fluxograma do processo de limpeza de amostras.

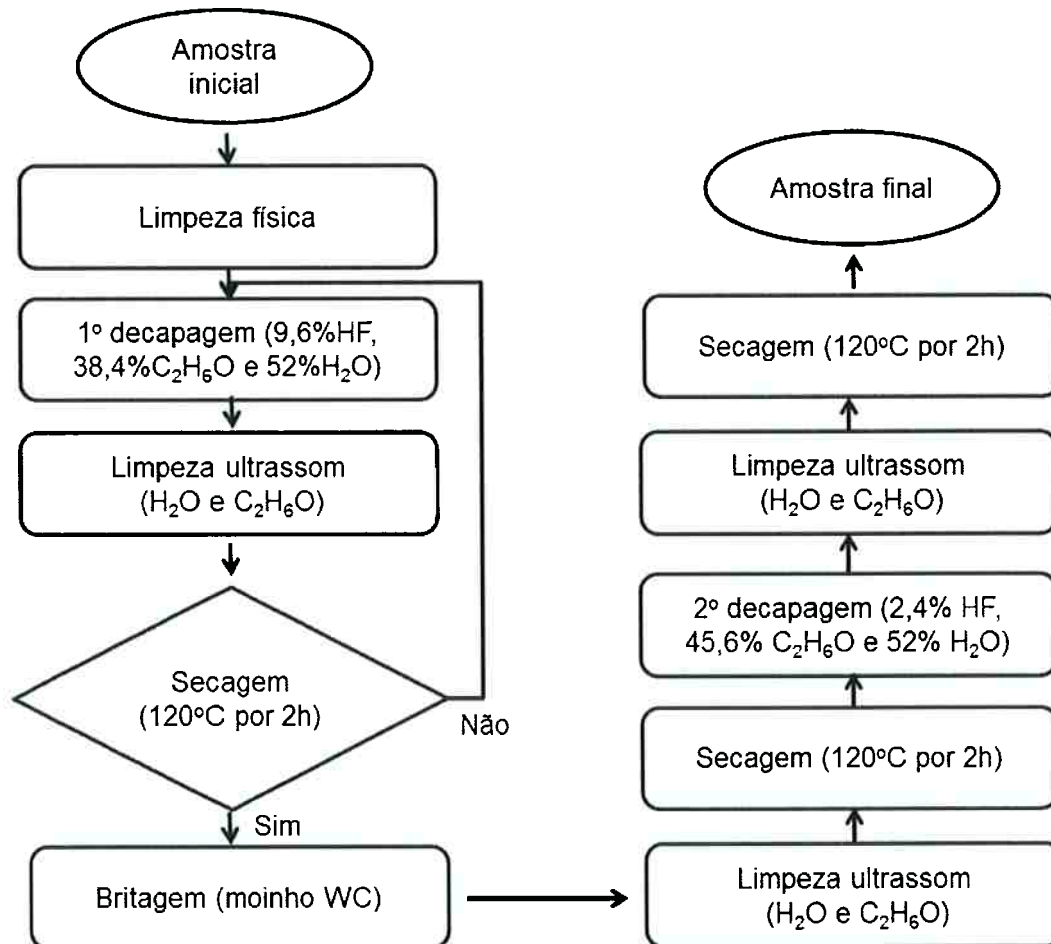


Figura 4.4 - Fluxograma do processo de limpeza de amostras de silício.

A distribuição de silício, escória e tubo de quartzo em uma amostra convencional de silício pode ser observada na figura 4.5. A etapa de limpeza física consistiu na remoção dos tubos de quartzo e das camadas de escória por métodos mecânicos. Após a remoção, as amostras foram limpas com água desionizada e álcool etílico, com ajuda de uma escova de material polimérico descontaminada.

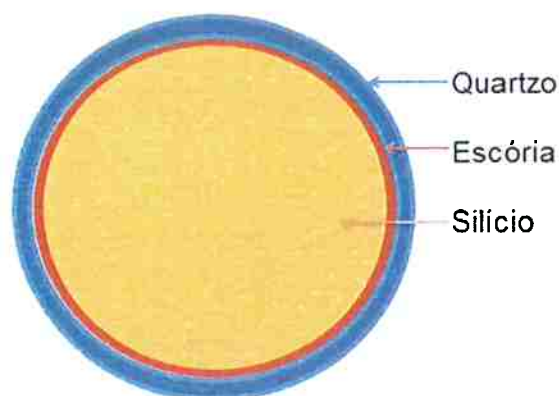


Figura 4.5- Fases presentes na amostra de silício coletada

A metodologia utilizada na etapa de limpeza química (decapagem) foi padronizada pelo Laboratório Químico de Metalurgia do Instituto de Pesquisas tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo.

Após limpeza física as amostras foram primeiramente tratadas com uma solução de 9,6% HF, 38,4% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O e 52% H<sub>2</sub>O por 15 minutos para remoção dos resíduos de quartzo e escória. Posteriormente, as amostras foram limpas com água desionizada e álcool etílico, depositadas em um béquer de teflon com álcool etílico e submetidas a ultrassom. A etapa de limpeza em ultrassom foi repetida até garantir a limpeza da amostra, que foram posteriormente secas em estufa a 120 °C por 2 horas.

Após a limpeza as amostras foram britadas em moinho de discos de carbeto de tungstênio, atingindo tamanho de partícula entre 3-5 mm e limpas com água desionizada e álcool etílico em uma peneira polimérica de 100 mesh para evitar perda de silício. Na sequência, foram limpas com água desionizada e álcool etílico e submetidas a ultrassom. Essa etapa foi repetida até garantir a limpeza da amostra, que posteriormente foram secas em estufa a 120 °C por 2 horas.

Em seguida, as amostras foram tratadas com uma solução de 2,4% HF, 45,6% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O e 52% H<sub>2</sub>O por 5 minutos com o intuito de garantir a remoção das impurezas produzidas no processo de britagem. As amostras foram novamente limpas com água desionizada e álcool etílico, depositadas em um béquer de teflon com álcool etílico e submetidas a ultrassom. Essa última foi repetida até garantir a limpeza da amostra, que foram, posteriormente secas em estufa a 120 °C por 2 horas. Uma vez finalizada a etapa de decapagem, as amostras foram seladas em sacola de plástico com argônio em seu interior.

#### 4.1.2.4 Análise química de silício via ICP OES

As amostras obtidas após o processo de decapagem foram analisadas via ICP OES em dois laboratórios. Todas as amostras dos ensaios usando matéria-prima comercial e dos grupos 2BN-tempo (tabela 4.13) e 2BC-tempo (tabela 4.12) dos ensaios usando matéria-prima de grau químico foram analisadas no Laboratório Químico de Metalurgia do IPT, utilizando o equipamento ICP OES (Spectro), modelo Arcos. O restante das amostras obtidas pelos ensaios usando matéria-prima de grau químico foram analisadas no Laboratório norte americano EVANS. O Laboratório EVANS não disponibilizou as informações referentes à preparação das amostras de silício para análise química.

As amostras analisadas no Laboratório de Metalurgia do IPT foram inicialmente dissolvidas em béquer de teflon utilizando uma solução composta por manitol, ácido fluorídrico e ácido nítrico, sob resfriamento com gelo. Posteriormente, as amostras dissolvidas foram levadas à estufa para secagem total da solução. Após secagem das amostras contidas nos béqueres de teflon, foi adicionado ácido fluorídrico para fluorização do silício. O conteúdo dos béqueres foi transferido para tubos volumétricos de polipropileno, avolumados com água desionizada (massa medida na balança analítica). Por último, as soluções foram analisadas no espectrômetro de emissão óptica (ICP OES) e os resultados expressos em massa/massa (ppm). As análises foram realizadas em triplicata com aproximadamente 3 gramas cada uma.

#### 4.1.2.5 Análise química das escórias via fluorescência de raio X, microscopia ótica e difração de raio X

As amostras de escória foram analisadas por fluorescência de raio X (FRX), e microscopia ótica. Os gases produzidos durante os ensaios com escória foram captados e analisados por difração de raio X (DRX). As análises foram realizadas no Laboratório de Metalúrgica do IPT.

As amostras foram moídas em moinhos de discos de carbetto de tungstênio até atingirem uma granulometria inferior a -200 mesh para produção de uma pastilha prensada adequada a análise de fluorescência. A fluorescência de raios X foi realizada utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo 1800.

Devido às impurezas de silício metálicas presentes nas escórias analisadas por fluorescência de raio X, o método de microscopia ótica foi aplicado para quantificação das fases de silício e estimação da massa de silício presente nas amostras de escórias.

As amostras foram moídas em moinhos de discos de carbeto de tungstênio até atingirem uma granulometria inferior a -200 mesh para posteriormente serem briquetadas no equipamento de ensaio universal de tração e compressão adaptado para fabricação de briquetes marca EMIQ e modelo DL 10000 obtendo um briquete de 11,23 mm de diâmetro e 5,0 mm de altura. Foi aplicada uma força de 7 toneladas para a realização do briquete. Na sequência, o briquete de escória foi embutido em baquelita no embutidor marca Buelher, modelo Simplimet. A amostra embutida foi prensada a 290 bar e aquecida a 150 °C por 5 minutos, sendo posteriormente, resfriada a temperatura ambiente.

A amostra embutida passou por etapas de lixamento nas lixas 600, 1200 e 4000 e polimento no pano verde de 6 micron usando as pastas 6 micron para garantir uma superfície homogênea. As análises foram realizadas utilizando o microscópio ótico (Nikon), modelo Epiphot 200. Para a quantificação das fases (silício, escória, grafite e baquelite), foi usado o programa computacional NIS-Elements D 3.2.

Com o intuito de obter maior área representativa foi usado um aumento de 40 vezes e visualmente a amostra foi dividida em quatro quadrantes. Em média foram quantificados 25 campos por amostra, sendo o valor médio o usado para a estimação de silício presente na escória, usando o programa computacional NIS-Elements D 3.2. O silício quantificado posteriormente foi descontado na forma de dióxido de silício nos resultados de fluorescência emitidos da mesma amostra.

A técnica de difração de raio X foi aplicada para identificar as fases presentes no particulado captado nos ensaios com escórias contendo sódio. Na DRX foi usado o equipamento da marca Shimadzu e modelo XRD-6000, localizado no laboratório de metalúrgica do IPT. O material particulado já se encontrava na granulometria menor que -200 mesh.



#### **4.2 Avaliação dos efeitos de diferentes relações de silício/escória nos ensaios usando matéria-prima comercial**

Na elaboração dos ensaios para avaliar o efeito da relação em massa do silício/escória na remoção de boro do SiGM foi usado o silício grau metalúrgico tipo 07 (tabela 4.1) e matéria-prima formadora de escória comercial (4.2) e  $\text{CaF}_2$  grau químico.

Os materiais e equipamentos, bem como a metodologia de preparação da mistura formadora de escória, as condições experimentais, a preparação das amostras e a análise química de silício via ICP OES utilizados nessa etapa foram os mesmos descritos no item 4.1.

A composição das escórias utilizadas nas quatro relações silício/escória foi 81,42%BaO, 13,58%SiO<sub>2</sub> e 5%CaF<sub>2</sub> (BS6C5). As relações silício/escória testadas foram BS6C5 (4:1), BS6C5 (2:1), BS6C5 (1:1) e BS6C5 (1:2). Todas as escórias usaram basicidade 6. Os ensaios foram realizados a 1650 °C por até 120 minutos. Os tempos de amostragem foram de 0, 15, 30 60 e 120 minutos.

#### **4.3 Efeito do refino sucessivo na remoção de boro do SiGM**

No refino sucessivo visando à remoção de boro do SiGM (tipo 07) por escória foram realizados dois grupos de ensaios, o primeiro usando uma relação silício/escória de 1:1 e o segundo uma relação silício/escória de 1:2. Cada grupo consta de três etapas de refino sucessivos usando a mesma massa de silício e renovando a massa de escória em cada etapa.

A composição de escória usada foi de 81,42% BaO; 13,58% SiO<sub>2</sub> e 5% CaF<sub>2</sub> (BS6C5), sendo o BaO obtido a partir de matéria-prima comercial (ECIBRA), o SiO<sub>2</sub> comercial (Minas Ligas) e CaF<sub>2</sub> de grau químico (VETEC). Na tabela 4.6 apresentam-se as variáveis usadas nos ensaios.

Tabela 4.6 – Programação experimental de refino sucessivo de silício pelo sistema BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>.

Sistema/escória	Etapas	Relação silício/escória	Tempo de ensaio (minutos)	Temperatura (°C)
BaO-SiO <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> (BS6C5)	1	1:1	15	1650
	2	1:1		
	3	1:1		
	1	1:2		
	2	1:2		
	3	1:2		

Os ensaios foram realizados em um forno de indução sob argônio, usando cadinhos de grafite de alta densidade (tabela 4.4). O carregamento da mistura formadora de escória foi realizado usando um cadinho de quartzo grau solar.

Em cada grupo de ensaios foi retirada uma amostra de silício inicial antes da primeira adição do material formador de escória, que representou o teor inicial de boro no silício. Adicionalmente, foi retirada uma amostra de silício após 15 minutos de ensaio, para cada uma das três etapas de refino.

Em cada etapa de refino, após a conclusão do tempo de ensaio, o forno foi desligado com o cadinho e banho silício-escória em seu interior, sendo o cadinho retirado do forno após atingir a temperatura ambiente. Após solidificação, as fases silício-escória foram separadas e pesadas separadamente.

Na segunda e terceira etapa de cada grupo de ensaio a massa de escória foi calculada segundo a massa de silício obtida dos ensaios anteriores para poder manter a relação silício/escória de 1:1 e 1:2.

O silício refinado e as amostras coletadas nas diferentes etapas foram limpos usando a metodologia de preparação de amostras descrita no item 4.1.2.3 e analisados via ICP OES.

#### 4.4 Avaliação de cinco variáveis na remoção de boro do SiGE dopado com boro usando dois sistemas de escórias

Produto da avaliação dos resultados de remoção de boro do SiGM usando matéria-prima comercial na fabricação das escórias, foram escolhidos dois sistemas para a realização de ensaios com o intuito de avaliar o efeito da temperatura, tempo, relação silício/escória, basicidade e fluxante na remoção de boro do silício grau



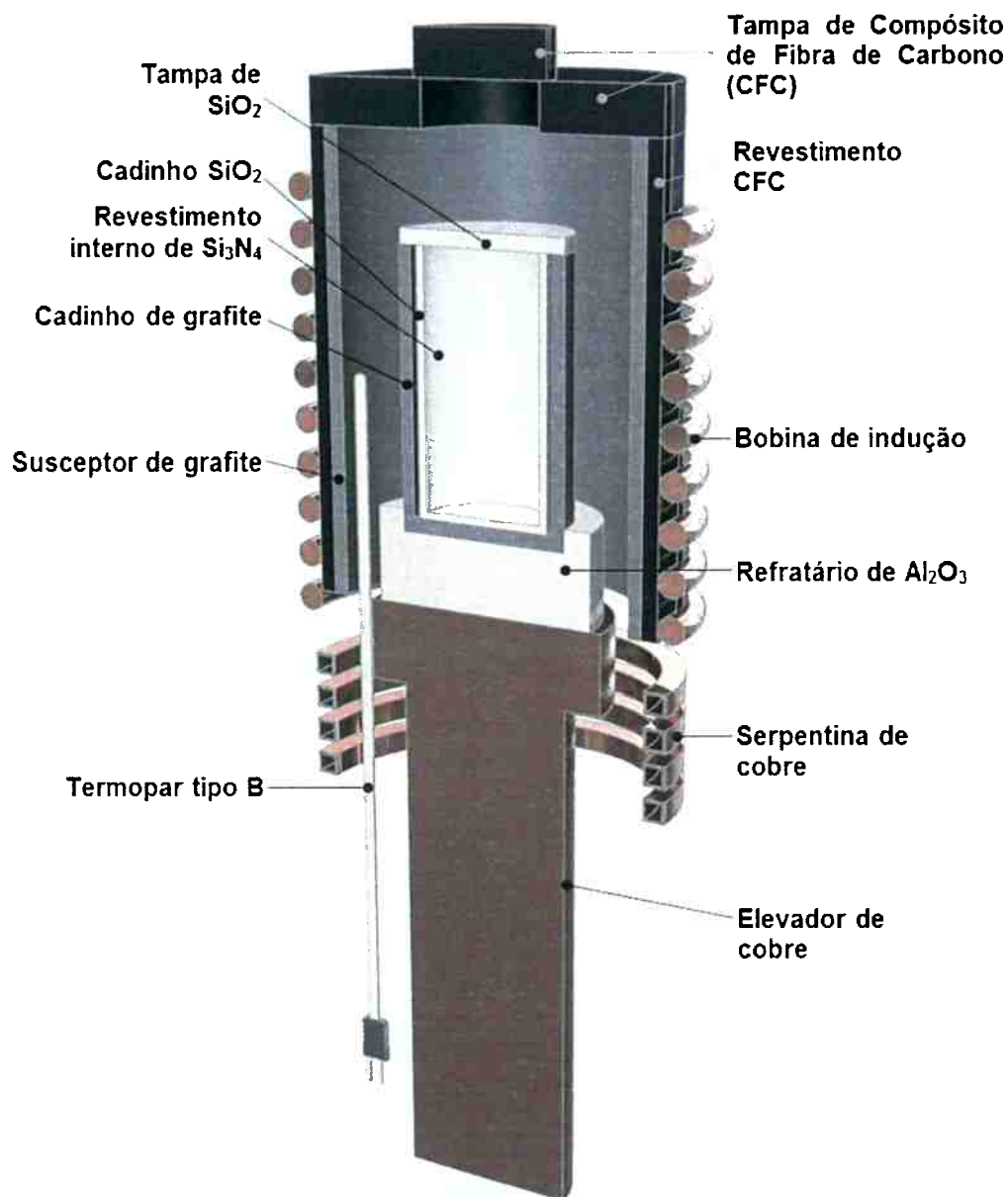


Figura 4.6- Montagem esquemática do ensaio de blendagem do silício dopado com boro no forno Bridman

As matérias-primas usadas (tabela 4.10) na fabricação das escórias foram: óxido de bário, carbonato de sódio, dióxido de silício e fluoreto de cálcio, todos com grau químico (Sigma Aldrich).

