PRODUÇÃO DE SILÍCIO POR VIA HIDROMETALÚRGICA

ANA MARIA ALVES QUEIROZ DA SILVA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

1999

66(043)/STIa/PRO
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M cat
N.º 48812
CDU
Data 13/03/2000

Aos Meus Pais, Irmãos e Padrinhos.

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor José Inácio Martins, meu orientador, pelo interesse e empenho com que sempre acompanhou este trabalho.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica pela concessão da Bolsa de Doutoramento BD/2349/92, no âmbito dos Programas Ciência e Praxis XXI.

Ao Doutor Carlos Sá pelas sugestões efectuadas.

À Doutora Fernanda Margarido pelo especial interesse que demonstrou por este trabalho de investigação.

Ao Srs. Serafim e Sousa Vale pela colaboração na realização de partes do trabalho experimental.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica pelas facilidades concedidas na utilização de alguns dos seus equipamentos.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Materiais - Carlos Pedro, Madalena, Fernando, Teresa, Luís, António Manuel, Marco, Luísa e Isabel - pela amizade e companheirismo com que me acompanharam ao longo destes anos.

A todos os meus Amigos por o serem.

Aos meus Pais, Irmãos e Padrinhos pelo apoio e presença constantes.

RESUMO

O silício de grau metalúrgico (% Si≥ 98%) é a matéria-prima habitualmente utilizada para a produção de silício de elevado grau de pureza (99,9% de Si). As principais impurezas metálicas são o ferro, o alumínio e o cálcio. Estas impurezas têm elevados coeficientes de segregação no silício: as suas solubilidades são grandes no silício fundido mas pequenas na fase sólida. Portanto, as fases que contêm as impurezas tendem a precipitar nas fronteiras de grão ou em posições intersticiais no silício policristalino. O processo hidrometalúrgico de refinação usual exige a libertação prévia, através de moagem, das fases contendo as impurezas expondo-as ao ataque corrosivo pelo agente lixiviante. Como resultado dos elevados custos deste processo (pureza das matérias-primas, operação de moagem e consumo de energia) outras vias baseadas na lixiviação de ligas de ferro-silício, matéria-prima menos pura, têm sido desenvolvidas.

Um controlo adequado de alguns elementos minoritários, como o alumínio e o cálcio, no processo de fabrico das ligas de Fe-Si, permite a formação de fases solúveis que tornam possível o uso inicial de partículas mais grosseiras.

Neste trabalho procurou-se obter uma estrutura adequada para as ligas de ferro-silício, com o objectivo de serem refinadas através de uma lixiviação ácida obtendo-se assim silício com um elevado grau de pureza e fracções granulométricas baixas, a um menor custo de produção.

Nas ligas sintetizadas foram identificados vários compostos intermetálicos: α-$FeSi_2$, β-$FeSi_2$, $CaSi_2$, CaSi, Al-Fe-Si, Ca-Al-Si e Al-Fe-Si-Ca. Os resultados experimentais realizados com HCl e com HCl + $FeCl_3.6H_2O$ mostram que as diferentes fases precipitadas têm diferentes comportamentos perante as soluções usadas. A presença do ião férrico no agente lixiviante favorece a solubilização das fases Ca-Si, Ca-Al-Si e Al-Fe-Si e desfavorece a solubilização da fase Al-Fe-Si-Ca.

A composição adequada para a liga de Fe-Si que poderá induzir os resultados esperados será: 92-94% de Si, 3-3,5% de Fe, 3,5-4% de Al e %Ca≤ 0,5%.

ABSTRACT

Metallurgical grade silicon (% Si≥ 98%) is the common raw material used in the production of high purity silicon (99,9% Si). The main metallic impurities are iron, aluminium and calcium. These impurities have high segregation coefficients in silicon: their solubilities are high in molten silicon and small in solid silicon. So, the phases containing the impurities tend to precipitate at the grain boundaries or at interstitial positions in polycrystalline silicon. The usual process of hydrometallurgy refining demands the set free of the phases carrying the impurities, by crushing, exposing them to the corrosive attack of the leaching agent. As a result of the high production costs of this process (purity of the raw materials, comminution operation and energy consumption) other routes based on the leaching of ferrosilicon alloys, a less pure raw material, have been developed.

An adequate control of some minor elements, such as aluminium and calcium, on the manufacturing process of ferrosilicon alloys, allows the formation of soluble phases, which make possible to use coarser particles.

In this work it has been tried to achieve an adequate structure of the ferrosilicon alloys, with the aim of being refined by an acid leaching, so producing silicon of high purity and low size with less production costs.

Several intermetallic compounds have been found in the synthesised alloys: α-$FeSi_2$, β-$FeSi_2$, $CaSi_2$, CaSi, Al-Fe-Si and Al-Fe-Si-Ca. The experimental results with HCl and HCl + $FeCl_3.6H_2O$ show that the different phases have different behaviour in the solutions used. The presence of ferric ions increases the solubilization of Ca-Si, Ca-Al-Si and Al-Fe-Si and decreases the solubilization of Al-Fe-Si-Ca.

The adequate composition of the ferrosilicon alloy will to be: 92-94% Si, 3-3,5% Fe, 3,5-4% Al and %Ca ≤ 0,5%.

RESUMÉ

Le silicium de degrée métallurgique (% Si≥98%) est la matière première normalement utilisée pour la prodution de silicium de grand facteur de puretée (99,9% de Si). Les principales impuretées métalliques sont: le fer, l'aluminium et le calcium. Les impuretées ont un coefficient elevé de segrégation dans le silicium: leurs solubilitées sont elevées dans le silicium fondu par contre petites en phase solide. Donc, les phases qui contienent les impuretées ont tendence à precipiter dans les frontières de grain ou en positions interstitielles pour le silicium polycristalin. Le processus hydrometallurgique de raffinage usuel exige la pré-liberation, par le moulinage, des phases contenant les impuretées en les exposant à l' attaque corrosife par l'agent (leaching agent). Compte-tenu des coûtes elevés de ce processus (puretée des matiéres-primières, opéràtion de moulinage et consomation d'énergie) d'autres voies basées dans la lixiviation des alliages de fer-silicium, matière-primière moins pure, sont entrain de se developper.

Un contrôle adéquat de certains elements minoritaires, comme l'aluminium et le calcium, permet la formation de phases solubles qui rend possible l'utilisation initial de particules plus grossières.

On a essayé d'obtenir, avec ce travail, une structure adéquate pour les alliages de fer-silicium avec l'objectif qu'elles soint raffinées par une lixiviation acide en obtenant ainsi le silicium avec un degré elevé de puretée et des fractions granulométriques faibles, à un moindre coûte de production.

En ce qui concerne les alliages synthétisées, plusiers composants intermetálliques ont été identifiés, tels que: α-$FeSi_2$, β-$FeSi_2$, $CaSi_2$, CaSi, Al-Fe-Si and Al-Fe-Si-Ca. Les résultats experimentaux réalisées avec HCl et HCl + $FeCl_3.6H_2O$ montrent que les différents phase précipitées ont différents comportements face aux solutions utilisées. La présence de l'ion férrique dans

l'agent de lixiviation favorise la solubilisation des phases Ca-Si, Ca-Al-Si et Al-Fe-Si et defavorise la solubilisation de la phase Al-Fe-Si-Ca.

Ce travail à montrée qui la composition adéquat pour l'alliage Fe-Si sera: 92-94% Si, 3-3,5% Fe, 3,5-4% Al et %Ca≤ 0,5%.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO 14

2 – OBTENÇÃO DO SILÍCIO 19

2.1 – Processamento tradicional em fornos de arco 19

2.2 – Termodinâmica do processo 24

2.2.1 – Introdução 24

2.2.2 – Análise dos diagramas de Ellingham 24

2.2.3 – As três teorias do carbono 27

2.2.4 – Mecanismo do processo 28

2.2.5 – Efeito da adição de Fe 33

2.2.6 – As experiências de A. Schei e O. Sandberg 35

2.3 – Hidrometalurgia 37

2.3.1 – Introdução 37

2.3.2 – Purificação de silício de grau metalúrgico 42

2.3.3 – Purificação de ligas de Fe-Si 42

2.3.4 – Cinética química 45

2.4 – Diagramas de fases 49

2.4.1 – Sistema binário Fe-Si 49

2.4.2 – Sistema binário Ca-Si 52

2.4.3 – Sistema ternário Al-Ca-Si 53

2.4.4 – Sistema ternário Al-Fe-Si 54

2.4.5 – Sistema quaternário Al-Fe-Si-Ca 57

3 – CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DE Fe-Si 60

3.1 – Introdução 60

3.2 – Propriedades gerais das ligas de Fe-Si 62

3.3 – Importância do Si na aciaria e na fundição 64

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL 67

4.1 – Caracterização da matéria-prima 67

4.1.1 – Elaboração das ligas 67
4.1.2 – Composição química das ligas 68
4.1.3 – Caracterização estrutural por DRX 69
4.1.4 – Caracterização morfológica por SEM/EDS 73

4.2 – Sistema de lixiviação 83

4.2.1 – Montagem Experimental 83
4.2.2 – Procedimento Experimental 84
4.2.3 – Parâmetros da lixiviação 85
4.2.4 – Reagentes utilizados 86
4.2.5 – Análise química da lixívia e do sólido residual 86
4.2.6 – Caracterização do sólido residual 87
4.2.6.1 – Análise granulométrica 87
4.2.6.2 – Caracterização por DRX e por SEM/EDS 87

5 – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO 88

5.1 – Liga A 89

5.1.1 – Curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual 89
5.1.2 – Caracterização estrutural do sólido residual por DRX 90
5.1.3 – Caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS 91
5.1.4 – Composição química do sólido residual 94
5.1.5 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca 96

5.2 – Liga B 99

5.2.1 – Curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual 99
5.2.2 – Caracterização estrutural do sólido residual por DRX 100

5.2.3 – Caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS 101
5.2.4 – Composição química do sólido residual 104
5.2.5 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca 107

5.3 – Liga C 109

5.3.1 – Curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual 110
5.3.2 – Caracterização estrutural do sólido residual por DRX 111
5.3.3 – Caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS 112
5.3.4 – Composição química do sólido residual 115
5.3.5 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca 118

5.4 – Liga D 121

5.4.1 – Curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual 121
5.4.2 – Caracterização estrutural do sólido residual por DRX 122
5.4.3 – Caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS 125
5.4.4 – Composição química do sólido residual 131
5.4.5 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca 134

5.5 – Liga E 137

5.5.1 – Curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual 137
5.5.2 – Caracterização estrutural do sólido residual por DRX 139
5.5.3 – Caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS 143
5.5.4 – Composição química do sólido residual 147
5.5.5 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca 150

5.6 – Liga F 154

5.6.1 – Curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual 154

5.6.2 – Caracterização estrutural do sólido residual por DRX 155

5.6.3 – Caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS 158

5.6.4 – Composição química do sólido residual 163

5.6.5 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca 167

6 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 170

7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 184

8 – BIBLIOGRAFIA 185

APÊNDICE A – Rendimentos de extracção das impurezas em função do tempo de lixiviação 193

APÊNDICE B – Composição granulométrica do sólido residual 197

APÊNDICE C – Doseamentos químicos 203

APÊNDICE D – Resultados das observações efectuadas por SEM/EDS 210

APÊNDICE E – Composição química das diferentes fases identificadas por SEM/EDS 216

APÊNDICE F – Tratamento dos resultados experimentais – Aplicação do Cracking Shrinking Model 219

APÊNDICE G – Valores de ΔH, ΔS e ΔG para a construção dos diagramas de Ellingham 225

O silício metálico, na verdade um metalóide, é um elemento de transição, com uma rede cristalina idêntica à do diamante, onde cada átomo está ligado covalentemente a outros quatro adjacentes, que o rodeiam tetraedricamente [3]. É o décimo quarto elemento da Tabela Periódica, apresenta três isótopos estáveis (^{28}Si, ^{29}Si e ^{30}Si, sendo a abundância natural de cada um 92,2%, 4,7% e 3,1%, respectivamente) e massa atómica relativa igual a 28,09. Nos silicatos os átomos de silício não estão ligados directamente entre si, mas sim através de átomos de oxigénio, constituindo cadeias complexas tridimensionais. Estruturas bidimensionais e em anel podem também existir, ainda que não sejam representativas. O motivo repetitivo da sílica, SiO_4, é um tetraedro com os vértices ocupados pelos átomos de oxigénio e o centro pelo átomo de silício. As diferentes estruturas resultam dos vários arranjos de conjunto que aquele tetraedro pode formar.

O composto de Si mais importante é, sem dúvida, a sílica – SiO_2 - que pode ocorrer em diversas variedades, mais ou menos puras: quartzo, a mais comum, estável a temperaturas inferiores a 870°C; tridimite, estável a temperaturas compreendidas entre 870 e 1470°C, e a cristobalite, estável a temperaturas compreendidas entre 1470 e 1725°C, mais rara e de origem vulcânica [4].

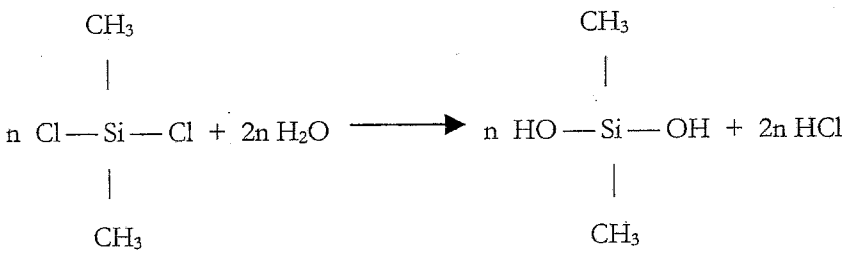
O silício, por ser um elemento duro e frágil, não tem utilização estrutural isolada [5]. Contudo, como elemento de liga desempenha um papel importante no âmbito metalúrgico: é o componente mais importante nas ligas de alumínio de fundição; é essencial nos aços magnéticos ao silício e nos bronzes ao silício. Nas ligas de alumínio a sua percentagem pode variar de 2 a 25% e destina-se a aumentar a fluidez de vazamento e a resistência à corrosão. Nas ligas alumínio-magnésio actua como agente endurecedor, devido à formação de silicieto de magnésio. Em ligação com o carbono forma o carboneto de silício, SiC, vulgarmente conhecido por carborundum, produto industrial de grande destaque, sobretudo pela sua grande estabilidade térmica [5], sendo um dos abrasivos mais importantes.

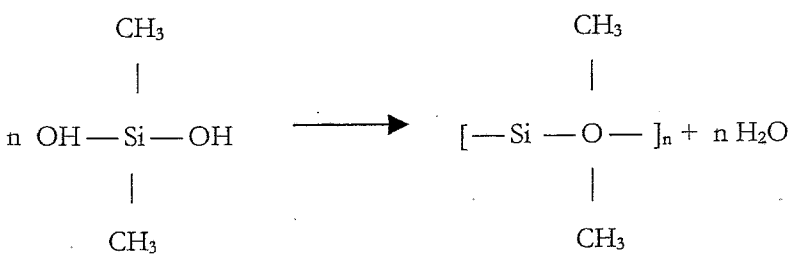
Como elemento de transição, desempenha funções análogas às do carbono, sendo o principal elemento na composição dos silanos, de onde deriva a vasta família dos silicones [6], cujo fabrico consome cerca de 30% da produção de silício. No mercado existe uma grande quantidade destes produtos dos quais se destacam os lubrificantes, os fluídos hidráulicos, as resinas, os esmaltes e as borrachas. Os silicones

são compostos semiorgânicos, de radicais orgânicos, que podem ser obtidos a partir da reacção do cloreto de metilo com o silício, à temperatura de 350°C, na presença de cobre como catalisador, segundo a equação [2]:

$$2\ CH_3Cl\ (g) + Si\ (s) \xrightarrow[350\ °C]{Cu} (CH_3)_2SiCl_2\ (g)$$

Na prática esta reacção não é exclusivamente selectiva no que respeita à produção do dimetilclorosilano, obtendo-se uma gama de produtos de proporções variáveis, sendo necessário proceder à destilação da mistura obtida. Após esta operação, o dimetilclorosilano é submetido a uma hidrólise sob apertado controlo, seguida de um aquecimento específico que possibilita a desejada policondensação de acordo com o esquema:





Os polímeros obtidos, em função do peso molecular crescente, poderão ser líquidos, gorduras, resinas ou ainda gomas.

Como semicondutor, quando ligado, por exemplo, com boro ou fósforo, o silício encontra uma miríade de aplicações nos vários domínios da electrónica: em díodos ou transistores, que constituem a base de qualquer circuito electrónico digital,

amplificadores de sinal e sensores, computadores e equipamento de controlo. Os semicondutores podem, também, ser usados em rectificadores de potência e em células solares fotovoltaicas.

O ferro-silício é outra das aplicações do silício, usado fundamentalmente na industria do ferro e do aço. No ferro fundido actua como inibidor do crescimento de grão a temperaturas elevadas e aumenta a sua resistência à corrosão pelos ácidos minerais.

A produção tradicional de silício de grau metalúrgico exige o uso de temperaturas elevadas, sendo o consumo energético por tonelada da ordem de 15-20 MWh, que representa cerca de 40% do seu valor de mercado. A qualidade de pureza imposta à matéria-prima, quartzo pegmatítico (99,5% SiO_2) e agente redutor de elevada pureza, ainda onera mais o custo final do produto. Esta necessidade deriva do facto de o silício, no decurso do processo extractivo, ter tendência para formar compostos intermetálicos com as impurezas mais comuns das matérias-primas, Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Compostos intermetálicos de Si com as impurezas mais comuns das matérias-primas para o fabrico de ligas Fe-Si.

Impurezas	Compostos	
Fe	Fe_3Si Fe_2Si $FeSi$ Fe_5Si_3 Fe_2Si_5 $FeSi_2$	[7]
Ca	$CaSi$ Ca_2Si $CaSi_2$	[8]
Ca+Al	$CaAl_2Si_{0,67}$ $CaAl_2Si_{1,5}$ $Ca_3Al_6Si_2$ $CaAl_2Si_2$ $Ca_3Al_2Si_2$	[2, 9, 10]
Fe+Al	$Al_3Fe_3Si_2$ $Al_{12}Fe_6Si_5$ $Al_9Fe_5Si_5$ Al_3FeSi_2 $Al_{15}Fe_6Si_5$ Al_4FeSi	[11]
Ca+Al+Fe	$Si_8Al_6Fe_4Ca$ $(Fe_{0,8}Al_{0,1}\square_{0,1})(Si_{0,8}Ca_{0,2})_2$	[6, 2]

Na sequência deste contexto surgem propostas de operar com matéria-prima mais impura e passando pela produção intermédia de uma liga de ferro-silício seguida de refinação por via hidrometalurgica. É assim que aparece o processo Silgrain [1], que sugere que ferro-silício intermédio, com cerca de 92-94% Si, seja refinado a 98,5-99,2% de Si, por via ácida, Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Processo Silgrain: composição do ferro-silício intermédio e do produto final refinado [12].

Elementos	Produtos	
	Fe-Si (intermédio)	MG-Si (final)
Si	92-94	98,5-99,2
Fe	3-4	0,3-0,6
Al	2-3	0,3-0,6
Ca	0,5-1,0	0,04-0,08
Ti		0,03-0,04
Mn		0,005-0,01
Ni		0,002-0,004
Cr		0,002-0,004
C		0,006
P		0,006-0,01

Deste modo reduzem-se os custos da matéria-prima (mais impura: quartzo de menor teor em SiO_2; carvão de petróleo, carvão de cinzas de betuminosas, cavacos de madeira, como material redutor), na energia eléctrica (12-14 MWh/ton) e na manutenção do forno (maior versatilidade). F. Margarido [6], nesta linha de pensamento, procurou ainda uma maior redução de custos estendendo a composição do produto intermédio às ligas de Fe-Si a 75%. Os resultados obtidos não permitiram, contudo, uma definição inequívoca do intervalo da composição química a impôr às ligas de Fe-Si, onde os factores estruturais fossem suficientes para, por refinação ácida, se obter o silício de grau metalúrgico.

Este trabalho teve como objectivo a definição do domínio das ligas de Fe-Si susceptíveis de refinação por via hidrometalúrgica visando a obtenção do silício de grau metalúrgico. Nesse sentido sintetizaram-se diversas ligas contendo diferentes composições químicas, morfológicas e estruturais, que foram posteriormente lixiviadas com soluções ácidas de cloreto de hidrogénio e cloreto de hidrogénio juntamente com cloreto férrico.

2 – OBTENÇÃO DO SILÍCIO

2.1 – PROCESSAMENTO TRADICIONAL EM FORNOS DE ARCO

A produção do silício metálico e das ligas de ferro-silício com mais de 25% de silício é feita em forno de arco eléctrico, do tipo arco submerso, através da redução de quartzito por agentes redutores de carbono, onde os reagentes são aquecidos pela passagem de corrente eléctrica através da carga [5,13]. Os fornos utilizados são trifásicos e a potência máxima atingida em fornos circulares é de cerca de 25 MW [5].

Na produção de silício em forno eléctrico de arco submerso a sílica é reduzida pelo carbono a altas temperaturas. Para produzir um metal de boa qualidade é necessário um quartzo (ou quartzito) com um teor de SiO_2 superior a 99,5%. Como o forno reduz a metal cerca de 50% dos óxidos de cálcio e alumínio e 100% do óxido de ferro contidos na matéria-prima, conclui-se, facilmente, ser necessário uma pureza muito elevada das matérias-primas utilizadas. Relativamente ao redutor, por se tratar de um forno eléctrico de arco submerso, é conveniente, além do baixo teor de impurezas, uma baixa condutividade eléctrica na carga. Os redutores podem ser misturas de coque de petróleo, hulhas com baixo teor de cinzas, carvão vegetal e cavacos de madeira [5]. O produto primário, assim obtido, é fortemente contaminado pelo cálcio, alumínio e ferro que resultam da redução dos respectivos óxidos, sendo necessário proceder a uma refinação para satisfazer as especificações dos vários mercados.

O forno eléctrico de arco submerso utilizado na fusão das ligas de ferro consiste, geralmente, num vaso de topo aberto de material refractário, com um diâmetro duplo da profundidade. A electricidade é fornecida através de dois eléctrodos de carvão suspensos na carga e na zona condutora [14]. À volta da extremidade dos eléctrodos existe uma grande cavidade ou cratera onde há libertação de calor por intermédio do arco eléctrico. A cavidade é limitada na parte superior por uma abóbada, em contínua fusão, e por matéria viscosa que goteja ou flui para o fundo do forno. A temperatura na extremidade do eléctrodo e na parede da cratera é de aproximadamente 2000 °C,

desconhecendo-se, no entanto, a temperatura do gás no interior da cavidade [15], que é constituído em grande parte por SiO e CO, que têm aproximadamente a mesma concentração, e pequenas quantidades de outras espécies gasosas – CO_2, Si, Si_2C, SiC_2, etc.... O calor é libertado directamente nas matérias-primas e nos produtos, existindo um elevado gradiente de temperaturas [16]. A exigência de teores muito baixos de ferro no silício metálico torna necessário o emprego de eléctrodos pré-cozidos de carbono amorfo, não sendo possível utilizar os habituais eléctrodos de Söderberg de auto-cozimento de pasta carbonosa por estes serem revestidos com chapa de aço [5].

A Figura 2.1.1 representa um esquema de um forno eléctrico de arco submerso.

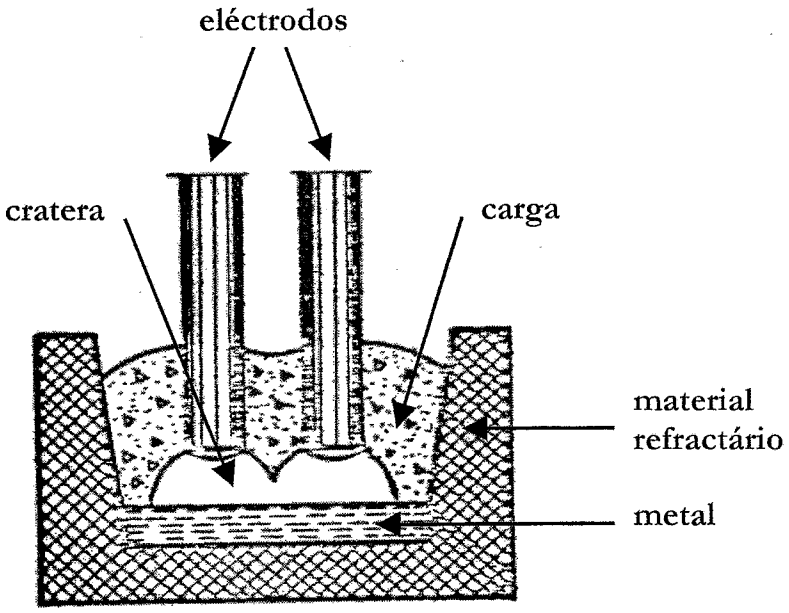


Figura 2.1.1 - Esquema de um forno eléctrico de arco submerso [Adaptado de 16].

A carga do forno é feita através de tremonhas. Devido à formação rápida de uma crosta de uma mistura sinterizada no topo do forno, o ciclo de carregamento deve ser mantido curto, para permitir uma mistura contínua. A camada formada quebra-se por acção mecânica, introduzindo-se, então, nova carga. À medida que se formam novas crostas acima da mistura fresca, há um aumento do volume de bolhas gasosas à superfície dos eléctrodos o que indica a necessidade de novo carregamento. A

intervalos de tempo regulares, o metal é sangrado para uma panela de material refractário e coberto com um material isolante para conservar o calor latente. Depois vaza-se o metal para moldes de ferro arrefecidos a água ou ar. Após amostragem e classificação de grau, os lingotes são limpos, britados e armazenados [13].

Embora se conheça as principais reacções que ocorrem no interior do forno e seja possível fazer todos os tipos de balanços materiais, ainda não se tem um conhecimento detalhado do que se passa no interior do forno em todos os momentos [16].

Apesar de o forno eléctrico ter uma forma simples de fornecer energia à zona de reacção através dos eléctrodos, tendo eles próprios pouca influência nas reacções, o controlo de entrada de energia não é de forma alguma independente das condições metalúrgicas no interior do forno. Por exemplo, se diminuirmos a potência de operação a posição dos eléctrodos será afectada, i.e., os eléctrodos mergulham mais na carga, reduzindo as perdas de calor por irradiação, originando uma maior concentração de calor na soleira e um melhor pré-aquecimento da carga resultante da sua descida mais lenta. Isto influencia a distribuição de energia eléctrica no forno e consequentemente as temperaturas que determinam as reacções metalúrgicas. Nas reacções carbotérmicas de minérios o calor é tão essencial para a redução como o é o carbono, e uma deficiência de calor pode causar redução incompleta da mesma forma que a deficiência de carbono. O calor produzido na carga por reagir contribuirá para a fusão das matérias-primas, enquanto o calor necessário para a redução final na zona mais inferior do forno deve ser recuperado do calor gerado junto da extremidade do eléctrodo. A geração de demasiado calor nos níveis superiores pode provocar uma deficiência do mesmo junto das extremidades dos eléctrodos e originar uma redução incompleta [16].

Experiências realizadas num modelo de forno de pequenas dimensões mostram que se a carga for empurrada para baixo até à cratera por empacotamentos sucessivos, as temperaturas elevadas necessárias para a redução do silício não serão atingidas e produzir-se-á essencialmente escória e quase nenhum metal. Os fornos eléctricos requerem um material de partida na forma de pedaços o que limita o uso de matérias-primas. Atendendo ao calibre do material de abastecimento o contacto entre a

sílica e o agente redutor é pobre originando perdas sob a forma de SiO. Tais perdas aumentam com as temperaturas mais elevadas que ocorrem localmente. Além disso, é difícil de manter as condições absolutas acima da carga no forno, o que resulta na reoxidação do monóxido de silício a dióxido de silício (fumo branco). Deste modo criam-se quantidades consideráveis de poeira que exigem o uso de equipamentos dispendiosos para a purificação dos gases [17]. A temperatura elevada promove a reacção entre o SiO_2 e o SiC formando SiO e CO gasosos e Si metálico. O gás ao abandonar o forno através da carga é arrefecido e algum SiO presente reagirá com o carbono ou condensará. Por isso é muito importante que a carga seja bastante porosa para o bom funcionamento do forno [5].

A redução do silício é um processo muito complexo. Há vários tipos de reacções como sejam a condensação do gás, a reacção entre o gás e os redutores sólidos, a reacção entre os produtos da reacção (tais como o SiO_2 condensado) e redutores, a reacção entre o SiC e o quartzo ou o SiO gasoso [16]. Todas estas reacções requerem diferentes condições de operação. Os principais critérios para uma boa operação são:

a) correcto balanço de carbono;
b) porosidade suficiente da mistura no forno;
c) boas condições de sangria;
d) correcta resistência de operação.

a) balanço ao carbono: o excesso de reagentes tende a originar depósitos de SiC na soleira que farão os eléctrodos subir, o que provoca o arrefecimento da mesma. Assim sendo deve-se procurar que haja consumo de SiC de acordo com a seguinte reacção:

$$SiO + SiC \rightarrow 2\,Si + CO \qquad (2.1)$$

Este objectivo pode ser alcançado através de diferentes vias:
- aumentando a temperatura (Figura 2.2.6), i.e., diminuindo a resistência de operação;

- diminuindo a actividade do silício, aumentando as adições de ferro, i.e., produzindo temporariamente um FeSi de menor grau.

Um forno com deficiência de carbono opera com eléctrodos profundos e um excesso de SiO_2 na zona inferior que pode resultar numa mistura de escória com o metal sangrado. A formação de escória depende bastante da resistência do forno: se esta for baixa, i.e., há suficiente calor disponível na zona da reacção, o excesso de SiO_2 reage de acordo com:

$$SiO_2 + Si \rightarrow 2\,SiO \qquad (2.2)$$

baixando a produção de metal e aumentando o consumo de energia.

b) porosidade da carga: a formação de SiC e a condensação de SiO necessitam de uma carga porosa, sendo também desejável uma elevada reactividade dos reagentes no caso do SiC. A experiência mostra que nessas condições a operação se mantém estacionária com menos sangrias, uma melhor recuperação de silício e um menor consumo de energia. Os melhores resultados de produção obtêm-se com elevadas percentagens de carvão ou quantidades consideráveis de madeira na mistura.

c) condições de sangria: em boas condições de operação normal, demasiada quantidade de metal no forno faz subir os eléctrodos e torna as operações no forno mais instáveis.

d) resistência de operação: um aumento da resistência da carga permite que o forno opere com uma resistência de operação mais elevada mantendo a mesma distribuição de calor ao longo do forno.

2.2 – TERMODINÂMICA DO PROCESSO

2.2.1 – INTRODUÇÃO

A experiência operatória e considerações teóricas indicam que um controlo efectivo do processo depende inteiramente da manutenção de equilíbrio entre a formação e a decomposição do carboneto de silício e da relação entre a recolha de Si-metal e as perdas na forma de SiO gasoso.

Dentro das limitações fisícas e eléctricas dum dado forno, a selecção cuidada das matérias-primas com base em certas características físicas, químicas e eléctricas pretendidas fornece uma prática operatória susceptível de minimizar a formação de SiC e uma elevada recuperação de Si-metal.

Os parâmetros de controlo, como já referido, mais importantes do forno são: proporção relativa de carvão, penetração do eléctrodo e funcionalidade do cadinho (velocidade de remoção do Si).

O efeito de condensação na parte superior do forno beneficia o rendimento de obtenção do Si-metal.

2.2.2 – ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Uma observação sumária da Figura 2.2.1 permite verificar que para temperaturas da ordem dos 1480 °C (1753 K), 1620 °C (1893 K) e 1680 °C (1953 K) a sílica é reduzida pelo carbono sob diferentes estequiometrias, obtendo-se respectivamente em cada caso o SiC, o Si, o SiO_2 e o CO.

A reacção $SiO_2 + 2\ C = Si + 2\ CO$ é evidentemente a preferível por permitir obter directamente o silício metal. O carboneto formado na reacção $SiO_2 + 3\ C = SiC + 2\ CO$ é recuperado a partir de 1770 °C (2043 K) ou 1820 °C (2093 K) por reacção com a sílica remanescente, Figura 2.2.3. À medida que aumenta o teor relativo SiO_2/SiC maior é a quantidade de SiO produzida e menor é a de Si.

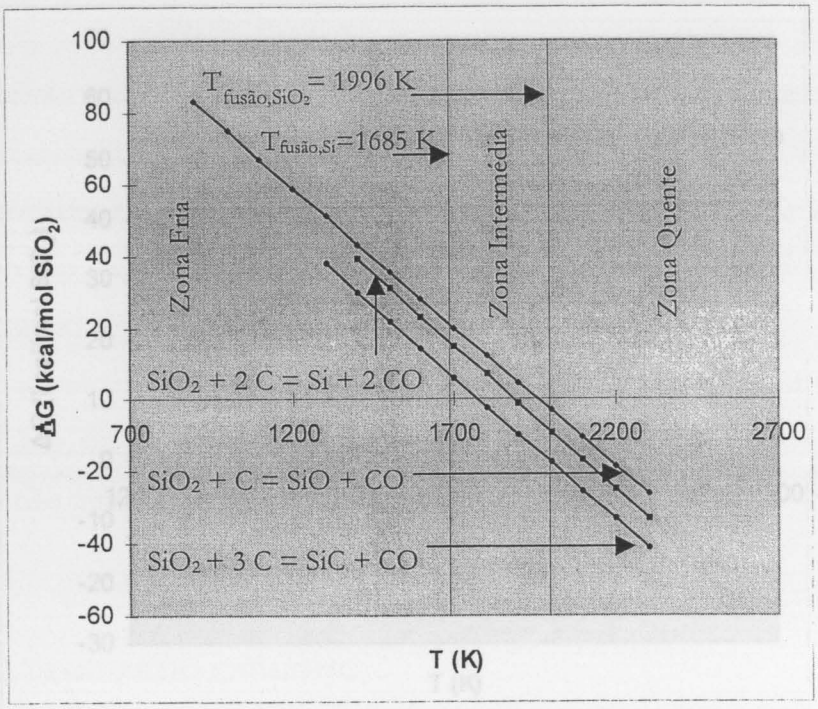


Figura 2.2.1 – Reacções de redução da sílica pelo carbono, durante a produção de Si num forno de arco eléctrico.

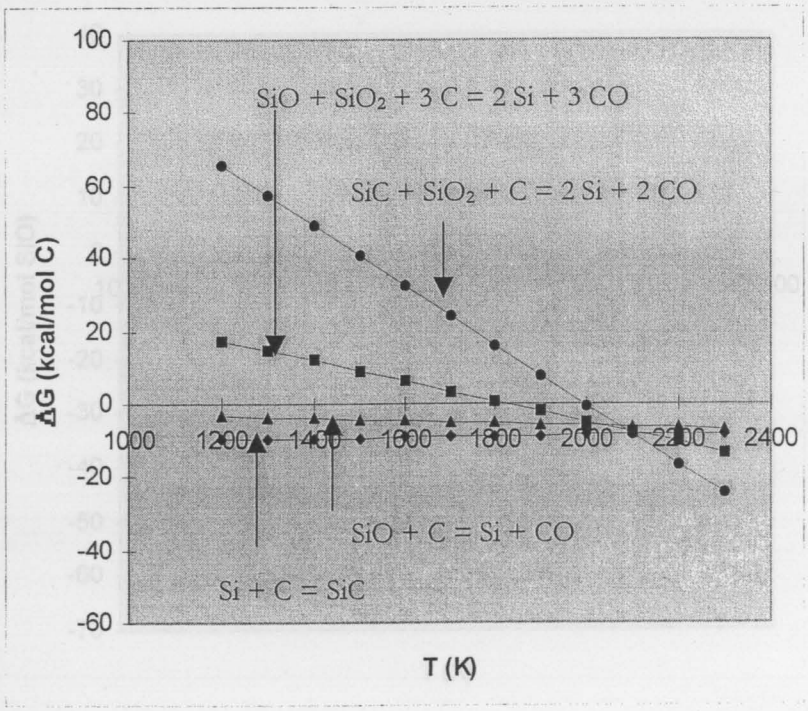


Figura 2.2.2 – Reacções que ocorrem em presença de excesso de carbono, durante a produção de Si num forno de arco eléctrico.