Tabela 4.10 – Análise química por ICP OES (ppm) das matérias-primas formadoras de escória

Elementos	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	BaO	SiO <sub>2</sub>
B	<1	<1	<1
Mn	<1	<2	<1
Ca	<2	<2	<1
P	<1	<1	<3
Fe	<1	<1	<1
Cr	<1	<1	<3
Ni	<1	<1	<1
Ti	<3	<3	<2
Mg	<1	<1	1
Na	***	<1	<2
Zr	<1	<1	<1
Zn	<1	<1	<1
V	<2	<2	<1
Cu	<1	1	<1
Al	<3	<3	<2

Por limitações operacionais, não foi possível analisar CaF<sub>2</sub> via ICP OES, considerando que, segundo a especificação técnica do produto, este continha impurezas, tais como: As(5ppm), SO<sub>4</sub>(50ppm), Fe (300ppm), Pb (100ppm) e Cl (1000ppm).

A composição das escórias usadas no sistema BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> e BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são apresentados nas tabelas 4.11.

Tabela 4.11 – Composição das escórias usadas nos sistemas BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> e BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Identificação	Variáveis	Basicidade (BaO/SiO <sub>2</sub> )	BaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaF <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
BC-B	Basicidade	2	63,37	31,64	5,00	
BC-B	Basicidade	4	76,00	19,00	5,00	
BC-B	Basicidade	6	81,42	13,58	5,00	
BC-F	Fluxante	6	77,14	12,86	10,00	
BC-F	Fluxante	6	68,57	11,43	20,00	
BN-B	Basicidade	2	60,03	29,97		10,00
BN-B	Basicidade	4	72,00	18,00		10,00
BN-B	Basicidade	6	77,14	12,86		10,00
BN-F	Fluxante	6	81,42	13,58		5,00
BN-F	Fluxante	6	68,57	11,43		20,00

Os ensaios foram realizados utilizando cadinhos e plataformas de alta densidade (CA300P) e com composição de cinzas apresentada na tabela 4.4

O cadinho tem um diâmetro interno de 23 mm, diâmetro externo de 33 mm, altura total de 85 mm e altura útil de 80 mm. O cadinho está dotado de dois orifícios superiores que permitem introduzi-lo e retirá-lo da plataforma de grafite com o auxílio de uma pinça de aço inoxidável. A plataforma de grafite comporta seis cadinhos de maneira simultânea.

Com a finalidade de ter maior aporte térmico foi inserido um susceptor de grafite entre a plataforma de grafite e a parede interna do refratário (MgO) do forno, como é observado na figura 4.7. A composição do susceptor é a mesma do cadinho e da plataforma de grafite.

A plataforma de grafite foi centralizada e posicionada na metade da bobina no eixo vertical, com o intuito de garantir uma zona isotérmica. A plataforma de grafite foi sustentada na base da bobina usando tijolos refratários de alumina.

O controle e registro de temperatura foram realizados usando um termopar tipo B recoberto por um poço cerâmico de alumina (Ecil®), conectado a um controlador multicanal (Yokohawa, modelo LR-4110) por um cabo de compensação tipo B. A leitura da temperatura do banho de silício feita em tempo real, permitiu o ajuste da temperatura de trabalho, variando-se a potência do forno. A adição da matéria-prima formadora de escória ao silício líquido foi realizada usando um funil em zircônita (figura 4.7).

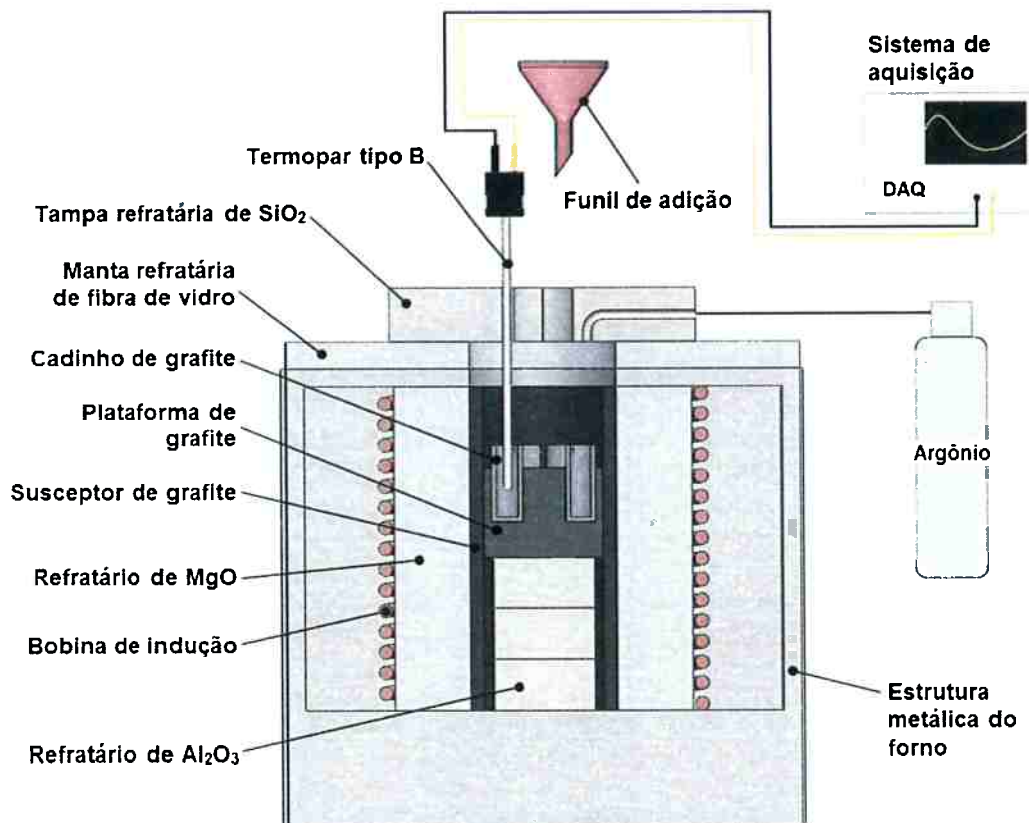


Figura 4.7- Montagem esquemática do ensaio de remoção de boro por escória no forno de indução ao ar

#### 4.4.2 Metodologia aplicada na avaliação das cinco variáveis

##### 4.4.2.1 Preparação da mistura formadora de escória

Na fabricação das misturas formadoras de escórias, as matérias-primas foram pesadas individualmente, seguidas de homogeneização da mistura em sacolas plásticas. Posteriormente a mistura foi briquetada em prensa universal de tração, (EMIQ, DL 10000), acondicionada com o molde, obtendo briquetes de 11,23 mm de diâmetro e 5,0 mm de altura. Foi aplicada uma força de 7 toneladas para a confecção do briquete. Finalmente, os briquetes de cada mistura foram selados em sacolas de plástico sob argônio.

#### 4.4.2.2 Fabricação do silício grau eletrônico dopado com boro

A fusão conjunta do silício dopado com boro diluído com SiGE (blendagem) em cadinho de quartzo grau solar recoberto com nitreto de silício, foi realizada em um forno de indução sob vácuo (figura 4.6). O conjunto de silício foi aquecido desde a temperatura ambiente até 1600 C e mantido a essa temperatura por uma hora. Na sequência, o conjunto foi submetido a solidificação direcional em velocidade de 10 micrometros por segundo até 1300 °C (figura 4.8), quando finalmente, o forno foi desligado e o conjunto resfriado no interior do forno. Na solidificação direcional, o conjunto de cadinhos de grafite e quartzo foi deslocado da área quente do forno para uma área fria, localizada na parte inferior da bobina.

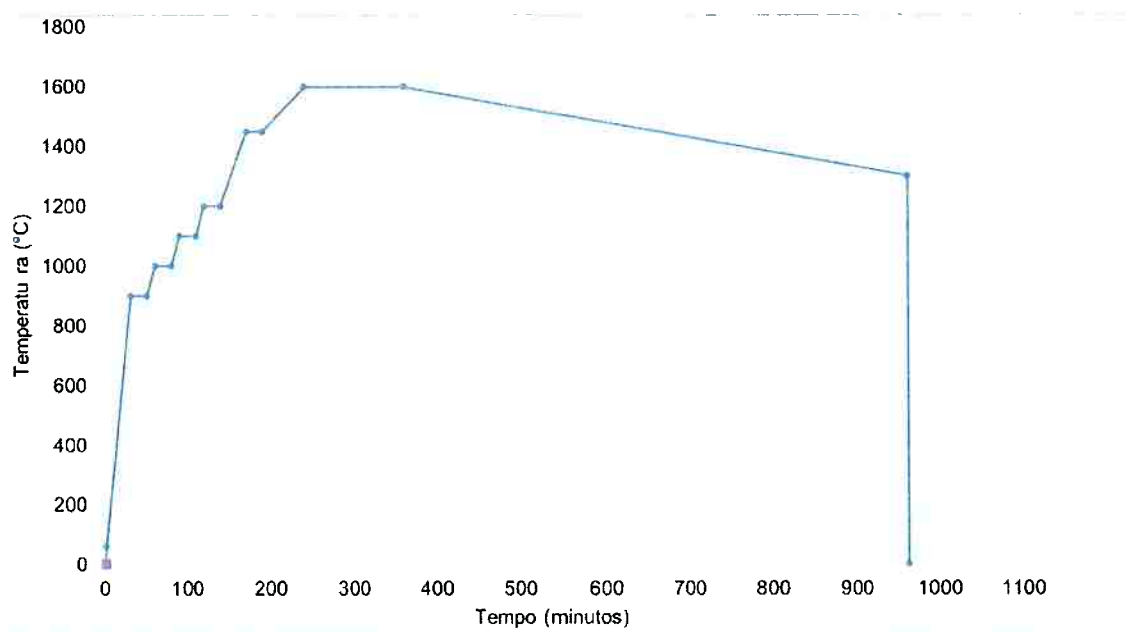


Figura 4.8 – Programação de aquecimento do forno de indução sob vácuo

Após o resfriamento do forno a temperatura ambiente, o conjunto de cadinhos e silício blendado foi retirado do forno. Na sequência, o cadinho de quartzo foi quebrado e o lingote de silício, dopado com boro foi decaçado com HF concentrado por 2 horas, tendo o HF sido posteriormente descartado, com prévia neutralização com CaO. Após decaçamento, o silício foi enxaguado com álcool PA e água deionizada e, por último, limpo em ultrassom usando álcool grau PA. Posteriormente, o lingote foi britado usando um moinho de discos de carbeto de tungstênio, visando à obtenção de silício com partículas com tamanho médio de aproximadamente 1 a 2 mm. O processo de limpeza e decaçamento usado no lingote



de silício dopado foi repetido com o silício britado. O boro contido no silício blendado foi determinado por ICP OES, confirmando o teor de 12 ppm de boro no silício.

#### 4.4.2.3 Condições experimentais

Nas experiências foram avaliados os efeitos das variáveis: temperatura, basicidade, fluxante, tempo e teor de escória na remoção de boro do silício grau eletrônico dopado com boro por escórias sintéticas elaboradas a partir de matéria-prima de grau químico. As variáveis foram testadas nos sistemas BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (Tabela 4.12) e BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (tabela 4.13).

Tabela 4.12- Programação experimental do sistema BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> na remoção de boro do SiGE dopado com boro.

Identificação	Variáveis	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Relação escória/silício	Basicidade (BaO/SiO <sub>2</sub> )	CaF <sub>2</sub> (%)
BC-T	Temperatura	1550, 1600, 1650	0,25	1:1	6	5
BC-B	Basicidade	1650	0,25	1:1	2; 4	5
BC-F	Fluxante	1650	0,25	1:1	6	10; 20
BC-tempo	Tempo	1650	0,0; 0,08; 0,5; 1,0; 2,0	1:1	6	5
2BC-tempo	Tempo	1650	0,0; 0,08; 0,5; 1,0; 2,0	1:2	6	5
BC-Q	Teor de escória	1650	0,25	1:2; 2:1	6	5

Tabela 4.13 – Programação experimental do sistema BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na remoção de boro do SiGE dopado com boro.

Identificação	Variáveis	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Relação escória/silício	Basicidade (BaO/SiO <sub>2</sub> )	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
BN-T	Temperatura	1550, 1600, 1650	0,5	1:1	6	10
BN-B	Basicidade	1550	0,5	1:1	2; 4	10
BN-F	Fluxante	1550	0,5	1:1	6	5; 20
BN-tempo	Tempo	1550	0,0; 0,08; 0,25; 1,0; 2,0	1:1	6	10
2BN-tempo	Tempo	1550	0,0; 0,08; 0,25; 1,0; 2,0	1:2	6	10
BN-Q	Teor de escória	1550	0,5	1:2; 2:1	6	10

As experiências usando matéria-prima de grau químico foram realizadas em cadinhos de grafite de alta densidade, inseridos na plataforma de grafite. Foi usado

forno de indução ao ar, sob atmosfera de argônio (10 NI/min), como observado na figura 4.7.

A mistura formadora de escória na forma de briquetes foi adicionada ao silício líquido, após o silício ter atingido a estabilidade da temperatura de trabalho, com o auxílio de um funil em zircônita.

A temperatura dos ensaios foi controlada inserindo um termopar tipo B montado em um cadinho de grafite preenchido em silício líquido. O termopar foi conectado ao controlador de temperatura multicanal (Yokogawa), com auxílio de um cabo de compensação tipo B. A temperatura do ensaio foi controlada por meio da variação manual da potência do forno em função da leitura da temperatura do processo.

Após dissolução total da mistura, foi contabilizado o tempo de cada experiência.

Depois de concluído o tempo do ensaio, o cadinho de grafite foi retirado do forno de indução, com o auxílio de uma pinça de aço inoxidável, e levado a uma lingoteira cilíndrica de aço fundido, localizada na parte exterior do forno. A lingoteira de aço fundido teve como objetivo resfriar, rapidamente, o banho contendo escória e silício. O diâmetro interno da lingoteira tem dimensões semelhantes ao diâmetro externo do cadinho de grafite, o que permitiu maior área de contato, facilitando a transferência de calor.

Após a solidificação da mistura de silício e escória contida no cadinho de grafite, o conjunto foi pesado e cortado transversalmente, usando máquina de corte com disco de corte diamantado, de 0,5 mm de espessura. O objetivo do corte foi observar a distribuição das fases silício e escória no volume interno do cadinho de grafite. Após o corte, uma das metades do cadinho foi lixada (600 e 1200) e polida (pasta de diamante 0,5  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ) para posteriormente ser definida a morfologia das fases.

Por último, o material de silício/escória foi removido das duas partes do cadinho, realizando cortes transversais e laterais no cadinho de grafite usando um disco de corte diamantado de 0,5 mm espessura. Posteriormente, as fases silício/escória foram separadas manualmente, de modo que o silício foi analisado por ICP OES. Os procedimentos de limpeza das amostras de silício foram descritos no item 4.1.2.3, e o processo de análise do silício via ICP OES foi descrito no item 4.1.2.4.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

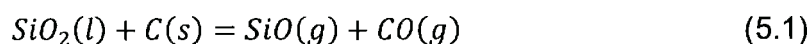
Os resultados desta tese são divididos em quatro tópicos:

1. Avaliação do efeito de cinco sistemas de escórias na remoção de boro do silício, na relação silício/escória 1:1, em diferentes temperaturas, basicidade e tempos;
2. Avaliação do efeito de diferentes relações de silício/escória (4:1, 2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício a 1650°C em diferentes tempos, em um sistema de escória selecionado;
3. Avaliação do efeito do refino sucessivo na remoção de boro do silício, em um sistema de escória selecionado;
4. Avaliação do efeito da temperatura (1550 °C, 1600 °C e 1650 °C), basicidade (2, 4 e 6), fluxantes (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CaF<sub>2</sub>), tempo (0, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos) e relação silício/escória (2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício em dois conjuntos de escórias (BaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> e BaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>).

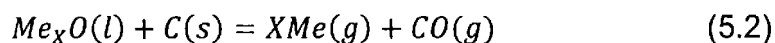
Os três primeiros tópicos foram realizados usando silício grau metalúrgico e matéria-prima formadora de escória comercial. O quarto tópico foi realizado usando SiGE dopado com boro e matéria-prima formadora de escória de grau químico. Os quatro tópicos foram avaliados em condições de não-equilíbrio.

A análise química de boro na escória não foi realizada devido a limitações no laboratório químico na análise de matriz de escória. Nos resultados apresentados como coeficiente de distribuição de boro,  $L_B$ , presume-se que o boro removido do silício esteja na fase escória, na forma de B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>, uma vez que o óxido de boro é mais estável que o B(g) nas condições experimentais realizadas.

Nos sistemas avaliados foi observada perda de massa final na fase silício e escória, sendo que as principais causas atribuem-se às seguintes reações:

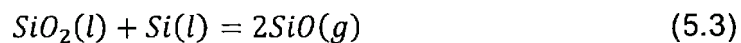


Onde o SiO<sub>2</sub> da escória é reduzido pelo carbono do cadinho de grafite.



Reações de redução de óxidos básicos  $Me_xO$  (BaO e  $Na_2O$ ) pelo carbono do cadinho, nas quais a perda dos metais acontece por evaporação. Outra parte dos óxidos básicos foram reduzidos e absorvidos pela matriz de silício.

Também nas reações entre o  $SiO_2$  e Si é produzida perda de massa devido à formação de  $SiO(g)$ .



Outra fonte de perda de massa acontece na separação física das fases de silício, escória e material em grafite após concluídas as experiências.

### **5.1.Avaliação dos sistemas de escórias na remoção de boro do silício dos ensaios usando matéria-prima comercial**

Serão apresentados os resultados das experiências de remoção de boro do silício grau metalúrgico para quatro sistemas de escória, em diferentes temperaturas e tempos de tratamento para uma relação silício/escória de 1:1.

Em todas as experiências, a mistura formadora de escórias foi adicionada após o silício líquido atingir a estabilidade da temperatura de trabalho.

A apresentação de resultados será dividida em escórias contendo sódio e escórias contendo bário.

#### **5.1.1 Experiências com escórias contendo sódio**

Nos cálculos de viscosidade das escórias contendo sódio com basicidade ( $Na_2O/SiO_2$ ) 1, 2, 4 e 6 para as temperaturas 1500 C, 1550 C, 1600 e 1650 C, a viscosidade das escórias apresentam uma maior diminuição ao aumento da temperatura na diminuição da viscosidade, como é observado na figura 5.1

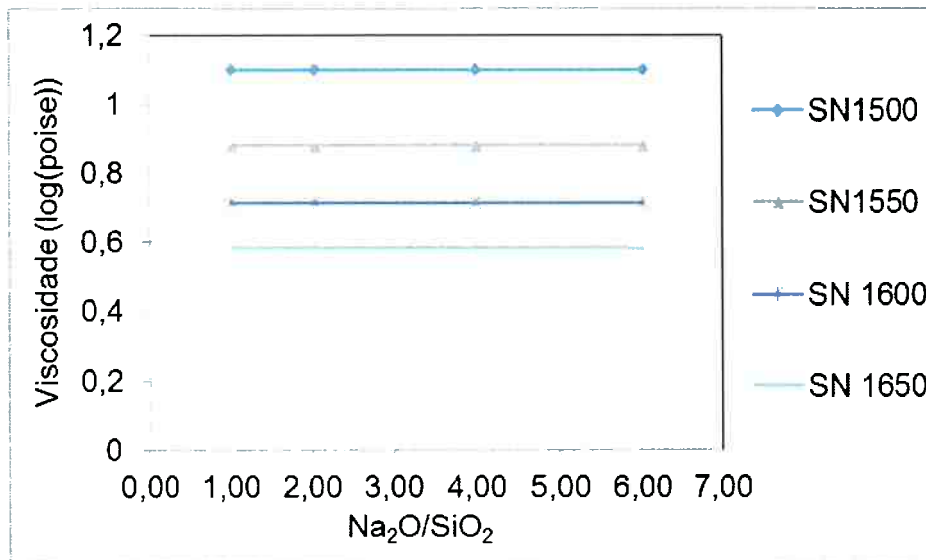


Figura 5.1 - Variação da viscosidade das escórias do sistema  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  em função da basicidade da escória para as temperaturas de 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C e 1650 °C

Dessa forma a diminuição da viscosidade favoreceria a remoção de boro do silício, devido ao aumento da cinética de remoção por difusão na interfase e camada limite da fase escórias.

O sistema  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-5\%CaF}_2$  também foi avaliada o efeito da variação da basicidade e temperatura na viscosidade das escórias, como é observado na figura 5.2.

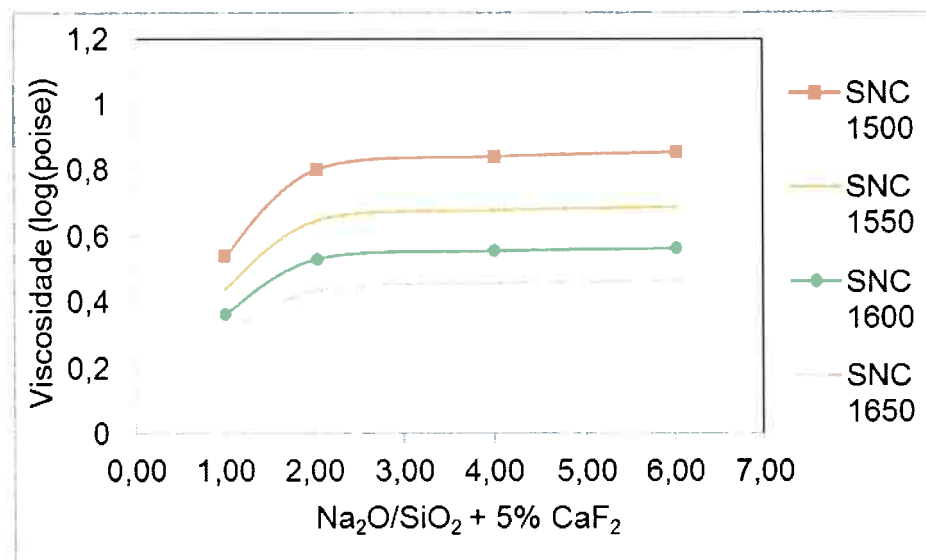


Figura 5.2 - Variação da viscosidade das escórias do sistema  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-5\%CaF}_2$  em função da basicidade da escória para as temperaturas de 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C e 1650 °C

Na figura 5.2 observa-se um maior efeito do  $\text{CaF}_2$  para uma basicidade de 1, devido ao maior teor  $\text{SiO}_2$  presente nesse tipo de escórias. Também observa-se uma

relação direta do aumento da temperatura com a diminuição da viscosidade para os diferentes tipos de escória. Observa-se na comparação da figura 5.1 e 5.2 que a presença do  $\text{CaF}_2$  favorece a diminuição da viscosidade em comparação as escórias sem  $\text{CaF}_2$ .

Um fato importante que não foi considerado na simulação destes dados é que o aumento da temperatura favorece a decomposição e volatilização do  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Na}$ , enriquecendo dessa maneira a escória com  $\text{SiO}_2$  e aumentando a viscosidade da escória.

Adicionalmente, foram realizadas simulações de equilíbrio entre a fase escória e silício usando o programa computacional Fact-sage 7.0. As simulações foram realizadas considerando uma relação silício/escória de 1:1, teor de boro 12 ppm no silício, basicidades ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) 0,5; 1; 2; 4; 6.

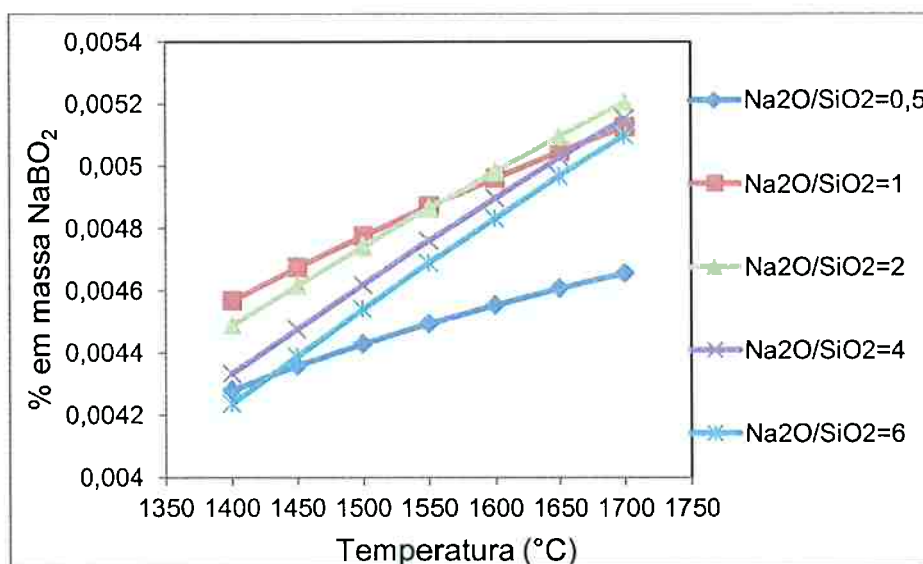


Figura 5.3 - Variação da massa de  $\text{NaBO}_2$  em função a temperatura e basicidade em condições de equilíbrio, simulado no programa Fact-sage 7.0

Na figura 5.3 observa-se um maior massa de  $\text{NaBO}_2$  no aumento da temperatura para das as basicidades de escória avaliadas.

Na figura 5.4 observa-se a variação da massa de  $\text{B}_2\text{O}_3$  formada em função a temperatura para as basicidades ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) 0,5; 1; 2; 4; 6.

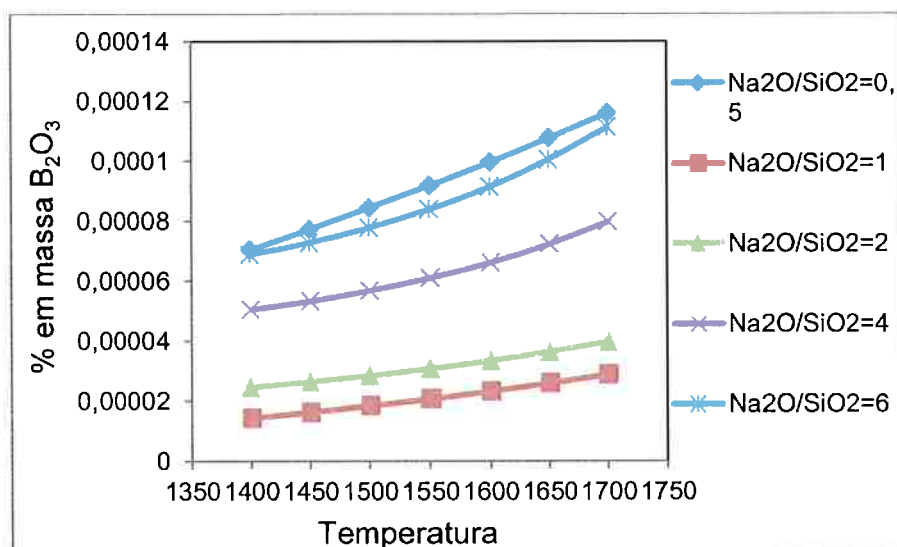


Figura 5.4 - Variação da massa de  $B_2O_3$  em função a temperatura e basicidade em condições de equilíbrio, simulado no programa Fact-sage 7.0

Na figura 5.4 é observado uma relação direta do aumento da basicidade de 1 até 6 no aumento do  $B_2O_3$  formado na fase escória. A maior formação de  $B_2O_3$  na basicidade  $Na_2O/SiO_2=0,5$ , pode ser explicado pela maior pressão parcial de oxigênio, devido ao maior teor de  $SiO_2$  presente na escória, dado que também é apontado por Teixeira [41].

Na figura 5.5, apresentam-se os resultados de remoção de boro do silício, por escórias contendo sódio, em função do tempo, para  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ , em até 4 horas de ensaio, tendo sido o sistema aquecido, posteriormente, a  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 horas.

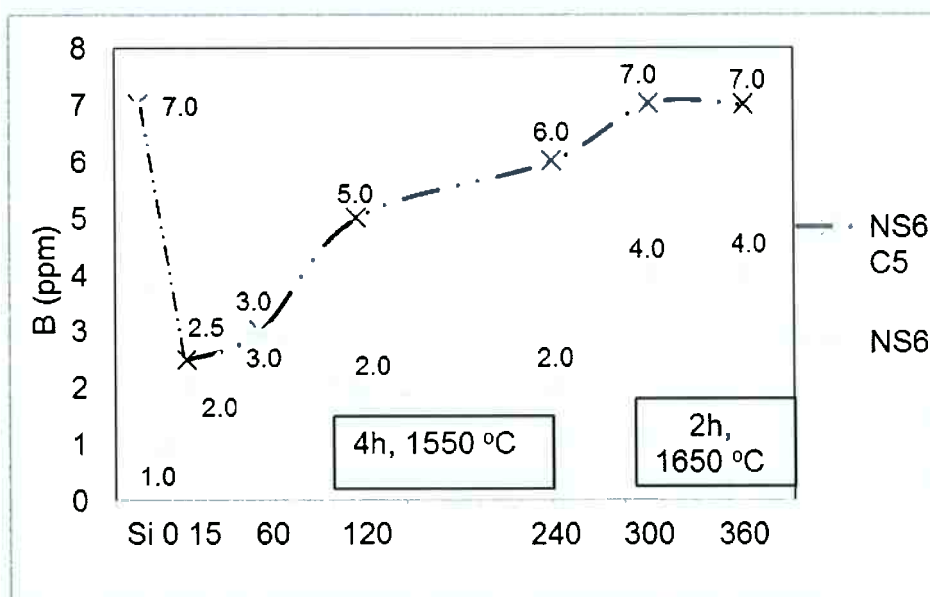


Figura 5.5- Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. NS6=  $Na_2O/SiO_2=6$ ; NS6C5= $Na_2O/SiO_2=6 + CaF_2\ 5\%$

Na figura 5.5, verifica-se que melhores resultados foram obtidos sem a presença de fluorita (NS6), atingindo o maior nível de remoção após a fusão total da escória, quando, em instantes posteriores, é apresentada uma forte reversão de boro da escória para o silício. A reversão pode estar relacionada a uma rápida perda de sódio da escória por vaporização.

No ensaio com escória com fluorita (figura 5.5) observa-se seu valor máximo de remoção a 15 minutos de ensaio, observando-se em tempos posteriores reversão do boro da escória para o silício. Na escória com fluorita (NS6C5) observa-se uma menor remoção de boro do silício em comparação a escória sem fluorita (NS6). Esse evento pode estar relacionado à maior quantidade de carbonato de sódio após pré-calcinação, já que ao adicionar a mistura ao silício líquido, será gerada maior quantidade de  $\text{CO}_2$ , produto da decomposição do carbonato remanescente. A maior quantidade de  $\text{CO}_2$  no sistema provocaria a maior oxidação de silício, modificando a basicidade e comportamento da escória na remoção de boro.

Outra possível explicação é que a fluorita, como fluxante, pode acelerar a decomposição do  $\text{Na}_2\text{O}$  presente na escória, favorecendo a redução da basicidade prematuramente, tendo como consequência a maior reversão do boro.

Com base apenas no  $\text{CO}_2$  remanescente na escória, calculado pelo balanço de massas da etapa de pré-calcinação da escória e, estimando que este  $\text{CO}_2$  reagiria totalmente com o Si, pode-se prever qual seria a basicidade da escória resultante dessa interação. Os cálculos mostram que, apenas devido a essa contribuição, a basicidade varia entre 6 (inicial) para, aproximadamente, 2,5.

Levando-se em consideração que não há decomposição do  $\text{Na}_2\text{O}$  na escória, é possível estimar que a basicidade evolua para valores menores que esse. Essa variação deve ser a principal causa da reversão de boro observada.

Esse resultado mostrou que seria possível a obtenção de uma intensa remoção de boro, porém sua reversão teria que ser controlada.

Na tabela 5.1, observa-se a composição química da escória  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6$  inicial, após 4 horas de ensaio a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  e, após 2 horas, a  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ , assim como a composição química calculada pelo balanço de massa.



Tabela 5.1- Composição química da escória  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  por: fluorescência de raios X, microscopia ótica e calculada (balanço de massa)

Escória	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	Si (impureza)	Basicidade
Inicial	85,71	14,29		6
4h, 1550 °C	8,07	91,93	12,5	0,09
2h, 1650 °C	5,78	94,22	13,2	0,06
Calculado	72,12	27,88		2,59

Na amostragem de escória nos tempos de 4h e 2h de ensaio, também foi captado silício elementar, dificultando assim a quantificação de  $\text{SiO}_2$  na escória por fluorescência de raios X (FRX). Assim, foi usada a técnica semi-quantitativa de microscopia ótica, permitindo quantificar o silício elementar presente na escória, e descontar o  $\text{SiO}_2$  quantificado em microscopia ótica da quantificação de  $\text{SiO}_2$  analisado por FRX na escória (ver tabela 5.1).

Na tabela 5.1, observa-se o teor de silício quantificado por microscopia ótica, que é descontado no resultado da composição da escória. A vaporização de Na não foi quantificada.

Na figura 5.6 observa-se o diagrama de fases binário  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  onde é observado os parâmetros de basicidade teóricos e experimentais das escórias estudadas, como é observado na tabela 5.1. Observa-se que ainda na diminuição da basicidade da escória de até 0,06 é menor a temperatura de trabalho dos ensaios praticados (1550 °C).

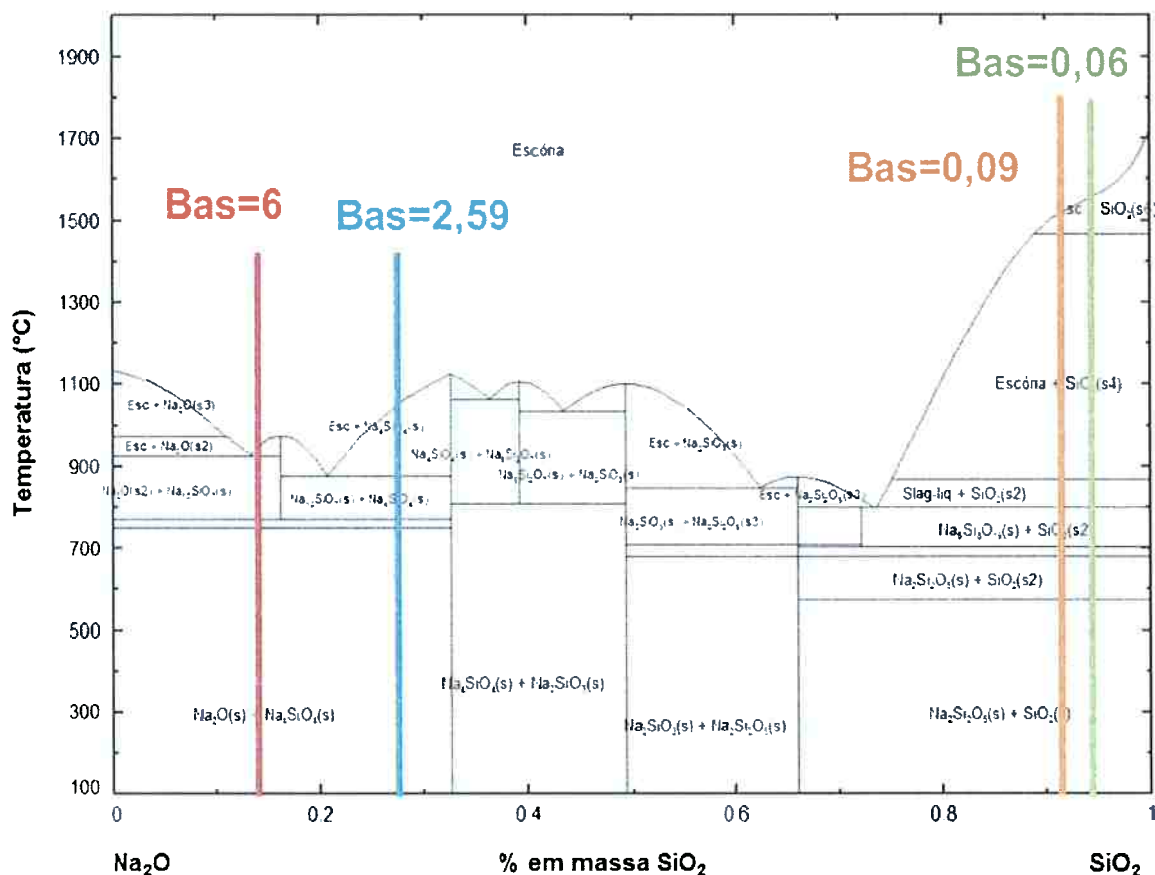


Figura 5.6 - Diagrama de fases binário  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  em condições de equilíbrio

Na figura 5.6 observa-se a variação da viscosidade das escórias do sistema  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  em função da temperatura para as basicidades 0,09 e 0,06.