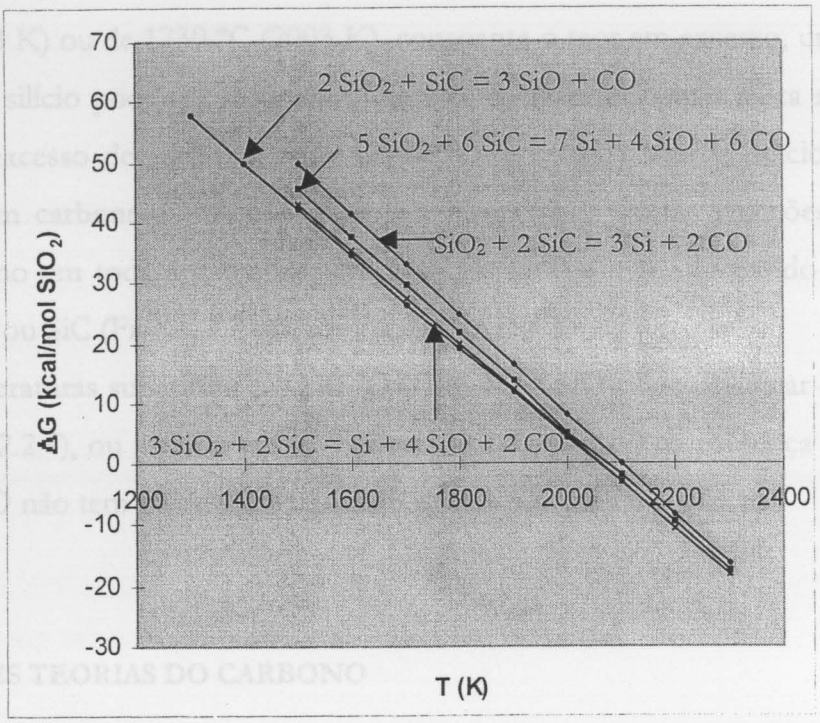


Figura 2.2.3 – Reacções de recuperação do carboneto de silício, durante a produção de Si num forno de arco eléctrico.

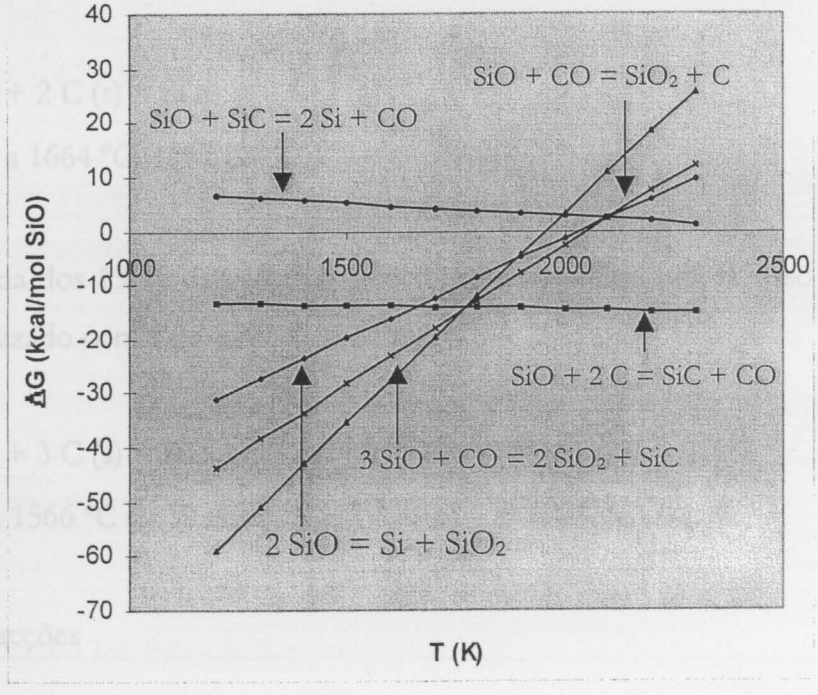


Figura 2.2.4 – Reacções em fase gasosa, durante a produção de Si num forno de arco eléctrico.

Em presença dum excesso de carbono, Figura 2.2.2, a partir aproximadamente de 1550 °C (1823 K) ou de 1730 °C (2003 K), consoante o teor em excesso, uma parte do carboneto de silício pode ser recuperado através da reacção com a sílica não reagida. Contudo, o excesso de carbono pode também converter parte do silício produzido novamente em carboneto (reacção altamente favorável). Outras reacções favoráveis com o carbono em toda a gama de temperaturas são com o SiO dando lugar ao Si (Figura 2.2.2) ou SiC (Figura 2.2.4) com libertação de CO.

A temperaturas superiores a 1530 °C (1803 K) o SiO pode dissociar-se em Si ou SiO_2 (Figura 2.2.4), ou mesmo em SiC (Figura 2.2.4) quando na presença de CO. No entanto, o SiO não tem afinidade para reagir com o SiC para originar Si.

2.2.3 – AS TRÊS TEORIAS DO CARBONO

Na bibliografia as opiniões repartem-se por diferentes teorias quanto à obtenção do Si-metal designadas correntemente por:

- Teoria dos 100% de carbono directo, que considera a reacção

$$SiO_2\ (s) + 2\ C\ (s) = Si\ (l) + 2\ CO\ (g) \qquad (2.3)$$

$\Delta G = 0$ a 1664 °C (1937 K)

- Teoria dos 150% de carbono directo, que considera um excesso de carbono localizado com a possibilidade da reacção

$$SiO_2\ (s) + 3\ C\ (s) = SiC\ (s) + 2\ C\ (s) \qquad (2.4)$$

$\Delta G=0$ a 1566 °C (1839 K)

e das reacções

$$2\ SiC\ (s) + SiO_2\ (s) = 3\ Si\ (l) + 2\ CO\ (g) \qquad (2.5)$$

$\Delta G=0$ a 1813 °C (2086 K)

$$SiC\ (s) + SiO_2\ (s) + C\ (s) = 2\ Si\ (l) + 2\ CO\ (g) \quad (2.6)$$

$\Delta G=0$ a 1764°C (2037 K)

que contrariam a anterior favorecendo a produção de Si-metal.

- Teoria dos 50% de carbono directo, que admite a existência de falhas localizadas em carbono, o que conduz à reacção

$$SiO_2\ (s) + C\ (s) = SiO\ (g) + CO\ (g) \quad (2.7)$$

$\Delta G=0$ a 1771 °C (2044 K)

sendo algum silício regenerado através das reacções

$$SiO\ (g) + C\ (s) = Si\ (l) + CO\ (g) \quad (2.8)$$

$\Delta G=0$ a 731 °C (1004 K)

$$SiO\ (g) + SiO_2\ (s) + 3\ C\ (s) = 2\ Si\ (l) + 3\ CO\ (g) \quad (2.9)$$

$\Delta G=0$ a 1578 °C (1851 K)

Na verdade, as diversas reacções apresentadas nos diagramas de Ellingham não ocorrem simultaneamente, ficando dependentes das estequiometrias presentes (desprezando o efeito de pressão) e daí o facto de se poder admitir os três grupos já referidos de acordo com a existência de carbono. É óbvio que as reacções mencionadas podem ocorrer simultâneamente no mesmo forno mas em diferentes regiões do mesmo.

2.2.4 – MECANISMO DO PROCESSO

Em 1961 já Motzfeld apresentava um estudo sobre as condições de equilíbrio no sistema Si-O-C, com especial relevo para as reacções que ocorrem no forno eléctrico

de arco submerso [18]. Esses resultados e conclusões estão hoje em dia ultrapassados, considerada a inexactidão dos dados termodinâmicos usados para o SiO_2 e o SiC.

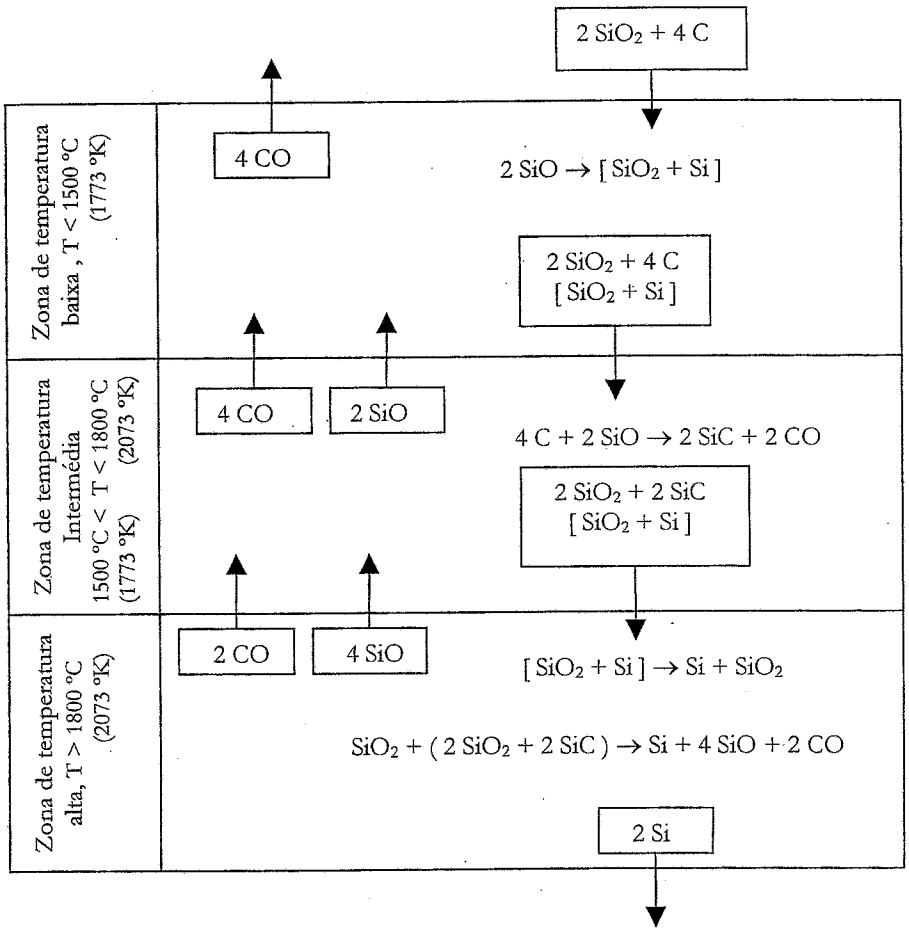


Figura 2.2.5 - Esquema estequiométrico simplificado para a redução do silício pelo carbono num forno de arco submerso à pressão de uma atmosfera [adaptado de 19].

Na ausência de ferro, o mecanismo do processo pode sintetizar-se através do modelo estequiométrico do fluxo das fases através do forno apresentado na Figura 2.2.5. Neste modelo há a distinguir três zonas de temperatura:

- zona de temperaturas baixas $T < \sim 1500\ °C\ (1773\ K)$
- zona de temperaturas intermédias $\sim 1500\ °C\ (1773K) < T < \sim 1800\ °C\ (2073\ K)$

- zona de temperaturas elevadas T > ~ 1800 °C (2073 K)

Este modelo baseia-se na seguinte reacção global

SiO_2 (s) + 2 C (s) → Si (l) + 2 CO (g) (2.3)

ΔH°_{298} = +175,3 kcal

A cavidade ou cratera envolvente do eléctrodo corresponde à zona de temperaturas elevadas no modelo. Nesta zona, a sílica e o carboneto de silício reagem dando Si (l), SiO (g) e CO (g). Estes gases libertados provocam a expansão da cratera, que é contrabalançada pela descida, de certo modo irregular, da carga. O SiO que atravessa as camadas superiores reage idealmente com todo o carbono da carga formando SiC (zona de temperaturas intermédias), e o SiO excedentário decompõe-se e deposita-se sob a forma duma substância castanha constituída por gotículas microscópicas de Si e SiO_2 (zona de temperaturas baixas). Este depósito separa-se em grandes gotas de Si e SiO_2 altamente viscosas quando a cavidade expande.

A discussão do mecanismo centrar-se-á apenas nas espécies SiO_2, C, SiC, Si, CO (g) e SiO (g), por serem as que se encontram significativamente na gama de temperaturas que caracteriza o processo de produção do silício.

A ocorrência de fases é determinada pela regra das fases de Gibbs: P + F = C + 2, onde P representa o número de fases, F o número de graus de liberdade e C o número de componentes [19]. Para este sistema em questão, a pressão constante e com uma fase gasosa, aquela regra fica reduzida à seguinte expressão: $P_{(condensados)} + F = 3$.

A temperaturas baixas, inferiores a 1500 °C (1773 K), e durante a primeira parte do aquecimento, a mistura reage em pequena extensão formando algum SiO segundo a equação

SiO_2 (s) + C (s) = SiO (g) + CO (g) (2.7)

ΔH°_{298} = +166,0 kcal

Quando se atingir a temperatura de 1520 °C (1793 K) a pressão parcial de SiO permite a formação de SiC de acordo com a equação

$$SiO\ (g) + 2\ C\ (s) = SiC\ (s) + CO\ (g) \qquad (2.10)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -19{,}9\ kcal$$

Ter-se-á três fases condensadas e o sistema torna-se invariante (regra das fases) até que uma das fases seja consumida. Neste caso será o carbono e segundo a reacção

$$SiO_2\ (s) + 3\ C\ (s) = SiC\ (s) + CO\ (g) \qquad (2.4)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = +173{,}1\ kcal$$

O gás em equilíbrio nessa altura contém cerca de 1% de SiO. Quando o C for totalmente consumido há um aumento de temperatura, as fases remanescentes reagem com um aumento contínuo da pressão parcial de SiO resultante da reacção

$$2\ SiO_2\ (s) + SiC\ (s) \Leftrightarrow 3\ SiO\ (g) + CO\ (g) \qquad (2.11)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = +\ 351{,}9\ kcal$$

À temperatura de aproximadamente 1710 °C (1983 K) começa a formar-se o Si-metal de acordo com a reacção

$$SiO_2\ (s) + 2\ SiC\ (s) \Leftrightarrow 3\ Si\ (l) + 2\ CO\ (g) \qquad (2.5)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = +\ 198{,}6\ kcal$$

podendo ocorrer também em simultâneo a reacção

$$2\ SiO\ (g) \Leftrightarrow Si_{(condensado)} + SiO_{2\ (condensado)} \qquad (2.12)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -143{,}8\ kcal$$

Quando se começa a formar o Si, o equilíbrio torna-se novamente invariante. A esta temperatura, a fase gasosa em equilíbrio com as três fases SiO_2, SiC e Si contém cerca de 40% de SiO.

A estequiometria total da zona mais quente do forno pode então ser descrita pela seguinte equação:

$$5\ SiO_2\ (s) + 6\ SiC\ (s) \Leftrightarrow 7\ Si\ (l) + 4\ SiO\ (g) + 6\ CO\ (g) \qquad (2.13)$$

$\Delta H°_{298} = +\ 1018{,}0$ kcal

O gás libertado ao atravessar as camadas mais frias da carga vai arrefecer e nesse entretanto ocorrem reacções de condensação em fase gasosa,

$$3\ SiO\ (g) + CO\ (g) \Leftrightarrow 2\ SiO_{2\ (condensado)} + SiC_{\ (condensado)} \qquad (-2.11)$$

$\Delta H°_{298} = -351{,}9$ kcal

$$SiO\ (g) + CO\ (g) \Leftrightarrow SiO_{2\ (condensado)} + C_{\ (condensado)} \qquad (-2.7)$$

$\Delta H°_{298} = -166{,}0$ kcal

$$2\ SiO\ (g) \Leftrightarrow Si_{(condensado)} + SiO_{2\ (condensado)} \qquad (2.12)$$

$\Delta H°_{298} = -143{,}8$ kcal

ou por reacção com o carbono da carga,

$$SiO\ (g) + 2\ C\ (s) \Leftrightarrow SiC\ (s) + CO\ (g) \qquad (2.10)$$

$\Delta H°_{298} = -19{,}9$ kcal

Deste modo reduz-se o teor de SiO na fase gasosa.

Esta última reacção é termodinamicamente mais favorável acima de 1470 °C (1743 K), enquanto que abaixo desta temperatura é a reacção (-2.7) [20].

Todas estas reacções restituem parte do silício que se escoa nos gases, aumentando a quantidade de SiO_2 disponível para a reacção na zona mais quente do forno.

Formalmente a reacção global pode ser escrita como uma combinação das reacções,

$$SiO_2\ (s) + 2\ C\ (s) = Si\ (l) + 2\ CO\ (g) \qquad (2.3)$$

e

$$SiO_2\ (s) + C\ (s) = SiO\ (g) + CO\ (g) \qquad (2.7)$$

obtendo-se então

$$(1+x)\ SiO_2\ (s) + (2+x)\ C\ (s) = Si\ (l) + x\ SiO + (2+x)\ CO \qquad (2.14)$$

onde x representa as perdas de Si na corrente gasosa.

As perdas em Si podem ser expressas em termos do teor em SiO nos gases da seguinte forma:

$$\%\ Si\ (perdido) = 100 \times x/(1+x) = 2 \times (\%SiO\ nos\ gases).$$

2.2.5 – EFEITO DA ADIÇÃO DE Fe

O ferro introduz um novo componente no sistema e consequentemente mais um grau de liberdade. No entanto, para especificar a composição do metal torna-se necessário mais uma variável pelo que, para uma determinada liga Fe-Si, a regra das fases de Gibbs não se altera.

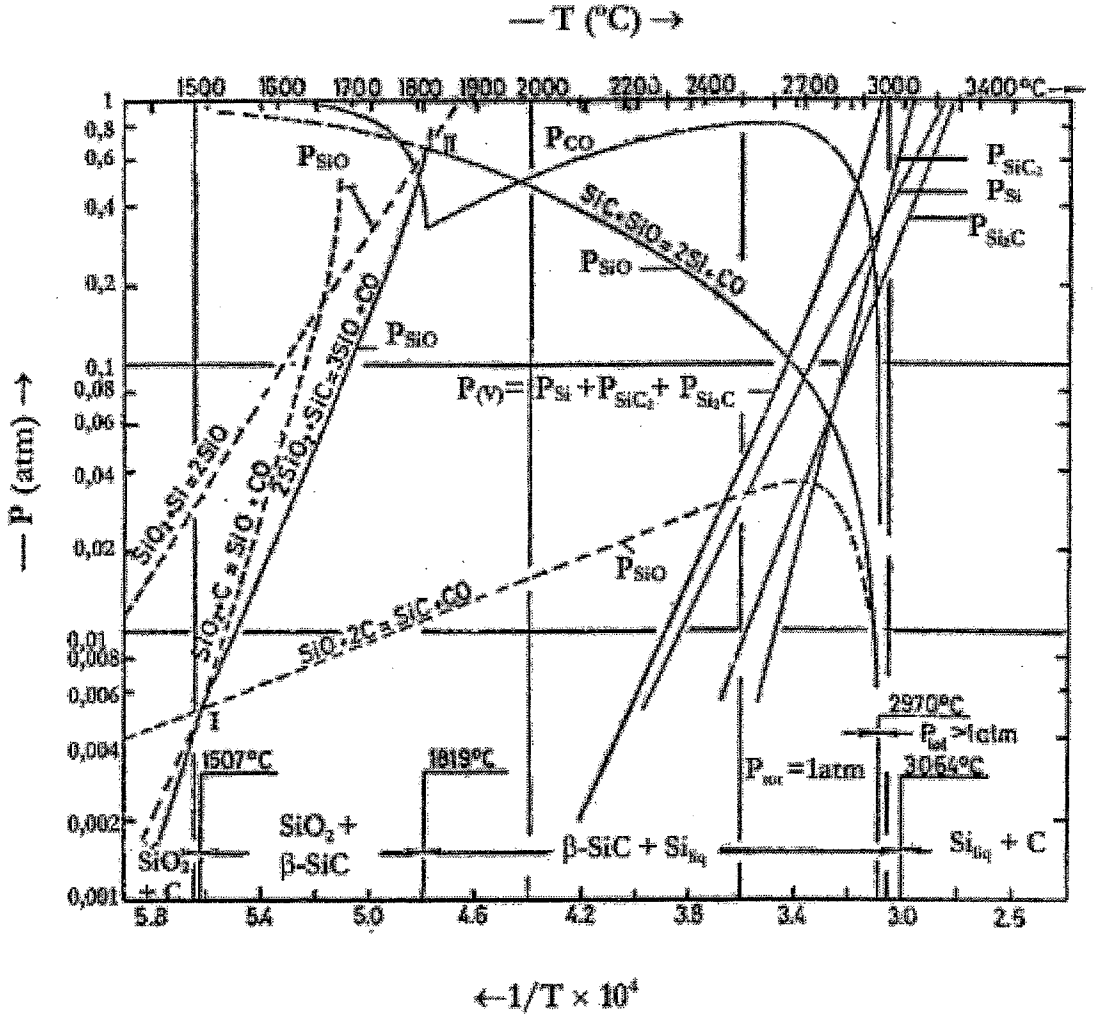


Figura 2.2.6 – Composição da fase gasosa em equilíbrio com as fases condensadas no sistema Si-O-C, assumindo uma pressão total de 1 atm [Adaptado de 21].

A adição de Fe diminuirá a actividade do Si na fase metálica, o que provocará a diminuição da pressão parcial de SiO das reacções com Si. As relações de actividade no sistema Fe-Si são influenciadas pela temperatura de mistura entre o ferro e o silício.

Para as ligas ricas em silício o aumento da temperatura aumentará, em particular, a actividade do Fe. À medida que a actividade do silício diminui, o equilíbrio envolvendo as fases SiO_2, SiC e Si (ponto II na Figura 2.2.6) desloca-se ao longo da curva de equilíbrio para a reacção (2.11) até atingir o ponto I (Figura 2.2.6). Um aumento da percentagem de ferro provoca um deslocamento, para baixo, da curva de

equilíbrio referente à reacção (2.1). Para uma determinada liga, a quantidade relativa de ferro no gás da cratera aumenta com o aumento da temperatura. Como o ferro é mais volátil do que o silício, então a pressão do gás da cratera atingirá 1 atm a uma temperatura menor do que o respectivo sistema na ausência de ferro [22].

2.2.6 – AS EXPERIÊNCIAS DE A. SCHEI E O. SANDBERG [19,20]

Estas experiências consistiram em fundir uma carga de composição SiO_2 + 1,88 C, num forno de arco submerso em condições semelhantes ao procedimento industrial.

Durante a maior parte do tempo os gases escaparam-se facilmente e mostraram a presença de fumos brancos sucessivamente mais nítidos com o decorrer da reacção. Os fumos contêm SiO_2, provavelmente formado pela oxidação do SiO pelo ar.

No final dos ensaios verificou-se a presença duma cratera em torno da parte inferior dos eléctrodos, limitada superiormente por uma camada de carga parcialmente consumida. A parte interior dessa camada estava coberta por um material contendo grandes gotas de metal.

As paredes inferiores da cavidade mostraram ser constituídas por agregados consistentes verdes e porosos de cristais de SiC com algum Si-metal, como se pode observar na Figura 2.2.7. Nesta zona todo o material carbonoso reagiu, enquanto na parte superior ainda se encontra na forma original.

A toda a volta do eléctrodo deve-se ter verificado a reacção $SiO + 2C = SiC + CO$ ou a reacção $SiO + 3\,C = SiC + 2\,CO$.

Na parte acima da cavidade encontraram-se grandes massas dum material castanho disperso entre os constituintes da carga inicial. Aparentemente a substância castanha provém de condensações da fase gasosa. A sua análise mostrou que se tratava de partículas brancas de silício embebidas numa matriz escura de composição semelhante à da sílica (46,7% de Si).

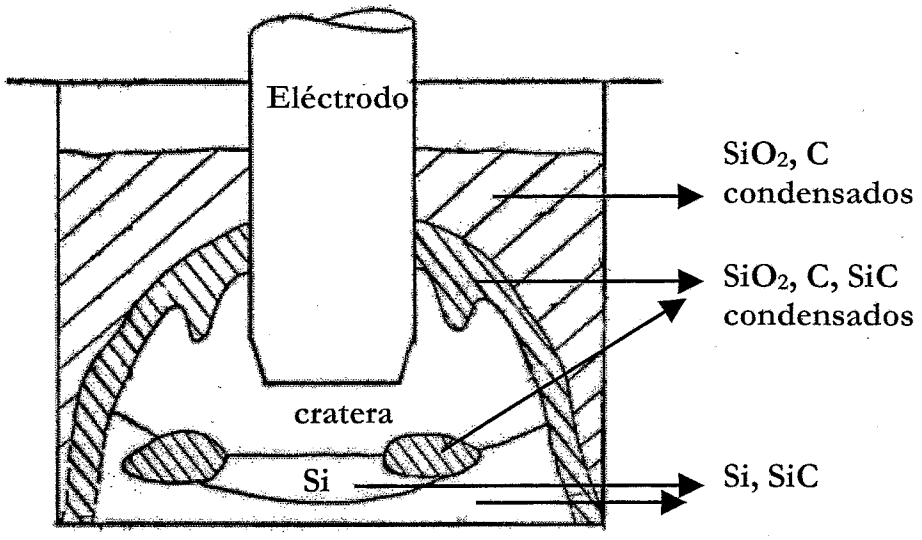


Figura 2.2.7 – Corte de um forno de arco utilizado na produção de Fe-Si [16].

A substância castanha deve ser o resultado da reacção 2 SiO = Si + SiO_2. A presença de um material cinzento ou cinzento-esverdeado pode estar associada à reacção 3 SiO + CO = 2 SiO_2 + SiC. Contudo, parece ser mais provável que as partículas de SiC se tenham formado pela reacção do SiO ou do SiO_2 com pequenos grãos de carbono. Esta úlima suposição é de certo modo corroborada pelo facto de se terem detectado partículas de SiC com um núcleo de carbono por reagir.

Apesar das reacções em fase gasosa entre o SiO e o CO, SiO + CO = SiO_2 + C e 3 SiO + CO = 2 SiO_2 + SiC, a reacção de condensação do SiO, 2 SiO = SiO_2 $_{(condensado)}$ + Si $_{(condensado)}$, fora da zona quente do forno deverá ser a reacção secundária dominante.

As conclusões retiradas das experiências em questão estão de acordo com os resultados laboratoriais descritos por outros autores. No entanto, a transposição das mesmas para os fornos industriais exige alguma cautela. Efectivamente, os eléctrodos industriais suportam cargas entre 1000 e 8000 kW, enquanto o das experiências laboratoriais foi sujeito apenas a 40 kW. Apesar disso, alguns dos aspectos essenciais parecem ser semelhantes.

Em 1960, Zherdev ao trabalhar com fornos de dimensão industrial em regime estacionário, descobriu que a parte inferior dos eléctrodos ficava rodeada de cavidades

de considerável dimensão ao produzir Fe- 75% Si. Em ligas com menor teor de silício (< 45%) as crateras eram mais pequenas. A presença de cavidades foi também detectada na produção de Fe-Si em fornos rotativos.

Ao esvaziar fornos industriais observa-se sempre, na parte superior do forno, uma camada mais ou menos extensa de condensado disperso na carga original. O condensado é cinzento claro, apresentando pequenas áreas castanhas nas superfícies de fractura. O seu exame microscópico revelou um material castanho e fibroso inserido numa substância incolor de consistência vítrea.

2.3 – HIDROMETALURGIA

2.3.1 – INTRODUÇÃO

A Hidrometalurgia é uma combinação de processos unitários, que permite a obtenção de elementos metálicos, ou compostos, partindo quer de recursos primários, minérios e concentrados, ou de produtos secundários, i.e., materiais de desperdício ou ferro-ligas [6].

A utilização de processos hidrometalúrgicos permite a obtenção de metais com elevado grau de pureza, operando a temperaturas muito mais baixas que as utilizadas nos processos pirometalurgicos.

A Hidrometalurgia baseia-se no diferente comportamento químico que as diversas matérias-primas apresentam perante a acção de soluções lixiviantes, que deverão promover a solubilização, tanto quanto possível selectiva, de determinadas substâncias, permanecendo os restantes componentes no estado sólido. Designa-se por Hidrometalurgia Directa quando se promove a solubilização de substâncias que se pretende recuperar e por Hidrometalurgia Indirecta quando se solubilizam impurezas que se pretende eliminar [6].

O presente trabalho é um exemplo de Hidrometalurgia Indirecta, uma vez que o seu objectivo consiste na remoção das impurezas contidas nas ligas Fe-Si, decorrente do seu processo de fabrico, via pirometalúrgica. Os valores típicos dos componentes minoritários de uma liga de Fe-Si são apresentados na Tabela 2.3.1.

Tabela 2.3.1 – Valores típicos dos componentes minoritários de uma liga Fe-Si com 75% de Si.

Elemento	% mássica
Al	0,80 – 1,30
Ca	0,30 – 0,90
C	0,10 – 0,15
Ti	0,03 – 0,05
Cr	0,03 – 0,05
Cu	0,03 – 0,05
P	0,02 – 0,03
S	0,001 – 0,002

Os elementos químicos fundamentais destas ligas, isto é, que são capazes de alterar a constituição de fases, são o silício, ferro, alumínio e cálcio. Os restantes elementos químicos encontram-se em quantidades pouco significativas e consideram-se como elementos vestigiais [23]. A solidificação das ligas Fe-Si produzidas em fornos de arco provoca o fenómeno de segregação. Este fenómeno, inerente ao processo metalúrgico, é muito importante de um ponto de vista de caracterização química e estrutural de uma liga, pois a sua composição varia ao longo da peça vazada. Durante o arrefecimento, o silício é o primeiro metal a solidificar e posteriormente a leboite ($FeSi_2$) quando o fundido estiver suficientemente enriquecido em ferro. As restantes impurezas, elementos minoritários (Al, Ca e outros), tendem a ocorrer aglomeradas entre os grãos das fases principais e são as últimas fases a solidificar. Os factores que contribuem para a segregação de ligas de Fe-Si são a temperatura de vazamento e a espessura da peça vazada, visto estarem relacionados com os tempos de solidificação. Um aumento daqueles parâmetros tenderá a acentuar o fenómeno de segregação. O grau de segregação é mais pronunciado segundo a direcção vertical, ou seja, do topo para o fundo da peça, pois a acção da gravidade orienta os cristais de Fe para o fundo e os de Si para o topo.

A eficiência de aplicação da via hidrometalurgica na purificação destes materiais fica criticamente dependente do acesso do agente lixiviante àquelas fases intermetálicas. A microestrutura e a textuta do Fe-Si, a fractura e tensões residuais internas serão, consequentemente, factores relevantes quando se optimiza o processo hidrometalúrgico [6].

Os sistemas lixiviantes usuais operam em meio ácido, na presença ou ausência de agentes oxidantes. As reacções químicas de solubilização das impurezas mais correntes (Fe, Al e Ca), quando vistas sob a forma metálica, associadas a tais sistemas lixiviantes são as seguintes:

1- Agente lixiviante: HCl

$Fe(s) + 2\,HCl\,(aq.) \longrightarrow FeCl_2\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -21{,}30$ kcal

$Al(s) + 3\,HCl\,(aq.) \longrightarrow AlCl_3\,(aq.) + 3/2\,H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -127{,}14$ kcal

$Ca(s) + 2\,HCl\,(aq.) \longrightarrow CaCl_2\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -129{,}92$ kcal

2 – Agente lixiviante: H_2SO_4

$Fe(s) + H_2SO_4\,(aq.) \longrightarrow FeSO_4\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -21{,}28$ kcal

$2\,Al(s) + 3\,H_2SO_4\,(aq.) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3\,(aq.) + 6\,H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -254{,}04$ kcal

$Ca(s) + H_2SO_4\,(aq.) \longrightarrow CaSO_4\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -129{,}92$ kcal

3 – Agente lixiviante: HNO_3

$Fe(s) + 2\,HNO_3\,(aq.) \longrightarrow Fe(NO_3)_2\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -21{,}3$ kcal

$Al(s) + 3\,HNO_3\,(aq.) \longrightarrow Al(NO_3)_3\,(aq.) + 3/2\,H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -127{,}32$ kcal

$Ca(s) + 2\,HNO_3\,(aq.) \longrightarrow Ca(NO_3)_2\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -129{,}39$ kcal

4 – Agente lixiviante: HF

$Fe(s) + 2\,HF\,(aq.) \longrightarrow FeF_2\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -21{,}30$kcal

$Al(s) + 3\,HF\,(aq.) \longrightarrow AlF_3\,(aq.) + 3/2\,H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -127{,}54$kcal

$Ca(s) + 2\,HF\,(aq.) \longrightarrow CaF_2\,(aq.) + H_2\,(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -128{,}09$kcal

5 – Agente lixiviante:$FeCl_3$

$Fe(s) + 2\ FeCl_3\ (aq.) \longrightarrow 3\ FeCl_2\ (aq.)$ $\Delta H^\circ_{298} = -40{,}60$ kcal

$Al(s) + 3\ FeCl_3\ (aq.) \longrightarrow AlCl_3\ (aq.) + 3\ FeCl_2\ (aq.)$ $\Delta H^\circ_{298} = -156{,}10$ kcal

$Ca(s) + 2\ FeCl_3\ (aq.) \longrightarrow CaCl_2\ (aq.) + 2\ FeCl_2\ (aq.)$ $\Delta H^\circ_{298} = -149{,}22$ kcal

As perdas de silício, por dissolução, são desprezáveis, dado o seu carácter refractário à agressividade dos meios considerados.

Em termos termodinâmicos, do ponto de vista considerado, pode dizer-se que a reactividade dos vários elementos para os agentes lixiviantes em questão deverá ser a seguinte: Ca>Al>Fe.

Na prática pode ter-se outra reactividade relativa. Tal dependerá da cinética de cada sistema, e também do modo de agregação das impurezas sob a forma de compostos intermetálicos. Estes ao consubstanciarem energias reticulares suplementares podem inverter a análise apresentada supondo estarem as impurezas sob a forma metálica elementar.

O diagrama de tratamento hidrometalúrgico utilizado na purificação das ligas de Fe-Si está representado na Figura 2.3.1 e é constituído pelas seguintes operações: fragmentação, lixiviação, filtração e lavagem.

A fragmentação destina-se a obter o calibre de libertação do componente útil relativamente à ganga. Atendendo a que as fases espúreas, onde se concentram as impurezas, se situam na fronteira dos grãos de silício, seria, pois, desejável que a ruptura das partículas se processasse por essas zonas. É o que se procura conseguir com uma adequada morfologia-estrutural nas ligas de Fe-Si.

A lixiviação, operação de solubilização das impurezas, deve ser conduzida sob as melhores condições económicas. Daí a procura de uma solução lixiviante selectiva, barata e estável [24].