Na figura 5.7 observa-se que o leve incremento de óxido de sódio na escória diminui drasticamente a viscosidade da escória, esse fenômeno é mais acentuado em menores temperaturas.

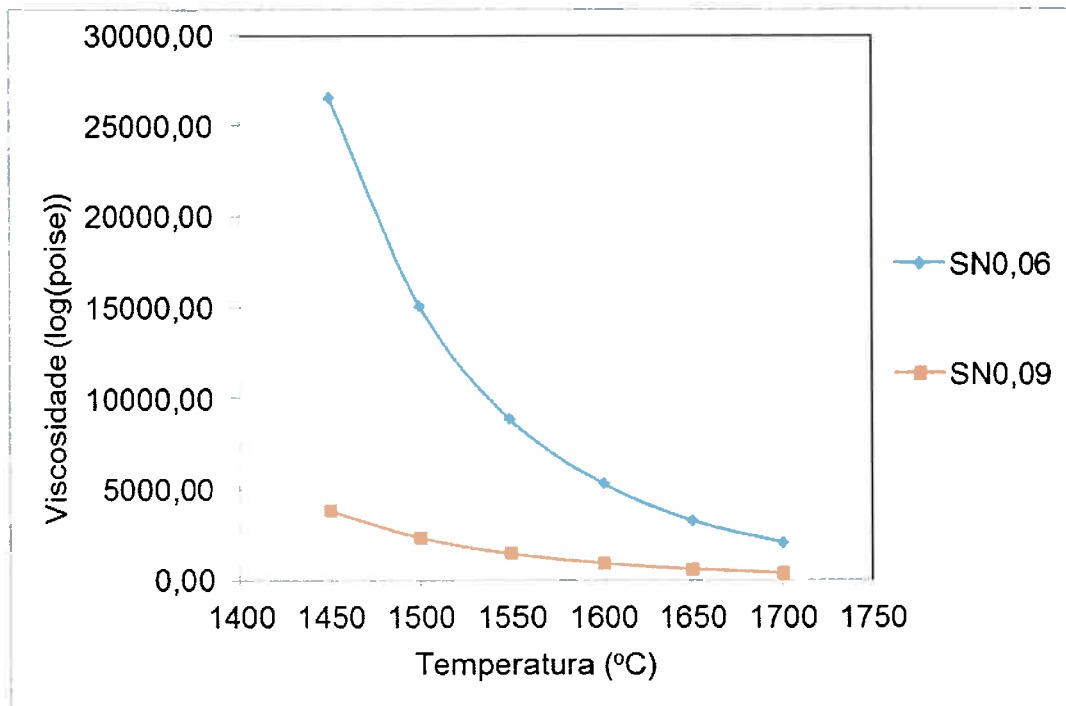


Figura 5.7 - Viscosidade em função da temperatura para escória NS0,09 = 8%Na<sub>2</sub>O-92%SiO<sub>2</sub> e NS0,06= 5,78%Na<sub>2</sub>O-94,33%SiO<sub>2</sub>

Na figura 5.8, observa-se o comportamento do sódio no silício em função do tempo de tratamento para escórias NS6 e NS6C5.

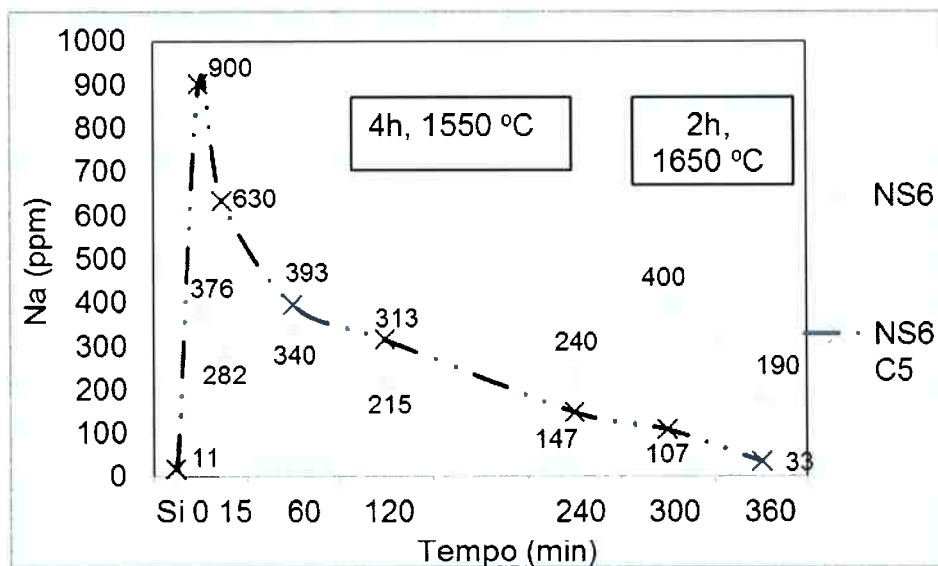


Figura 5.8- Variação do teor de sódio no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. NS6=(Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=6); NS6C5= (Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=6 + CaF<sub>2</sub> 5%).

Observa-se, na figura 5.8, maior incorporação de sódio no silício correspondente ao ensaio realizado com a presença de fluorita, provavelmente devido à maior reatividade desta escória. No entanto, a perda de Na presente no

silício, ao longo do tempo, foi muito maior que nos ensaios sem a presença de fluorita, ou seja, a maior reatividade da escória também conduziu a uma evaporação mais rápida do Na, fato que está coerente com a maior reversão de boro observada na figura 5.5.

O pó presente nos gases gerados no ensaio NS6 foram captados e analisados por difração de raios X, fluorescência de raios X e IPC OES. Os resultados são apresentados nas tabelas 5.2 e 5.3 e na figura 5.9.

Tabela 5.2- Composição química, determinada por fluorescência de raios X, no pó coletado pelos filtros no ensaio realizado com escória NS6.

Óxidos	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(%)	80,89	10,94	2,22	1,63	0,83	0,78	0,67	0,56

Tabela 5.3- Composição química (ppm), determinada por ICP OES, no pó coletado pelos filtros no ensaio realizado com escória NS6.

Elementos	B	Mn	Ca	P	Fe	Mg	Zn	Al
ppm	12,00	3,5	960,00	145,00	42,00	32,00	45,5	225,00

Na tabela 5.2, verifica-se que o pó coletado no ensaio com a escória NS6 é basicamente constituído por Na<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> (80,89% e 10,94%, respectivamente). A presença de sílica deve ser proveniente do SiO(g), formado pela interação do SiO<sub>2</sub> da escória com o Si (reação 5.3), que se reoxidou a SiO<sub>2</sub> por meio do contato com a atmosfera e interação com o Na<sub>2</sub>O gerado nos fumos.

Na análise efetuada por ICP OES (tabela 5.3), não foi determinado o teor de Na do pó coletado. Nessa tabela, verifica-se a presença de boro no pó coletado, fato que pode representar o boro parcialmente removido do silício na forma de Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, também documentado por Safarian. J. et al [56].

A figura 5.9, por sua vez, representa o espectro da difração de raios-X do pó captado, no ensaio NS6, indicando a presença de um carbonato de sódio hidratado (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O).

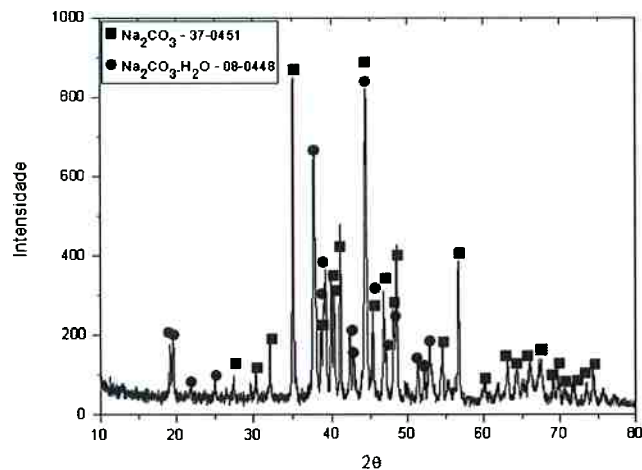


Figura 5.9- Análise de difração de raios X do pó gerado no ensaio empregando a escória NS6.

Pelos resultados mostrados na caracterização do pó gerado na experiência NS6, afirma-se que o principal constituinte é o sódio, e encontra-se, preferencialmente, na forma  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A hipótese na formação desse composto é que o sódio elementar é oxidado por ar e  $\text{CO}_2$ , formando assim o carbonato de sódio, que, em contato com alguma umidade nos filtros, propicia a formação do carbonato de sódio hidratado.

Na figura 5.10 é mostrada a comparação entre ensaios contendo sódio nas basicidades 2 e 6, na temperatura de  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . Como os teores de boro das cargas de silício utilizadas nestes ensaios eram diferentes, ou seja, o teor de boro inicial do ensaio realizado com escória de basicidade igual a 2, foi de 15 ppm, e o teor de boro do ensaio realizado com escória de basicidade igual a 6, foi de 7 ppm, padronizou-se o eixo Y como sendo representado pela relação  $C_t/C_0$ , onde  $C_0$  representa o teor de boro inicial do silício, e  $C_t$ , o teor de boro no silício no instante  $t$ .

Conforme se observa na figura 5.10, menores teores de boro foram obtidos nos ensaios realizados com o emprego da escória de basicidade igual a 6 até 120 minutos de ensaio.

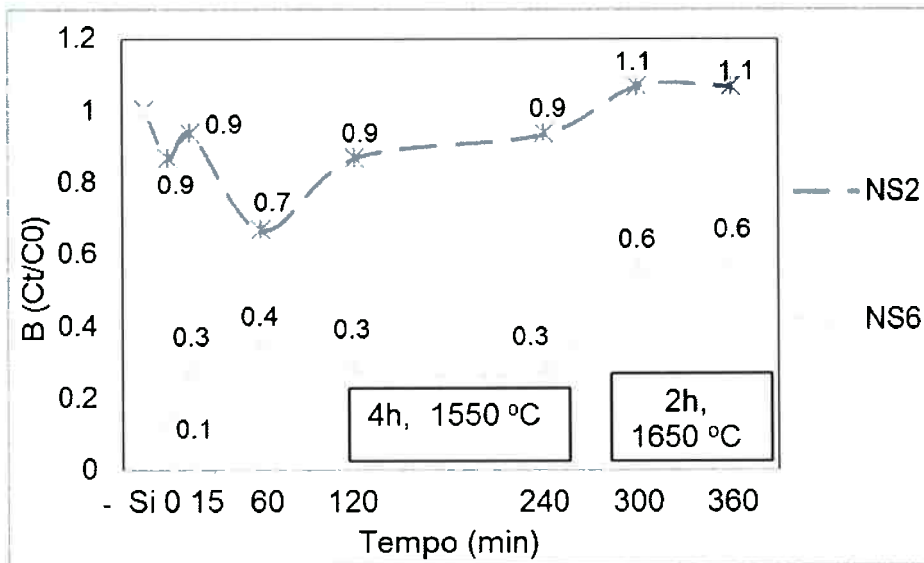


Figura 5.10 - Variação do teor de boro (ppm) no silício em função do tempo de tratamento, a 1550 °C. BS2=( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2$ ); BS6=( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6$ ). C0 = teor de boro inicial no silício e Ct = teor de boro no tempo t.

Com o intuito de entender melhor a remoção de boro em curtos instantes de tempo, foram realizados ensaios em até 30 minutos, nos quais foram avaliados os efeitos da temperatura (1550 °C e 1923 K) e tipo escória na remoção de boro do SiGM.

Na figura 5.11, é observada a comparação dos resultados de remoção de boro do silício em ensaios realizados com escória  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , de basicidade igual a 6, sem a presença de fluorita, em duas temperaturas: 1550 °C e 1650 °C, em função do tempo.

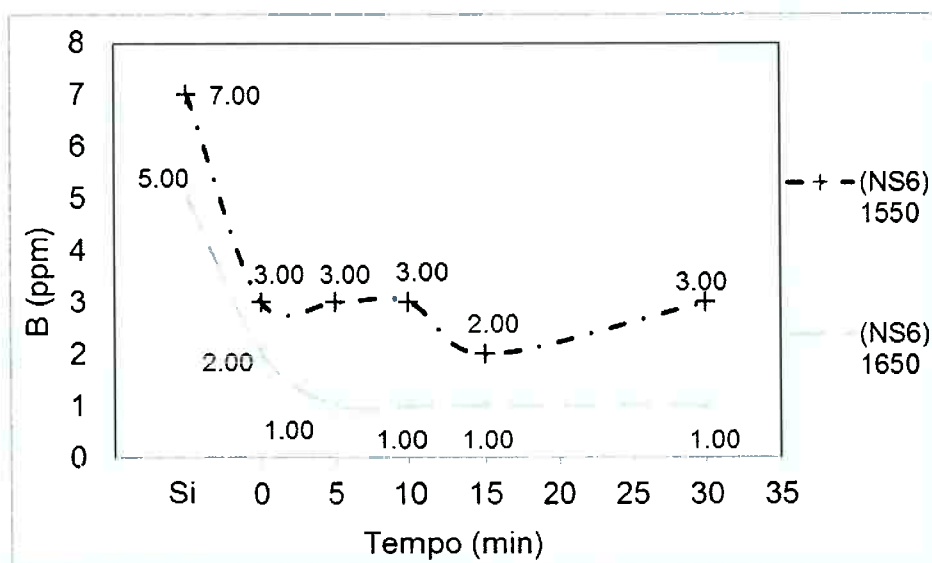


Figura 5.11- Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. (NS6)1550=( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6$ , 1550 °C ); (NS6)1650=( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6$ , 1650 °C).

Conforme se observa na figura 5.11, a redução do tempo de tratamento foi eficaz para evitar a reversão do boro. Além disso, verifica-se que a maior temperatura, 1650 °C ((NS6)1650), resulta em melhor remoção de boro, tal como esperado pela previsão termodinâmica, já que essa reação é endotérmica.

Na figura 5.12, verifica-se o comportamento do sódio durante os experimentos em menores intervalos de tempo, nos quais a incorporação de sódio foi menor na temperatura de 1650 °C, já que maiores temperaturas levam à maior reatividade da escória com o silício, ocasionando, também, maior vaporização do sódio. Outro efeito interessante no ensaio a 1550 °C é a reoxidação e posterior vaporização do sódio dissolvido no silício, após 5 minutos de dissolução total da escória no silício.

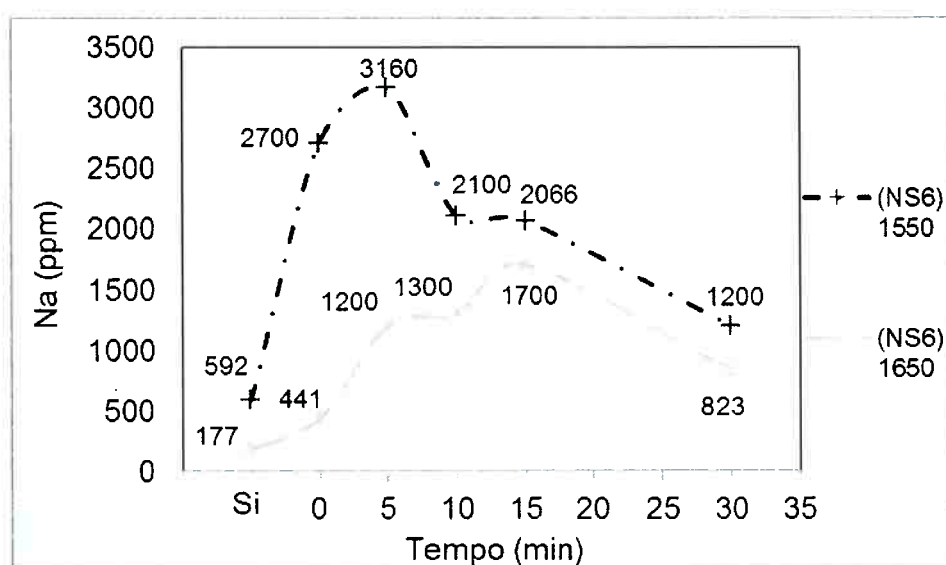


Figura 5.12- Variação do teor de sódio no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. (NS6)1550= ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6$ , 1550 °C); (NS6)1650= ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6$ , 1650 °C)

As escórias contendo sódio são consideradas promissoras na remoção de boro em condições de não equilíbrio. O maior grau de remoção de boro acontece em instantes posteriores à fusão da escória. Outro dado importante é a não incorporação significativa do sódio no silício, comportamento que elimina a possibilidade de usar outras etapas de refino para remover sódio.

### 5.1.2 Experiências com escórias contendo bário.

Devido as limitações de dados termodinâmicos de bário e óxido de bário, não foi possível realizar simulações de equilíbrio e viscosidade.

Na figura 5.13, observam-se os resultados obtidos com escórias contendo  $\text{BaO}/\text{SiO}_2$  com basicidade 6: sem  $\text{CaF}_2$  e com 5% de  $\text{CaF}_2$ .

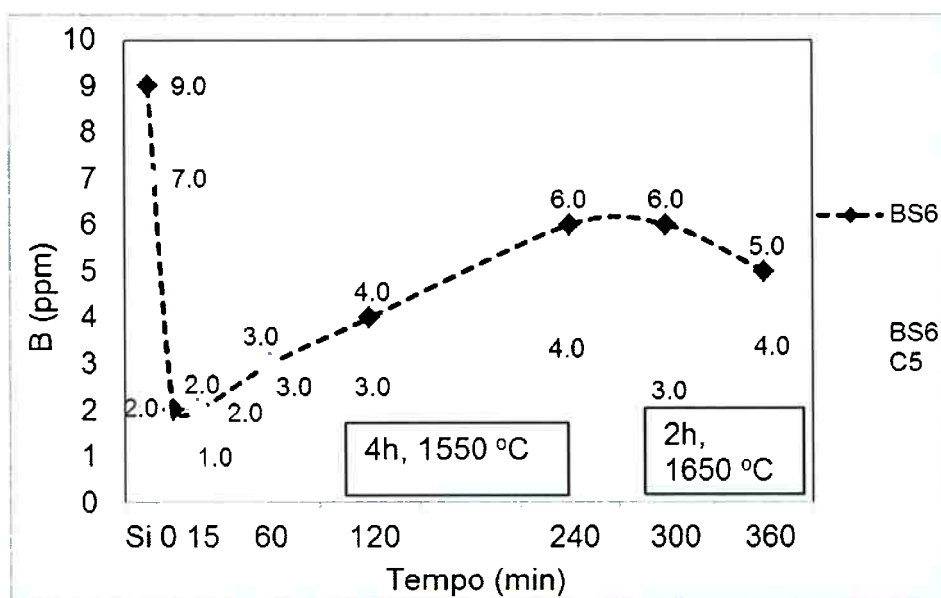


Figura 5.13- Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. BS6= ( $\text{BaO}/\text{SiO}_2=6$ ); BS6C5=( $\text{BaO}/\text{SiO}_2=6 + \text{CaF}_2$  5%).

Na figura 5.13, observa-se a queda acentuada de boro em ambas as experiências, após adição da escória, seguida de reversão gradual do boro ao aumentar o tempo de ensaio.

Ainda na figura 5.13 é observado que o melhor resultado de remoção de boro foi obtido no ensaio BS6C5, cujo comportamento é atribuído à presença de  $\text{CaF}_2$  na composição da escória, promovendo maior reatividade. Outro fator atribuído à fluorita na pré-calcinação da mistura formadora de escória é a de propiciar maior perda de  $\text{CO}_2$  da mistura, ocasionando uma menor oxidação do silício após fusão da mistura no silício líquido. Com base no  $\text{CO}_2$  remanescente da mistura de escória, após pré-calcinação e decomposição do óxido de bário na interação com o silício



líquido, como mostrado na equação 5.4, foi realizado um balanço de massa para estimar a quantidade de silício oxidado pela referida interação.



O balanço de massa mostra que a basicidade evoluiria de 6 para 4, para as escórias pré-calcinadas na presença de fluorita. Por outro lado, as escórias pré-calcinadas sem fluorita evoluiriam de uma basicidade de 6 para 2,9.

Na tabela 5.4, observa-se a composição química inicial da escória, após 4 horas a 1550 °C e, após 2 horas a 1650 °C, assim como o resultado da composição da escória calculada pelo balanço de massa.

Tabela 5.4- Composição química da escória BaO/SiO<sub>2</sub> por: fluorescência de raios X, microscopia ótica e calculada (balanço de massa)

Escória	BaO	SiO <sub>2</sub>	Si (impureza)	Basicidade
Inicial	85,71	14,29		6
4h, 1550 °C	57,43	42,57	11,48	1,35
2h, 1650 °C	36,9	63,1	10,25	0,58
Calculado	74,5	25,5		2,92

Na tabela 5.4, observa-se o teor de silício quantificado por microscopia ótica, que é descontado no resultado da composição da escória feita por fluorescência de raios X. A vaporização de Ba não foi quantificada e considerada.

Na figura 5.14 observa-se no diagrama binário BaO-SiO<sub>2</sub> que a temperatura de fusão na basicidade 6 é superior a temperatura de trabalho (1650 °C) aplicada neste trabalho, o que nos permite afirmar que acontece um forte dissolução de bário no silício proveniente da decomposição do óxido de bário contido na escória, como é corroborado nos resultados apresentados na figura 5.15. Adicionalmente, observa-se as diferentes basicidades das escórias após tratamento, observadas na tabela 5.4.

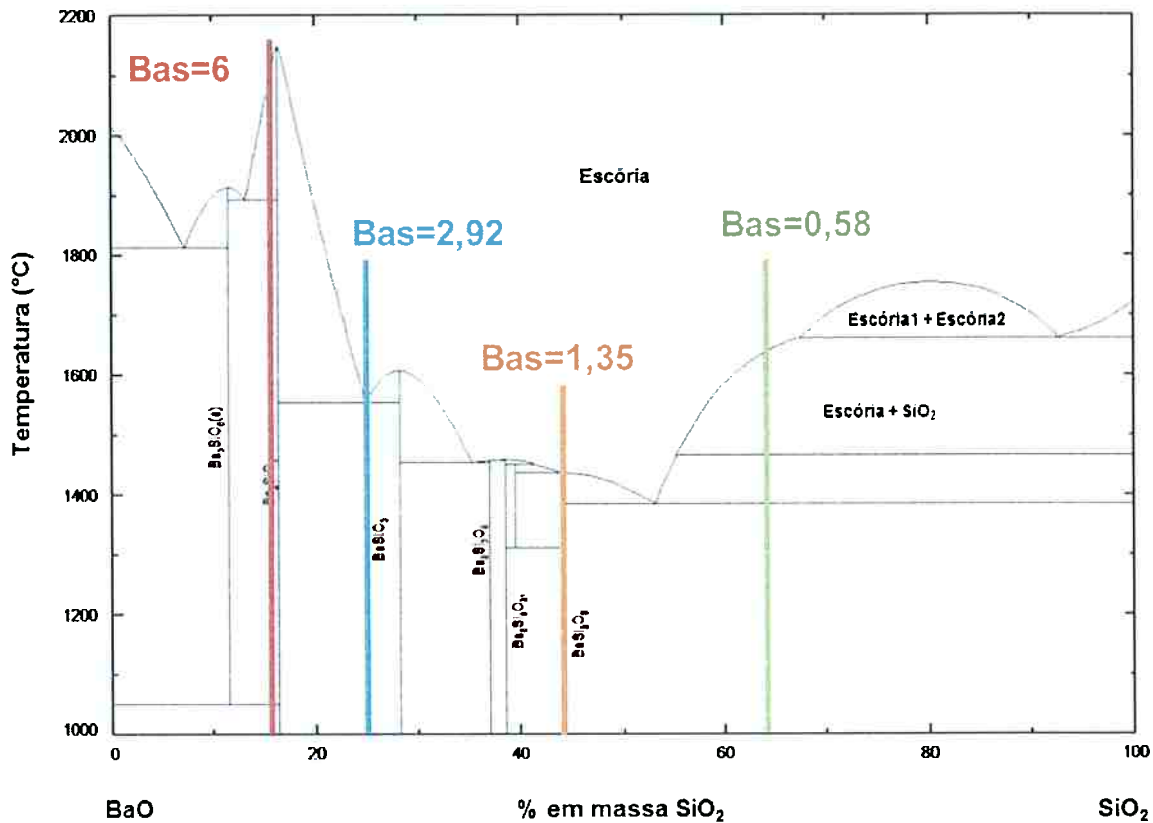


Figura 5.14 Diagrama de fases binário BaO-SiO<sub>2</sub> em condições de equilíbrio

Na figura 5.15, verifica-se que a incorporação de bário no silício é intensa e atinge teores entre 15 e 17 %, logo após a adição da escória. Após a massiva incorporação do bário, ocorre uma lenta queda propiciada pela redução da basicidade da escória, alterando o equilíbrio no sentido de diminuir o teor de Ba no silício, o que explica, também, a reversão de boro observada na figura 5.13.

Diante da incorporação de altos teores de bário no silício, uma nova etapa de remoção faz-se necessária. No entanto, a adição de bário ao silício favorece a segregação de fósforo ao contorno de grão durante um processo de solidificação lenta. O material segregado pode ser removido em etapas posteriores de lixiviação[47]

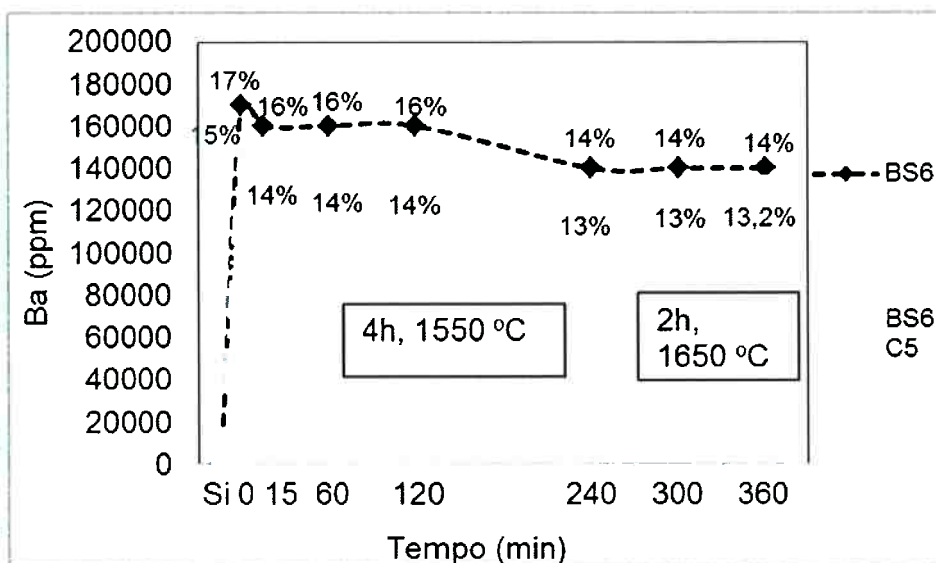


Figura 5.15- Variação do teor de bário no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. BS6= (BaO/SiO<sub>2</sub>=6); BS6C5=(BaO/SiO<sub>2</sub>=6 + CaF<sub>2</sub> 5%).

Na figura 5.16, observa-se uma comparação na remoção de boro em função do tempo de tratamento, para as escórias BaO/SiO<sub>2</sub> de basicidades 2 e 6.

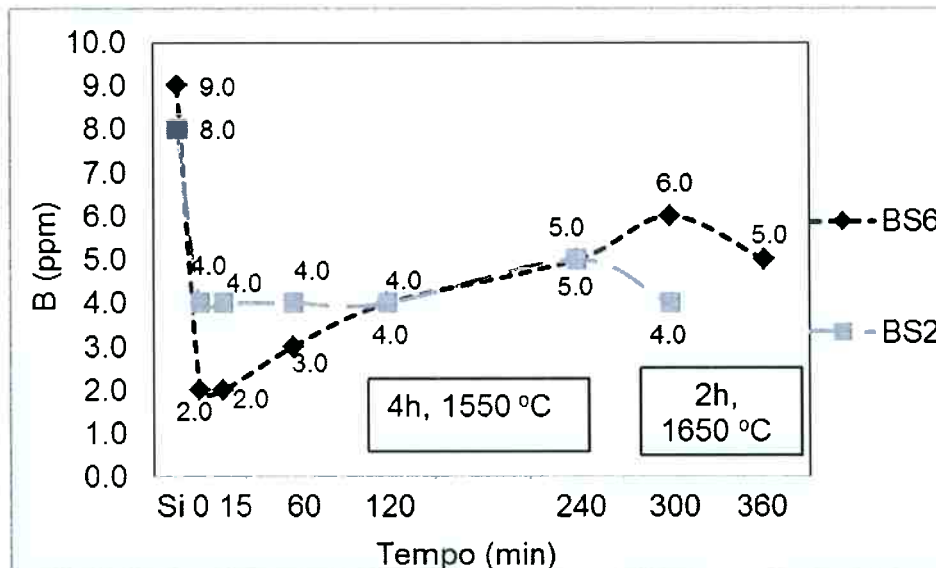


Figura 5.16- Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento. BS2=(BaO/SiO<sub>2</sub>=2); BS6=(BaO/SiO<sub>2</sub>=6).

Verifica-se que um melhor resultado de remoção de boro foi obtido com a escória de maior basicidade, até, aproximadamente, 120 minutos. Também, observa-se na figura 5.16, que a escória com maior basicidade apresenta maior

reversão, possivelmente pela maior incorporação de oxigênio devido à decomposição do carbonato de bário não calcinado na pré-calcinação.

Com base nos resultados obtidos, foram realizados ensaios com menor tempo de tratamento com o intuito de evitar a reversão do boro observada na maioria dos ensaios anteriores.

Nas experiências contendo sódio, foi avaliado o efeito da temperatura de tratamento (1550 °C e 1650 °C), e feita a comparação das escórias contendo bário e sódio com basicidade 6.

Na figura 5.17, observa-se a comparação das escórias contendo sódio e bário no mesmo grau de basicidade 6, na temperatura de 1550 °C, para um tempo de até 30 minutos de ensaio.

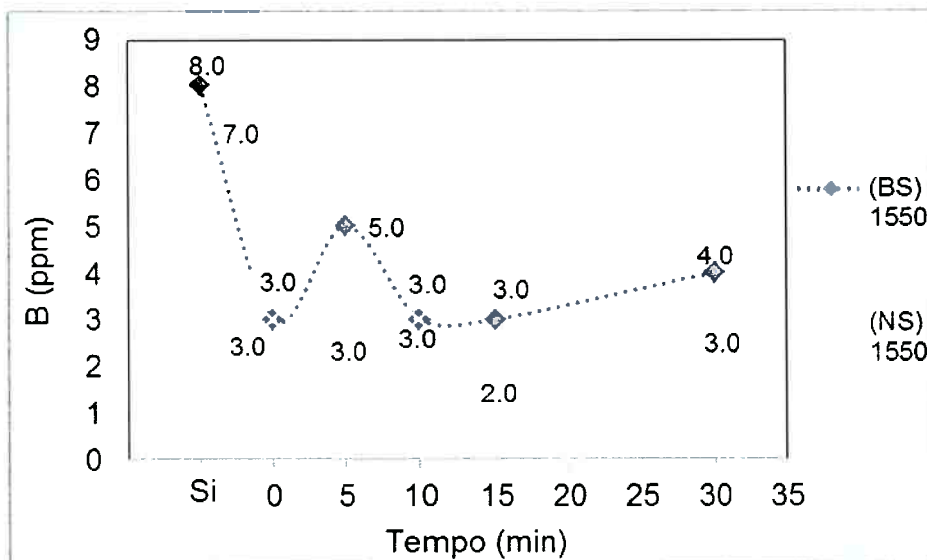


Figura 5.17- Variação do teor de boro no silício (ppm) em função do tempo de tratamento a 1550 °C. NS(1550) =  $(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=6)$ ; BS(1550) =  $(\text{BaO}/\text{SiO}_2=6)$ .

Observa-se, na figura 5.17, que a experiência com a escória NS(1550) apresenta melhores resultados em comparação a escória a escória BS (1550).

## 5.2 Resultados da avaliação dos efeitos de diferentes relações silício/escória na remoção de boro do SiGM

Foram realizados quatro ensaios com relações diferentes de silício/escória que denominaremos de: Ba (4:1), Ba (2:1), Ba (1:1) e Ba (1:2), observados na figura 5.18. Devido à heterogeneidade da amostra inicial de silício, foi adotada a relação de

B/Bo com fins comparativos nos resultados, permitindo avaliar a variação do teor de boro em função ao tempo, como é observado na figura 5.18, onde B representa o teor de boro em um instante de tempo e Bo representa o teor de boro inicial no SiGM.

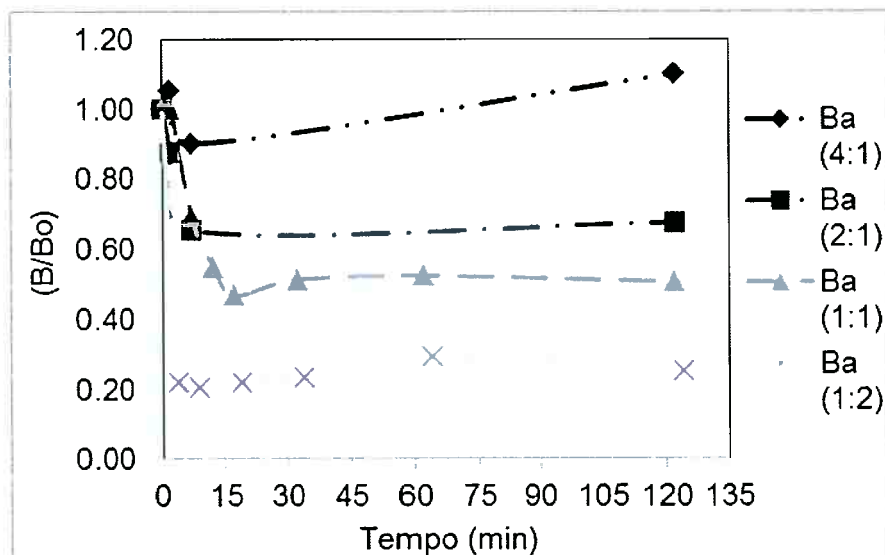


Figura 5.18- Variação do teor de boro no silício C/Co em função do tempo de tratamento do silício com escória 81,42%BaO-13,58%-SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub> na relação de Ba (4:1), Ba (2:1), Ba (1:1) e Ba (1:2) silício/escória na temperatura de 1650°C. Co = teor de boro inicial no silício e C= teor de boro no tempo t.