A filtração opera a separação entre a substância útil (Si) e a solução lixiviante, receptáculo das impurezas. A lavagem posterior actua como uma extracção indirecta no contexto da separação sólidos:líquidos.

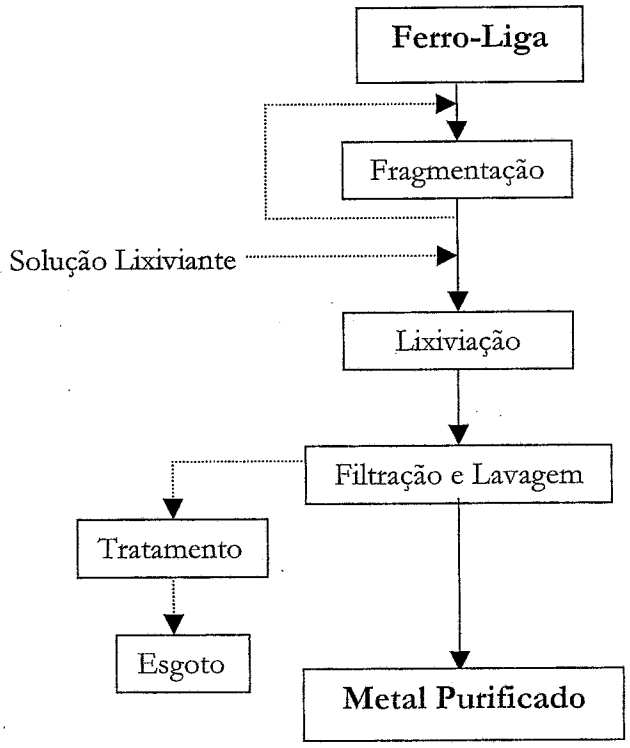


Figura 2.3.1 – Diagrama de tratamento hidrometalúrgico na purificação de ligas Fe-Si ou de silício de grau metalúrgico.

Os processos hidrometalúrgicos de purificação a utilizar terão de ser estabelecidos em função do material a tratar: o que actua sobre Si de grau metalúrgico – Si-MG (teor em Si≥98%) – e o que actua sobre ligas de Fe-Si (60%≤%Si≤90%). Em geral, o silício proveniente do primeiro grupo de matérias-primas atinge um grau de pureza da ordem de 99,9% e é canalizado para a indústria electrónica, enquanto o silício produzido a partir do segundo grupo não ultrapassa teores da ordem de 99,2%, sendo por esse motivo utilizado principalmente na indústria química [6].

2.3.2 – PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO DE GRAU METALÚRGICO

Os vários trabalhos científicos dirigidos no sentido da refinação do Si de grau metalúrgico baseiam-se todos no uso de sistemas lixiviantes ácidos em processos de uma etapa ou etapas múltiplas: HCl (Voos [25]; Boulos [26] ; Santos e outros [27]), H_2SO_4 (Voos [28]; Santos e outros [27]), HF (Boulos [26]; Santos e outros [27]) e água régia (Voos [28]; Hunt e outros [29]; Chu T. e Chu S. [30]). Os resultados destes autores são por vezes contraditórios quanto à eficiência relativa de cada tipo de ácido ou quanto ao efeito da distribuição dos tamanhos das partículas sólidas iniciais. De facto, torna-se necessário fragmentar o Si-MG até um tamanho conveniente para se libertarem as fases transportadoras das impurezas, para o seu ataque pelo agente lixiviante ácido. Segundo Juneja e Mukherjee [31] o Si-MG tem de ser reduzido a calibres inferiores a 150 μm, enquanto Dietl [32] sugere um valor de 20 μm ou inferior. A utilização simultânea dos ácidos clorídrico e fluorídrico foi considerada, por alguns investigadores [Dietl e Santos], como sendo mais eficaz. Contudo, o elevado custo do HF fez com que Voos [25] preconizasse a opção por um sistema múltiplo: numa primeira etapa, a pré-purificação, o HCl ou o H_2SO_4 e, numa segunda etapa, o HF com o HCl. Juneja e Mukherjee [35] utilizando uma mistura de HCl e HNO_3 obtiveram, a baixas temperaturas, uma purificação pouco eficiente, cinética demasiado lenta, ultrapassada pelo recurso a temperaturas mais elevadas.

Em resumo, a purificação do Si-MG, por via ácida, exige o uso de baixas granulometrias e temperaturas elevadas. Estas condições, principalmente a que obriga a uma operação de energia intensiva – a moagem – agrava de forma significativa os custos do processo, perdendo-se desse modo algumas vantagens da via hidrometalúrgica face à pirometalúrgica.

2.3.3 – PURIFICAÇÃO DAS LIGAS DE Fe-Si

As referências sobre a produção de Si a partir de ligas Fe-Si são bastante escassas, destacando-se entre elas duas patentes norueguesas. Tecnologicamente semelhantes, mas operando com diferentes ligas de Fe-Si, respectivamente com 60% de Si [33] e 90-

94% de Si – Processo Silgrain[12]. No processo sugerido por Kolflaath [33] a liga de Fe-Si com cerca de 90% de Si, com dimensões entre 8 e 25 mm, é refinada utilizando uma solução contendo iões cloreto e catiões metálicos, que são reduzidos a um estado de oxidação mais baixo, e cujo valor de pH é inferior a 5. De acordo com este investigador é mais vantajoso usar uma solução aquosa contendo ferro trivalente, a uma temperatura próxima de 110°C e um valor de pH próximo de zero. O principal papel do ácido clorídrico é evitar a precipitação dos hidróxidos de ferro e alumínio. A presença do ião férrico acelera o processo de refinação. No processo Silgrain o reactor opera em contracorrente, constituindo a lixívia o fluxo ascendente e os sólidos o fluxo descendente. Este facto, associado à libertação do gás proveniente das reacções químicas, provoca uma estratificação do sólido por calibres. Antes da lixiviação é necessário fragmentar o sólido inicial a dimensões da ordem de 3-100 mm. A solução lixiviante utilizada é constituída por HCl (200-350 g/L) e Fe^{3+} (20-70 g/L). Com a finalidade de minimizar os custos a lixívia final é recirculada, após regeneração do Fe^{3+} por cloração, em contracorrente em circuito fechado. Os resultados mostraram o seguinte comportamento das fases espúreas: $FeSi_2$ – praticamente insolúvel (ligeiramente solúvel em meio fluorídrico); Fe-Al-Si – ligeiramente solúvel em HCl+$FeCl_3$ (solúvel em HF); Fe-Al-Ca-Si – ligeiramente solúvel em $FeCl_3$ e solúvel em HCl e HCl+$FeCl_3$; $CaAl_2Si_{1,5}$ – solúvel em HCl e HCl+$FeCl_3$. Verifica-se, pois, que a fase $FeSi_2$ é altamente indesejável e daí que seja feita a recomendação de manter a relação Fe/Al inferior a 1,5. Outro dos requisitos do processo é que exista um pouco de cálcio para a formação das fases Fe-Al-Ca-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$, necessárias para desestabilizar o compósito inicial levando à sua fractura e consequente acesso do meio lixiviante às fases espúreas solubilizáveis. Na Tabela 2.3.2 pode ver-se o grau de purificação atingido no processo Silgrain.

Mais recentemente, F. Margarido [6] partindo de ligas de Fe-Si menos puras e utilizando calibres iniciais de sólidos entre 10-22,4 mm estudou o efeito da composição estrutural no grau de purificação do produto final. Essas ligas foram sintetizadas laboratorialmente fazendo um adequado controlo dos teores em Fe, Al e Ca. O objectivo era impedir o aparecimento da fase $FeSi_2$ e induzir a formação de fases susceptíveis de lixiviação. Os resultados permitiram concluir pela maior reactividade da fase $CaAl_2Si_{1,5}$ em relação às fases Al-Fe-Si e Caalsifer. Esta última fase tem uma acção

preponderante na capacidade de desintegração do sólido e portanto na exposição das fases espúreas à acção do agente lixiviante. A presença de Fe^{3+} na composição revelou-se nefasta na extracção do cálcio, aparentemente inerte na do alumínio e benéfica na do ferro. Desse modo é sugerido um processo lixiviante em duas etapas: a primeira somente com HCl a 22% durante 6 horas e, a segunda com HCl a 22% e $FeCl_3.6H_2O$ a 40% durante 12 horas, ambas à temperatura de 100°C.

Tabela 2.3.2 – Comparação entre a composição inicial e final do sólido no processo Silgrain [12] e no processo F. Margarido [6].

Elementos	**Processo Silgrain**		**Processo F. Margarido**			
	Matéria-prima (% ponderal)	Produto final (% ponderal)	Matéria-prima (% ponderal)	Produto final (% ponderal)		
				Fracção grosseira	Fracção média	Fracção fina
Si	92-94	98,9-99,2	84,7	98,6	98,1	97,4
Fe	3-4	0,3-0,6	7,26	1,21	1,71	2,39
Al	2-3	0,3-0,6	6,92	0,18	0,18	0,18
Ca	0,5-1,0	0,04-0,08	0,15	0,01	0,01	0,01

Como se vê, as diferenças essenciais entre o processo Silgrain [12] e o preconizado por F. Margarido [6] situam-se na metodologia experimental e na composição química da matéria-prima (Tabela 2.3.2). Este último aspecto é essencial pelas implicações na composição estrutural e consequentemente no grau de refinação por lixiviação. É pois neste contexto que surge o trabalho desta Tese de Doutoramento, e cujos objectivos são os seguintes:

1 – definição da composição química das ligas de Fe-Si adequada a uma refinação através de uma lixiviação ácida;

2 – estudo morfológico e estrutural das ligas produzidas laboratorialmente;

3 – estudo da influência do cloreto férrico nas diversas fases precipitadas.

2.3.4 – CINÉTICA QUÍMICA

Apesar das lixiviações ácidas serem termodinamicamente possíveis, os factores cinéticos podem ser determinantes no processo global.

As reacções de purificação das ligas Fe-Si são do tipo sólido-líquido irreversíveis não catalíticas e podem ser representadas genericamente pela seguinte equação:

$$a\,A\,(l) + s\,B(s) \longrightarrow \text{produtos da reacção} \qquad (2.15)$$

Em geral, a análise das reacções com sólidos não porosos em regime isotérmico e estacionário é feita com base no modelo do núcleo por reagir decrescente com dimensão constante (*Shrinking Core Model* - SCM) [34] ou no modelo do tamanho das partículas decrescente (*Shrinking Model* - SM) [35]. Outros modelos têm sido propostos para descrever as reacções sólido-líquido não catalíticas. De entre estes, pode destacar-se o modelo da fissuração do núcleo (*Crackling Core Model* - CCM) desenvolvido por Park e Levenspiel [36]. Este modelo assume inicialmente uma não porosidade das partículas que no entanto, sob a acção do lixiviante, se transforma num material poroso que então reage de acordo com o SCM.

A particularidade da composição estrutural das ligas de Fe-Si não se conforma aos modelos atrás descritos, tal como foi mostrado por Martins e Margarido [37]. Estes investigadores propuseram então um modelo, que se designa por modelo da fractura com tamanho das partículas decrescente (*Cracking Shrinking Model* - CSM), cujo mecanismo de reacção é visto como se segue:

1 – O fluído A de concentração $C_A°$, onde o sólido S de tamanho característico R é imerso, ataca a superfície causando e/ou acentuando as microfissuras. A frente de ataque move-se então gradualmente para o interior da partícula até ao momento de desintegração do sólido inicial, tempo t_c.

2 – As novas partículas com grãos de dimensão característica r ($r<<R$) reagem então com o fluído de acordo com o SM [35], com um tempo total para a conversão do grão t_g^*. A conversão total, associada a uma dada impureza, é

designada por X e por X_i a conversão no momento da fissuração do sólido inicial.

O tempo de fendilhação t_c dependerá da estrutura e da conversão das fases espúreas solubilizáveis. Essa dependência pode traduzir-se por uma relação do tipo,

$$t_c = f(X_i, \gamma) \tag{2.16}$$

onde o parâmetro γ expressa as tensões residuais internas das partículas e X_i expressa a influência das fases menores lixiviáveis. Consequentemente, o tempo total de conversão, tomando a composição no ponto de fractura para origem dos tempos, será dado por

$$t = t_c + t_g \tag{2.17}$$

Assumindo o estado pseudo-estacionário Martins e Margarido [37] deduziram, para o regime laminar, uma expressão que relaciona o tempo de reacção com o tamanho dos grãos:

$$\frac{t_g}{t_g^*} = 1 - \frac{f(\varepsilon)}{f(\varepsilon_i)} \tag{2.18}$$

$$\varepsilon = \frac{A_g \times r}{F_g \times V_g} = \alpha^{-1} \times r \tag{2.19}$$

onde

A_g - área superficial inicial

V_g - volume inicial do sólido

F_g - factor de forma (1, 2, 3, respectivamente, para superfícies planas, cilíndricas e esféricas)

ε - parâmetro adimensional, visto como o inverso do número de Damköhler

A Tabela 2.4.1 mostra as expressões de ε e f(ε) para algumas ordens de reacção.

Tabela 2.4.1 – Valores de ε e f(ε) na equação 2.17.

Ordem da reacção	Parâmetro adimensional α	Função f(ε)
0	-	$\frac{\rho\alpha\varepsilon}{bk}$
0,5	$\frac{C_A^o D^2}{\alpha^2 k^2}$	$\varepsilon^2 + \varepsilon\sqrt{4\sigma+\varepsilon^2} + 4\sigma \ln\frac{\sqrt{\varepsilon^2+4\sigma}+\varepsilon}{2\sqrt{\sigma}}$
1,0	$\frac{D}{\alpha k}$	$\varepsilon^2 + 2\sigma\varepsilon$
2,0	$\frac{D}{C_A^o k\alpha}$	$\frac{1}{4}\left[\left(\sqrt{\frac{4\varepsilon+\sigma}{\sigma}}\right)^4 - 1\right] + \frac{2}{3}\left[\left(\sqrt{\frac{4\varepsilon+\sigma}{\sigma}}\right)^3 - 1\right] + \frac{1}{2}\left[\left(\sqrt{\frac{4\varepsilon+\sigma}{\sigma}}\right)^2 - 1\right]$

onde

k – constante da reacção , $mol^{1-n}\ l^{3n-2}\ \theta^{-1}$

D – difusividade efectiva , $l^2\ \theta^{-1}$

α - grandeza dimensional definida pela equação (2.19) , l

σ - parâmetro adimensional

ε - posição adimensional da superfície externa da partícula

ρ - densidade molar do sólido , mol/l^3

b – coeficiente estequiométrico

C^o_A – concentração inicial do fluído A, mol/l^3

Para controlo químico nos grãos, quando $D \rightarrow \infty$ ou $\sigma \rightarrow \infty$, deriva-se a seguinte equação:

$$\frac{t_g}{t_g^*} = 1 - \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_i}\right) = 1 - \left(\frac{1-X}{1-X_i}\right)^{\frac{1}{F_g}} \tag{2.20}$$

onde o tempo necessário para a conversão completa é dada pela expressão:

$$t_g^* = \frac{\rho \alpha \varepsilon_i}{bK\left(C_A^\circ\right)^n} \tag{2.21}$$

sendo n a ordem da reacção. Para controlo difusional nos grãos, quando $K \rightarrow \infty$ ou $\sigma \rightarrow 0$, a solução que se obtém é:

$$\frac{t_g}{t_g^*} = 1 - \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_i}\right)^2 = 1 - \left(\frac{1-X}{1-X_i}\right)^{\frac{2}{F_g}} \tag{2.22}$$

com t_g^* independente da ordem da reacção e definido pela expressão:

$$t_g^* = \frac{r\alpha^2 \varepsilon_i}{2bC_A^\circ D} \tag{2.23}$$

2.4 - DIAGRAMAS DE FASES

2.4.1 - SISTEMA BINÁRIO Fe-Si

Na Figura 2.4.1 apresenta-se o diagrama de fases binário Fe-Si.

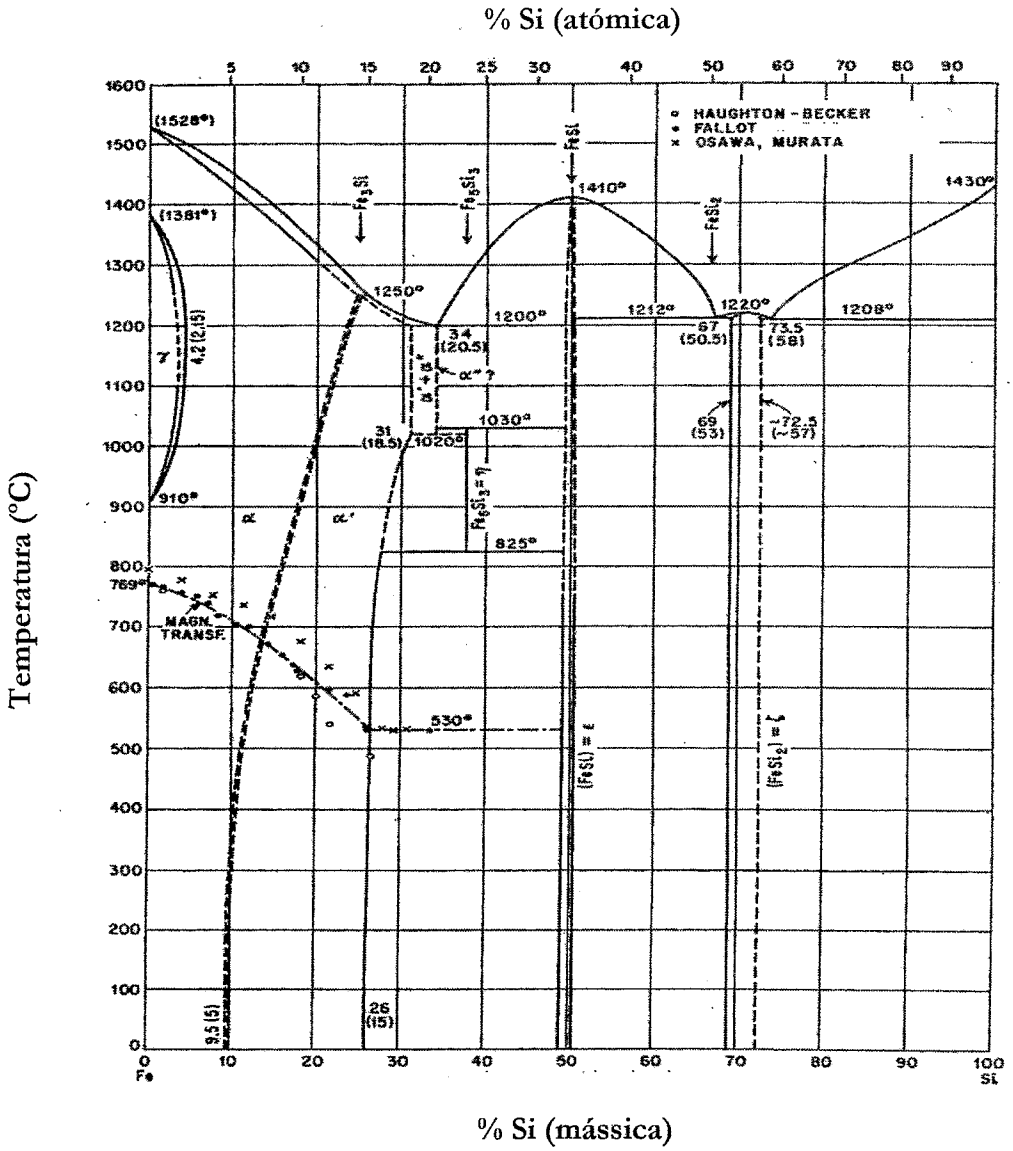


Figura 2.4.1 – Diagrama de fases do sistema binário Fe-Si [38].

O diagrama de fases do sistema binário Fe-Si, Figura 2.4.1, pode ser dividido em dois sistemas parciais: Fe-FeSi e FeSi-Si.

O sistema binário Fe-Si é caracterizado por:

- uma fase líquida;
- uma solução sólida terminal, rica em ferro, de estrutura cúbica de corpo centrado (Fe - BCC);
- uma solução sólida terminal, rica em ferro, de estrutura cúbica de faces centradas (Fe – FCC);
- uma fase sólida de silício cúbico diamante;
- seis compostos intermetálicos: Fe_2Si, de estrutura cúbica centrada, Fe_5Si_3, de estrutura hexagonal, Fe_3Si, de estrutura cúbica, FeSi, de estrutura cúbica, $FeSi_2$ (leboite – fase de alta temperatura), de estrutura tetragonal e $FeSi_2$ (fase de baixa temperatura), de estrutura ortorrômbica.

Sistema parcial Fe-FeSi

Os resultados obtidos por vários investigadores, ao longo dos tempos, diferem uns dos outros, principalmente devido à elevada quantidade de impurezas presentes nas amostras utilizadas.

O sistema parcial Fe-FeSi compreende a zona entre a fase terminal α (solução sólida de silício no ferro) e a fase ε(FeSi), com 33,46% de Si, que se forma por transformação congruente a 1410°C. A gama de homogeneidade extende-se entre 49% e 50,5% Si (atómico).

A solubilidade sólida do silício no γFe é restrita, sendo extensa no αFe. De acordo com Osawa e Murata [39] a solubilidade do Si no αFe diminui de 14,4% Si (25% atómico) a 1250°C para 7,5% Si (14% atómico) a 700°C e 5% de Si (9,5% atómico) à temperatura ambiente.

A fase α' tem a composição estequiométrica - Fe_3Si. A composição da fase α'' é cerca de 20,4% de Si (33,8% atómico). É provável que a fase α'' seja formada ou por uma reacção peritéctica, a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura eutéctica, ou por uma reacção polimórfica. A reacção a 1030°C é interpretada como a formação peritectóide do composto Fe_3Si_2, estável na gama de temperaturas 1030-

825°C. Pode, no entanto, manter-se metaestável à temperatura ambiente e é ferromagnética abaixo dos 90°C.

Sistema parcial FeSi-Si

Neste sistema parcial apenas se encontra uma fase intermédia - a fase ζ. Há no entanto diferentes opiniões àcerca da formação de equílibrio e da composição desta fase. A fórmula $FeSi_2$ (50,14% Si) é aceite por muitos investigadores; para outros a gama de composição é superior a esta. Os dados referidos para a sua homogeneidade são:

- 53,5% – 56,5% de Si, dados obtidos por micrografia [39];
- 53,0% – 57,5% de Si, dados obtidos por difracção de raios-X e microscopia [40];
- 53% –59%, dados obtidos por difracção de raios-X [41].

No gráfico da Figura 2.4.1 os limites da fase ζ estão compreendidos entre 53 % e 57% de Si (69 e 72,5% atómico). Parece bem estabelecido que esta fase funde e entra num equilíbrio eutéctico com o FeSi e o Si [39,40]. No diagrama apresentado os eutécticos têm os seguintes valores:

- eutéctico (FeSi + ζ) - 50,5% de Si (67% at.), T=1212°C;
- eutéctico (ζ + Si) - 58% de Si (73,5% at.), T=1208°C.

O ponto de fusão da fase ζ é 1220°C. De acordo com alguns investigadores a fase ζ tem formação peritéctica e estrutura tetragonal [42]. Decompõe-se segundo uma reacção eutectóide a 915 ± 5°C com formação de Si e de uma nova fase estequiométrica – $FeSi_2$. Alguns trabalhos realizados com raios-X [42] mostram que a solubilidade do ferro no silício sólido é desprezável.

2.4.2 - SISTEMA BINÁRIO Ca-Si

O diagrama de fases binário Ca-Si segundo Hansen (1958) é apresentado na Figura 2.4.2.

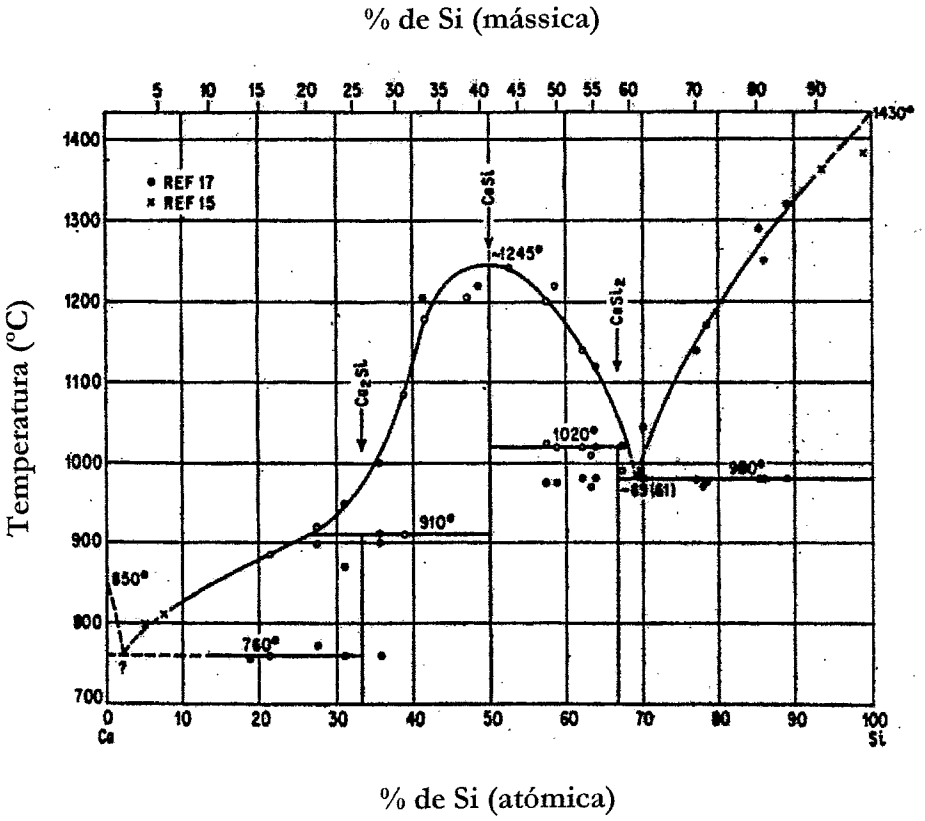


Figura 2.4.2 – Diagrama de equílibrio de fases do sistema binário Ca-Si [43].

O diagrama de equilíbrio apresenta:

- uma fase líquida;
- uma fase cúbica de corpo centrado (Ca – BCC), na qual a solubilidade do silício é desprezável;
- uma fase cúbica de faces centradas (Ca – FCC), na qual a solubilidade do silício é também desprezável;
- uma fase de silício cúbico diamante (diamante – FCC – A4), na qual a solubilidade do cálcio é desprezável;

- três compostos binários definidos por Ca_2Si (25,95% Si), CaSi (41,20% Si) e $CaSi_2$ (58,36% Si).

O composto CaSi apresenta uma fusão congruente a 1245°C. Os outros dois compostos são formados por intermédio de uma reacção peritéctica a 910°C (Ca_2Si) e 1020°C ($CaSi_2$). De acordo com Schürmann et al. [8] os compostos Ca_2Si e CaSi têm fusão congruente, respectivamente, a 1305°C e 1315°C. O composto $CaSi_2$ resulta de uma reacção peritéctica a 1033°C.

O composto Ca_2Si tem estrutura cúbica de faces centradas (FCC), o CaSi tem estrutura ortorrômbica e o $CaSi_2$ tem estrutura romboédrica.

Existem três eutécticos: a 782°C e 96% mássico de Ca, a 1259°C e 68% mássico de Ca e a 1023°C e 38,6% mássico de Ca [8].

2.4.3 - SISTEMA TERNÁRIO Al-Ca-Si

Chrétien (1955 e 1956) menciona a existência de dois compostos para além dos binários dos sistemas Al-Ca e Ca-Si [9,10]. O primeiro de fórmula estequiométrica $Si_{1,5}Al_2Ca$ e uma estrutura cúbica simples, que segundo Gladyshevskii (1967) tem fórmula estequiométrica Si_2Al_2Ca e estrutura hexagonal [44]. Este composto tem uma fusão congruente a 975°C e entalpia de fusão igual a 22,8 kJ/mol de átomos. O segundo composto tem a fórmula estequiométrica $Si_2Al_6Ca_3$ e estrutura hexagonal.

As composições encontradas por Anglézio para este composto estão expressas na Tabela 2.4.1.

Tabela 2.4.1 - Composições químicas do composto $Si_2Al_6Ca_3$ segundo Anglézio [2].

% mássicas			% atómicas		
Al	**Ca**	**Si**	**Al**	**Ca**	**Si**
20,5	41,6	37,9	24,1	33,0	42,9
25,7	42,0	32,3	30,2	33,2	36,6
23,8	41,8	34,4	28,0	33,1	38,9

Um composto ternário mais rico em cálcio, de estequiometria, $Si_2Al_2Ca_3$, ortorrômbico, foi evidenciado em particular por Widera [45] e Lihl [46]. A percentagem mássica máxima em cálcio, de acordo com Gladyshevskii, é 33% [44].

2.4.4 - SISTEMA TERNÁRIO Al-Fe-Si

Este sistema foi objecto de diversos estudos contraditórios. A complexidade dos dados é agravada pelo sobrearrefecimento, reacções incompletas e metaestabilidade, particularmente no vértice do alumínio pela existência de pelo menos três fases ricas em alumínio.

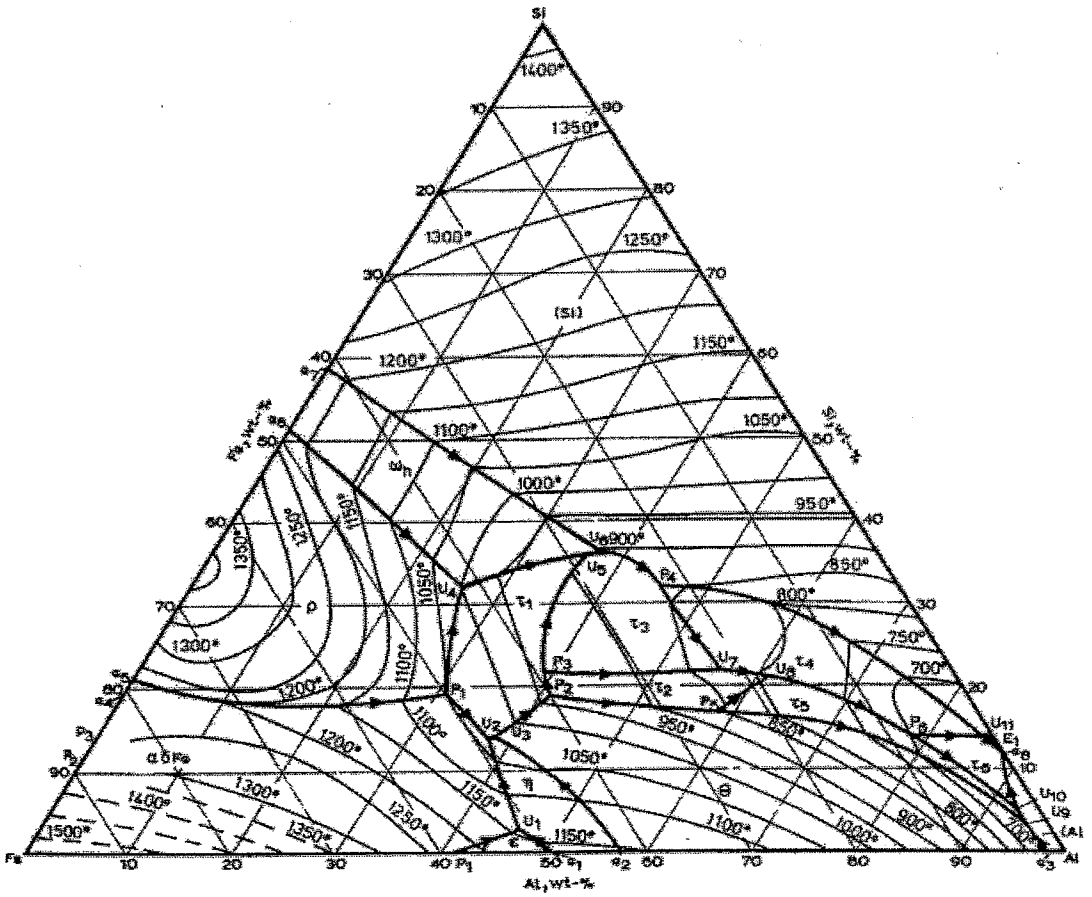


Figura 2.4.3 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema ternário Al-Fe-Si [11].

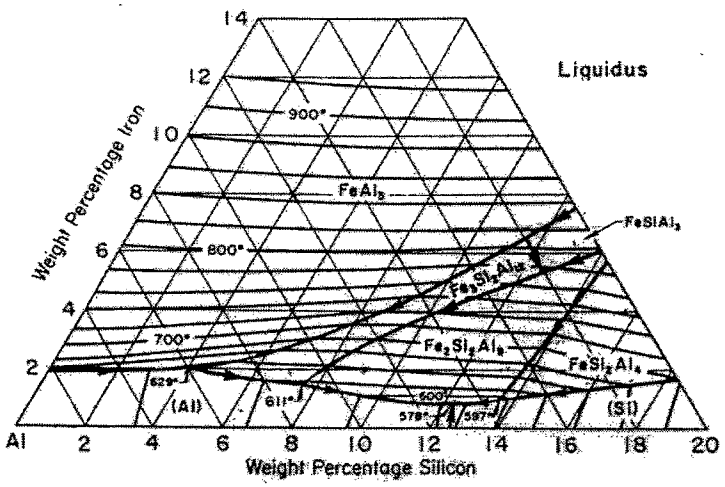


Figura 2.4.4 – Diagrama de equilíbrio de fases Al-Fe-Si, no vértice rico em alumínio [47].

Takeda [48] estudou este sistema preparando grande número de amostras com diferentes composições, num forno de indução, a partir de Al puro, Fe electrolítico e Si metálico. As velocidades de arrefecimento foram rápidas, da ordem de ½ grau por segundo. De acordo com este investigador, o sistema apresenta seis compostos ternários, estando a composição química e a fórmula atribuída na Tabela 2.4.2.

Tabela 2.4.2 – Fórmula química, composição química e estrutura das fases ternárias do sistema Al-Fe-Si, segundo Takeda [48].

Composto	Fórmula química	Composição química			Estrutura
		Al	Fe	Si	
τ_1	$Al_3Fe_3Si_2$	26,6	55,0	18,4	-
τ_2	$Al_{12}Fe_6Si_5$	40,5	41,9	17,6	Monoclínica
τ_3	$Al_9Fe_5Si_5$	36,6	42,1	21,2	-
τ_4	Al_3FeSi_2	41,9	28,9	29,1	Tetragonal
τ_5	$Al_{15}Fe_6Si_5$	46,0	38,1	16,0	Hexagonal
τ_6	Al_4FeSi	56,3	29,1	14,6	Monoclínica

Anglézio [2] faz referência a três compostos ternários, cuja fórmula química e composição química estão representadas na Tabela 2.4.3.

Tabela 2.4.3 – Fórmula química e composição química dos compostos ternários do sistema Al-Fe-Si, segundo Anglézio[2].

Composto	Composição química (% mássica)		
	Al	Fe	Si
Al_2FeSi	41,3	39,6	19,1
Al_3FeSi_2	36,3 – 41,9	28,9	29,1 – 34,9
$Al_8Fe_5Si_7$	31,7	39,1	29,2

A maior parte dos estudos deste sistema limitam-se à zona rica em Al. Zarechnyuk refere uma solubilidade do Al no FeSi da ordem dos 20% atómicos [49].