Na figura 5.18 observa-se que o aumento da quantidade da escória é diretamente proporcional ao aumento da remoção de boro do silício até uma relação Ba 1:2 silício/escória. A relação Ba (4:1) silício/escória não apresenta nenhum grau de remoção de boro, devido à baixa quantidade de escória

### 5.3 Resultados da avaliação do efeito do refino sucessivo na remoção de boro do SiGM

Foram realizadas duas experiências de refino sucessivo. Cada experiência de refino sucessivo consta de três ensaios realizados em série, usando o mesmo silício produzido no primeiro ensaio, sendo renovada a massa de escória em cada um. Em todos os ensaios foi usada a mesma composição de escória, 81,42 % BaO; 13,58 % SiO<sub>2</sub> e 5% CaF<sub>2</sub>. Em uma das experiências foi usada à relação silício/escória de 1:1

e na outra 1:2. Na tabela 5.5 é mostrada a massa usada nas duas relações de silício/escória para cada uma das etapas.

Tabela 5.5 - Massas iniciais e finais de silício e escória dos ensaios sucessivos, nas relações silício/escória de 1:1 e 1:2 para três etapas de refino cada uma.

Relação Silício/escória	Etapas	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)
01:01	1	460	568	446	246
	2	364	449	343	202
	3	284	350	254	134
01:02	1	300	740	283	470
	2	268	661	252	406
	3	240	592	220	330

Os ensaios foram realizados em um forno de indução sob atmosfera de argônio, na temperatura de 1650 °C. Cada etapa de ensaio nas duas relações silício/escória foram interrompidas em 15 minutos

Devido à limitação do número de amostras analisadas, o teor de boro do silício inicial antes da adição da mistura formadora de escória não foi analisado, mas foi usado o teor de boro médio analisado na matéria-prima de silício grau metalúrgico tipo 07 usado nas experiências, que foi de 9,2 ppm de boro.

Na figura 5.19 observam-se os resultados de remoção de boro ao final de cada uma das três etapas sucessivas de refino de silício, para as relações silício/escória de 1:1 e 1:2. Em ambas as experiências observou-se um maior grau de remoção na primeira etapa de refino, devido provavelmente ao maior gradiente de boro contido no silício. Também se observa em ambas as experiências uma redução constante do teor de boro no silício a cada etapa de refino. A relação de silício/escória de 1:2 apresenta um maior grau de remoção, atribuído à maior quantidade de escória no sistema.

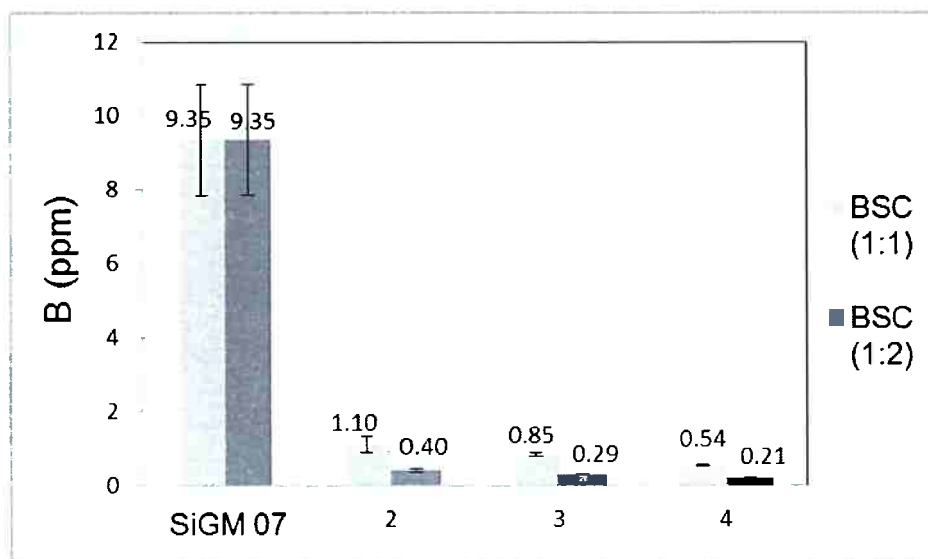


Figura 5.19-Variação do teor de boro nas três etapas de refino em série para duas quantidades de escória: Ba (1:1) se refere à escória 81,42 % BaO; 13,58 % SiO<sub>2</sub> e 5% CaF<sub>2</sub> na relação silício/escória 1:1. Ba (1:2) se refere à escória 81,42 % BaO; 13,58 % SiO<sub>2</sub> e 5% CaF<sub>2</sub> na relação silício/escória 1:2.

Os resultados dos ensaios usando matéria-prima comercial permitiram determinar o planejamento de ensaios em condições mais controladas, onde os ensaios usaram matéria-prima de grau químico.

#### 5.4 Resultados da avaliação de cinco variáveis na remoção de boro do SiGE dopado com boro usando dois sistemas de escórias

Serão apresentados os resultados da avaliação de cada uma das cinco variáveis testadas para os dois sistemas de escórias BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> e BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O.

##### 5.4.1 Efeito da temperatura

Os coeficientes de distribuição de boro no silício em função da variação da temperatura para os sistemas BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>, BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O são apresentados da figura 5.20.

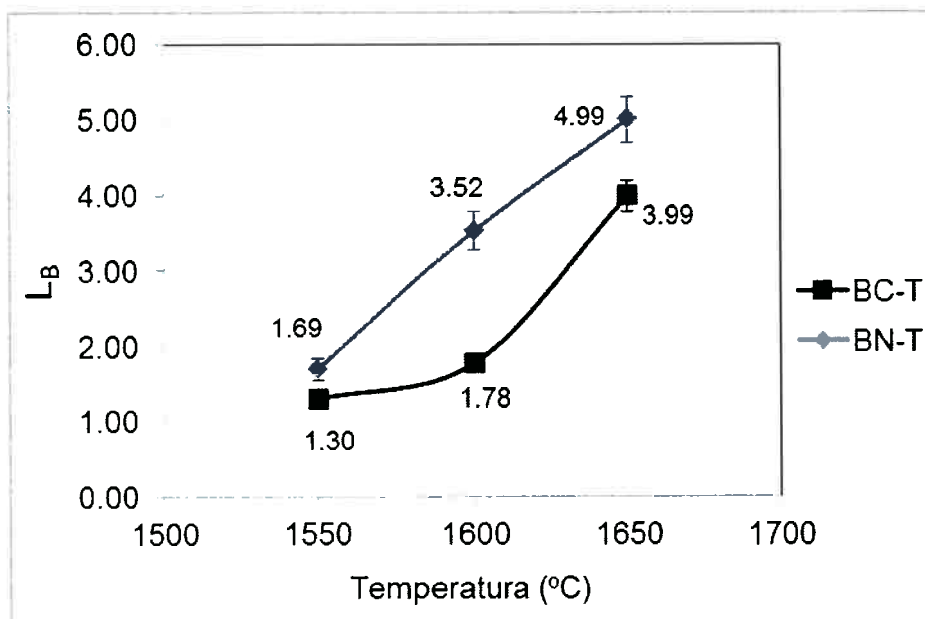


Figura 5.20 – Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função da variação da temperatura: BC-T (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:1, 15 minutos de ensaio, basicidade 6); BN-T (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:1, 30 minutos de ensaio, basicidade 6)

Na figura 5.20 é observado que o  $L_B$  aumenta com o aumento da temperatura, para ambos os tipos de escória, atingindo o valor máximo de  $L_B$  de 3,99 para BC-T e 4,99 para BN-T. O aumento do  $L_B$  em função da temperatura está ligado ao aumento da fluidez da escória e silício, aumentando dessa forma a cinética de remoção de boro do silício.

Na experiência BN-T já se previa uma maior remoção de boro a menores temperaturas (1550 °C), devido a uma menor perda de sódio por vaporização. O evento pode ser explicado pelo fato de que as experiências tiveram duração de 30 minutos, tempo suficiente para uma perda significativa de sódio, e pelo fato de ao término dos 30 minutos estar presente um evento de reversão de boro da escória para o silício, como é observado na figura 6. Nas três temperaturas avaliadas, o sódio, além de atuar como fluxante, quebrando a rede polimérica formada pelo SiO<sub>2</sub>, também forma um composto intermetálico volátil com boro [56] (por exemplo, Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), melhorando, assim, a cinética de remoção de boro. O baixo teor de sódio presente na escória após o tratamento pode indicar que, a maiores intervalos de ensaio, o sódio exerce pouca influência na remoção de boro em comparação a outro óxido básico que é o bário presente na escória.



Na tabela 5.6 observa-se que o aumento da temperatura favorece a perda de massa de escória tanto para o silício como para os dois sistemas de escória.

Tabela 5.6 - Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável temperatura, nos sistemas BC-Q (basicidade 6, 5%  $\text{CaF}_2$ , relação silício/escória 1:1, 15min) e BN-Q (basicidade 6, 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , relação silício/escória 1:1, 30min) e  $L_B$ .

Ensaio	Temperatura (°C)	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)	$L_B$ (%B)/[%B]
BC-T	1550	22,5	22,5	21,60	13,7	1,30
	1600	22,5	22,5	20,50	12,5	1,78
	1650	22,5	22,5	20,30	13,6	3,99
BN-T	1550	22,5	22,5	16,3	9,50	1,69
	1600	22,5	22,5	14,8	8,30	3,52
	1650	22,5	22,5	13,6	7,40	4,99

O sistema BN-T apresenta uma maior perda de silício em comparação com o sistema BC-T. Esse evento pode estar relacionado ao maior caráter de oxidação da escória devido à decomposição do carbonato de sódio na interação com o silício líquido.

#### 5.4.2 Efeito da basicidade

Na figura 5.21 e tabela 5.7 são apresentados os resultados de  $L_B$  em função da variação da basicidade para os sistemas  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  (BC-B),  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (BN-B).

Observa-se que o sistema BN-B apresenta maiores  $L_B$  nas basicidades 2 (11.80 ppm) e 4 (15.61 ppm) em comparação com o sistema BC-B. No intervalo de basicidade de 2 a 4 ambos os sistemas apresentam valores crescentes em função da basicidade, fato que pode ser explicado pela diminuição da atividade do  $\text{SiO}_2$  da escória, permitindo a decomposição em  $\text{Si}_{(l)}$  e  $\underline{\text{O}}$ , aumentando, dessa forma, a pressão parcial de oxigênio no sistema, favorecendo a formação de óxido de boro. Outro fator importante no uso de escórias de alta basicidade é a maior geração de íons de oxigênio, produto da decomposição de óxidos básicos como:  $\text{BaO}$ , e  $\text{Na}_2\text{O}$  que permitem a formação de  $\text{BO}_3^{3-}$  mais estável na fase escória.

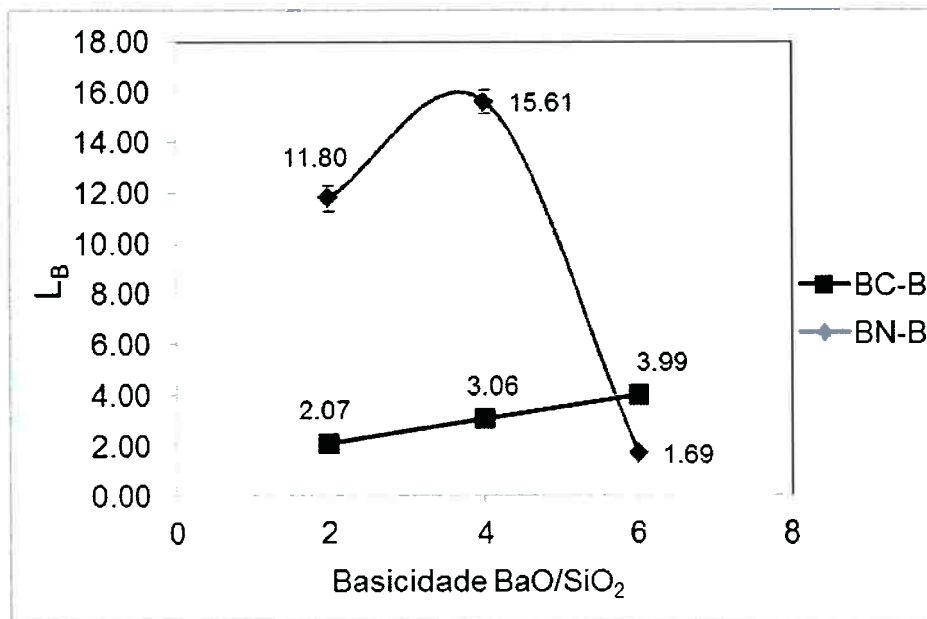


Figura 5.21 – Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função da basicidade: BC-B (relação silício/escória 1:1, 15 minutos de ensaio, 1650 °C, 5%CaF<sub>2</sub>); BN-B (relação silício/escória 1:1, 30 minutos de ensaio, 1550 °C, 10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

No caso da comparação dos sistemas para a basicidade 6 os eventos são invertidos. Isso pode estar ligado a uma maior cinética de remoção de boro nos primeiros instantes de interação com a escória líquida, e ao fato de que a 30 minutos de ensaio a reversão já houvesse acontecido. Caso similar é observado nos resultados de  $L_B$  em função do tempo usando o mesmo tipo de escória, figura 5.24.

Tabela 5.7 - Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável basicidade nos sistemas BC-B (1650 °C, relação silício/escória 1:1, 5% CaF<sub>2</sub>, 15min) e BN-B (1550 °C, relação silício/escória 1:1, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30min) e  $L_B$ .

Ensaio	Basicidade (BaO/SiO <sub>2</sub> )	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)	$L_B$ (%B)/[%B]
BC-B	2	22,50	22,50	17,60	10,50	2,07
	4	22,50	22,50	18,90	11,50	3,06
	6	22,50	22,50	20,30	13,60	3,99
BN-B	2	22,50	22,50	13,80	9,20	11,80
	4	22,50	22,50	14,50	10,50	15,61
	6	22,50	22,50	16,30	9,50	1,69

Observa-se na tabela 5.7 uma menor massa de silício para menores basicidade de escória, o que pode estar atrelado à menor absorção de bário no silício.

### 5.4.3 Efeito do fluxante

Foram avaliados os efeitos dos fluxantes  $\text{CaF}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no coeficiente de distribuição de boro entre a escória e o silício ( $L_B$ ), para os sistemas  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  (BC-B),  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (BN-B). Os resultados são observados na figura 5.22 e tabela 5.8.

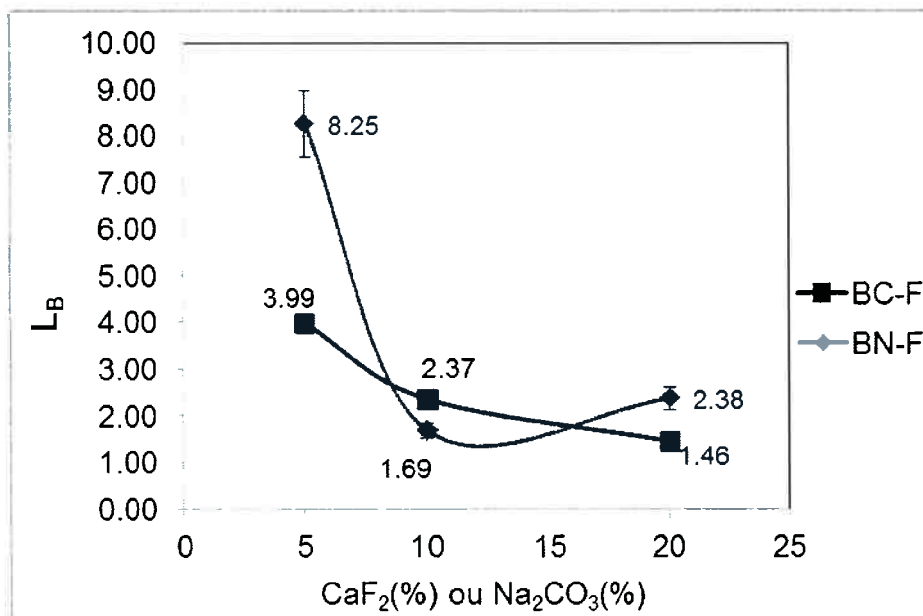


Figura 5.22 – Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função a variação do fluxante: BC-F (relação silício/escória 1:1, 15 minutos de ensaio, basicidade 6, 1650 °C); BN-T (relação silício/escória 1:1, 30 minutos de ensaio, basicidade 6, 1550 °C)

Observa-se na figura 5.22 que o aumento da  $\text{CaF}_2$  de 5% até 20% no sistema BC-F diminui o  $L_B$  de 3.99 até 1.46. O mesmo fenômeno também foi observado por Teixeira [8], no qual a presença de altos teores de  $\text{CaF}_2$  diminuem o  $L_B$ . Na adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como fluxante no sistema BN-F, observa-se o maior  $L_B$  (8.25) a 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e o menor  $L_B$  (1.69) para 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Os menores  $L_B$  podem estar relacionados com uma rápida decomposição do carbonato de sódio e dissolução do sódio, provocando uma maior geração de oxigênio ao sistema, favorecendo a formação de  $\text{SiO}_2$ , acidificando dessa maneira a escória e favorecendo a reversão de boro da escória no silício. Outro fator a ser considerado é o tempo de 30 minutos de ensaio, tempo suficiente para que a maior parte do sódio contido na escória tenha se vaporizado.