Mais recentemente, Zi-Kiu Lin e Y. Austin Chang publicaram um artigo onde fazem referência a sete compostos intermetálicos ternários [50]. Na Tabela 2.4.4 apresentam-se o nome, o símbolo, o modelo estequiométrico e a estrutura cristalina de cada um destes compostos.

Tabela 2.4.4 – Compostos intermetálicos ternários no sistema Al-Fe-Si [50].

Nome e símbolo	Modelo	Estrutura cristalina
Alfa, α	$Al_{0,66}Fe_{0,19}Si_{0,05}(Al,Si)_{0,10}$	Hexagonal
Beta, β	$Al_{0,598}Fe_{0,152}Si_{0,10}(Al,Si)_{0,15}$	Monoclínica
Gama, γ	$Al_{0,635}Fe_{0,205}Si_{0,16}$	Monoclínica
Delta, δ	$Al_{0,49}Fe_{0,16}Si_{0,35}$	Tetragonal
Tau 1, τ_1	$Al_{0,35}Fe_{0,37}Si_{0,28}$	-
Tau 23, τ_{23}	$Al_{0,54}Fe_{0,26}Si_{0,20}$	-
Tau, τ	$Al_{0,40}Fe_{0,25}Si_{0,35}$	-

2.4.5 - SISTEMA QUATERNÁRIO Al-Fe-Si-Ca

Anglézio [2] calculou, utilizando um programa de cálculo – "Poly" – desenvolvido pelo Royal Institute of Technology of Stockholm, duas secções do diagrama de equilíbrio de fases quaternário (Al-Fe-Si-Ca) na zona rica em silício. O programa de cálculo baseia-se em aproximações termodinâmicas (cada fase é caracterizada pela sua energia livre de Gibbs e a estabilidade de uma fase ou de um sistema polifásico em comparação com outras fases é caracterizada por uma energia livre mais negativa) e permite a determinação das fases em equilíbrio e os domínios de cada fase, por minimização da energia livre de Gibbs. Os resultados obtidos por este investigador são apresentados nas Figuras 2.4.5 e 2.4.6.

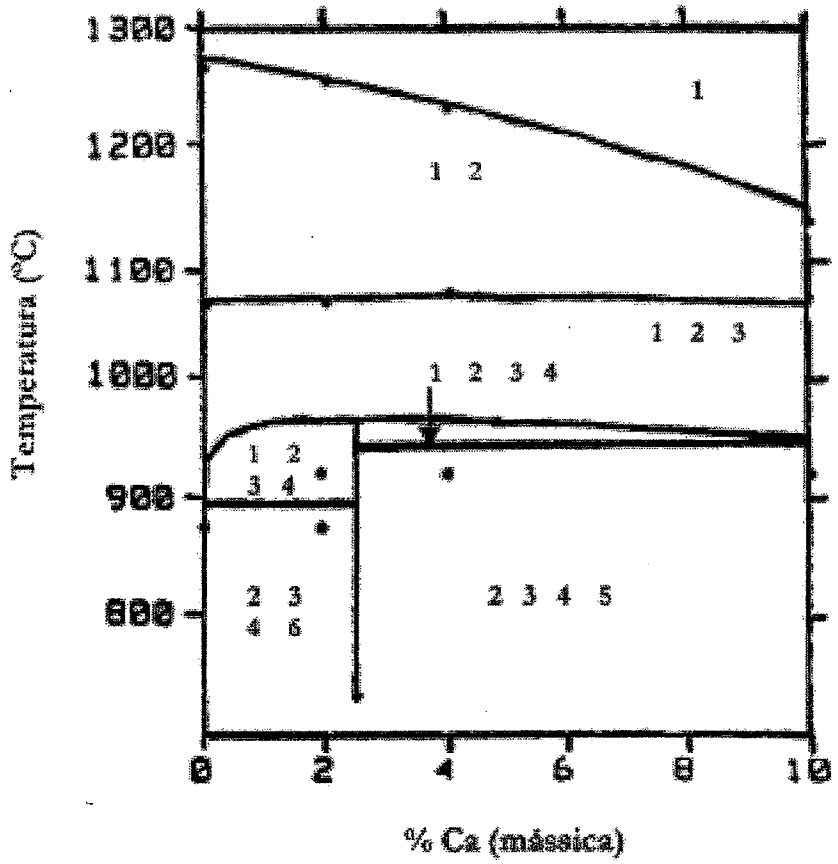


Figura 2.4.5 – Secção calculada do sistema Al-Fe-Si-Ca. (11,1% de Fe e 11,7% de Al - % atómicas). Os pontos referem-se às temperaturas de transformação determinadas por Margaria, 1990 [Adaptado de 2].

A análise das fases precipitadas nas ligas com uma percentagem mássica de cálcio compreendida entre 4 e 10%, mostra que estão presentes as seguintes fases:

1 – Líquido;

2 – Si;

3 – $Si_{2,4}Fe$;

4 – $Si_8Al_6Fe_4Ca$;

5 – Si_2Ca;

6 – $Si_7Al_8Fe_5$.

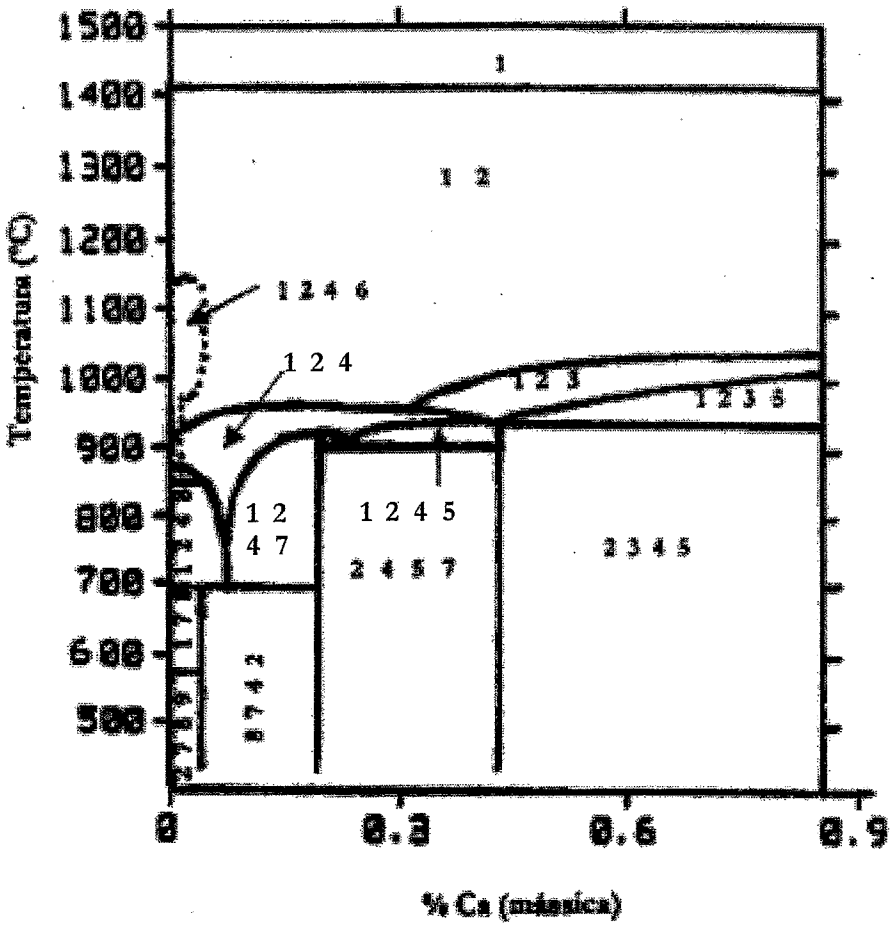


Figura 2.4.6 - Secção calculada do sistema Al-Fe-Si-Ca. (0,2% de Fe e 99,2% de Si - % atómicas) [Adaptado de 2].

As fases identificadas na secção do sistema quaternário Al-Fe-Si-Ca, cuja composição é 0,2% de Fe e 99,2% de Si (% atómicas) e a percentagem mássica de cálcio é variável entre 0 e 0,9%, são as seguintes:

1 – Líquido;

2 – Si;

3 – $Si_{2,4}Fe$;

4 – $Si_8Al_6Fe_4Ca$;

5 – Si_2Ca;

6 – $Si_7Al_8Fe_5$;

7 – Si_2Al_2Ca;

8 – Si_2Al_3Fe;

9 – Al.

Na sua tese de Doutoramento, Anglézio faz referência a duas fases quaternárias, de fórmulas químicas $Si_8Al_6Fe_4Ca$ e $Si_{10}Al_{13,7}Fe_{3,9}Ca$ [2]. A segunda fase nunca foi encontrada no silício de grau metalúrgico. De acordo com o mesmo autor o domínio de existência da fase $Si_7Al_8Fe_5$ situa-se entre 0 e 2,5% de Ca (% mássica).

3 – CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DE Fe-Si

3.1 – INTRODUÇÃO

O fabrico das ligas de Fe-Si com um teor de silício superior a 45% processa-se num forno de arco eléctrico do tipo de arco submerso atendendo ao mecanismo das reacções químicas em jogo. As matérias-primas utilizadas são a sílica, sucata ou minério de ferro e um agente redutor. A produção do ferro-silício resulta da redução da silica e simultânea combinação entre o silício e o ferro [51]:

$$SiO_2 + 2\,C \rightarrow Si + 2\,CO \qquad (3.1)$$

$$Si + n\,Fe \rightarrow Si;\, nFe \qquad (3.2)$$

A reacção (1), muito endotérmica, necessita para a sua realização de temperaturas elevadas próximas de 1800 °C.

Os eléctrodos utilizados no forno eléctrico são do tipo Söderberg. O processo exige que o material de alimentação esteja sob a forma de pequenos pedaços para se ter uma permeabilidade que possibilite a saída uniforme dos produtos gasosos provenientes da zona da reacção. O agente redutor pode ser coque ou carvão com baixo teor de cinzas [17]. A opção pelos óxidos para introduzir o ferro no sistema exige a sua prévia redução à forma elementar de acordo com as seguintes reacções [52]:

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,C\,(s) = 2\,Fe\,(s) + 3\,CO\,(g) \qquad (3.3)$$

$$FeO\,(s) + C\,(s) = Fe\,(s) + CO\,(g) \qquad (3.4)$$

A endotermicidade das reacções (3) e (4) é o obstáculo para a não utilização dos óxidos de ferro. O consumo de energia dos fornos comerciais é estimado num montante de cerca de três vezes a quantidade teórica necessária para reduzir o SiO_2 a Si. Grande parte dessa energia perde-se nos produtos gasosos, principalmente monóxido de

carbono (CO) e SiO e daí a necessidade de as cargas serem porosas. Quanto maior for o teor de silício maior será a quantidade deste elemento que se perde com um consumo de energia por tonelada de liga mais elevado e especialmente por tonelada de silício recuperado. Na Tabela 3.1.1 apresenta-se o consumo de energia para as ligas de ferro-silício mais comuns, assim como os respectivos rendimentos e pontos de fusão [17].

Tabela 3.1.1 - Consumos de energia, rendimentos e pontos de fusão para as ligas mais comuns de Fe-Si [17].

	Grau, % de Si			
	45	**75**	**90**	**98**
MWh/ton liga	5-5,5	8,5-10	12-14	14-20
% Si (rendimento)	91	85	81	75
MWh/ton Si	11,0	12,5	15,0	18,0
ponto de fusão (°C)	1300	1310	1380	1420

Nas ligas de ferro-silício é possível encontrar constituintes como o $FeSi_2$ e FeSi, entre outros, que conduzem à formação de eutéticos. O arrefecimento lento da liga líquida dentro dos lingotes origina fenómenos de segregação, podendo o teor de silício variar entre 72% e 78%. Esta segregação repercute-se, também, nas impurezas. Daí que o arrefecimento deva ser rápido para evitar esse fenómeno.

As ligas industriais de ferro-silício podem ter um teor de silício compreendido entre 15% e 95%, valor acima do qual se passa a falar já em silício metálico. As propriedades físicas, com excepção da densidade, não evoluem proporcionalmente ao teor em silício e não permitem uma identificação precisa. Assim, o ponto de fusão é muito variável com a composição da liga. O teor em carbono do FeSi diminui rapidamente com o teor em silício da liga, como se pode verificar na Tabela 3.1.2 [51].

As ligas de ferro-silício são usadas principalmente como aditivos de ligas e para reduzir óxidos a partir de escórias, por exemplo Cr_2O_3, mas especialmente para a desoxidação do aço. A liga de Fe-Si mais comum contém 45% de Si. As ligas com teor

de 75% de Si ou mais dissolvem no aço, produzindo calor. O silício metálico, i.e. 98% de Si, é usado como aditivo, particularmente para o aço, mas também para o alumínio e cobre. A liga com 75% de silício é também usada, por exemplo, na redução silicogenética do magnésio.

Tabela 3.1.2 - Variação do teor em carbono das ligas Fe-Si em função do teor de silício [51].

% Si	% C
0,20	4,2
2,0	3,6
5,0	2,8
15	0,6
20	0,30
45	0,10
65	0,03
75	0,02
95	0,01

3.2 - PROPRIEDADES GERAIS DAS LIGAS DE Fe-Si

Nas Tabelas 3.2.1 e 3.2.2 apresentam-se as especificações das diversas ligas de ferro-silício relativamente à composição química e à granulometria. Nas Tabelas 3.2.3 e 3.2.4 estão representadas as composições químicas do FeSi de qualidade para aciaria e para fundição.

As ligas com 15% de Si devem o seu interesse comercial à sua forte densidade que lhes permite atravessar facilmente as camadas que recobrem os banhos metálicos. Esta ferro-liga pode ser pulverizada ou granulada em partículas magnéticas. Estas propriedades fazem desta liga um material ideal para constituir os líquidos densos em separações de sólidos (gigas). A liga com 25% de Si torna-se interessante devido à sua densidade e baixo ponto de fusão, sendo mais utilizada do que a anterior em siderurgia. A liga com 45% de Si é relativamente friável. A liga com 50% de Si é perigosa devido à possível formação de fosfina (PH_3) sob determinadas condições. As ligas com 65% são

utilizadas na preparação de ligas com baixo teor de cálcio, ligas com baixo teor de alumínio e ligas com baixo teor de titânio usadas no fabrico de chapas de silício com elevada permeabilidade magnética. A elaboração de ligas com elevado teor de silício exige o uso de matérias-primas (quartzo e agentes redutores) de elevada pureza. As ligas com 75% de Si são muito usadas em siderurgia enquanto as ligas com 80% de Si têm um papel importante como redutor no fabrico de magnésio [51].

Tabela 3.2.1 - Qualidades químicas das ligas Fe-Si. Normas químicas AFNOR [51].

Qualidades químicas	**Elementos**				
	% Si	% Al máx.	% C máx.	% P máx.	% S máx.
FeSi 25	23-30	1,0	1,0	0,15	0,05
FeSi 45	42-48	2,0	0,50	0,10	0,05
FeSi 75-Al 1	72-78	1,0	0,20	0,05	0,04
FeSi 75-Al 2	72-78	2,0	0,20	0,05	0,04
FeSi 75-Al 3	72-78	3,0	0,20	0,05	0,04
FeSi 90-Al 1,5	87-95	1,5	0,15	0,05	0,04
FeSi 90-Al 3	87-95	3,0	0,15	0,05	0,04

Tabela 3.2.2 - Classes granulométricas das ligas Fe-Si. Normas granulométricas AFNOR [51].

Classes granulométricas	**Tolerância**	
	Calibres inferiores a 300 mm	10% máx. inferior a 25 mm
100/200	10% máx. superior a 200 mm	10% máx. inferior a 100 mm
25/100	10% máx. superior a 100 mm	10% máx. inferior a 25 mm
2/25	10% máx. superior a 25 mm	10% máx. inferior a 2 mm
2/10	10% máx. superior a 10 mm	10% máx. inferior a 2 mm
0/2	10% máx. superior a 2 mm	-

Tabela 3.2.3 - Características do Fe-Si, qualidade acíaria. Normas ASTM [51].

Elemento	Qualidade A	Qualidade B	Qualidade C	Qualidade D	Qualidade E	Qualidade F	Qualidade G
% Si	92,0-95,0	83,0-88,0	74,0-79,0	65,0-70,0	47,0-51,0	20,0-24,0	14,0-17,0
% C máx.	0,10	0,15	0,10	0,10	0,10	0,50	0,70
% S máx.	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
% P máx.	0,025	0,030	0,035	0,035	0,040	0,120	0,120
% Al máx.	2,00	1,75	1,50	1,25	1,25	1,00	0,75
% Mn máx.	0,25	0,35	0,40	0,50	0,75	1,00	1,25
% Cr máx.	0,25	0,25	0,30	0,50	0,50	-	-
% Ni máx.	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30	-	-
% Cu máx.	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30	-	-
% Ti máx.	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	-	-

Tabela 3.2.4 - Características do Fe-Si, qualidade fundição. Normas ASTM [51].

Elemento	Qualidade B1	Qualidade B2	Qualidade C1	Qualidade C2	Qualidade E1	Qualidade F1	QualidadeG1
% Si	83,0-88,0	83,0-88,0	74,0-79,0	74,0-79,0	47,0-51,0	20,0-24,0	14,0-17,0
% C máx.	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10	0,50	0,70
% S máx.	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
% P máx.	0,030	0,030	0,035	0,035	0,040	0,120	0,120
% Al máx.	1,25-1,75	1,25-1,75	1,00-1,50	1,00-1,5	1,25 máx.	1,00 máx.	0,75
% Mn máx.	0,35	0,35	0,40	0,40	0,75	1,00	1,00
% Ca min.	0,50	1,5	0,50	1,50	-	-	-
% B	-	-	-	-	0,04-0,10	0,04-0,10	0,04-0,10
% Cr	-	-	-	-	0,15	0,25	0,25
% Ti	-	-	-	-	0,20	0,20	0,20

3.3 - IMPORTÂNCIA DO SILÍCIO NA ACIARIA E NA FUNDIÇÃO

Em aciaria, o silício presente nas ligas Fe-Si pode ter vários papeis distintos:

- agente de desoxidante;
- elemento de liga;
- redutor de escória;
- agente termogéneo no exterior do forno.

A aplicação mais importante do silício em aciaria é como agente desoxidante. O silício é um desoxidante de poder médio, já que a sua afinidade para o oxigénio é inferior à do alumínio ou do titânio, mas superior à do manganésio ou do carbono. Em geral exprime-se o poder desoxidante de um elemento em termos do teor residual em oxigénio no aço. O silício é acrescentado como elemento de liga ao aço. Solúvel na ferrite, tem um efeito de endurecimento que aumenta a resistência mecânica do aço. Aumenta a permeabilidade magnética do aço extra-macio. Existem duas famílias de aços ligados ao silício: os aços de alto limite de elasticidade, que contêm entre 1% e 1,5% de Si, e as chapas "electrónicas" em aço macio ou extra macio, que têm entre 1% e 4% de Si, para dínamos e transformadores - o FeSi adicionado deve estar isento de impurezas como carbono, crómio, manganésio, alumínio, cálcio e boro.

O silício sob a forma de uma liga FeSi a 75%, utiliza-se em aciaria eléctrica para tornar redutoras as escórias brancas de afinação e de dessulfuração formadas após a limpeza da primeira escória. No fabrico dos aços inoxidáveis, as escórias obtidas após a insuflação de oxigénio são ricas em Cr_2O_3 e MnO, produtos nobres que necessitam de ser recuperados por redução.

A acção termogénea do silício pode ser vista de três formas:

1 – A combustão do silício pelo oxigénio:

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \qquad (3.5)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = + 206 \text{ kcal}$$

2 – A combinação da silíca com cal da escória:

$$SiO_2 + CaO \rightarrow SiO_2.CaO \qquad (3.6)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = + 24{,}5 \text{ kcal}$$

$$SiO_2 + 2CaO \rightarrow SiO_2.2CaO \qquad (3.7)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = + 32{,}8 \text{ kcal}$$

3 – A dissolução do silício no ferro:

$$Si + Fe \rightarrow FeSi \qquad (3.8)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -19{,}2 \text{ kcal}$$

A fundição, apesar da matéria fundida conter por norma quantidades significativas de silício, a maior parte das vezes é necessária a adição deste elemento. Em média calcula-se entre 3,7 a 4 kg de silício por tonelada de metal. O silício tem dois papéis importantes nas matérias fundidas: melhora o vazamento e é um ferritizante enérgico. O silício como elemento de adição, provoca uma solidificação lenta, tendendo a fazer a matéria fundida solidificar de acordo com o diagrama de equilíbrio ferro-carbono. Esta propriedade tem toda a importância no vazamento de peças de baixa densidade. O silício comporta-se como uma adição de carbono (considera-se que 1% de Si é equivalente a 0,3% de carbono) e tem assim uma acção sobre o vazamento [51].

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 – ELABORAÇÃO DAS LIGAS

As ligas sintéticas foram processadas termicamente, utilizando para o efeito dois tipos diferentes de fornos: forno de indução (para as ligas E e F) e forno de arco (para as restantes ligas).

No forno de indução de 3000 Hz e 60 kW de potência, com a capacidade de 15 kg, atendendo à resistividade eléctrica da matéria-prima, Fe-Si a 90%, houve a necessidade de produzir previamente um "pé-de-banho" usando um lingote de ferro fundido, com 96% de pureza. Após a fusão deste, vazou-se o forno até dois terços da sua capacidade e encheu-se gradualmente, agitando sempre, com Fe-Si a 90% de modo a garantir a contínua homogeneidade do sistema. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes de forma a assegurar o teor pretendido em Si. Somente após a terceira refusão foram adicionados os elementos de liga de acordo com a seguinte ordem: primeiro o alumínio, de natureza electrolítica, com um grau de pureza de 99,99%, e depois o cálcio, através de um silíco-cálcio comercial com 40% de Ca.

No forno de arco, da marca Arc Melter – Edmund Buhler (G), de potência máxima 18 kW e corrente máxima 400 A, as matérias-primas (liga industrial de Fe-Si a 90%, silíco-cálcio comercial com 40% de Ca, fragmentos metálicos de ferro da marca British Chemical Standards, alumínio pulverizado da marca Merck e fragmentos de silício comercial) foram misturadas em proporções adequadas de forma a obter a composição química pretendida para cada liga e posteriormente prensadas sob a forma de pastilhas, com a massa aproximada de 2,5 g. As pastilhas foram então colocadas no forno de arco onde, em atmosfera de argon e a pressão reduzida, foram fundidas através dum arco eléctrico produzido entre um eléctrodo não consumível de tungsténio e o cadinho. Utilizou-se um cadinho frio de cobre de modo a obter as condições de arrefecimento necessárias para a formação das diferentes fases. A

amostra foi refundida várias vezes para permitir, tanto quanto possível, a homogeneidade do sistema.

As amostras das ligas preparadas em forno de arco foram fragmentadas utilizando um martelo, não tendo existido a preocupação de obter partículas com calibre médio específico.

4.1.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS

A composição química média das ligas, relativamente às impurezas representativas – Fe, Al e Ca – foi determinada a partir da análise da lixívia e sólido final, resultantes das lixiviações com HCl e com $HCl+FeCl_3.6H_2O$, utilizando a técnica da absorção atómica. O sólido residual foi dissolvido com uma mistura de HCl e HF. Os valores obtidos para as várias ligas estudadas, Tabela 4.1.1, são também apresentados na Figura 4.1.1 para uma mais fácil leitura.

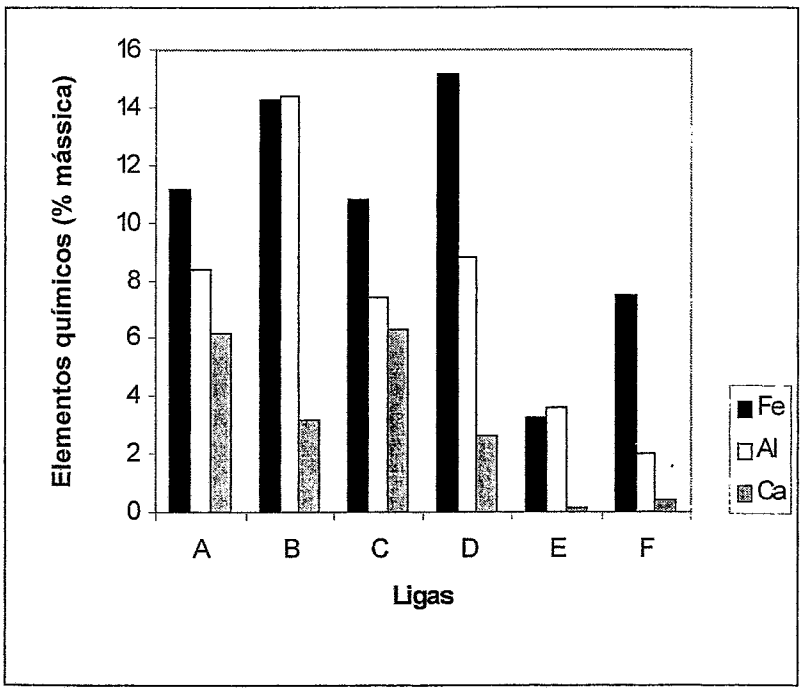


Figura 4.1.1– Comparação das diferentes ligas em função do teor de impurezas.

Tabela 4.1.1. – Composição química média das impurezas nas ligas sintetizadas.

Liga	Elementos químicos (% mássica)		
	Fe	Al	Ca
A	11,17	8,38	6,14
B	14,29	14,38	3,20
C	10,79	7,39	6,28
D	15,17	8,78	2,60
E	3,29	3,63	0,114
F	7,49	1,98	0,44

4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX

As amostras para caracterização por DRX foram moídas num moínho centrífugo de bolas "Fritsch-Pulverisette-6" à granulometria de 325 mesh, tendo sido utilizada uma carga fixa de 10 bolas com um diâmetro de 10 mm (almofariz e bolas de água) e um tempo de moagem de 30 minutos. A granulometria final foi confirmada passando as amostras através de um peneiro de 325 mesh, da série DIN.

Os espectros e DRX estudados foram obtidos num difractómetro Philips PW 1050, não automatizado, com detector de cintilação acoplado a um registador Philips PM 8203. Utilizou-se a radiação do cobre, emitida por uma âmpola de ânodo largo, operando sob uma tensão de 50 kV e uma intensidade de corrente catódica de 40 mA, produzida num gerador Philips PW 1730, tendo-se isolado a radiação Kα da Kβ através de um monocromador de cristal curvo de grafite anexo ao detector. A divergência dos feixes de raios-X foi controlada por um conjunto de fendas de abertura fixa (1°- 0,2 mm - 4°), que definem e colimam os feixes incidente – fenda de divergência e difractado – fenda de recepção e dispersão. Utilizaram-se as velocidades de exploração 1°(=2θ) min^{-1} ou 2° min^{-1}, efectuando-se o varrimento entre 15° e um valor superior, geralmente compreendido entre 65° e 90°.

Na Figura 4.1.2 apresentam-se os difractogramas obtidos para as várias ligas iniciais.

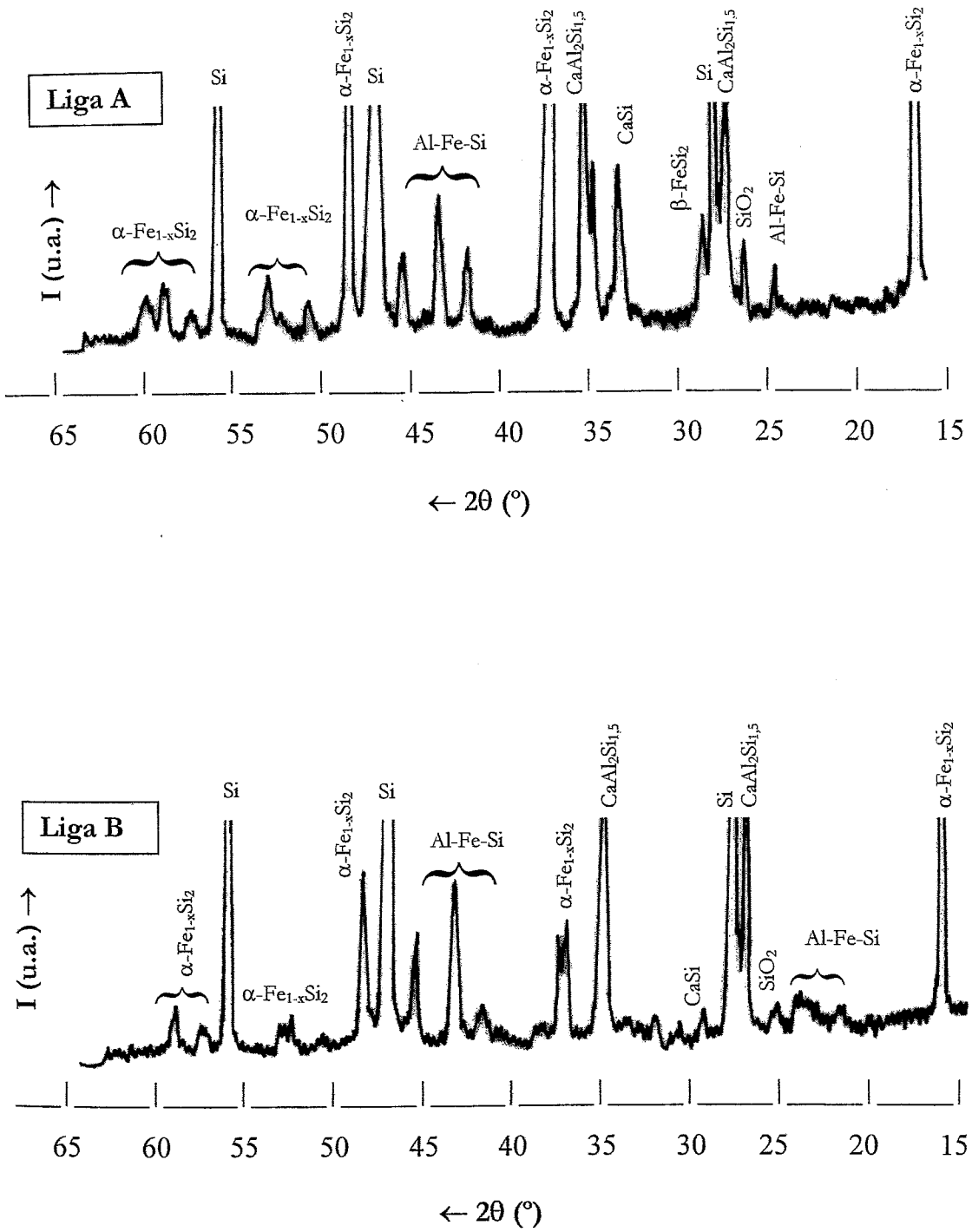


Figura 4.1.2 – Difractogramas das ligas iniciais.

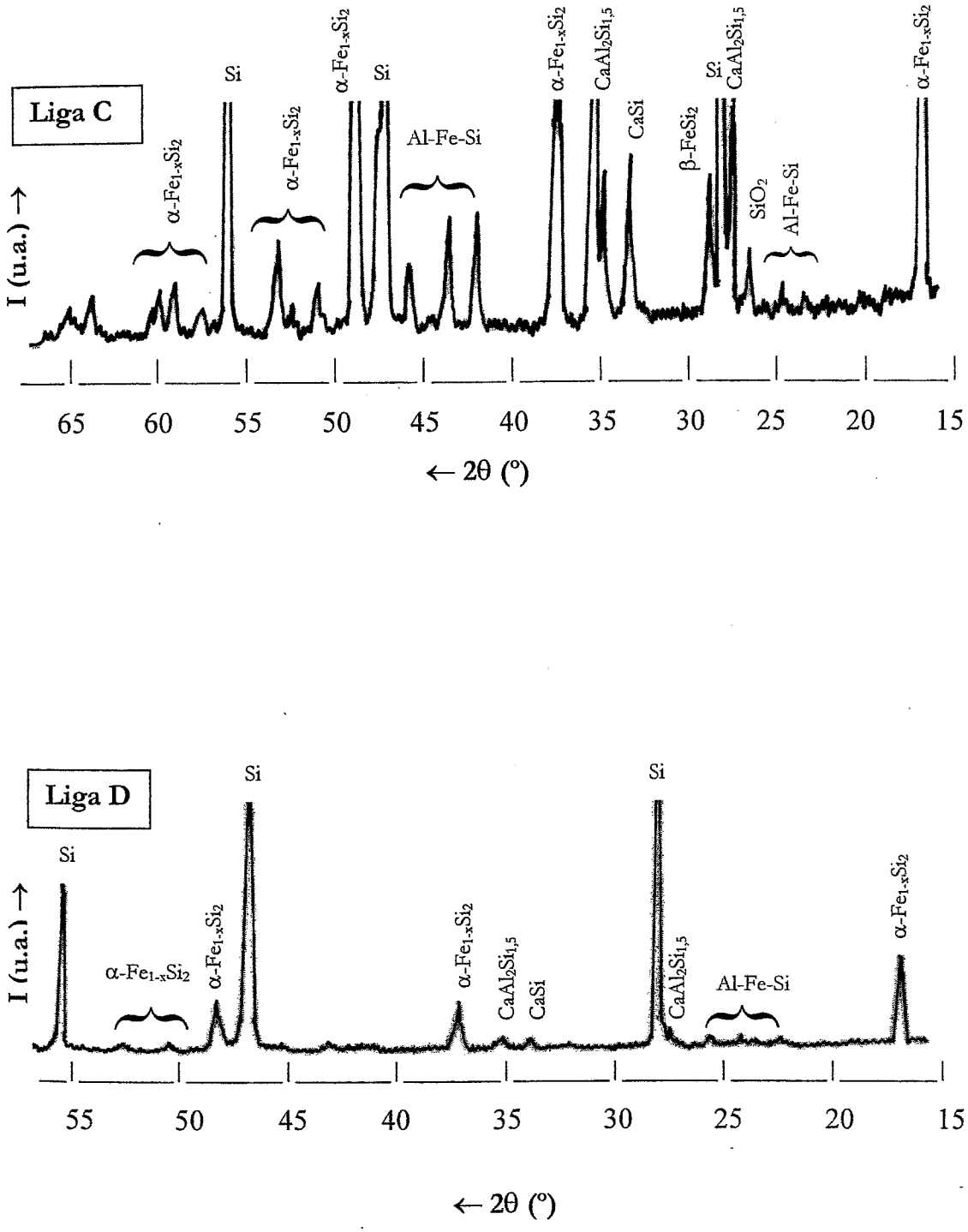


Figura 4.1.2 – Difractogramas das ligas iniciais.