Observa-se que em ambos os tipos de fluxante, teores maiores que 5% da composição inicial da escória apresentam efeito negativo na remoção de boro do silício.

Na tabela 5.8 é apresentada a perda de massa de silício e escória para os sistemas BC-F e BN-F, na qual ambos os sistemas apresentam uma diminuição da massa de silício em função do aumento do teor de fluxante. No caso do aumento de  $\text{CaF}_2$ , ele pode estar atrelado a uma maior interação entre a escória e silício devido à maior fluidez da escória. Já o aumento de carbonato de sódio pode estar atrelado principalmente ao maior caráter oxidante da escória devido à decomposição do carbonato de sódio na adição da escória no silício líquido.

Tabela 5.8 - Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável teor de fluxante nos sistemas BC-Q (1650 °C, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 15min) e BN-Q (1550 °C, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 30min) e  $L_B$ .

Ensaio	Fluxante (%)	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)	$L_B$ (%B)/[%B]
BC-F	5	22,50	22,50	20,30	13,60	3,99
	10	22,50	22,50	18,30	11,20	2,37
	20	22,50	22,50	17,40	11,70	1,46
BN-F	5	22,50	22,50	18,10	12,30	8,25
	10	22,50	22,50	16,30	9,50	1,69
	20	22,50	22,50	14,40	10,00	2,38

#### 5.4.4 Efeito da relação silício/escória

Na figura 5.23 e tabela 5.9 observam-se os resultados do efeito da variação da relação silício/escória no  $L_B$  para os sistemas  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  (BC-Q),  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (BN-Q).

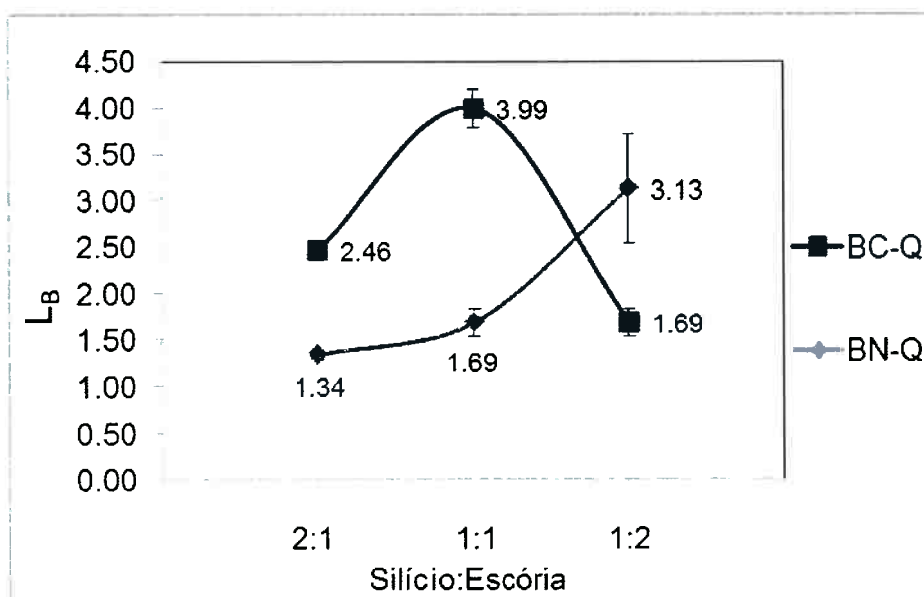


Figura 5.23 – Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função da variação da relação silício/escória: BC-Q (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, 15 minutos de ensaio, basicidade 6, 1650 °C); BN-Q (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 minutos de ensaio, basicidade 6, 1550 °C)

Observa-se no sistema BC-Q, que o  $L_B$  aumenta na relação de silício/escória 2:1 ( $L_B=2.46$ ) para 1:1 ( $L_B=3.99$ ) e diminui na relação 1:2 ( $L_B=1.69$ ). É esperado um aumento do  $L_B$  ao incrementar a quantidade de escória no sistema, isso devido ao maior caráter oxidante da escória (O<sup>2-</sup> e O<sub>2</sub>) para oxidar boro dissolvido no silício, como é observado nas relações silício/escória 2:1 e 1:1. A diminuição do  $L_B$  na relação silício/escória 1:2 é provavelmente resultado do aumento da viscosidade da escória, por consequência da menor incorporação de bário da escória ao silício na forma de bário elementar, já que a massa de silício referente à escória é duas vezes menor.

No sistema BN-Q o  $L_B$  aumenta com o aumento da quantidade de escória no sistema, obtendo seu valor máximo de  $L_B$  (3.13) na relação silício/escória de 1:2.

O maior  $L_B$  do sistema BN-Q para uma relação silício/escória 1:2 em comparação com o sistema BC-Q, pode ser resultado da maior composição de bário no sistema BC-Q que no sistema BN-Q. Outro fator interessante é a maior incorporação de SiO<sub>2</sub> na escória produto da oxidação do silício elementar devido à decomposição Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e posterior vaporização do Na<sub>2</sub>O.

Na tabela 5.9 são apresentadas as massas iniciais e finais do silício e escórias para as seis relações de silício/escória testadas.

Tabela 5.9 - Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável de relação silício/escória, nos sistemas BC-Q (1650 °C, basicidade 6, 5%CaF<sub>2</sub>, 15min) e BN-Q (1550 °C, basicidade 6, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30min) e L<sub>B</sub>

Ensaio	Relação (Silício/Escória)	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)	L <sub>B</sub> (%B)/[%B]
BC-Q	02:01	30,00	15,00	26,70	9,75	2,46
	01:01	22,50	22,50	20,30	13,60	3,99
	01:02	15,00	30,00	12,30	23,00	1,69
BN-Q	02:01	30,00	15,00	25,30	7,70	1,34
	01:01	22,50	22,50	16,30	9,50	1,69
	01:02	15,00	30,00	10,50	17,80	3,13

#### 5.4.5 Efeito do tempo

Na figura 5.24 e tabela 5.10 observam-se os resultados do efeito da variação do tempo no L<sub>B</sub> para os sistemas BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (BC-tempo), BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (BN-tempo).

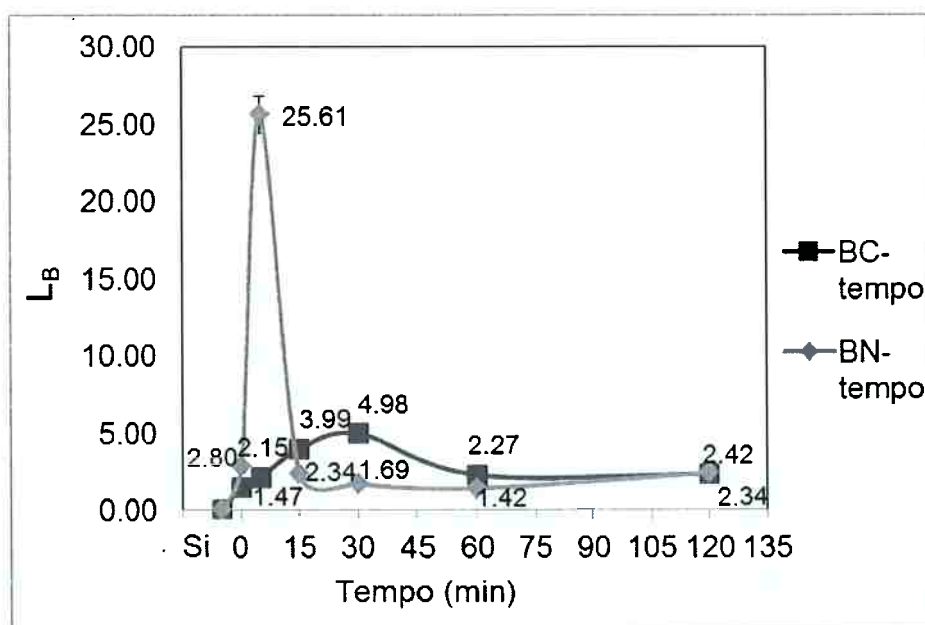


Figura 5.24 – Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função da variação do tempo: BC-T (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 1650 °C); BN-T (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:1, basicidade 6, 1550 °C)

Na figura 5.24 são mostrados os resultados do coeficiente de distribuição do boro entre o silício e a escória ( $L_B$ ) em função do tempo de experiência. Todas as experiências foram realizadas usando a mesma composição de escória, relação silício/escória de 1:1, temperatura de 1650 °C e basicidade de escória de 6.

No sistema BC-tempo observa-se um aumento constante do  $L_B$  após fusão total da escória até os 30 minutos de ensaio, quando é atingido o maior  $L_B$  (4.98). Após 30 minutos de ensaios, é observada a reversão de boro da escória ao silício para os tempos de ensaio de 60 e 120 minutos. Os últimos resultados de 60 e 120 minutos apresentam valores similares de  $L_B$  o que pode indicar que o sistema atingiu o equilíbrio.

No sistema BN-tempo observa-se que o maior  $L_B$  (25.61) é atingido após 5 minutos de ensaio, quando é observada uma forte reversão de boro da escória ao silício. Esse evento pode estar atrelado à forte perda de sódio por vaporização e diluição de bário no silício (~15%), propiciando uma diminuição da basicidade e desestabilizando a presença do óxido de boro na fase escória.

Todos os resultados de  $L_B$  após 15 minutos de ensaio apresentam valores próximos, indicando uma possível condição de equilíbrio.

Na tabela 5.10 são mostradas as massas iniciais e finais de silício e escória para os ensaios realizados para os dois sistemas de escórias BC-T e BN-T. Observa-se que o silício, em ambos sistemas, diminui em função do tempo de ensaio, indicando uma perda constante de massa de silício e escória, provavelmente devido às reações de redução dos óxidos presentes na escória pelo carbono do cadinho de grafite e pela perda de silício na forma de  $\text{SiO}(g)$  pela reação com o  $\text{SiO}_{2(l)}$  da escória.



Tabela 5.10 - Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável tempo nos sistemas BC-Q (1650 °C, basicidade 6, 5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:1) e BN-Q (1550 °C, basicidade 6, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:1) e L<sub>B</sub>

Ensaio	Tempo (min)	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)	L <sub>B</sub> (%B)/[%B]
BC-T	0	22,5	22,5	22,00	15,70	1,47
	5	22,5	22,5	21,40	14,50	2,15
	15	22,5	22,5	20,30	13,50	3,99
	30	22,5	22,5	18,30	10,30	4,98
	60	22,5	22,5	14,50	9,50	2,27
	120	22,5	22,5	9,80	8,30	2,42
BN-T	0	22,5	22,5	21,80	11,25	2,80
	5	22,5	22,5	20,40	11,00	25,61
	15	22,5	22,5	18,90	10,80	2,34
	30	22,5	22,5	16,30	9,50	1,69
	60	22,5	22,5	13,20	8,40	1,42
	120	22,5	22,5	9,50	6,50	2,34

Na figura 5.25 e tabela 5.11, observam-se os resultados do efeito da variação do tempo em função ao L<sub>B</sub>, usando uma relação silício/escória de 1:2 para os dois sistemas de escória BaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (BC-tempo), BaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (BN-tempo).

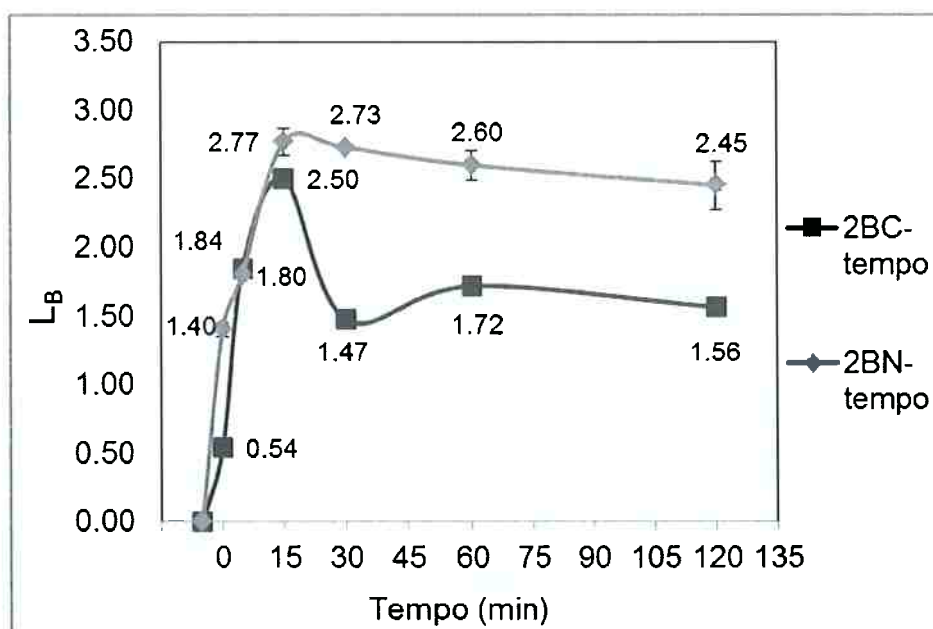


Figura 5.25 – Coeficiente de distribuição entre o boro na escória e silício em função da variação do tempo: BC-T (81.42%BaO-13.58%SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:2, basicidade 6, 1650 °C); BN-T (77.14%BaO-12.86%SiO<sub>2</sub>-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:2, basicidade 6, 1550 °C)



Nos dois sistemas 2BC-tempo e 2BN-tempo observa-se um aumento constante do  $L_B$  durante e após a fusão total da escória no silício até 15 minutos de ensaio. Após 15 minutos, acontece reversão de boro da escória ao silício. A reversão de boro da escória ao silício é mais acentuada no sistema 2BC-tempo que no sistema 2BN-tempo.

Observa-se que no sistema 2BC-tempo o maior  $L_B$  é obtido em menor tempo em comparação com o sistema BC-tempo (figura 5.17), porém com menor eficiência de refino.

O maior  $L_B$  em curto tempo de ensaio pode estar atrelado a uma maior interação silício-escória ao se tratar de uma experiência com duas vezes mais massa de escória que silício. O menor valor atingido, em comparação com as experiências usando uma relação silício/escória de 1:1, poderia ser explicado uma maior viscosidade da escória, produto solução saturada de bário no silício, provocando uma maior temperatura *liquidus* na escória.

No sistema 2BC-tempo após 30 minutos de ensaio, são observados resultados similares nos tempos de ensaios de 60 e 120 minutos, o que nos fornece indícios de que o equilíbrio foi atingido.

No sistema 2BN o maior  $L_B$  foi de 2,77 nos 15 minutos de ensaio, seguido de reversão de boro da escória ao silício. As amostras analisadas nos tempos de 30, 60 e 120 minutos apresentam resultados de  $L_B$ , similares que tenderiam a uma condição de equilíbrio.

A maior  $L_B$  em menores tempos de ensaio do sistema BC-tempo em comparação com o sistema 2BC-tempo pode estar atrelada ao aumento da temperatura *liquidus* da escória propiciando uma maior viscosidade da escória na temperatura de trabalho, devido a uma maior relação de escória em função ao silício.

Na tabela 5.11 são mostradas as massas iniciais e finais do silício e escória dos ensaios realizados para avaliar o efeito da temperatura para uma relação de silício/escória de 1:2. Observa-se uma diminuição da massa de silício e escória em função do tempo de tratamento. Os fenômenos atrelados a esse evento são os mesmos descritos nos ensaios com a relação de silício/escória 1:1. O sistema 2BN-T apresenta uma menor massa final em comparação com o sistema 2BC-T devido possivelmente à maior perda de massa do carbonato de sódio após decomposição em  $\text{Na}_2\text{O}$  e volatilização do sódio elementar.

Tabela 5.11 - Variação da massa de silício e escória na avaliação da variável tempo nos sistemas BC-Q (1650 °C, basicidade 6, 5%CaF<sub>2</sub>, relação silício/escória 1:2) e BN-Q (1550 °C, basicidade 6, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, relação silício/escória 1:2) e L<sub>B</sub>

Ensaio	Tempo (min)	Si inicial (g)	Escória inicial (g)	Si final (g)	Escória final (g)	L <sub>B</sub> (%B)/[%B]
2BC-T	0	15	30	14,50	26,40	0,54
	5	15	30	13,50	24,30	1,80
	15	15	30	12,30	23,00	2,50
	30	15	30	11,20	22,50	1,47
	60	15	30	10,00	22,30	1,72
	120	15	30	8,20	20,70	1,56
2BN-T	0	15	30	13,10	18,50	1,40
	5	15	30	11,50	17,60	1,84
	15	15	30	11,20	17,00	2,77
	30	15	30	10,50	17,80	2,73
	60	15	30	9,80	16,40	2,60
	120	15	30	8,50	15,00	2,45

## 5.5 Aplicação industrial

As experiências usando matéria-prima comercial e matéria-prima de grau químico foram programadas com o objetivo de ter aplicação industrial. A matéria-prima comercial e o processo usado neste trabalho mostram-se promissores na aplicação industrial, não apresentando, aparentemente, contaminação de boro no processo.

Os coeficientes de distribuição de boro entre o silício e escória obtidos neste trabalho podem ser usados como aproximações nas aplicações industriais.

O coeficiente de distribuição de boro entre o silício e escória  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$  apresenta uma eficiência de remoção de boro de 96,2% para 5 minutos de ensaio.

No uso da escória  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  para o refino sucessivo em três etapas observou-se uma eficiência de refino de boro de 88,23%, 90,9% e 94,22% para a primeira, segunda e terceira etapa, respectivamente. Cada etapa de refino foi de 15 minutos. O curto intervalo tempo dos processos, o aproveitamento energético no uso de ensaios sucessivos no estado líquido e o possível reaproveitamento de escória tomam o processo de remoção de boro via escória, por etapas sucessivas, atrativo para aplicação industrial.