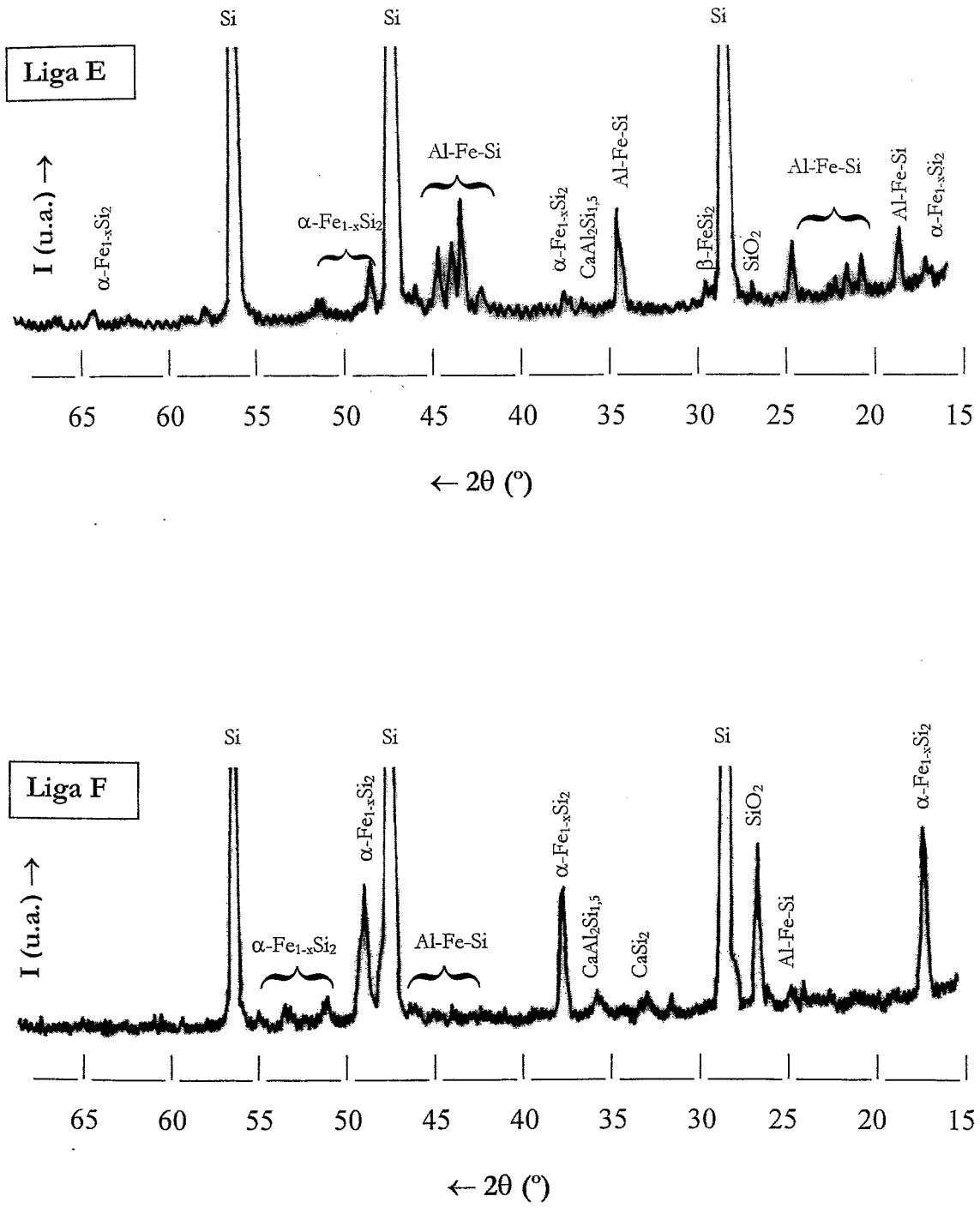


Figura 4.1.2 – Difractogramas das ligas iniciais.

A análise dos difractogramas das várias ligas estudadas permite deduzir o seguinte:

- as fases α-$FeSi_2$ e CaSi existem em maior quantidade nas ligas A e C, assim como a fase $CaAl_2Si_{1,5}$, que também está bem representada na liga B;
- a fase Al-Fe-Si está bem definida nas ligas A, B, C e E e existe em pequenas quantidades nas restantes ligas;
- a fase $CaSi_2$ apenas foi detectada na liga F.

Os resultados da identificação das fases nas diversas ligas são apresentados na Tabela 4.1.2.

Tabela 4.1.2 - Composição das fases presentes nas ligas determinada por DRX.

Fases	Ligas					
	A	B	C	D	E	F
α-$FeSi_2$	++++	++++	++++	+++	+	+++
β-$FeSi_2$	+	-	+	-	+	-
CaSi	+++	+	+++	+	-	-
$CaSi_2$	-	-	-	-	-	+
Al-Fe-Si	++	++	++	+	+++	+
$CaAl_2Si_{1,5}$	++++	+++	+++	+	-	+
SiO_2	+	+	+	-	+	+

Legenda: ++++ = bem representada; + = identificada; - = não identificada

4.1.4 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR SEM/EDS

As amostras das ligas de Fe-Si, para observação por microscopia electrónica de varrimento (SEM), foram montadas a frio numa resina epóxida com endurecedor e desbastadas com lixas de carboneto de silício de granulometrias sucessivamente decrescentes: 65, 46, 30 e 20 μm. A necessidade dum bom acabamento superficial obrigou a que as mesmas fossem polidas em pano tipo Mol (da Struers), com spray de diamante de granulometria 2,5 μm, e em pano de feltro tipo NAP (da Struers), com

spray de diamante de granulometria 0,25 μm. O facto de as amostras serem constituídas por fases de dureza muito diferente dificultou a obtenção duma superfície isenta de riscos, o que se procurou minorar com o cuidado imposto no processo de polimento.

Após o polimento, algumas amostras foram recobertas com carbono, para melhorar a sua condutividade, antes de se proceder a observação no microscópio electrónico de varrimento. As análise foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP, sendo o aparelho utilizado da marca Jeol JSM-35C, equipado com um espectrómetro dispersivo de energias (EDS), da marca Noran Instruments, que permite a análise semi-quantitativa de elementos químicos desde o carbono (nº atómico 6) até ao urânio (nº atómico 92). As imagens foram obtidas com electrões secundários (ES) e electrões retrodifundidos (ER).

A Figura 4.1.3.1 mostra o aspecto geral obtido por SEM das várias ligas, observando-se fundamentalmente a existência de duas fases nas fotomicrografias: uma fase escura, silício, e uma fase clara, Fe-Si. Nas ligas A, B, C e D a proporção destas fases é idêntica (50% para ambas) e nas ligas E e F é, respectivamente, 85-80% e 15-20%. A adesão nos limites de grão é boa e observa-se a inexistência de fracturas na fase escura o que não acontece para a fase clara. É nesta fase que se verifica a precipitação das fases espúreas.

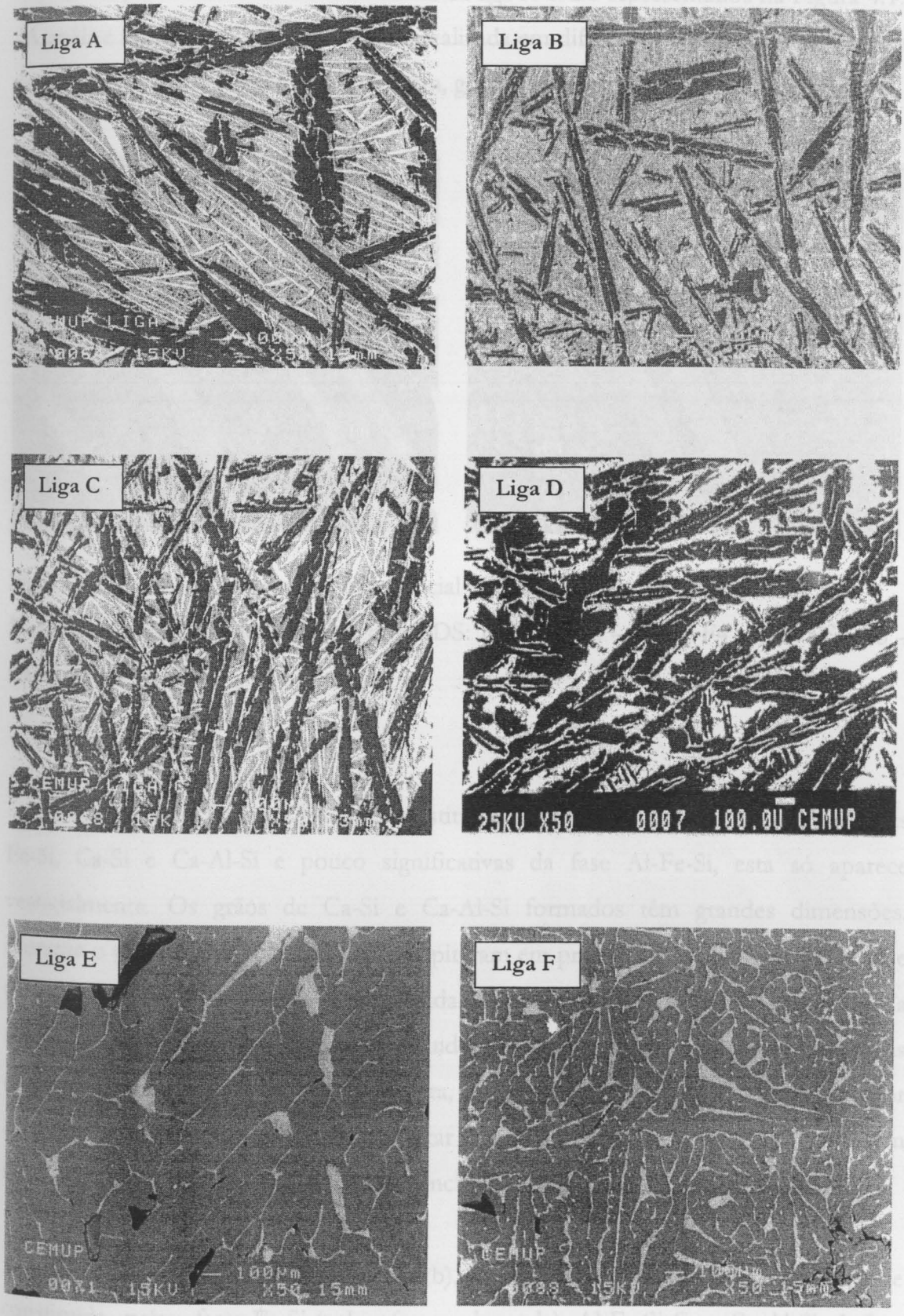


Figura 4.1.3 – Fotomicrografias do aspecto geral das ligas iniciais.

Dois pormenores da amostra inicial da liga A estão representados na Figura 4.1.4 . A análise semi-quantitativa, por EDS, realizada em diferentes zonas permitiu verificar que zonas com tonalidades diferentes têm, geralmente, composição química diferente.

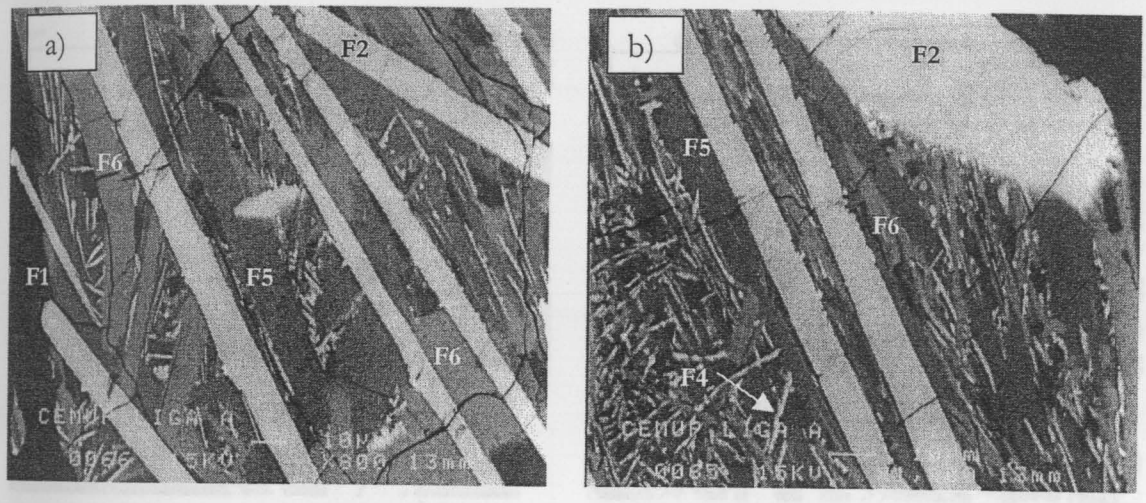


Figura 4.1.4 - Pormenores da amostra inicial da liga A.
Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F4 – Al,Fe,Si; F5 – Ca,Al,Si; F6 – Ca,Si.

A zona clara, Figura 4.1.4 a), é constituída por quantidades abundantes das fases Fe-Si, Ca-Si e Ca-Al-Si e pouco significativas da fase Al-Fe-Si, esta só aparece vestigialmente. Os grãos de Ca-Si e Ca-Al-Si formados têm grandes dimensões. Durante o processo de solidificação precipitaram em primeiro lugar as fases Si, Fe-Si e Ca-Si, pois apresentam forma bem definida. As fases Al-Fe-Si e Ca-Al-Si resultam da solidificação posterior das bolsas de líquido remanescente. As agulhas de pequenas dimensões, que se observam na zona clara, figura 4.1.4 b), poderão ser formadas por Al-Fe-Si ou Fe-Si, sendo difícil assegurar a sua constituição pelo facto de terem tamanho muito reduzido e haver interferência das fases laterais, Ca-Si e Ca-Al-Si.

O pormenor da liga B, Figura 4.1.5 b), mostra que a zona clara maioritariamente constituída pelas fases Fe-Si (sob a forma alongada), Al-Fe-Si-Ca e Ca-Al-Si. A fase Al-Fe-Si, no interior da qual é sempre possível encontrar vestígios da fase Al-Fe-Si-Ca, aparece em pequenas quantidades, ao contrário da fase Ca-Al-Si que precipita em

quantidades abundantes. Ao contrário do silício, a zona clara encontra-se bastante fracturada, não se verificando boa adesão nos limites de grão. Alguns grãos de silício, de forma arredondada, aparecem no meio da fase clara.

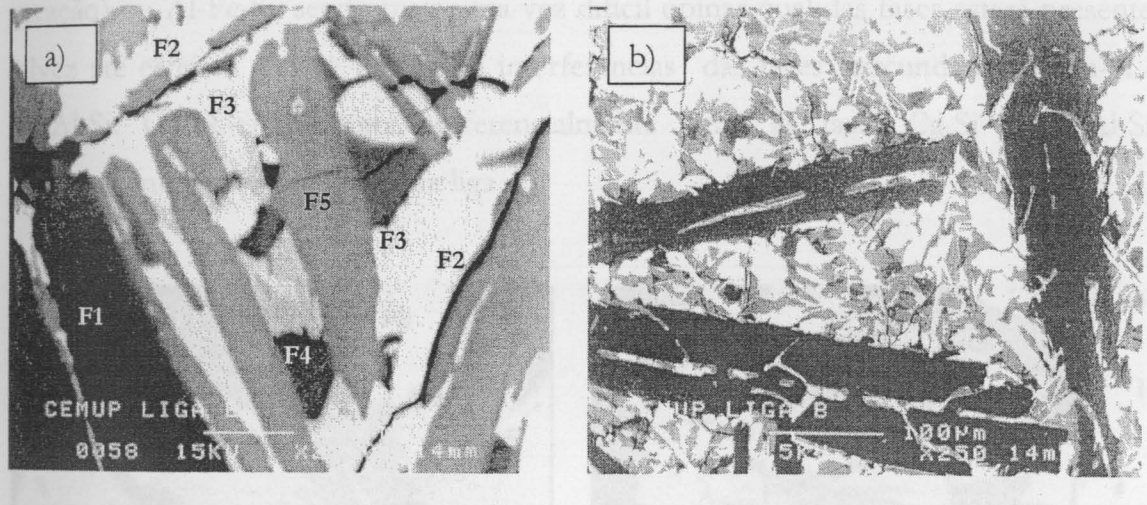


Figura 4.1.5 – Pormenores da amostra inicial da liga B.

Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si; F5 – Ca,Al,Si.

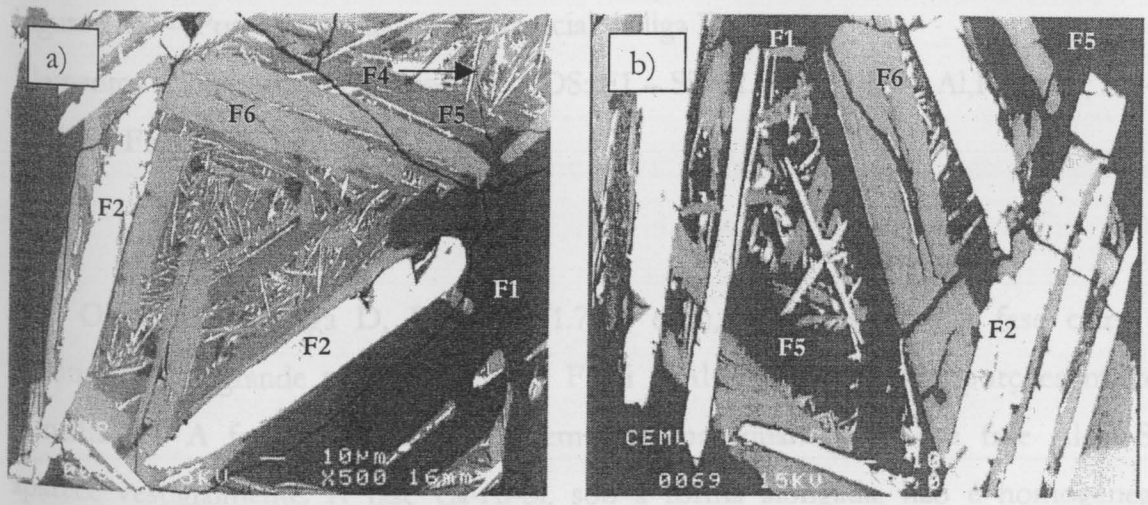


Figura 4.1.6 – Pormenor da amostra inicial da liga C.

Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F4 – Al,Fe,Si; F5 – Ca,Al,Si.

Observando os pormenores da liga C, Figuras 4.1.6 a) e b), verifica-se que as fases Fe-Si, Ca-Si e Ca-Al-Si predominam na zona clara. Todas estas fases apresentam forma alongada e solidificação primária. As agulhas com dimensões de cerca de 1 μm, Figura 4.1.6 b), podem ser de Fe-Si (que terá precipitado numa segunda fase – segunda geração) ou Al-Fe-Si, sendo mais uma vez difícil opinar qual das fases estará presente, talvez até estejam ambas, devido às interferências das fases circundantes – Ca-Si e Ca-Al-Si. O Fe-Si precipita preferencialmente entre as fases Ca-Si e Ca-Al-Si, analogamente ao que acontece na liga A.

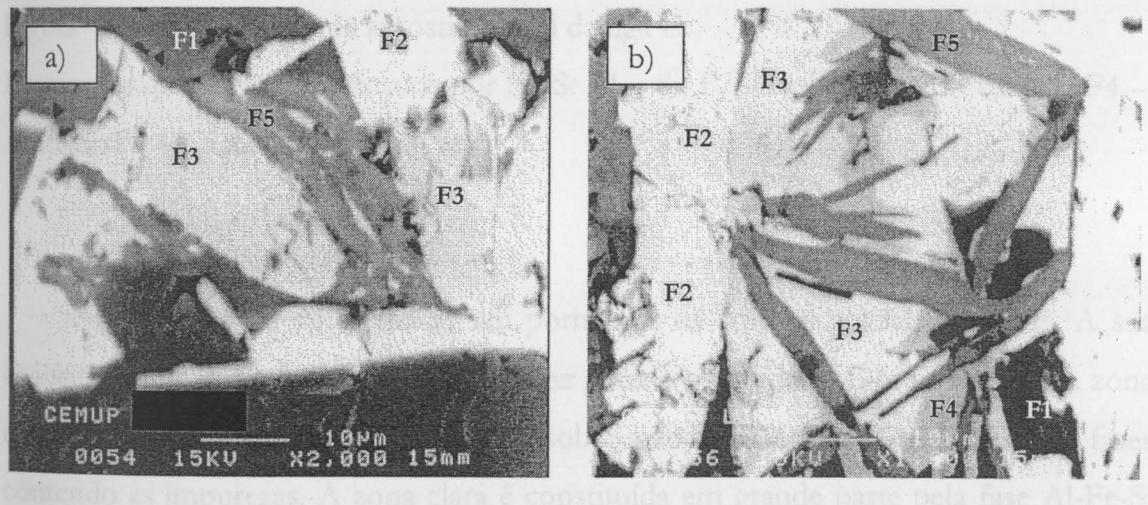


Figura 4.1.7 – Pormenores da amostra inicial da liga D.
Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si; F5 – Ca,Al,Si.

Observando a liga D, Figuras 4.1.7 a) e b), verifica-se que a fase clara é constituída em grande parte pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, em proporções muito semelhantes. A fase Ca-Al-Si aparece em pequenas quantidades e a fase Al-Fe-Si aparece vestigialmente. A fase Ca-Al-Si, sob a forma alongada, não é homogénea, aparecendo zonas com diferentes quantidades de Ca. A fase Al-Fe-Si apresenta-se como uma fase residual, ou seja, foi uma das últimas a solidificar e é intersticial. Esta zona clara evidencia grande porosidade, como se pode observar na Figura 4.1.7 b). Há vestígios da fase Al-Fe-Si-Ti.

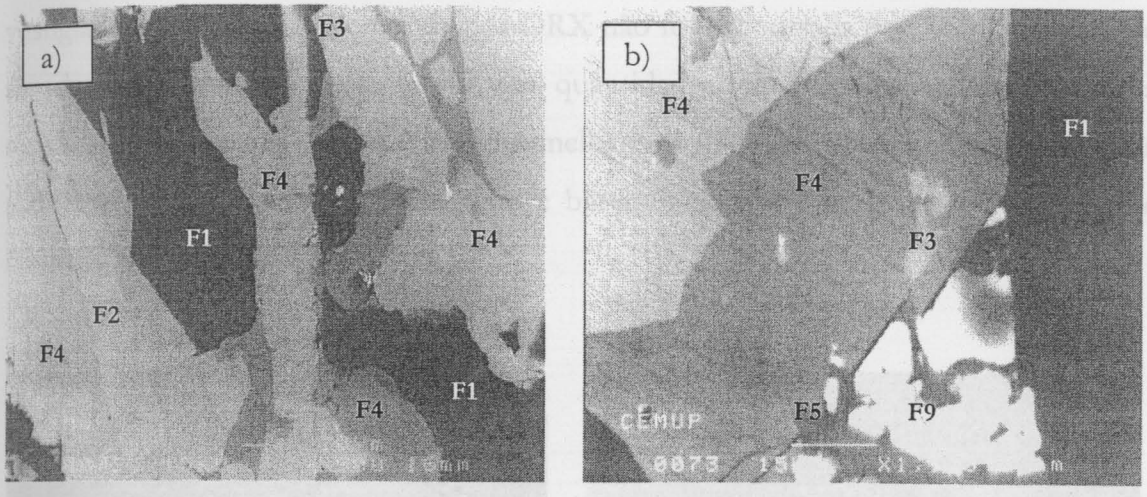


Figura 4.1.8 – Pormenor da amostra inicial da liga E.
Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si; F5 – Ca,Al,Si; F9 – Al,Cu.

Na Figura 4.1.8 apresenta-se um pormenor da amostra inicial da liga E. A sua análise permite detectar a existência de uma grande porosidade. Observa-se que a zona escura – Si – é largamente predominante sobre a zona clara – onde precipitam as fases contendo as impurezas. A zona clara é constituída em grande parte pela fase Al-Fe-Si com diferentes composições – uma mais densa de tonalidade mais clara e contendo maior percentagem de ferro, e outra menos densa que precipita em zonas poliédricas. A fase Ca-Al-Si ocorre em pequenas quantidades, aparecendo vestígios da fase Al-Cu. A fase Al-Fe-Si-Ca precipita junto da fase Al-Fe-Si, sendo por vezes difícil definir com nitidez a transição entre uma e outra fase. Tal deve-se ao facto de a fase Al-Fe-Si-Ca apresentar uma tonalidade muito semelhante à da fase Al-Fe-Si mais densa. A fase Fe-Si aparece em quantidades muito pequenas, mesmo quando comparada com a fase quaternária. Todas as fases indiciam formação primária e não se verifica ter havido precipitação de líquido residual.

A liga F, Figura 4.1.9, é formada essencialmente por Si no meio do qual precipitam as fases espúreas – zona clara. As fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca são as predominantes na zona clara, sendo relativamente abundantes. A fase Ca-Al-Si, em pequenas quantidades, precipita entre a fase de Si e a fase Al-Fe-Si-Ca e a fase Ca-Si é

vestigial. A fase Al-Fe-Si detectada por DRX não foi encontrada por SEM, o que pode ser devido a dois factores: existir em quantidades muito pequenas ou porque a tonalidade da fase mais densa é muito semelhante à da fase quaternária, o que dificulta a distinção entre ambas. A zona clara é bastante porosa e encontra-se ligeiramente fracturada, Figura 4.1.9 b).

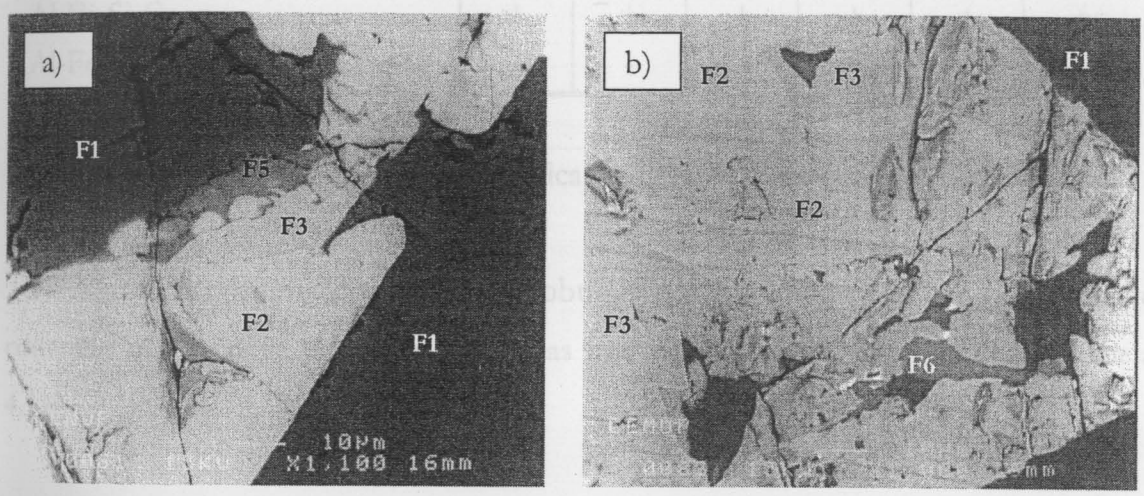


Figura 4.1.9 - Pormenor da amostra inicial da liga F.
Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si ; F2 – Fe,Si ; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F5 – Ca,Al,Si ; F6 – Ca,Si.

Da análise global destes resultados pode admitir-se que a constituição química das fases presentes nas várias ligas em estudo será, com grande probabilidade, a que se indica na Tabela 4.1.3.

Correlacionando a constituição química das fases determinada por SEM/EDS e a composição química das ligas, Tabela 4.1.1 constata-se que quando a fase Ca-Al-Si se forma em grande quantidade a formação da fase Al-Fe-Si-Ca é reduzida (ligas A e C).

Tabela 4.1.3 – Constituição química das fases nas ligas determinada por SEM/EDS.

Constituição química das fases	Liga A	Liga B	Liga C	Liga	Liga E	Liga F
Fe-Si	+	+	+	+	+	+
Ca-Si	+	-	+	-	-	+
Al-Cu	-	-	-	-	+	-
Al-Fe-Si	+	+	+	+	+	-
Ca-Al-Si	+	+	+	+	+	+
Al-Fe-Si-Ca	+	+	+	+	+	+
Al-Fe-Si-Ti	-	-	-	+	-	-

Legenda: + = identificada; - = não identificada

A análise conjunta dos resultados obtidos por DRX e por SEM/EDS permite constatar que as fases presentes nas várias ligas são as que se apresentam na Tabela 4.1.4.

Tabela 4.1.4 – Constituição fásica das ligas em estudo determinada por DRX e por SEM/EDS.

Fases	Ligas					
	A	B	C	D	E	F
α-$FeSi_2$	++++	+++	++++	+++	+	++
β-$FeSi_2$	+	-	+	-	+	-
Al-Fe-Si-Ca	+	++	+	+++	+	+
CaSi	+++	+	+++	+	-	-
$CaSi_2$	-	-	-	-	-	+
Al-Fe-Si	++	++	++	+	+++	+
$CaAl_2Si_{1,5}$	+++	+++	+++	+	-	+
SiO_2	+	+	+	-	+	+
Al-Fe-Si-Ti	-	-	-	+	-	-
Al-Cu	-	-	-	-	+	-

Legenda: ++++ = bem representada; + = identificada; - = não identificada

Em síntese, da análise global dos resultados obtidos por SEM/EDS podem tirar-se as seguintes conclusões:

- a fase binária Fe-Si forma-se em todas as ligas. Uma sua redução obtém-se ao impor uma relação Fe/Al igual ou inferior a um. Deste modo previligia-se a formação da fase solúvel Al-Fe-Si (ligas B e E);
- elevadas percentagens de cálcio favorecem a formação das fases Ca-Si e Ca-Al-Si em detrimento da fase Al-Fe-Si-Ca, a que também não é alheio a quantidade de alumínio presente. Assim, tudo indica que esta última fase ocorre posteriormente às fases binária e ternária de cálcio;
- a formação da fase quaternária Al-Fe-Si-Ca impede a transformação da fase tetragonal α-$Fe_{1-x}Si_2$ na estrutura ortorrômbica β-$FeSi_2$;
- a fase quaternária para além da estequiometria $(Fe_{0,8}Al_{0,1}\square_{0,1})(Si_{0,8}Ca_{0,2})_2$ [6] pode ainda ter a seguinte: $Si_8Al_6Fe_4Ca$ [2]. Esta última foi a mais detectada na análise semi-quantitativa efectuada nos sólidos.

Os mapas de raios-X referentes à risca Kα do Si, Fe, Al e Ca obtidos para uma amostra do sólido residual resultante da lixiviação da liga F com HCl+$FeCl_3$, Figura 4.1.10, dão uma noção do modo de distribuição desses elementos nas ligas em questão, podendo concluir-se pelo seguinte:

- o silício encontra-se em toda a área da amostra, mas preferencialmente na fase escura;
- o ferro encontra-se essencialmente na fase clara - fase Fe-Si;
- o alumínio encontra-se concentrado em pequenas zonas da fase clara;
- o cálcio encontra-se concentrado em pequenas zonas da fase clara que coincidem com as zonas de concentração do alumínio.

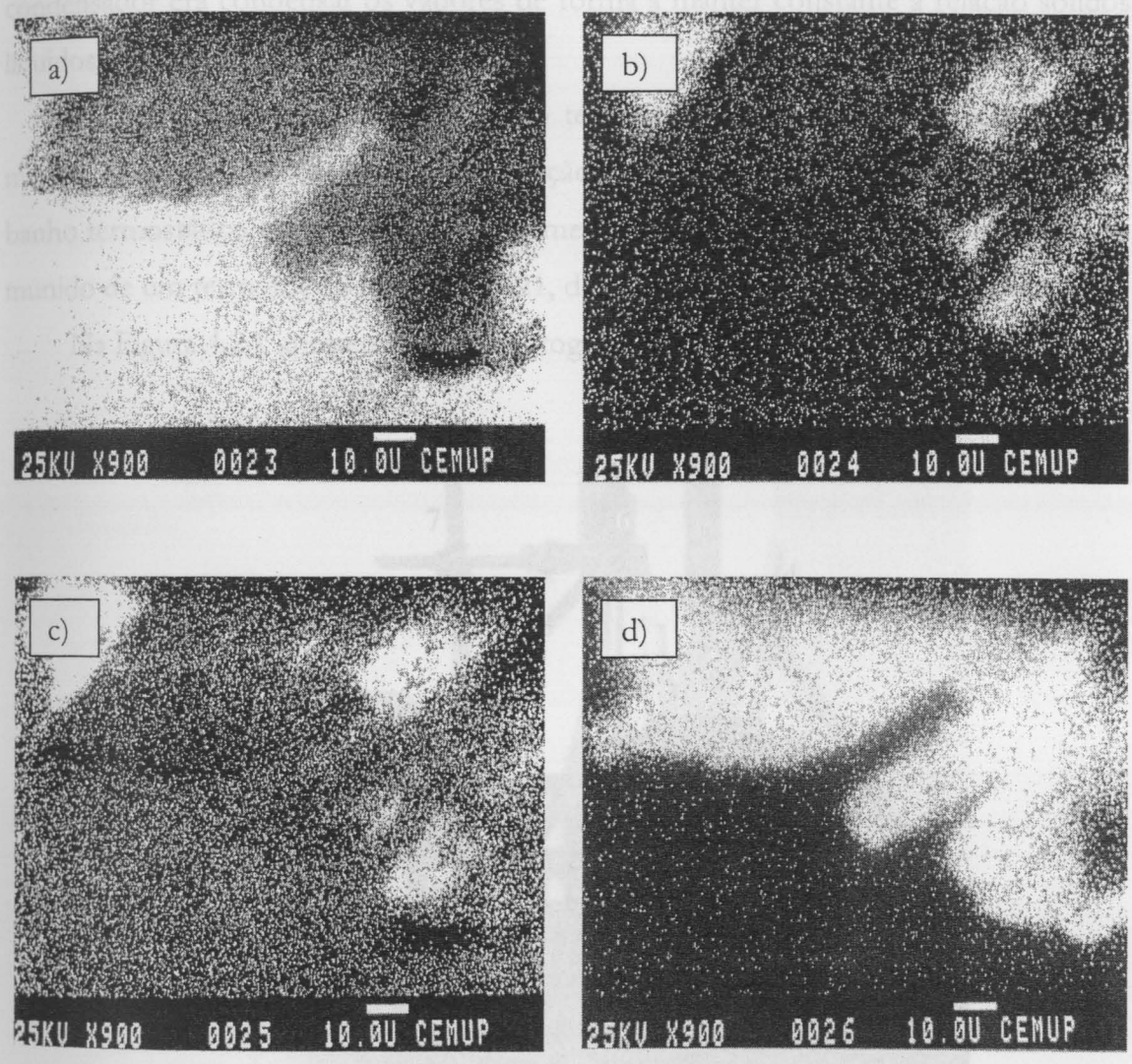


Figura 4.1.10 – Mapas de raios-X: a) silício; b) cálcio; c) alumínio; d) ferro.

4.2 – SISTEMA DE LIXIVIAÇÃO

4.2.1 – MONTAGEM EXPERIMENTAL

A lixiviação das ligas preparadas laboratorialmente foi efectuada num reactor, em pyrex, da marca Quickfit, MAF2/52, constituído por duas partes - um corpo esférico e uma tampa com cinco aberturas, fixadas através de um anel metálico. As aberturas disponíveis utilizaram-se para colocar o termómetro, o condensador e introduzir líquidos ou retirar sólidos do sistema. A função do termómetro era indicar a evolução da temperatura, no interior do reactor, ao longo do ensaio de lixiviação e a função do

condensador era condensar os vapores de forma a manter constante a relação sólidos: líquidos.

O reactor foi colocado num banho termostático, da marca Gallencamp, para manter constante a temperatura da solução no seu interior. O fluído utilizado no banho termostático foi um vulgar óleo alimentar, sendo o controlador de temperatura, munido de um termómetro modelo FW21, da marca Frowi (modelo TR-1-1571).

Na Figura 4.2.1 apresenta-se uma fotografia da montagem experimental.

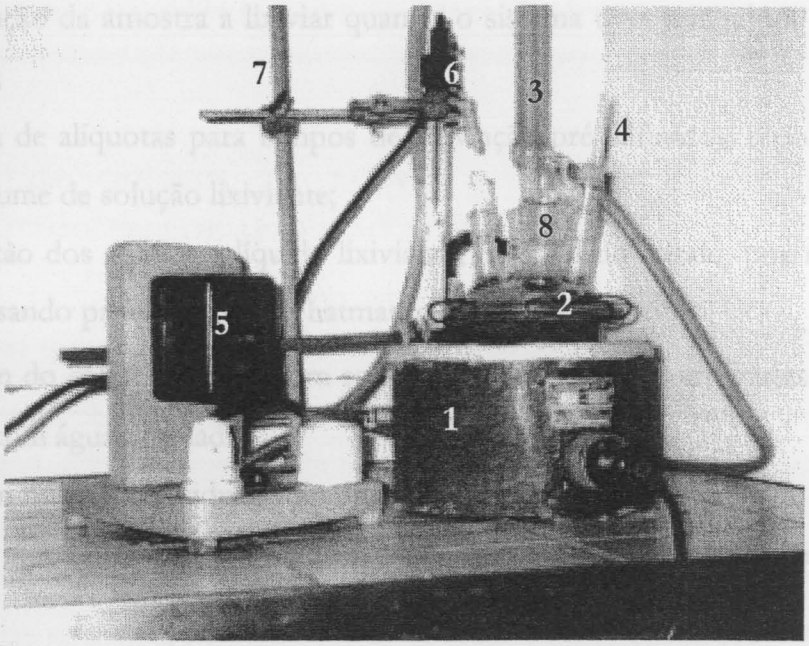


Figura 4.2.1 – Fotografia da montagem experimental.

Legenda:

1 – banho termostatizado ; 2 – reactor MAF2/52, da marca Quickfit

3 – condensador ; 4 – termómetro ; 5 – controlador de temperatura

6 – termómetro, da marca Frowi ; 7 – suporte metálico e garra metálica

8 – abertura para entrada de reagentes e saída de alíquotas

4.2.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A sequência do procedimento experimental efectuado em cada ensaio foi a seguinte:

- ligação do termóstato do banho de óleo e regulação da temperatura para o valor pretendido;
- pesagem de cerca de 25 ou 50 gramas de sólido;
- introdução do agente lixiviante no corpo esférico do reactor, colocação da tampa e fixação de ambas as partes;
- colocação do reactor no banho termostatizado;
- colocação do condensador e do termómetro em duas das aberturas da tampa do reactor;
- introdução da amostra a lixiviar quando o sistema tiver atingido a temperatura desejada;
- recolha de alíquotas para tempos de lixiviação pré-definidos, repondo sempre igual volume de solução lixiviante;
- separação dos sólidos e líquido lixiviante, no final do ensaio, por filtração sob vácuo, usando papel de filtro Whatman nº42;
- lavagem do sólido residual com solução de HCl ≅ 0,1M, em várias etapas e de seguida com água destilada;
- secagem do sólido residual, ao ar livre, e sua pesagem;
- análise granulométrica do sólido residual usando peneiros das séries ASTM ou DIN;
- pesagem de cada fracção granulométrica, após separação do sólido residual em vários calibres;
- análise química, por absorção atómica, do Fe, Al e Ca nas alíquotas recolhidas e em cada fracção do sólido residual;
- análise do sólido residual por DRX e por SEM.

4.2.3 – PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios de lixiviação foram realizados nas seguintes condições:

- solução lixiviante = HCl (150 g/L) ou HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L);
- temperatura = 100 ± 2 °C;
- razão sólidos:líquidos = 1:10;

- tempo de lixiviação = 9 ou 26 horas;
- velocidade de agitação = nula.

4.2.4 – REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados na preparação das soluções lixiviantes foram os seguintes:
- ácido clorídrico concentrado, p.a., 37%, 1,19 kg L^{-1}, da marca Pronalab
- cloreto férrico hexahidratado, p.a, da marca Merck.

4.2.5 – ANÁLISE QUÍMICA DA LIXÍVIA E DO SÓLIDO RESIDUAL POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

A análise química dos elementos Fe, Al e Ca na lixívia e no sólido residual foi feita por espectrometria de absorção atómica. No caso dos sólidos foi necessário proceder a uma prévia solubilização com uma solução de ácido nitríco e ácido fluorídrico.

As condições operatórias utilizadas para a análise de cada uma destas impurezas são apresentadas na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1 – Condições operatórias para a análise do Fe, Al e Ca por absorção atómica.

Elemento	λ (nm)	Abertura da fenda (mm)	Chama	Sensibilidade(mg/L)
Fe	248,3	1,0	Ar-acetileno	0,04
	372	1,0	Ar-acetileno	0,4
Al	309,3	1,0	N_2O-acetileno	0,4
Ca	422,7	1,0	Ar-acetileno	0,05

O aparelho foi calibrado para cada série de leituras, caudal de gases e altura do queimador, com uma solução padrão adequada para o elemento em questão.

A concentração de cada elemento nas várias soluções analisadas é determinada da seguinte forma:

[elemento X] = [X] * factor de diluição

[elemento X] = concentração do elemento X na solução "mãe";

[X] = concentração do elemento X medida na solução analisada.

4.2.6 – CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO RESIDUAL

4.2.6.1 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica do sólido residual foi efectuada utilizando o método de crivagem. Usou-se um classificador da marca Retsch e peneiros das séries ASTM e DIN. Os resultados obtidos são apresentados sob a forma de percentagem mássica em função do calibre das partículas e em termos de curva cumulativa inferior.

4.2.6.2 – CARACTERIZAÇÃO POR DRX E POR SEM/EDS

A caracterização estrutural por DRX e morfológica por SEM/EDS é feita de modo análogo ao utilizado para a caracterização da matéria prima (pontos 4.1.3 e 4.1.4).

5 – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais e respectiva discussão para as várias ligas lixiviadas com HCl (150 g/L) e com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L), de acordo com a sequência:

1 – curva cumulativa inferior e percentagem mássica do sólido residual

2 – caracterização estrutural do sólido residual por DRX

3 – caracterização morfológica do sólido residual por SEM/EDS

4 – composição química do sólido residual

5 – rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca

5.1 - LIGA A

A composição química média da liga A é a seguinte: 11,17% de Fe, 8,38% de Al e 6,14% de Ca e 74,31% de Si.

Duas amostras, com cerca de 23 gramas cada, foram lixiviadas, uma com HCl 150 g/L e a outra com HCl 150 g/L +$FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L durante um período de 26 horas. As amostras desagregaram completamente durante os ensaios realizados.

5.1.1 – CURVA CUMULATIVA INFERIOR E PERCENTAGEM MÁSSICA DO SÓLIDO RESIDUAL

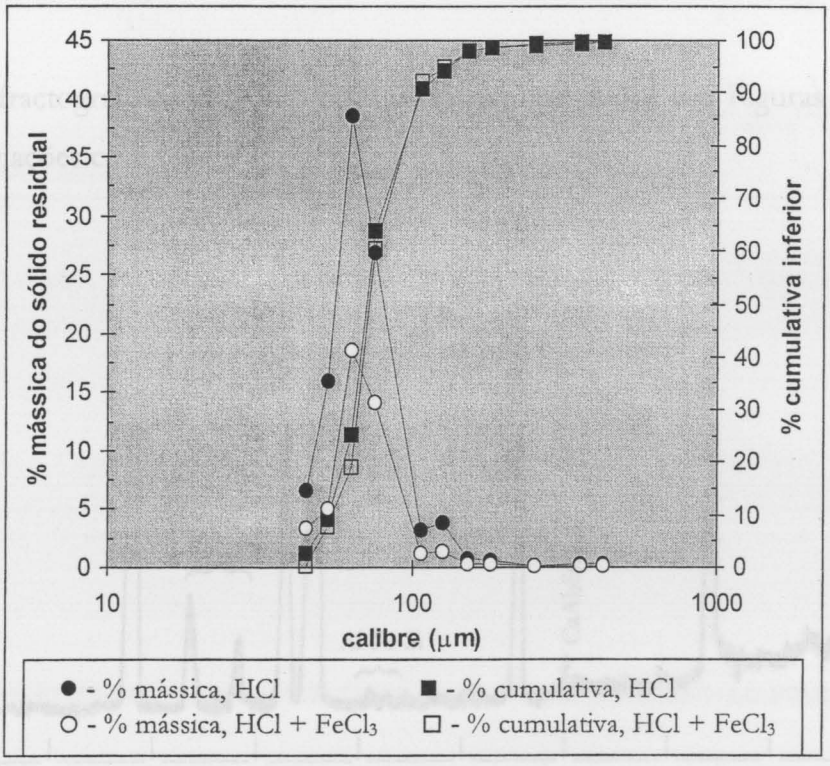


Figura 5.1.1 – Percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e curva cumulativa inferior. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Na Figura 5.1.1 apresenta-se a percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e a respectiva curva cumulativa inferior. A sua observação permite verificar que:

- a presença de cloreto férrico na solução lixiviante não altera significativamente a distribuição granulométrica do sólido residual;
- o sólido residual é constituído essencialmente por partículas finas, de calibres inferiores a 125 μm (94% para a lixiviação com HCl e 95% para a lixiviação com HCl+$FeCl_3$), sendo o calibre médio das mesmas igual a 71 μm, para as duas lixiviações.

5.1.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO RESIDUAL POR DRX

Os difractogramas do sólido residual são apresentados nas Figuras 5.1.2 e 5.1.3, para as lixiviações com HCl e com HCl+$FeCl_3$, respectivamente.

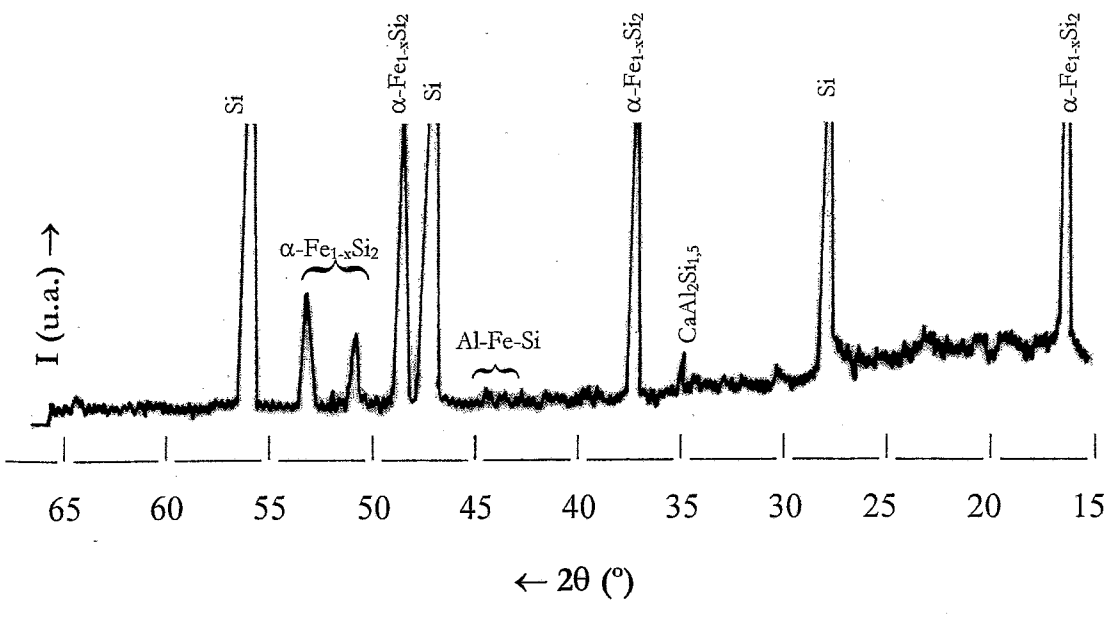


Figura 5.1.2 – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L).

A análise das Figuras 5.1.2 e 5.1.3 permite dizer que:

- as partículas resultantes da lixiviação com HCl são constituídas maioritariamente pelas fases Si e α-$FeSi_2$; a fase $CaAl_2Si_{1,5}$ está bem representada e a fase Al-Fe-Si aparece apenas em pequenas quantidades;
- as partículas resultantes da lixiviação com HCl + $FeCl_3$ apresentam uma constituição idêntica às resultantes da lixiviação com HCl, com excepção da fase $CaAl_2Si_{1,5}$ que está ausente.

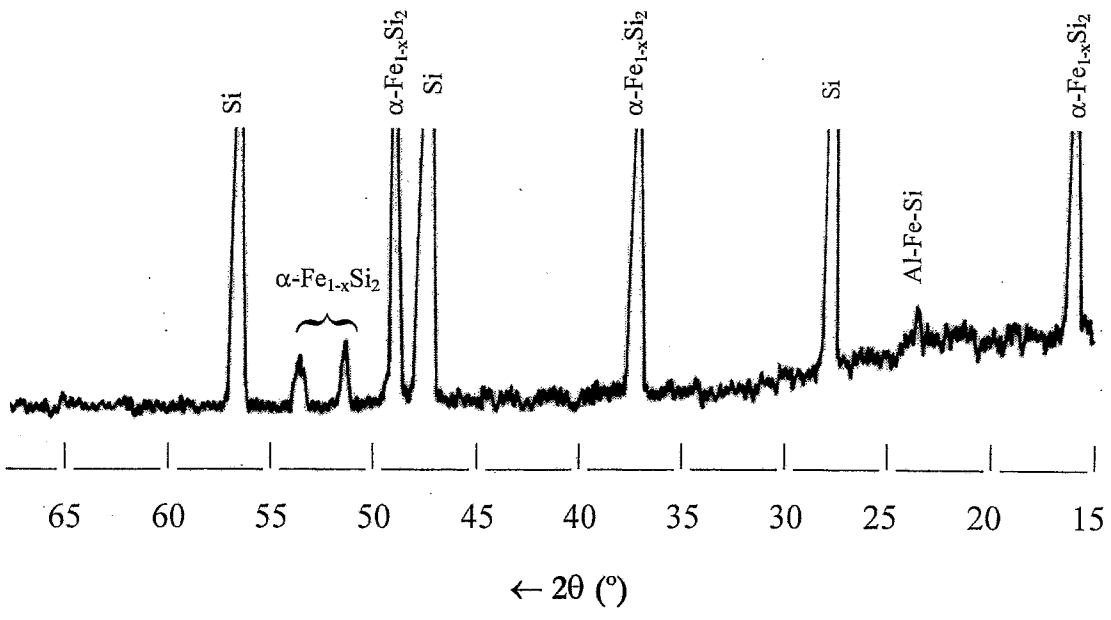


Figura 5.1.3 – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

5.1.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SÓLIDO RESIDUAL POR SEM/EDS

Os resultados obtidos por SEM /EDS para o sólido residual são apresentados nas Figuras 5.1.4 e 5.1.5.

O aspecto geral das partículas do sólido residual da lixiviação com HCl, Figura 5.1.4 a), permite verificar que existe uma diversidade de tamanhos de grão de diferente constituição. Os grãos de maiores dimensões são formados essencialmente por silício puro, embora alguns deles contenham ainda pequenas quantidades de impurezas. Estas

tendem a concentrar-se preferencialmente nos grãos de menores calibres, observando-se alguns constituídos apenas por fases espúreas. Em algumas destas partículas manifesta-se a presença de oxigénio ligado ao silício, o que pode ser interpretado como sendo o resultado da oxidação da interface activada no decurso da solubilização dos compostos intermetálicos das fases espúreas. Os elementos químicos identificados nestas fases, por EDS, são os seguintes: F1 – Si; F2 – Fe,Si e F4 – Al,Fe,Si. A fase Si é predominante, a fase Fe-Si está presente em quantidades bastante significativas e apenas se encontram vestígios da fase Al-Fe-Si. A partir do pormenor das partículas, Figura 5.1.4 b), verifica-se que as partículas de maiores dimensões se encontram bastante fissuradas, em especial na zona clara. A fase clara de maiores dimensões, que apresenta forma alongada, é constituída fundamentalmente por Fe-Si e a de menores dimensões, que se encontra preferencialmente no meio do Si-O, é formada por Fe-Si e vestígios de Al-Fe-Si.

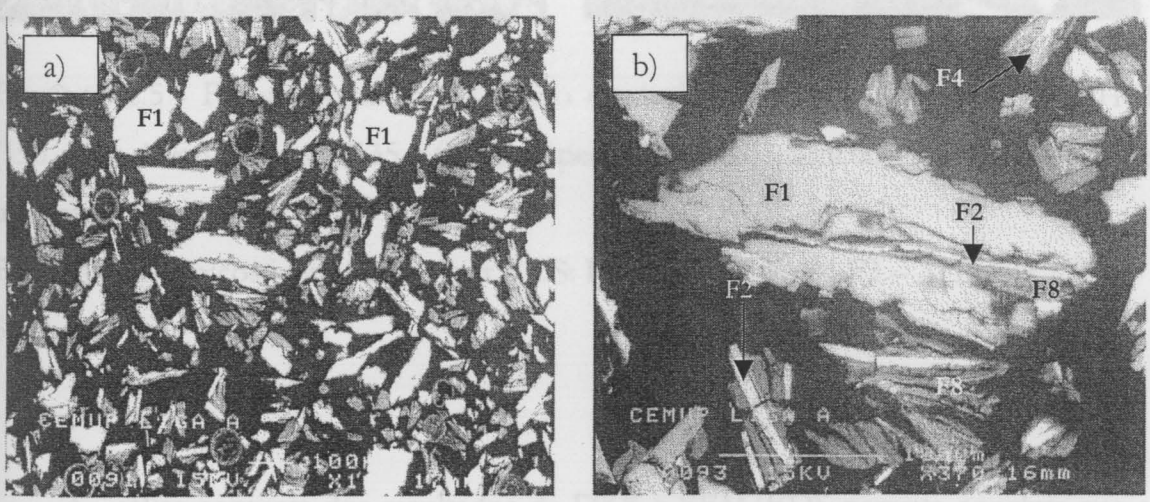


Figura 5.1.4 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L): a) aspecto geral das partículas ; b) pormenor de um grão.
Elementos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F4 – Al,Fe,Si.

A partir do aspecto geral das partículas resultantes da lixiviação com HCl + $FeCl_3$, Figura 5.1.5 a), verifica-se que há grãos de silício praticamente isentos de impurezas e também uma oxidação da sua superfície (partículas de tonalidade mais escura com dimensões entre 30 a 40 μm); partículas formadas por fase clara rodeada

por silício oxidado e grande quantidade de partículas constituídas apenas por fase clara, de dimensões entre 10 a 30 μm. O pormenor de um grão, Figura 5.1.5 b), permite identificar, por EDS, os seguintes elementos químicos: F1 – Si, F2 – Fe,Si, F3 – Al,Fe,Si,Ca e F8 – Si,O. As fases Si e Fe-Si são predominantes e a fase Al-Fe-Si-Ca está presente em pequenas quantidades.

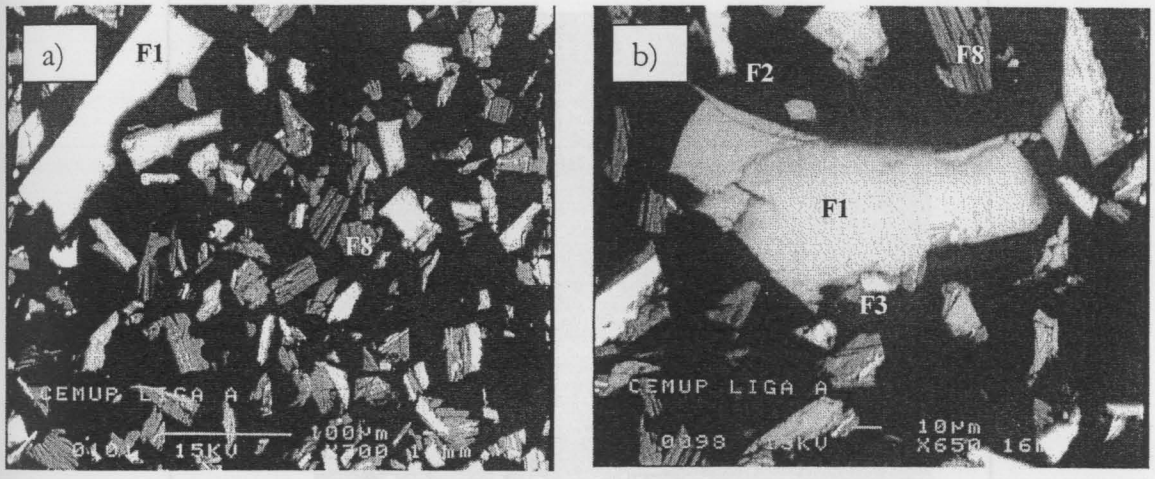


Figura 5.1.5 - Fotomicrografias do sólido residual resultante da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L): a) aspecto geral das partículas ; b) pormenor de um grão.

Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F8 – Si,O.

A análise conjunta dos resultados de DRX e SEM/EDS permite concluir que a extracção das várias impurezas está relacionada com a solubilização das seguintes fases:

- ferro: fases β -$FeSi_2$, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca (esta em pequena quantidade);
- alumínio: fases Al-Fe-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca;
- cálcio: fases Ca-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca.

5.1.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO RESIDUAL

O modo como as impurezas se distribuem pelas várias fracções granulométricas do sólido residual é apresentado na Figura 5.1.6.

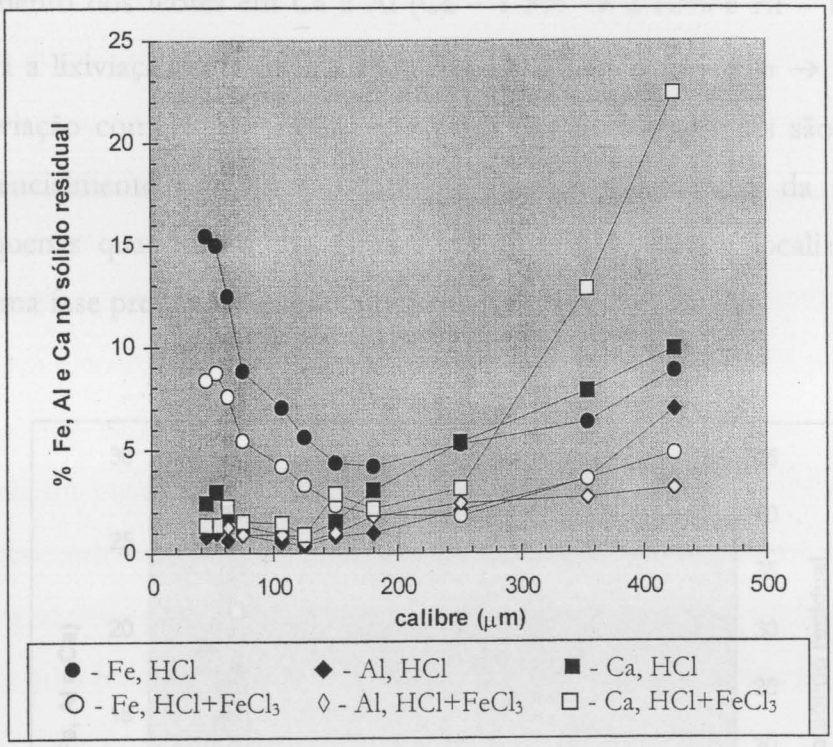


Figura 5.1.6 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual em função do calibre. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L)+ $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

A análise da Figura 5.1.6 permite concluir que:

- a presença de cloreto férrico na solução lixiviante beneficia claramente a remoção do ferro, para todas as fracções granulométricas; mas contrariamente desfavorece a do cálcio nos calibres mais grosseiros (> 250 μm);
- há duas gamas de calibres de características bem distintas:
  - partículas com calibres compreendidos entre 45 e 150 μm, para os quais a impureza predominante, e de teor sucessivamente crescente no sentido dos finos, é o ferro associado à fase Fe-Si (4-16%, para a lixiviação com HCl, e 2-9%, para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$) tendo as outras duas impurezas teores

médios bem menores (Ca – entre 1 e 3% e Al – cerca de 1%, para ambas as lixiviações);

- partículas com calibres superiores a 150 μm e até 425 μm onde há uma tendência para a diminuição do teor em ferro (4-16% → 4-9%, para a lixiviação com HCl, e 2-9% → 2-5%, para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$) e aumento dos teores em Ca e Al (Ca – 1-3% → 2-10% e Al – 1% → 1-7%, para a lixiviação com HCl; Ca - 1-3% → 2-22% e Al – 1% → 2-3%, para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$). As partículas mais grosseiras são constituídas essencialmente por silício contendo grandes quantidades da fase Fe-Si e pequenas quantidades das fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, localizando-se esta última fase preferencialmente nos limites de grão da fase Si.

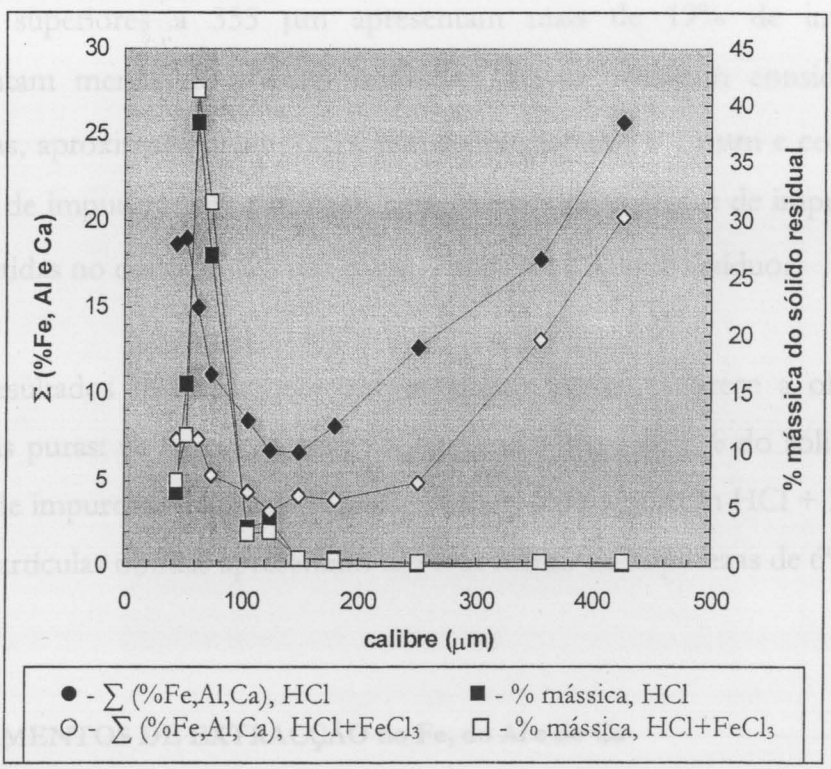


Figura 5.1.7 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca e percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

A análise do teor total das impurezas (Fe, Al e Ca) presentes no sólido residual, Figura 5.1.7, permite verificar que:

- na lixiviação com HCl as partículas que apresentam menor percentagem de impurezas, 7% a 9%, têm calibres compreendidos entre 106 e 250 μm e representam cerca de 9% do sólido obtido. As partículas com calibres compreendidos entre 53 e 106 μm representam cerca de 82% do resíduo e contêm entre 11% e 19% de impurezas. As partículas com menor percentagem de impurezas, cerca de 7%, ficam retidas no crivo de 150 μm e representam cerca de 1% do resíduo.
- na lixiviação com HCl + $FeCl_3$, as partículas que apresentam menor percentagem de impurezas, entre 5% e 8%, têm calibres compreendidos entre 75 e 355 μm e correspondem a cerca de 39% do sólido residual. As partículas com calibres superiores a 355 μm apresentam mais de 19% de impurezas e representam menos de 1% do resíduo. Uma percentagem considerável das partículas, aproximadamente 60%, tem calibre inferior a 75 μm e contém cerca de 11% de impurezas. As partículas com menor percentagem de impurezas, 5%, ficam retidas no crivo de 125 μm e correspondem a 3% do resíduo.

Estes resultados mostram bem que o cloreto férrico favorece a obtenção de partículas mais puras: na lixiviação com HCl somente cerca de 9% do sólido residual tem um teor de impurezas médio de 8% enquanto na lixiviação com HCl + $FeCl_3$ cerca de 38% das partículas obtidas apresentam um teor médio de impurezas de 6%.

5.1.5 – RENDIMENTOS DE EXTRACÇÃO do Fe, do Al e do Ca

A Figura 5.1.8 representa os rendimentos de extracção do ferro, alumínio e cálcio em função do tempo de lixiviação. Um pormenor dessas funções nos primeiros 60 minutos de ensaio é apresentado na Figura 5.1.9.

A observação dos gráficos das Figuras 5.1.8 e 5.1.9 permite constatar que:

- a solubilização do cálcio e do alumínio ocorre quase na totalidade durante a primeira hora de lixiviação, independentemente da composição da lixívia, o que se deve à grande solubilidade das fases CaSi e $CaAl_2Si_{1,5}$. No mesmo intervalo de tempo, a solubilização do ferro representa 70% e 30 % do total removido com HCl e com HCl + $FeCl_3$, respectivamente.Estes resultados revelam uma menor velocidade de solubilização para as fases contendo o ferro (Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca) relativamente às fases binária e ternária de cálcio, mesmo tendo em consideração o aumento de remoção desta impureza verificado na presença de cloreto férrico;

- em consequência da relativa velocidade de solubilização das fases que comportam as impurezas, os rendimentos de extracção do cálcio e do alumínio são substancialmente superiores ao do ferro, no final do ensaio. A fase α-$FeSi_2$ é praticamente insolúvel;

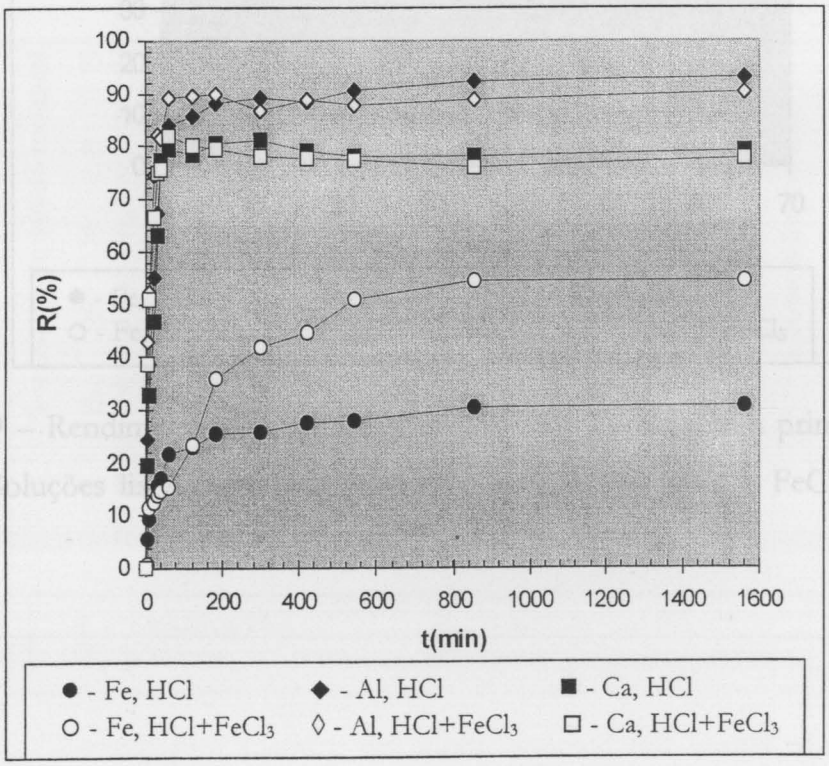


Figura 5.1.8 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca dissolvida em função do tempo de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

- a presença do cloreto férrico na solução lixiviante exerce uma acção diferenciada na solubilização dos diferentes elementos químicos: favorece a remoção do ferro (31% → 54%) e desfavorece ligeiramente a remoção do cálcio (79%→ 78%) e do alumínio (93% → 90%). Contudo, da análise dos primeiros 30 minutos de ensaio, parece que o cloreto férrico favorece a solubilização das fases CaSi e $CaAl_2Si_{1,5}$ e desfavorece a da fase Al-Fe-Si-Ca.

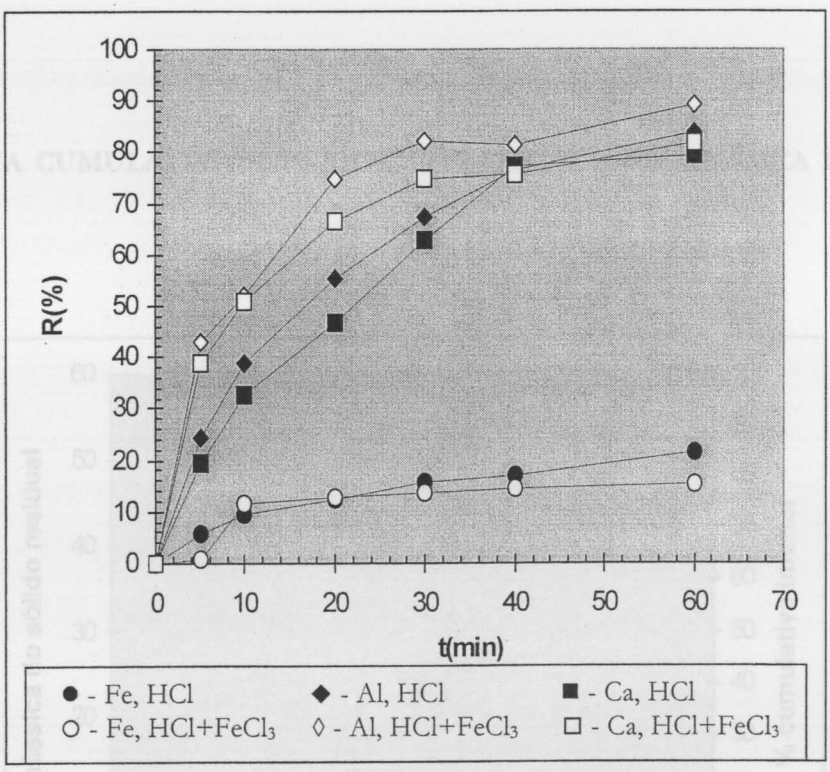


Figura 5.1.9 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca durante a primeira hora de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

5.2 - LIGA B

A composição química média da liga B é 14,29% de Fe, 14,38% de Al e 3,2% de Ca e 68,13% de Si.

A amostra lixiviada com HCl 150 g/L, durante 540 minutos, tinha cerca de 20 gramas e a amostra lixiviada com HCl 150 g/L + $FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L, durante 1560 minutos, tinha cerca de 23 gramas. As duas amostras desagregaram durante os ensaios de lixiviação.