O silício com alto teor de bário dissolvido (~15%) pela interação com escória ( $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) após remoção de boro pode ser usado na etapa de remoção de fósforo por lixiviação, na qual o bário contido no silício facilitaria a migração do fósforo no silício para o limite de grau, permitindo, dessa forma, uma maior eficiência de remoção de fósforo por lixiviação. O bário contido no silício pode ser removido facilmente por oxidação, na qual o silício é refundido e oxidado pela injeção de oxigênio.

## 6 CONCLUSÕES

Na avaliação do efeito de quatro sistemas de escórias na remoção de boro do silício usando as variáveis: relação silício/escória 1:1, temperaturas (1550 °C e 1650 °C), e tempos, conclui-se que:

- Os quatro sistemas apresentam significativa remoção de boro do silício em tempos inferiores a 15 minutos de ensaios após fusão da escória no silício, observando em tempos posteriormente reversão de boro da fase escória para o silício;
- Os quatro sistemas são favorecidos com o aumento da basicidade de 2 para 6.
- No aumento sequencial da temperatura, não é observável efeito na remoção de boro no aumento da temperatura de 1550 °C a 1650°C após 4 horas de ensaio;
- O uso de 5%  $\text{CaF}_2$  nas escórias  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  e  $\text{BaO-SiO}_2$  usando basicidade 6 favorece a remoção de boro do silício;
- A diminuição da basicidade  $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e  $\text{BaO-SiO}_2$  nas escórias após fusão da escória acontece principalmente pela dissolução do bário no silício de até ~15% e ~17% no caso das escórias com e sem  $\text{CaF}_2$ , respectivamente;
- A diminuição da basicidade de  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$  está atrelada, principalmente, à perda de sódio por vaporização.

Na avaliação do efeito de diferentes relações de silício/escória (4:1, 2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício a 1650°C em diferentes tempos, para o sistema 81,42%BaO-13,58%- $\text{SiO}_2$ -5% $\text{CaF}_2$ , concluiu-se que:

- O aumento da quantidade de escória nas relações de silício/escória de 4:1 a 1:2 favorece a remoção de boro;

Na avaliação do efeito do refino sucessivo na remoção de boro do silício, em um sistema 81,42%BaO-13,58%-SiO<sub>2</sub>-5%CaF<sub>2</sub>, a 1650 °C, usando as relações de silício/escória de 1:1 e 1:2, concluiu-se que:

- O refino sucessivo em três etapas favorece a remoção de boro do silício, nas relações silício/escória 1:1 e 1:2, obtendo-se teores finais de 0,54 ppm B e 0,21 ppm B, respectivamente;

Na avaliação do efeito da temperatura (1550 °C, 1600 °C e 1650 °C), basicidade (2, 4 e 6), fluxantes (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CaF<sub>2</sub>), tempo (0, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos) e relação silício/escória (2:1, 1:1 e 1:2) na remoção de boro do silício em dois conjuntos de escórias (BaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> e BaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>), pode se concluir que:

- O aumento da temperatura de 1550 °C até 1650 °C favorece a remoção de boro, para ambos os sistemas, gerando o maior L<sub>B</sub> no sistema BN-T.
- O aumento de basicidade de 2 até 6 para ambos os sistemas aumenta os L<sub>B</sub> com exceção da basicidade 6 do sistema BN-B.
- O aumento do fluxante CaF<sub>2</sub> de 5% até 20% diminui o L<sub>B</sub>. Evento similar acontece com o uso de 5% e 20%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como fluxante, com exceção do L<sub>B</sub> para 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que não acompanha essa tendência.
- O aumento do L<sub>B</sub> é favorecido pelo aumento da quantidade de escória na relação silício/escória 2:1 até 1:2 para os sistemas BC-Q e BN-Q, com exceção da relação silício/escória 1:2 do sistema BC-Q que não acompanha a tendência de crescimento do L<sub>B</sub> em função do aumento da quantidade de escória.
- O maior L<sub>B</sub> (25,61) no sistema BN-T acontece a 15 minutos e o maior L<sub>B</sub> (4,98) nos sistema BC-T acontece a 30 minutos de ensaio. Após o tempo dos valores máximos de L<sub>B</sub> aconteceu reversão de boro da fase escória ao silício.
- O maior L<sub>B</sub> nos sistemas 2BC-tempo e 2BN-tempo foram 2,5 para 15 minutos de ensaio e 2,77 para 30 minutos de ensaio, respectivamente. Após o tempo dos valores de máximo de L<sub>B</sub> aconteceu reversão de boro da escória ao silício em ambos os sistemas.

## REFERÊNCIAS

1. BRAGA, A. F. B. et al. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 92, n. 4, p. 418-424, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702480700400X>>. Acesso em: 22 fev. 2013.
2. ALEMANY, C., TRASSY, C., PATEYRON, B, LI, K-I, DELANNOY, Y. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 72, n. 1-4, pp. 41-48, 2002.
3. TANG, K. et al. Removal of Boron in Silicon by H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Gas Mixtures. **Jom**, [s.l.], v. 64, n. 8, p. 952–956, 2012. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11837-012-0368-3>>. Acesso em: 20 fev. 2013.
4. SAFARIAN, J. et al. Boron Removal from Silicon by Humidified Gases. **Metallurgical and Materials Transactions E**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 41–47, march, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s40553-014-0007-8>>. Acesso em: 16 Apr. 2014
5. NORDSTRAND, E. F.; TANGSTAD, M. Removal of Boron from Silicon by Moist Hydrogen Gas. **Metallurgical and Materials Transactions B**, [s.l.], v. 43, n. 4, p. 814–822, 2012.
6. JAKOBSSON, L. K. Distribution of Boron and Calcium between Silicon and Calcium Silicate Slags. In: ØVRELID, E. (Org.). **International Smelting Technology Symposium**. [s.l.: s.n.], 2012, p. 1–21.
7. JOHNSTON, M. D; BARATI, M. Effect of slag basicity and oxygen potential on the distribution of boron and phosphorus between slag and silicon. **J. Non. Cryst. Solids** [s.l.], v. 357, n. 3, p. 970–975, 2011.
8. TEIXEIRA, L. A. V.; MORITA, K. Removal of Boron from Molten Silicon Using CaO – SiO<sub>2</sub> Based Slags. **ISIJ Int.**, [s.l.], v. 49, n. 6, p. 783-787, 2009.
9. CAI, J. et al. Boron removal from metallurgical silicon using CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slags. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [S.l.], v. 21, n. 6, p. 1402–1406, jun. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100363261160873X>>. Acesso em: 29 mar. 2013.
10. LUO, D-W. et al. Removal of boron from metallurgical grade silicon by electromagnetic induction slag melting. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** [s.l.], v.21, n. 5, p. 1178-1184, 2011.

11. NOGUCHI, R. et al. Thermodynamics of Boron in a Silicon Melt. **Metallurgical and a materials transactions**, [s.l.], v. 25, p. 903-907, dec.1994.
12. SUZUKI, K.; SUGIYAMA, K.; TAKANO, N.S. Thermodynamic for removal of boron from metallurgical silicon by flux treatment. **1Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. 10.**, Lisbon, Portugal; 1991. p. 273–5.
13. FERREIRA NETO, J. B. **Estudo termodinâmico do comportamento das impurezas alumínio e cálcio contidas no silício em contato com escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo; 1991.
14. FERREIRA NETO, J. B., MARTORANO, M. A., OLIVEIRA, T. S. Refino de silício por solidificação direcional. **Revista Brasileira Energia Solar**. v.1, pp.118–126, 2010.
15. FERREIRA NETO, J. B., TAKANO, C., OLIVEIRA, P. C. Equilíbrio metal/escória para refino de silício em relação as impurezas Ca e Al. **Metal Mater ABM**. v. 5, pp. 251–254, 1997.
16. FERREIRA NETO, J. B, TOSETTI, J.P., BENEDUCE NETO, F., WOLVOVICH, J. J. Refino de silício grau metalúrgico parte II. **Metal Mater ABM**. v. 5, n, 5, pp. 226–235, 1995.
17. FERREIRA NETO, J. B, TOSETTI, J.P., BENEDUCE NETO, F., WOLVOVICH, J. J. Refino de silício grau metalúrgico - parte I. **Metal Mater ABM**. V. 9, pp. 914–30, 1994.
18. OLIVEIRA, T. S. **Refino de silício por solidificação direcional**. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
19. RIBEIRO, T. R.; FERREIRA NETO, J. B.; TAKANO, C. Remoção de carbono em silício para produção de silício grau-solar. *In*: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, ABM, pp. 12., São Paulo, 2011.
20. RIBEIRO, T. R. **Formação da macrossegregação de carbono no silício durante a solidificação direcional ou decantação de carbonetos**. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
21. RIBEIRO, T. R.; FERREIRA NETO, J. B., MARTORANO, M. A. Effects of Solidification Rate and Settling Time of SiC Particles on the Macro segregation of Carbon in Silicon Ingots. **Metallurgical and Materials Transactions E**. v. 9, 2014.
22. LIMA, M. L. E. Refino de silício metalúrgico por solidificação direcional transiente. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo; 2013.

23. LIMA, M. L. E. et al. Refining of metallurgical grade silicon by transient unidirectional solidification. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 176, p. 964–974, 2011
24. LOTTO, A. A. **Remoção de boro de silício por fusão a vácuo**. 2014. 144p. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
25. LOTTO, A. A., FERREIRA NETO, J. B. Remoção de boro de silício por tratamento a plasma. **Congresso Anual da ABM**. 2014;
26. LUQUE, A.; HEGEDUS, S. (Eds.). **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. [s.l.]: Wiley, 2003.
27. MARKVART, T.; CASTAÑER, L. **Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications**. Kidlington: [s.n.], 2003.
28. GANGOPADHYAY, U.; JANA, S.; DAS, S. State of Art of Solar Photovoltaic Technology. **Conference Papers in Energy**, [s.l.], v. 2013, p. 1–9, 2013. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/cpis/2013/764132/>>. Acesso em: 20 ago. 2014.
29. ORNELAS, T. J. et al. Principales metales utilizados en celdas solares. In: CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA EXTRACTIVA, 23., 2014, Mazatlan Sinaloa, México. **Avances en los procesos metalúrgicos no ferrosos y medio ambiente**. Mazatlan Sinaloa, 2014.
30. GAETAN, M. ;SINEAD, O.; MANOEL, R. Global market outlook. In: **EPIA - European Photovoltaic Industry Association**. [s.l.: s.n.], 2014, p. 60.
31. WODITSCH, P.; KOCH, W. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s.l.], v. 72, n. 1-4, p. 11–26, 2002.
32. YOSHIKAWA, T.; MORITA, K. Boron removal in the solidification refining of si with Si-Al melt. In: SOHN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS, 1., 2006, San Diego. **Thermo and physicochemical principles: non-ferrous high-temperature processing**. San Diego: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006.
33. SAFARIAN, J.; TANGSTAD, M. Vacuum Refining of Molten Silicon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, [s.l.], v. 43, n. 6, p. 1427–1445, dec. 2012. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11663-012-9728-1>>. Acesso em: 20 Feb. 2013.
34. SAFARIAN, J. et al. Vacuum removal of the impurities from different silicon melts. **26th European Photovoltaic Solar energy conference and exhibition**. Trondheim Norway; 2011;1810–3.



35. MOREIRA, S. P. **Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons**. 2009. 291f. Tese (Doutorado)-Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
36. JOHNSTON, M. D. High-Temperature Refining of Metallurgical-Grade Silicon: A Review. **Jom**, [s.l.], v. 64, n. 8, p. 935–945, 2012. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11837-012-0384-3>>. Acesso em: 20 Feb. 2013.
37. KEMMOTSU, T., NAGAI, T., MAEDA, M. Removal Rate of Phosphorus from Molten Silicon. **High Temp Mater Process**. V. 30, n.1-2, pp.17–22, 2011.
38. SUZUKI, K.; KUMAGAI, T.; SANO, N. Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment. **ISIJ International**, [s.l.], v. 32, n. 5, p. 630–634, 1992.
39. NAKAMURA, N. et al. Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method. **Materials Transactions**, [s.l.], v. 45, n. 3, p. 858–864, 2004.
40. YIN, C.; HU, B.; HUANG, X. Boron removal from molten silicon using sodium-based slags. **Journal of Semiconductors**, [s.l.], v. 32, n. 9, p. 092003-1 - 092003-4, sept. 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1674-4926/32/i=9/a=092003?key=crossref.aadf5e9914f15c329feda6ff981fc9da>>. Acesso em: 20 Feb. 2013.
41. TEIXEIRA, L.; MORITA, K. Thermodynamic properties and structural assessment of boron oxide in CaO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag for silicon refining. In: \_\_\_\_\_. **Thermodynamic Properties and Slag/Metal Phase Interaction**. [s.l.: s.n.], 2009, p. 319–326.
42. MORITO, H.; UCHIKOSHI, M.; YAMANE, H. Boron removal by dissolution and recrystallization of silicon in a sodium–silicon solution. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 118, p. 723–726, 2013.
43. DING, Z. et al. Boron removal from metallurgical-grade silicon using lithium containing slag. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 358, n. 18-19, p. 2708–2712, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309312003742>>. Acesso em: 20 Feb. 2013.
44. XIAODONG, M. A et al. Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon. **Rare Metals**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 221-225, 2009.

45. HE, F. L. et al. Purification of metallurgical grade silicon by slag and acid leaching treatment. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 418-420, p. 1590–1594, dec. 2011.
46. LU, D. B. et al. Refining of metallurgical grade silicon by acid leaching. **Advanced Materials Research**, [S.l.], v. 156-157, p. 566–569, oct. 2011.
47. FANG, M. et al. Effect of Calcium-Based Slag Treatment on Hydrometallurgical Purification of Metallurgical-Grade Silicon. **Ind Eng Chem Res.** v. 53, pp.972–979, 2014.
48. ØVRELID, E. et al. New advances in metallurgical solar grade silicon based on recent Norwegian research activities. **Physica Status Solidi**, [s.l.], v. 9, n. 10-11, p. 2149–2157, 2012.
49. YUGE, N. et al. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade. **Process in photovoltaics: research and applications**, [s.l.], v. 9, p. 203–209, may/jun. 2001.
50. SOILAND, A.-K. et al. **Solar silicon from a metallurgical route by Elkem solar: a viable alternative to virgin polysilicon.** Disponível em: <<http://www.elkem.com/Global/solar/innovation/research-papers/solar-silicon-from-a-metallurgical-route-by-elkem-solar-a-viable-alternative.pdf>>. Acesso em 20 nov. 2014.
51. AASEM C. E, et al. Status and future outlook Elkem Solar will contribute to the future of the industry. 6th Silicon Conf Munich, April 2008;1–12.
52. TANG, K. et al. A Thermochemical Database for the Solar Cell Silicon Materials. **Trans**, [s.l.], v. 50, n. 8, p. 1978-1984, feb. 2013.
53. TEIXEIRA L. A. et al. Behavior and state of boron in CaO-SiO<sub>2</sub> slags during refining of solar grade silicon. **ISIJ Int.**, [s.l.], v. 49, n. 6, p. 777-782, 2009.
54. WEISS, T.; SCHWERDTFEGGER, K. Chemical Equilibria between Silicon and Slag Melts. **Metallurgical and materials transactions**, [s.l.], v. 25, p. 497–504, aug. 1994.
55. ROSENQVIST, T. **Fundamentos de metalurgia extractiva.** D.F.: Limusa, 1987
56. SAFARIAN, J; TRANELL, G., TANGSTAD, M. Thermodynamic and Kinetic Behavior of B and Na Through the Contact of B-Doped Silicon with Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Slags. **Metall. Mater. Trans. B**, [s.l.], mar. 2013.
57. KRYSTAD, E. The Kinetics of Boron Transfer in Slag Refining of Silicon. **JOM**, [s.l.], v. 64,n. 8, 968-972, jul. 2012

58. DIETL, J.; WOHLSCHALAGER, M. **Process for purifying metallurgical-grade silicon**. Patent U.S 4304763. Dec. 8; 1981.
59. SUZUKI, K.; SUGIYAMA, K.; TAKANO, N.S. Thermodynamic for removal of boron from metallurgical silicon by flux treatment. **10Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.** 10., Lisbon, Portugal; 1991. p. 273–5.
60. NISHIMOTO, H. et al. The rate of boron removal from molten silicon by CaO-SiO<sub>2</sub> slag and Cl<sub>2</sub> treatment. **High Temperature Materials and Processes**, [s.l.], v. 31, n. 4-5, p. 471-477, 2012. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/htmp.2012.31.issue-4-5/htmp-2012-0083/htmp-2012-0083.xml>>. Acesso em: 21 fev. 2013.
61. WHITE, J. et al. **The Distribution of Boron between SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO Slags and Liquid Silicon at Controlled Oxygen and Nitrogen Potentials**. 2012. Disponível em: <[www.pyrometallurgy.co.za](http://www.pyrometallurgy.co.za)>. Acesso em: 20 abr. 2013.
62. FUJIWARA, H. et al. Distribution equilibria of the metallic elements and boron between Si based liquid alloys and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> fluxes. **Journal Japan Inst. Met.**, Tokyo, v. 60, n. 1, p. 65-71, 1996.
63. JOHNSTON, M. D., BARATI, M. Distribution of impurity elements in slag-silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [s.l.], v. 94, n. 12, p. 2085-2090, dec. 2010.
64. TANAHASHI, M. et al. Oxidation removal behavior of boron and local nonequilibrium reaction field in purification process of molten silicon by the flux injection technique. In: SOHN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS, 1., 2006, San Diego. **Thermo and physicochemical principles: non-ferrous high-temperature processing**. San Diego: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006. P. 173-186.
65. SOLL-MORRIS, H. et al. The interaction of spherical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with molten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-FeOx-SiO<sub>2</sub> slags. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 9, p. 670-682, apr. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236108004110>>. Acesso em: 2 mar. 2013.