5.2.1 – CURVA CUMULATIVA INFERIOR E PERCENTAGEM MÁSSICA DO SÓLIDO RESIDUAL

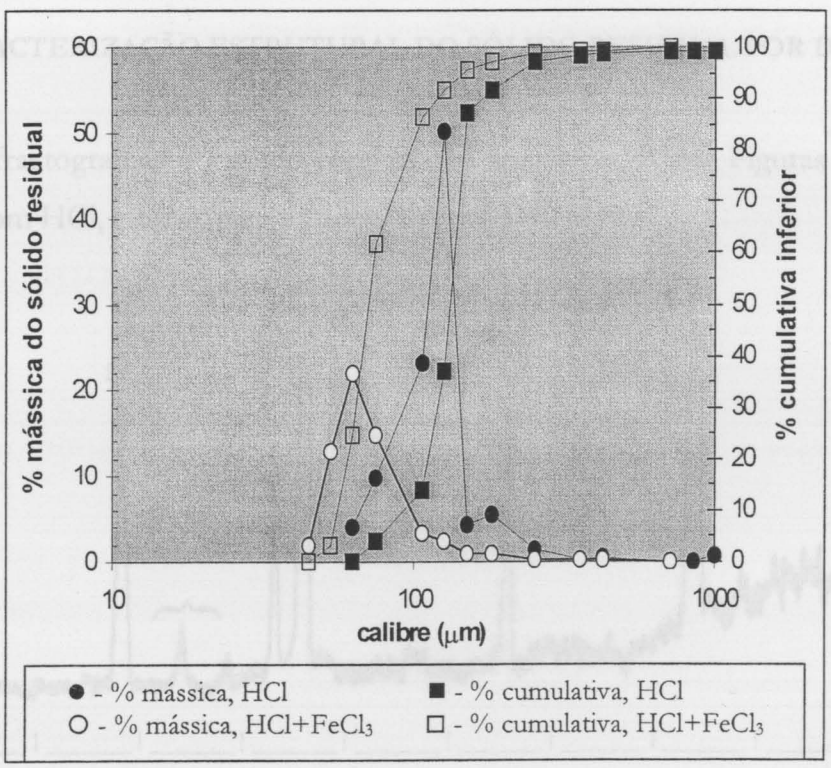


Figura 5.2.1 – Percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e curva cumulativa inferior. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Na figura 5.2.1 apresenta-se a percentagem mássica de sólido residual em função do calibre das partículas assim como a respectiva curva cumulativa inferior. Pode constatar-se que:

- a presença de cloreto férrico na solução lixiviante favorece ligeiramente a obtenção de partículas de menor granulometria;
- as partículas resultantes da lixiviação com HCl têm calibres superiores a 63 μm, sendo cerca de 92% inferiores a 180 μm. O calibre médio destas partículas é 127,4 μm;
- apenas 1% das partículas resultantes da lixiviação com HCl + $FeCl_3$ têm calibres superiores a 250 μm, apresentando cerca de 96% do sólido residual calibres inferiores a 150 μm. O calibre médio destas partículas é 75 μm.

5.2.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO RESIDUAL POR DRX

Os difractogramas do sólido residual são apresentados nas Figuras 5.2.2, para a lixiviação com HCl, e 5.2.3, para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$.

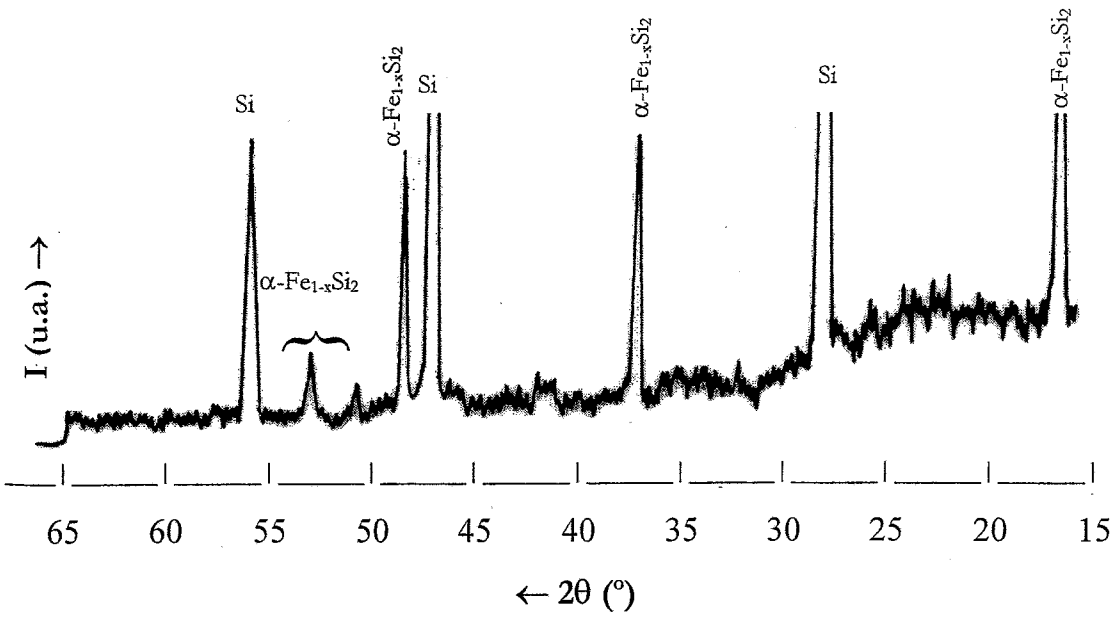


Figura 5.2.2 – Difractograma do sólido residual resultante da lixiviação com HCl (150 g/L).

BIBLIOTECA F.E. PORTO

A análise das Figuras 5.2.2 e 5.2.3 permite constatar que as partículas resultantes das lixiviações com HCl e HCl + $FeCl_3$ são constituídas pelas fases Si, fase predominante, e α-$FeSi_2$, presente em quantidades bastante significativas.

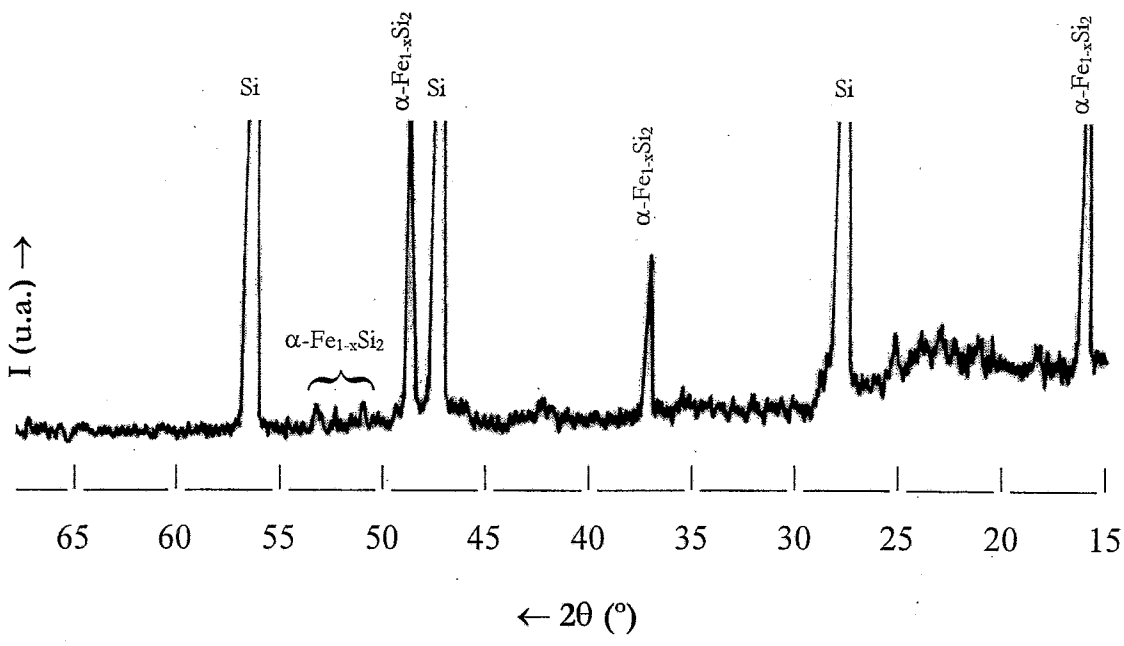


Figura 5.2.3 – Difractograma do sólido residual resultante da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3$.6H2O (135 g/L).

5.2.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SÓLIDO RESIDUAL POR SEM/EDS

O aspecto geral das partículas provenientes da lixiviação com HCl, Figura 5.2.4 a), permite observar partículas com dimensões e constituição muito distintas:

- partículas de pequenas dimensões formadas essencialmente por: silício contendo grande quantidade de fases espúreas; silício ao qual se encontra ligado oxigénio; apenas a fase Al-Fe-Si-Ca;
- partículas de maiores dimensões, de forma alongada, constituídas em grande parte por silício isento de impurezas ou por silício com pequenas quantidades de fase clara, concentrando-se esta última preferencialmente nos limites de grão.

A superfície dos grãos de silício encontra-se cheia de cavidades que indicam a acção do agente lixiviante na solubilização das fases espúreas.

Os pormenores da zona clara, Figuras 5.2.4 b) e c), mostram que esta é constituída essencialmente pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca. Esta zona, frequentemente rodeada pela fase Si-O, aparece muito fissurada, o que indica a solubilização de algumas das fases que a compõem, no decurso da lixiviação.

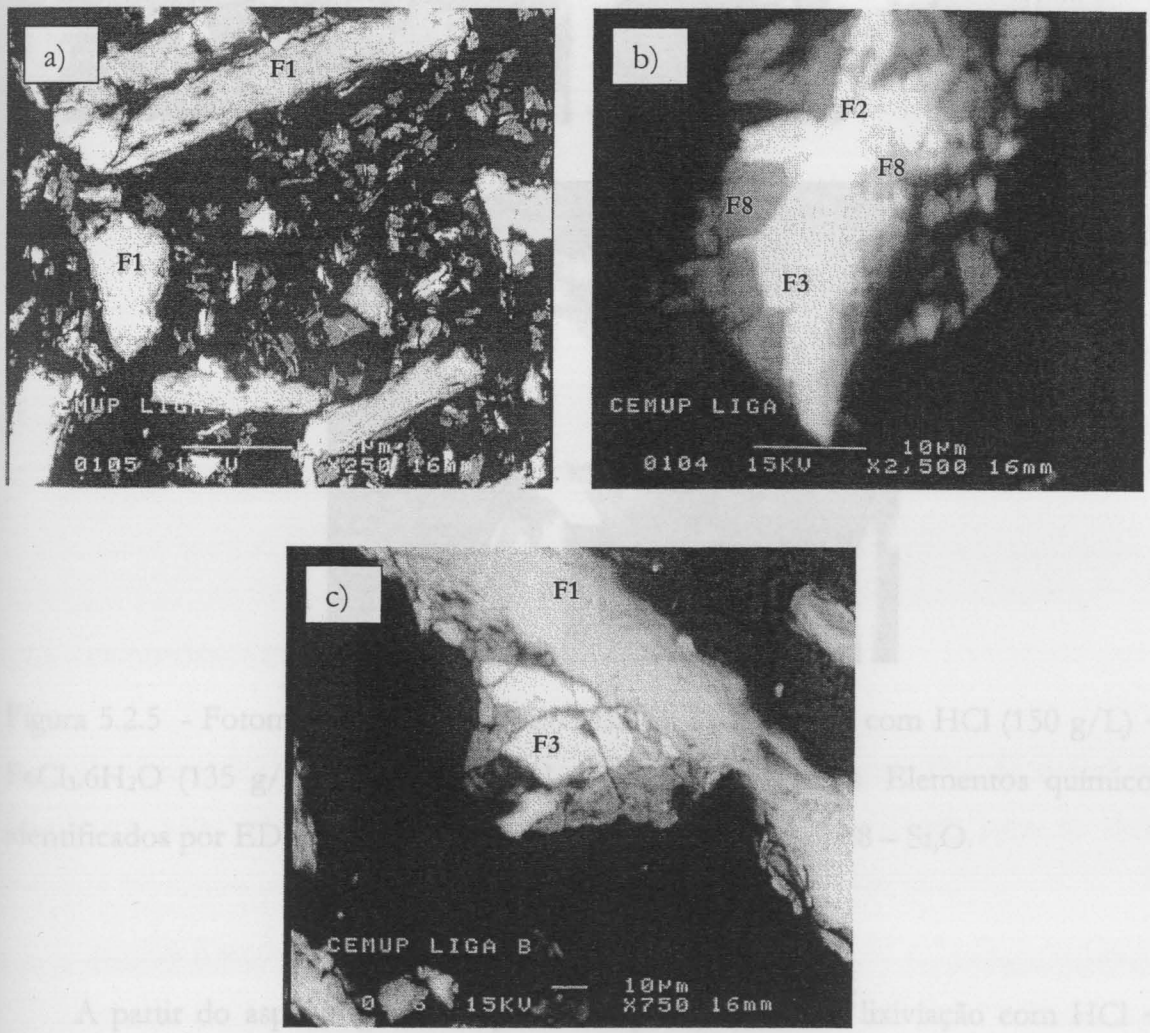


Figura 5.2.4 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L): a) aspecto geral ; b) e c) pormenores das partículas. Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si ; F2 – Fe,Si ; F3 – Al,Fe,Si,Ca ; F8 – Si,O.

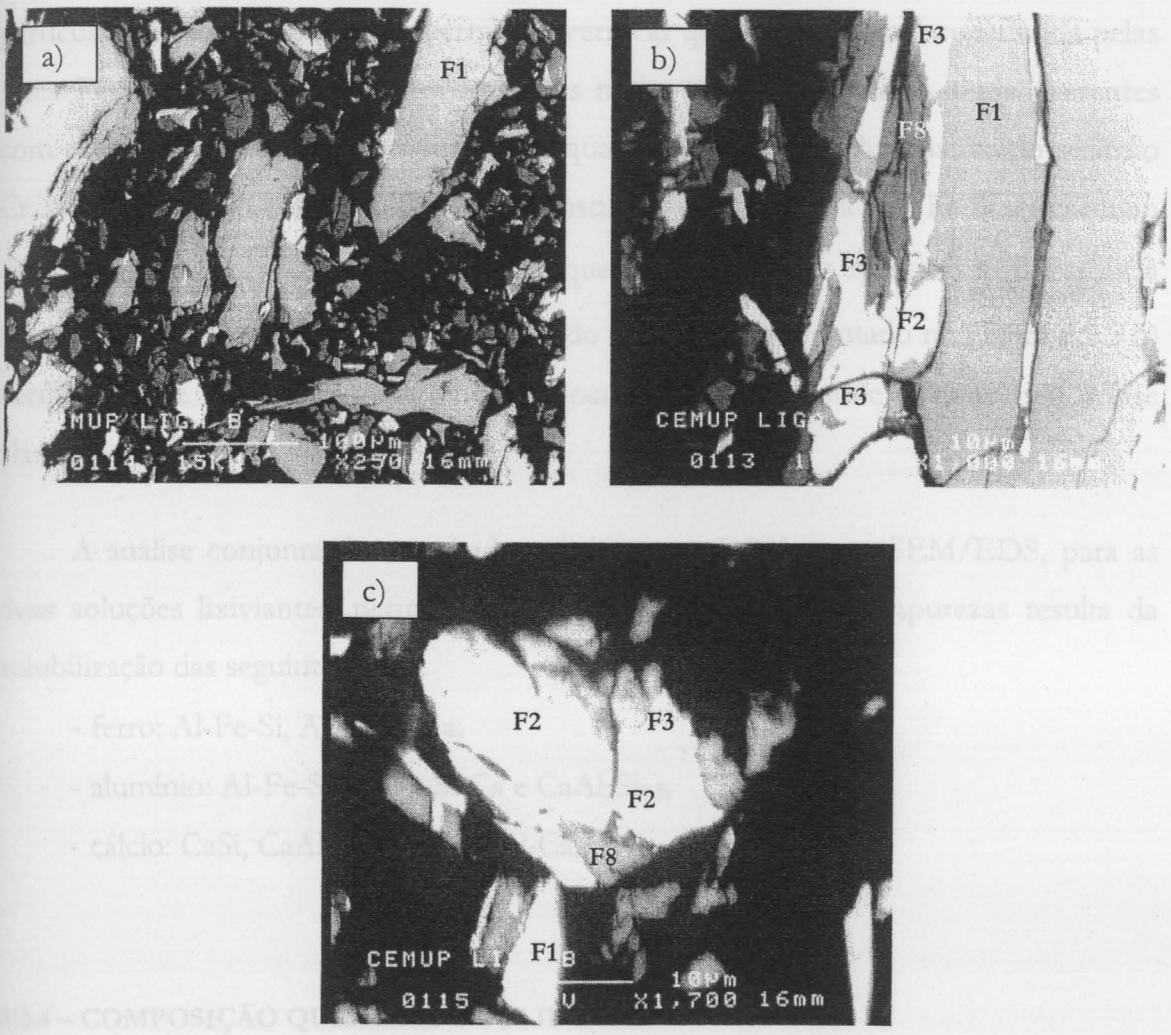


Figura 5.2.5 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L): a) aspecto geral ; b) e c) pormenores. Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si ; F2 – Fe,Si ; F3 – Al,Fe,Si,Ca ; F8 – Si,O.

A partir do aspecto geral das partículas provenientes da lixiviação com HCl + $FeCl_3$, Figura 5.2.5 a), observa-se a existência de grãos de dimensões consideráveis formados quer por silício quer por silício e fase clara. Nos grãos constituídos por Si e fase clara, esta localiza-se preferencialmente nas fronteiras de grão. Nas partículas de menores dimensões há uma grande quantidade de grãos constituídos por Si ligado ao oxigénio, grãos formados por fase clara rodeada por Si-O e ainda algumas partículas formadas só por fase clara. Quer os grãos de silício quer os grãos que contêm quantidades significativas de fase clara encontram-se bastante fissurados, o que é

indicativo da solubilização de fases contendo as impurezas. Os pormenores das partículas, Figuras 5.2.5 b) e c), permitem verificar que a zona clara é constituída pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, em quantidades muito idênticas, estando ainda presentes com estes elementos químicos outros em quantidades muito reduzidas, como sejam o Cr, o Mn, o Ni, o Cu e o Ti. Os grãos constituídos apenas pela fase Fe-Si apresentam dimensões entre 10 e 20 μm, enquanto os que são constituídos apenas por Al-Fe-Si-Ca têm dimensões entre 20 e 50 μm. A partir do pormenor apresentado na Figura 5.2.5 b) verifica-se que a fissuração das partículas ocorre nas zonas onde se concentra a fase clara.

A análise conjunta dos resultados obtidos por DRX e por SEM/EDS, para as duas soluções lixiviantes, permite concluir que a remoção das impurezas resulta da solubilização das seguintes fases:

- ferro: Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca;
- alumínio: Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- cálcio: CaSi, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca.

5.2.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO RESIDUAL

Na figura 5.2.6 apresenta-se o modo como as impurezas (Fe, Al e Ca) se distribuem pelas várias fracções granulométricas do sólido residual, para os dois sistemas lixiviantes utilizados. Para a lixiviação com HCl observa-se que:

- para as fracções granulométricas superiores a 180 μm: % Al > % Fe > % Ca;
- para as fracções granulométricas inferiores a 180 μm: % Fe > % Al > % Ca;
- o teor de qualquer uma das impurezas aumenta para as partículas com calibres superiores a 180 μm (Fe – 10% → 20%; Al – 10% → 32% e Ca – 3% → 34%). Estas fracções granulométricas concentram grande quantidade das fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;
- o teor das impurezas aumenta à medida que o calibre das partículas diminui a partir de 180 μm: Fe – de 7% para 18%; Al - de 6% para 9% e o Ca, de 1,4%

para 3,3%. Os elevados teores em Fe e Al estão, mais uma vez, associados fundamentalmente às fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;

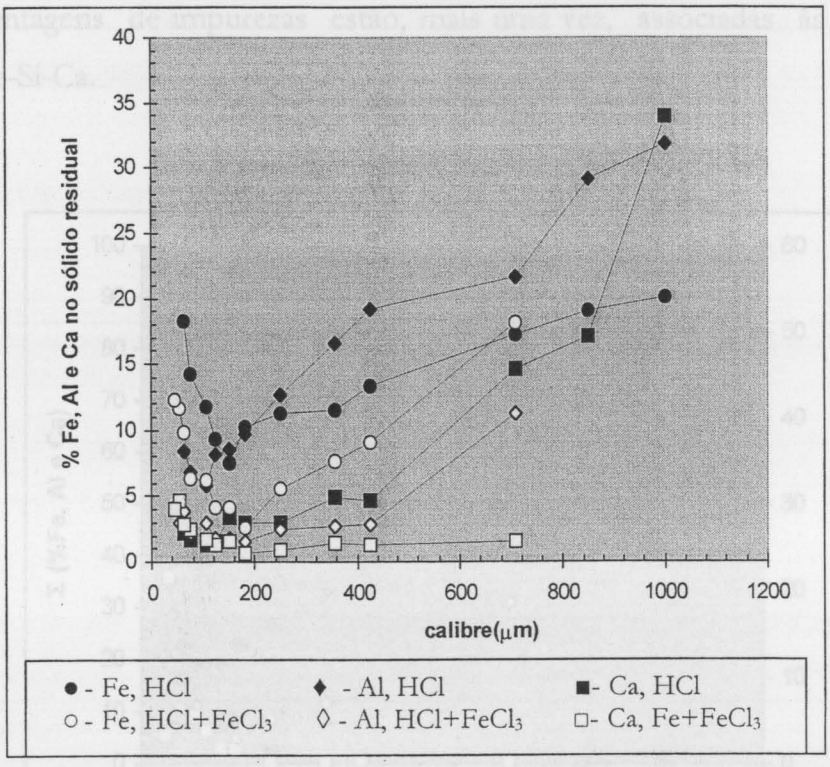


Figura 5.2.6 – Percentagens mássicas de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

enquanto para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ se verifica que:

- para todas as fracções granulométricas: % Fe > % Al > % Ca;
- a percentagem de ferro está compreendida entre 3% e 18%, concentrando-se os maiores valores nas partículas com calibres superiores a 710 μm e inferiores a 125 μm;
- a percentagem de alumínio está compreendida entre 1,5% e 11%, correspondendo o maior valor às partículas com calibres superiores a 710 μm; as restantes partículas apresentam valores compreendidos entre 1,5% e 4%;

- a percentagem de cálcio está compreendida entre 0,7% e 5%, correspondendo as maiores percentagens às partículas com calibres inferiores a 150 μm. Estas partículas são constituídas por grande quantidade de fase Al-Fe-Si-Ca. As maiores percentagens de impurezas estão, mais uma vez, associadas às fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca.

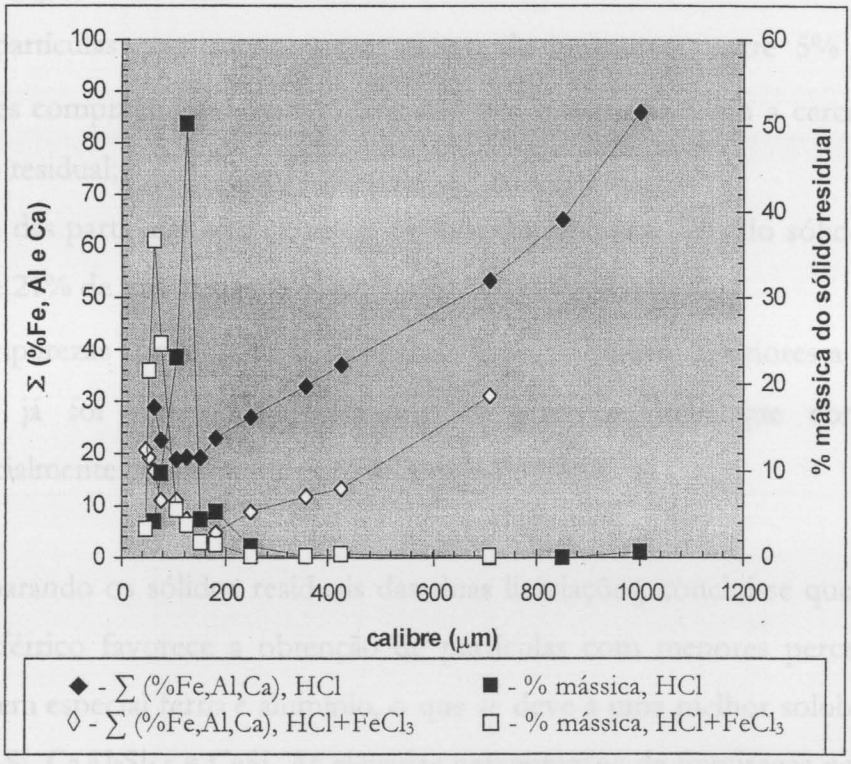


Figura 5.2.7 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca e percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Analisando a figura 5.2.7, que representa o teor total de impurezas e a percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas, constata-se para a lixiviação com HCl que:

- as várias fracções granulométricas têm percentagens muito elevadas de impurezas – entre 19% e 86%;

- as partículas com menor percentagem de impurezas, cerca de 19%, têm calibres compreendidos entre 106 e 180 μm e correspondem a cerca de 78% do sólido obtido;
- as partículas que têm mais de 30% de impurezas correspondem a menos de 2% do sólido residual;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ que:

- as partículas com menor percentagem de impurezas, entre 5% e 9%, têm calibres compreendidos entre 125 e 355 μm e correspondem a cerca de 7% do sólido residual;
- 30% das partículas têm cerca de 11% de impurezas e 62% do sólido tem entre 13% e 21% de impurezas;
- as impurezas concentram-se nas partículas com calibres inferiores a 75 μm que, como já foi referido, corresponde às granulometrias que contêm grãos essencialmente constituídos por Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca.

Comparando os sólidos residuais das duas lixiviações, conclui-se que a presença de cloreto férrico favorece a obtenção de partículas com menores percentagens de impurezas, em especial ferro e alumínio, o que se deve a uma melhor solubilização das fases Al-Fe-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ e CaSi. As elevadas percentagens de impurezas nas partículas de menores dimensões devem-se ao facto de existir uma grande quantidade de grãos pequenos formados apenas pelas fases contendo as impurezas – Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca.

Na lixiviação com HCl o menor teor de impurezas corresponde a 19% enquanto na lixiviação com HCl + $FeCl_3$ cerca de 7% do sólido residual tem um teor médio de impurezas de 7%.

5.2.5 – RENDIMENTOS DE EXTRACÇÃO do Fe, do Al e do Ca

Os rendimentos de extracção das impurezas em função do tempo de lixiviação e um pormenor dessas mesmas funções para a primeira hora de ensaio são apresentados

nas figuras 5.2.8 e 5.2.9, respectivamente. A observação desses resultados permite concluir que:

- para a lixiviação com HCl, a remoção do cálcio nos primeiros minutos está essencialmente associada à elevada reactividade das fases CaSi e $CaAl_2Si_{1,5}$. Nesse mesmo intervalo de tempo, da ordem de 10 minutos, verifica-se que a remoção do ferro e do alumínio é bastante inferior. Este facto consubstância a menor reactividade das fases Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca face às fases binária e ternária de cálcio;

- a presença de cloreto férrico no meio lixiviante influencia significativamente, de modo positivo, a solubilização do ferro e do alumínio (associada à dissolução das fases Al-Fe-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$) e de modo negativo a do cálcio (associada à dissolução da fase Al-Fe-Si-Ca). As fases maioritárias transportadoras do alumínio são a Al-Fe-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$, enquanto para o ferro e o cálcio são as fases α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si-Ca.

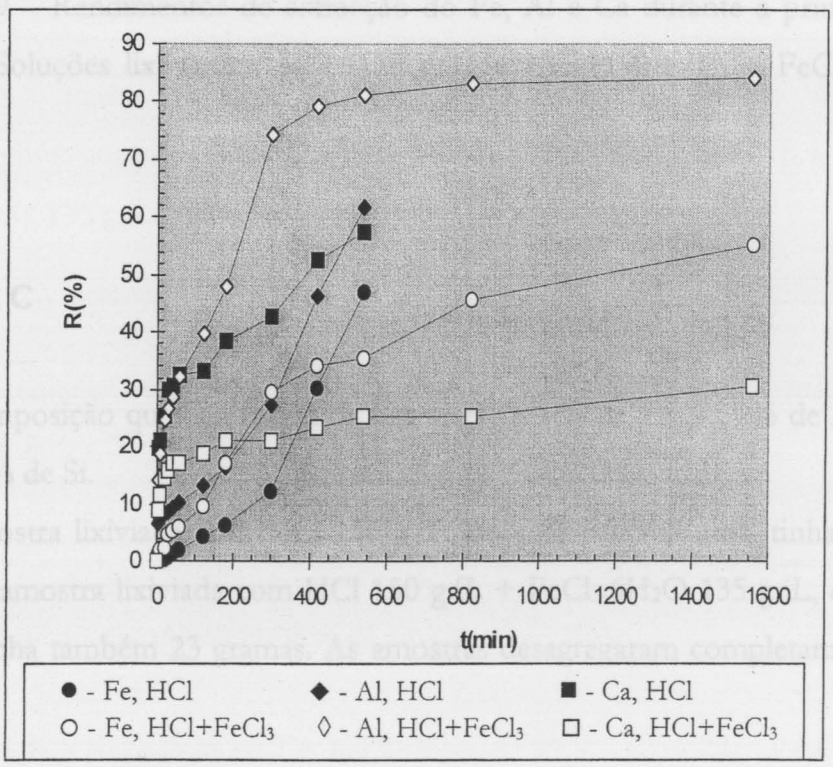


Figura 5.2.8 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

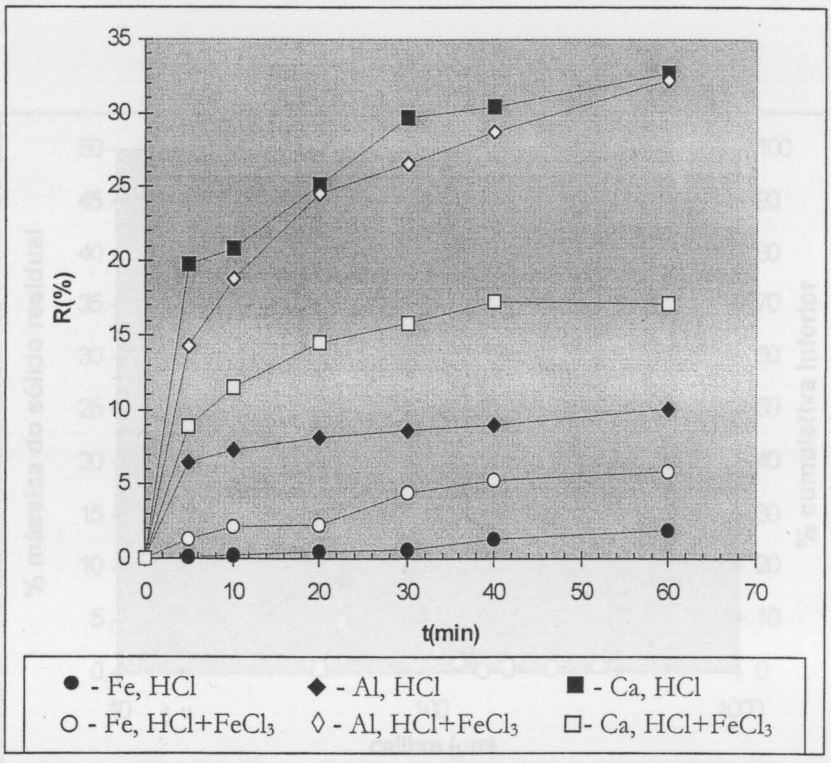


Figura 5.2.9 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca durante a primeira hora de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

5.3 - LIGA C

A composição química média da liga C é 10,79% de Fe, 7,39% de Al, 6,28% de Ca e 75,54% de Si.

A amostra lixiviada com HCl 150 g/L, durante 540 minutos, tinha cerca de 23 gramas e a amostra lixiviada com HCl 150 g/L + $FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L, durante 1560 minutos, tinha também 23 gramas. As amostras desagregaram completamente durante os ensaios.

5.3.1 – CURVA CUMULATIVA INFERIOR E PERCENTAGEM MÁSSICA DO SÓLIDO RESIDUAL

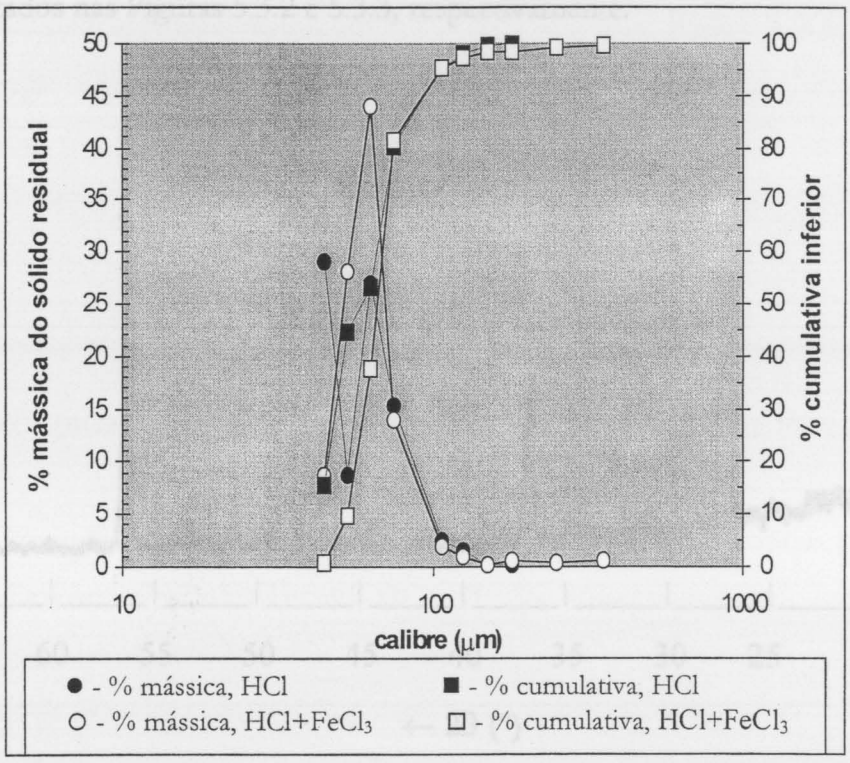


Figura 5.3.1 – Percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e curva cumulativa inferior. Soluções lixiviantes: HCl 150 g/L e HCl 150 g/L + $FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L.

A percentagem mássica das partículas do sólido residual e a respectiva curva cumulativa inferior, Figura 5.3.1, permitem constatar que:

- para a lixiviação com HCl cerca de 100% do sólido obtido tem calibre inferior a 180 μm e apenas 4% das partículas apresentam calibres superiores a 106 μm. O calibre médio do sólido residual da ordem de 51 μm;

- para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ cerca de 99,5% do sólido obtido tem calibre inferior a 355 μm e apenas cerca de 5% das partículas apresentam calibres superiores a 106 μm. O calibre médio do sólido residual é da ordem de 64 μm.

5.3.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO RESIDUAL POR DRX

Os difractogramas dos sólidos residuais das lixiviações com HCl e HCl + $FeCl_3$ são apresentados nas Figuras 5.3.2 e 5.3.3, respectivamente.

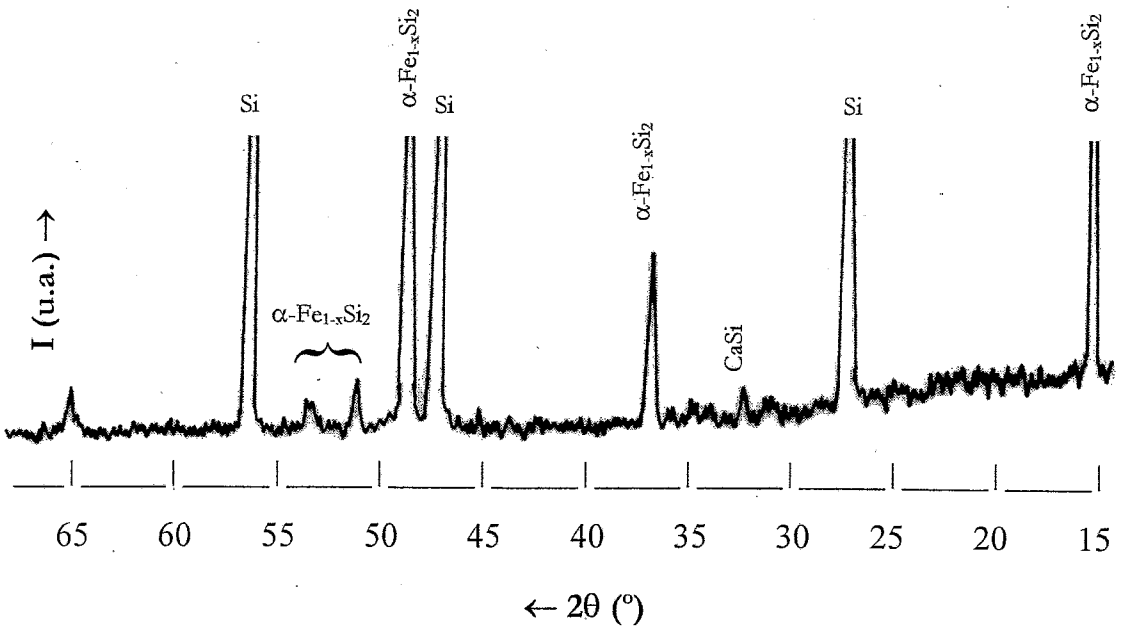


Figura 5.3.2 - Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L).

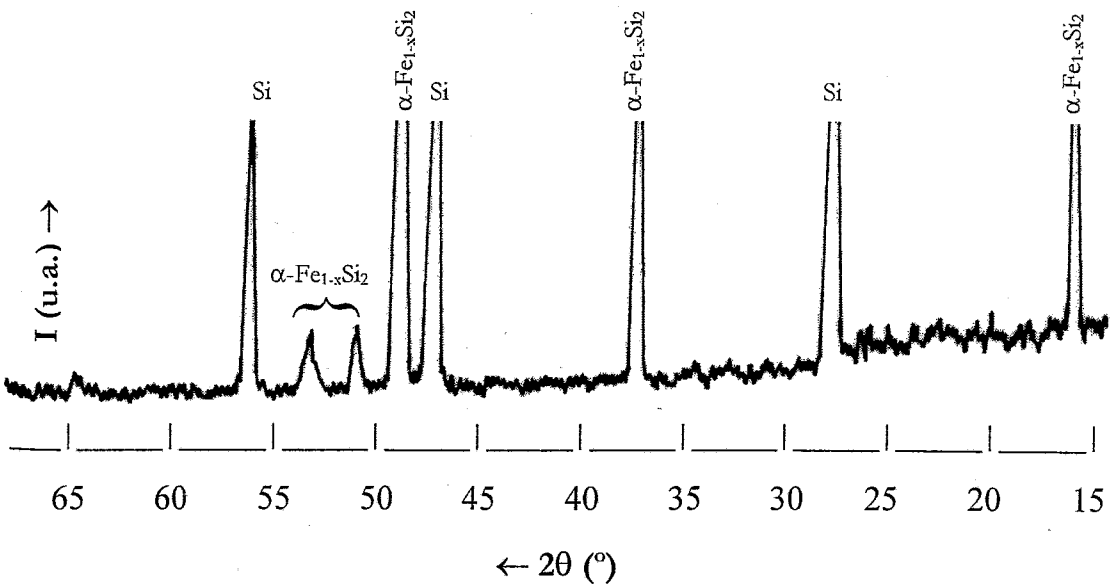


Figura 5.3.3 - Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

As fases presentes nas partículas do sólido residual resultante da lixiviação com HCl são predominantemente Si e α-$FeSi_2$, estando a fase Ca-Si presente em pequena quantidade, Figura 5.3.2. As partículas resultantes da lixiviação com HCl + $FeCl_3$ contêm quantidades consideráveis das fases Si e α-$FeSi_2$, Figura 5.3.3. Pode assim concluir-se que as fases minoritárias – Ca-Si, Al-Fe-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ – presentes na amostra inicial foram completamente solubilizadas na lixiviação com cloreto férrico, tendo, no entanto, permanecido uma pequena quantidade da fase Ca-Si no sólido residual da lixiviação com HCl.

5.3.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SÓLIDO RESIDUAL POR SEM/EDS

Nas Figuras 5.3.4 e 5.3.5 apresentam-se as fotomicrografias obtidas para o sólido residual das lixiviações com HCl e com HCl + $FeCl_3$, respectivamente.

O aspecto geral das partículas do sólido residual proveniente da lixiviação com HCl, Figuras 5.3.4 a) e b), permite verificar que estas são constituídas em grande parte pela fase Fe-Si e silício ligado superficialmente ao oxigénio (Si-O). As áreas de silício cobertas por oxigénio apresentam-se com tonalidade mais escura e com dimensões relativamente grandes. As partículas formadas essencialmente por Si-O evidenciam ranhuras indicadoras da solubilização das fases anteriormente aí existentes. A fase clara, constituída por quantidades apreciáveis de Fe-Si e vestígios de Al-Fe-Si-Ca, localiza-se predominantemente em grãos que contêm Si-O e preferencialmente no meio desta fase. Encontram-se, também, grãos de pequenas dimensões formados apenas por Fe-Si. Não se observam grãos de silício completamente puros, já que estes contêm sempre, em maior ou menor quantidade, oxigénio. Os elementos químicos identificados por EDS, Figura 5.3.4 c) são: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca e F8 – Si,O.

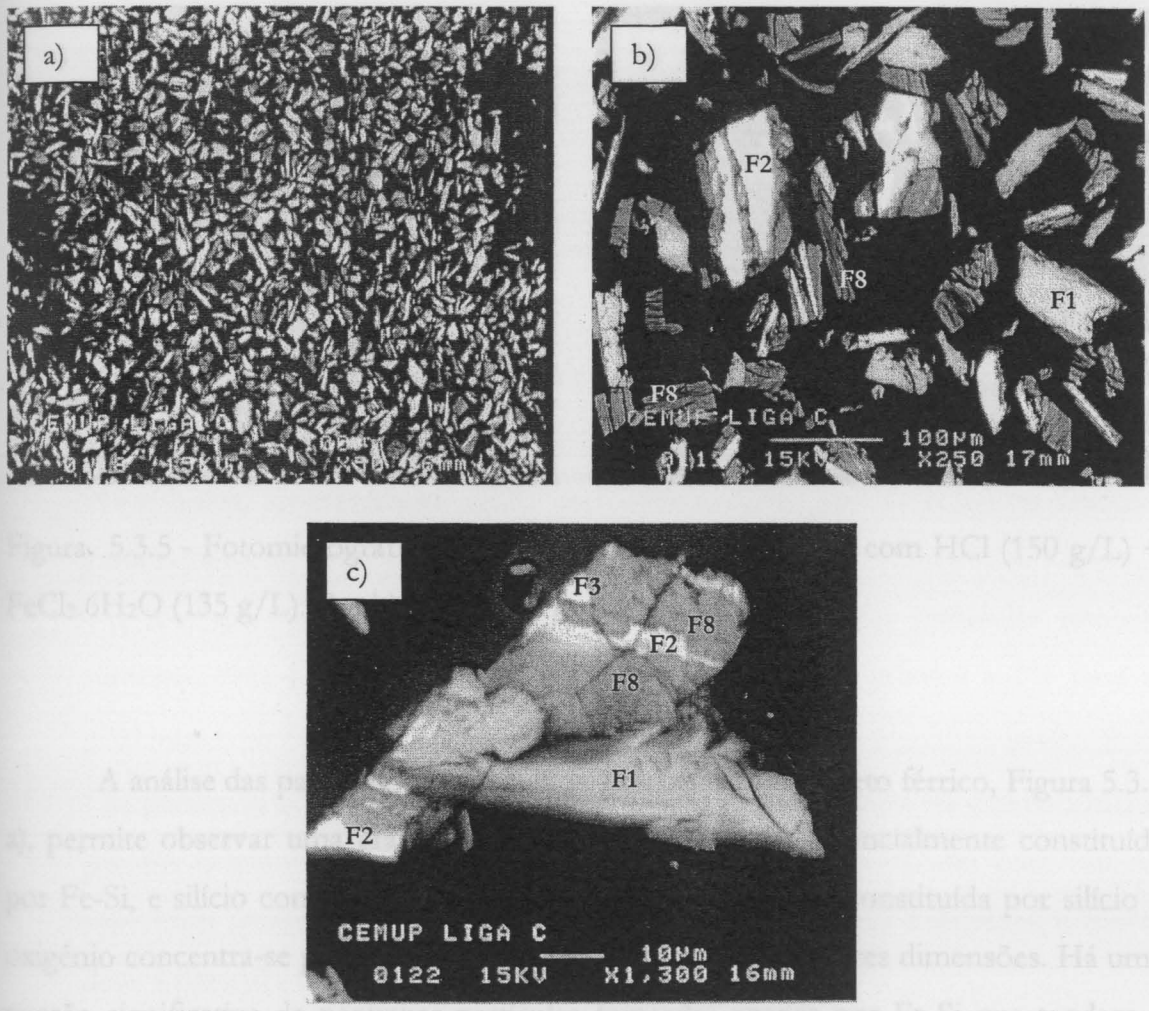


Figura 5.3.4 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L): a) e b) aspectos gerais das partículas ; c) pormenor de um grão. Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si ; F3 – Al,Fe,Si,Ca ; F8 – Si,O.

Os resultados conjuntos de DRX e SEM/EDS permitem verificar que a extracção das impurezas está associada à solubilização das seguintes fases:

- o ferro às fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;
- o alumínio às fases Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- o cálcio às fases Ca-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca.

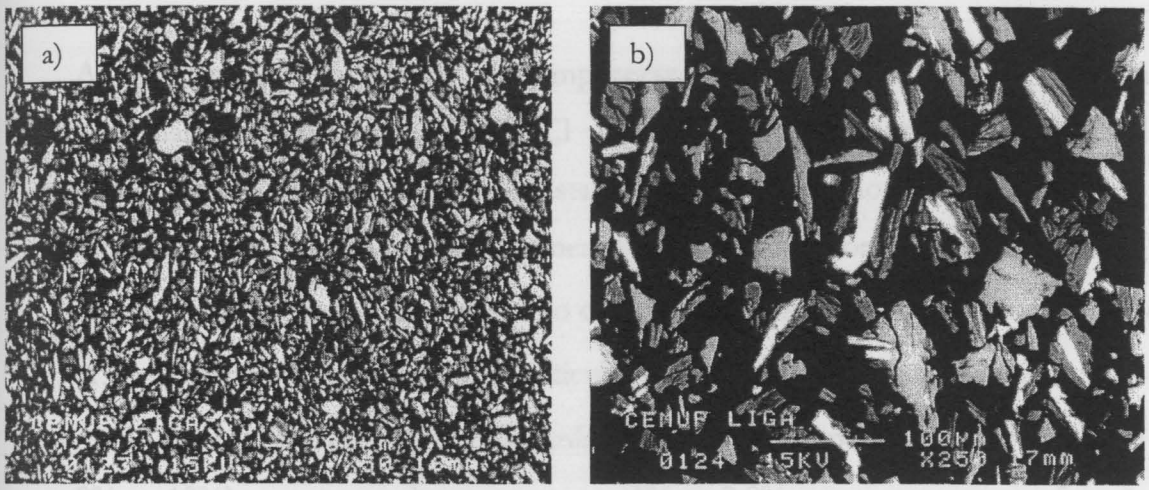


Figura 5.3.5 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L): a) e b) – aspectos gerais das partículas.

A análise das partículas resultantes da lixiviação com cloreto férrico, Figura 5.3.5 a), permite observar uma grande quantidade de fase clara, essencialmente constituída por Fe-Si, e silício com ligações ao oxigénio (Si-O). Esta fase constituída por silício e oxigénio concentra-se preferencialmente nas partículas de menores dimensões. Há uma porção significativa de pequenas partículas formadas apenas por Fe-Si que tendem a localizar-se no meio da fase Si-O, Figura 5.3.5 b). Uma pequena quantidade de grãos de pequenas dimensões são formados por silício isento de impurezas.

A análise dos resultados obtidos por DRX e SEM/EDS permite inferir, relativamente à remoção das impurezas, que:

- a do ferro resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;
- a do alumínio resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- a do cálcio resulta da solubilização das fases Ca-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca.

5.3.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO RESIDUAL

As percentagens mássicas das impurezas presentes nos sólidos residuais resultantes das lixiviações com HCl e HCl + $FeCl_3$, estão representadas no gráfico da Figura 5.3.6. Da sua observação pode constatar-se para a lixiviação com HCl que:

- o ferro concentra-se preferencialmente nas partículas com calibres inferiores a 106 μm, aumentando à medida que o calibre das partículas se torna mais pequeno (13% → 20%). Para as restantes partículas o teor em Fe varia entre 5 e 9%;
- o alumínio distribui-se pelas partículas com calibres superiores a 125 μm (entre 9% e 13%), apresentando teores entre 1% e 2,3% para as restantes fracções granulométricas;
- o teor em cálcio aumenta à medida que o calibre das partículas também aumenta. Está compreendido entre 0,1% e 2,5%, sendo inferior a 1% para as partículas com calibres inferiores a 150 μm;
- as partículas com calibres inferiores a 106 μm são constituídas essencialmente por Fe, o que está associado à fase Fe-Si, enquanto as partículas com calibres superiores apresentam quantidades mais equilibradas das três impurezas, o que se deve à presença da fases Fe-Si, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ verifica-se que:

- em todas as fracções granulométricas, a percentagem relativa das impurezas é a seguinte: %Fe > %Al > %Ca;
- o ferro tende a concentrar-se nas partículas com calibres inferiores a 125 μm e superiores a 250 μm (entre 5% e 9%), estando compreendido entre 2% e 3% para os restantes calibres;
- o teor de alumínio está compreendido entre 1,2% e 2,4% para todas as fracções granulométricas;
- o teor em cálcio está compreendido entre 0,1% e 0,4%, para todos os calibres;
- as partículas com menores calibres apresentam maiores percentagens de Fe, o que está relacionado com a presença da fase Fe-Si.

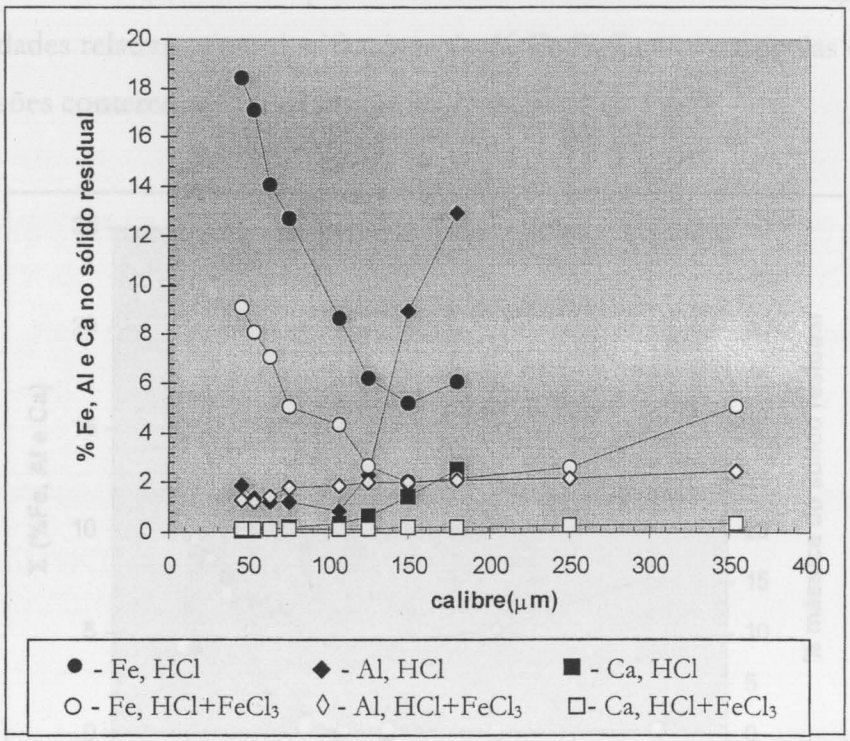


Figura 5.3.6 – Percentagens mássicas de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual. Soluções lixiviantes: HCl 150 g/L e HCl 150 g/L + $FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L.

Comparando os ensaios realizados com HCl e com HCl + $FeCl_3$ verifica-se que o cloreto férrico beneficia claramente a remoção do ferro. Em ambas as lixiviações, as percentagens mais elevadas de ferro situam-se nos finos, onde se concentra a fase Fe-Si. As elevadas percentagens de alumínio e de cálcio nas partículas de maiores calibres estão associadas à presença das fases Al-Fe-Si-Ca e Al-Fe-Si nesses grãos. O cloreto férrico permite deste modo obter partículas mais puras.

A análise do teor total de impurezas nas várias fracções granulométricas, Figura 5.3.7, permite constatar para a lixiviação com HCl que:

- as partículas com menor percentagem de impurezas, entre 9 e 10%, têm calibres compreendidos entre 106 e 150 μm e correspondem apenas a cerca de 4% do sólido obtido;
- as restantes partículas, fora do intervalo granulométrico entre 106 e 150 μm, têm um teor de impurezas compreendido entre 14% e 22%. Estes valores

devem-se ao facto de as partículas com maiores dimensões apresentarem quantidades relativamente significativas de Al-Fe-Si-Ca e as partículas de menores dimensões conterem quantidades muito apreciáveis de Fe-Si;

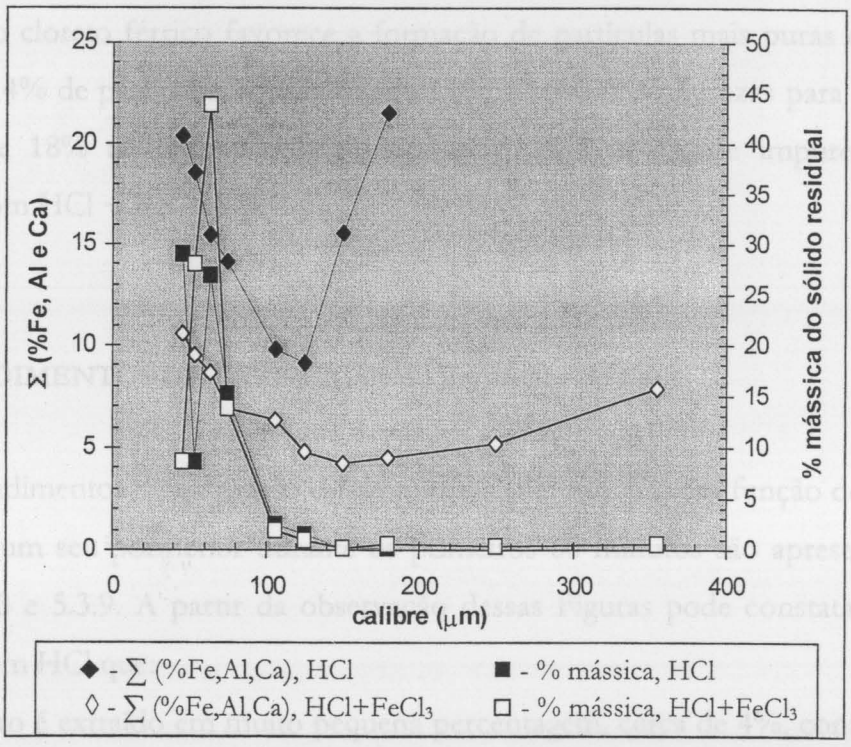


Figura 5.3.7 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca e percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl 150 g/L e HCl 150 g/L + $FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L.

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ que:

- as partículas com menor percentagem de impurezas, entre 4,2% e 7%, têm calibres compreendidos entre 75 e 355 μm e correspondem a cerca de 18% do sólido obtido. Estas partículas apresentam pequenas quantidades de Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;

- as restantes partículas, fora do intervalo granulométrico entre 75 e 355 μm, apresentam um teor de impurezas compreendido entre 8% e 14%. De uma forma semelhante ao observado para o sólido residual proveniente da lixiviação com HCl, as partículas de maiores dimensões contêm quantidades razoáveis da fase

Al-Fe-Si-Ca e as partículas de menores calibres concentram a fase Fe-Si, o que justifica a percentagem de impurezas determinada.

Comparando os resultados obtidos para as duas soluções lixiviantes, podemos referir que o cloreto férrico favorece a formação de partículas mais puras e em maior quantidade: 4% de partículas contendo entre 9% e 10% de impurezas para a lixiviação com HCl, e 18% de partículas contendo entre 4,2% e 7% de impurezas para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$.

5.3.5 – RENDIMENTOS DE EXTRACÇÃO do Fe, do Al e do Ca

Os rendimentos de extracção das impurezas (Fe, Al e Ca) em função do tempo de lixiviação e um seu pormenor durante os primeiros 60 minutos são apresentados nas Figuras 5.3.8 e 5.3.9. A partir da observação dessas Figuras pode constatar-se para a lixiviação com HCl que:

- o ferro é extraído em muito pequena percentagem, cerca de 4%, contrariamente ao alumínio e cálcio, cujos rendimentos de extracção são cerca de 88% e 99%, respectivamente, ao fim de 540 minutos de reacção;
- o baixo teor de remoção do Fe está associado ao facto da fase α-$FeSi_2$, a principal fonte desta impureza, ser praticamente insolúvel e relativamente às outras fases que o contêm, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, a sua velocidade de extracção ser muito inferior à dos outros elementos (Al e Ca);
- a função de correlação do rendimento de extracção do cálcio com o tempo apresenta um aumento acentuado até cerca de 100 minutos. A do alumínio é semelhante, e ambas mostram um novo aumento a partir de 300 minutos. A extracção do alumínio resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$. Esta última fase é a mais solúvel nesta solução lixiviante o que explica o elevado rendimento de extracção do Al, cerca de 41%, durante os primeiros 10 minutos de ensaio. A extracção do cálcio resulta da solubilização das fases Ca-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$;

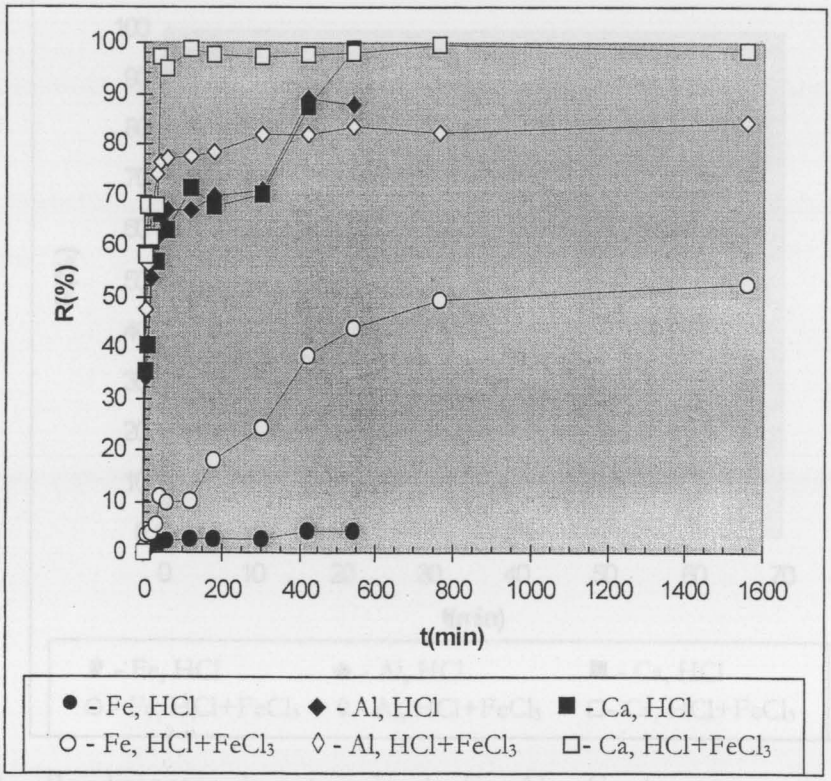


Figura 5.3.8 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ constata-se que:

- a evolução do rendimento de extracção do cálcio com o tempo é análoga à do alumínio: nos primeiros cerca de 100 minutos tem uma variação com um declive acentuado, para depois tender para um valor constante (98% para o cálcio e 84% para o alumínio). Este comportamento deve-se à grande solubilidade das fases Ca-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- a extracção do ferro ocorre de um modo mais gradual ao longo do tempo de lixiviação, uma vez que a sua extracção das fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca se processa de acordo com uma cinética mais lenta.

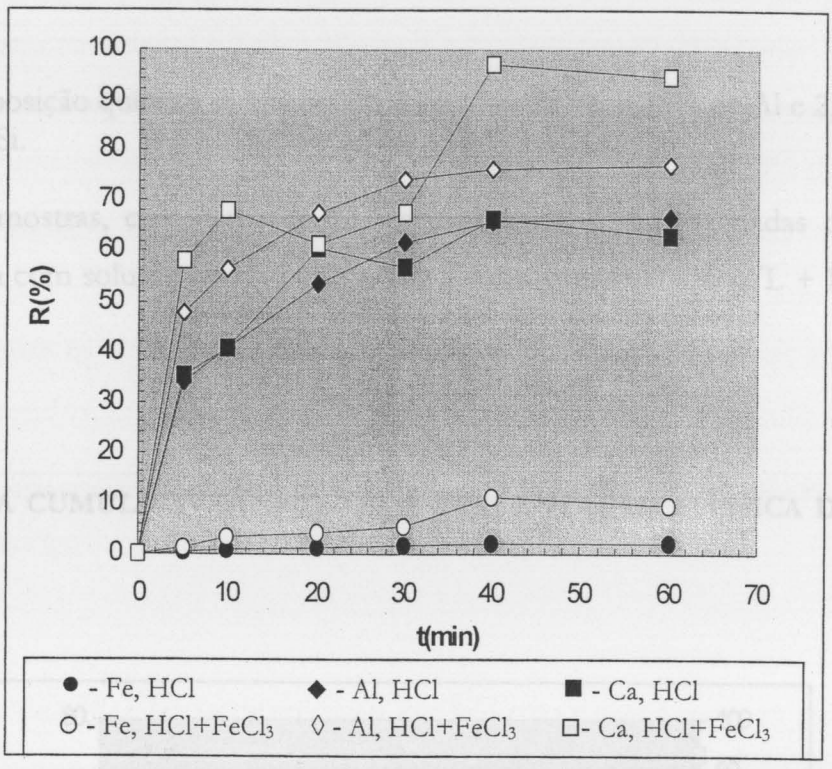


Figura 5.3.9 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca durante a primeira hora de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Analisando a acção do cloreto férrico, pode dizer-se que:

- a sua presença favorece a extracção de todas as impurezas. Esta acção no que se refere ao cálcio deriva do facto de a fase Al-Fe-Si-Ca ser praticamente inexistente. Neste particular, ratifica-se o efeito favorável do ião férrico sobre as fases binária e ternária de cálcio. A acção favorável sobre a remoção do ferro estará associada à diminuição da energia necessária para o retirar da estrutura da fase ternária Al-Fe-Si;

- apesar do difractograma do sólido residual, Figura 5.1.3.3, não acusar a presença da fase β - $FeSi_2$, o que também acontece para o HCl, Figura 5.1.3.2, mantém-se a mesma opinião de outros investigadores [27] quanto à sua insolubilidade. Tal resulta do facto de não se ter analisado todo o sólido residual.

- favorece a obtenção de partículas sólidas com menor percentagem de impurezas, em toda a gama granulométrica.

5.4 – LIGA D

A composição química média da liga é 15,17% de Fe, 8,78% de Al e 2,60% de Ca e 73,45% de Si.

Duas amostras, com cerca de 13,5 gramas cada, foram lixiviadas durante 540 minutos, uma com solução de HCl 150 g/L e a outra com HCl 150 g/L + $FeCl_3.6H_2O$ 135 g/L.

5.4.1 – CURVA CUMULATIVA INFERIOR E PERCENTAGEM MÁSSICA DO SÓLIDO RESIDUAL

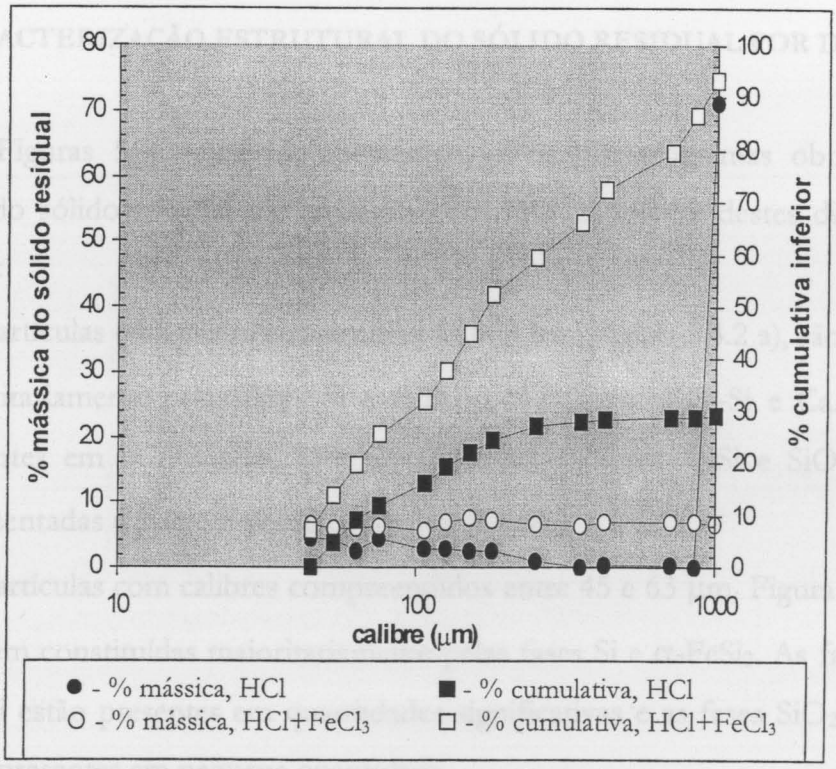


Figura 5.4.1 – Percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e curva cumulativa inferior. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

A percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e a respectiva curva cumulativa inferior, Figura 5.4.1, permitem verificar que:

- a amostra lixiviada com HCl não desagregou totalmente, sendo o sólido residual constituído essencialmente por partículas grosseiras (cerca de 70% do sólido tem calibre superior a 1000 μm); do material desagregado cerca de 25% tem calibres inferiores a 180 μm. O calibre médio das partículas é igual a 741 μm;
- a amostra lixiviada com HCl + $FeCl_3$ desagregou completamente, tendo 93% do sólido residual calibres inferiores a 1000 μm. As partículas com calibres inferiores a 180 μm constituem 52% do sólido residual, sendo o calibre médio das partículas igual a 297 μm.

5.4.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO RESIDUAL POR DRX

Nas Figuras 5.4.2 a) e b), apresentam-se os difractogramas obtidos para as partículas do sólido residual da lixiviação com HCl. A análise destes difractogramas mostra que:

- as partículas com calibres superiores a 1000 μm, Figura 5.4.2 a), são constituídas maioritariamente pelas fases Si e α-$FeSi_2$. As fases Al-Fe-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$ estão presentes em quantidades bem significativas, as fases CaSi e SiO_2 estão bem representadas e existem vestígios da fase β-$FeSi_2$;
- as partículas com calibres compreendidos entre 45 e 63 μm, Figura 5.4.2 b), são também constituídas maioritariamente pelas fases Si e α-$FeSi_2$. As fases Al-Fe-Si e CaSi estão presentes em quantidades significativas e as fases SiO_2 e $CaAl_2Si_{1,5}$ estão presentes em pequena quantidade.

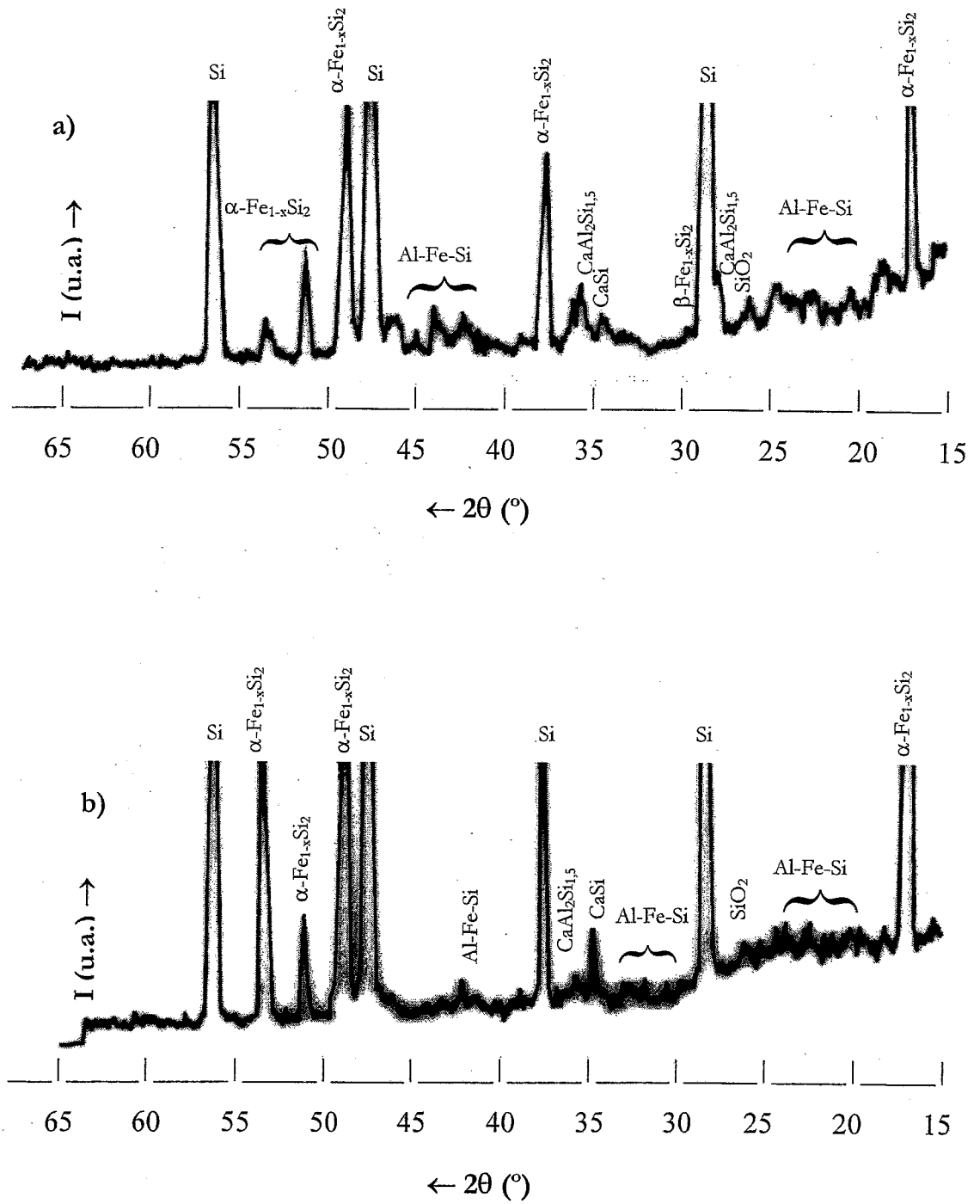


Figura 5.4.2 – Difractogramas do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L): a) partículas com calibres superiores a 1000 μm ; b) partículas com calibres compreendidos entre 45 e 63 μm.

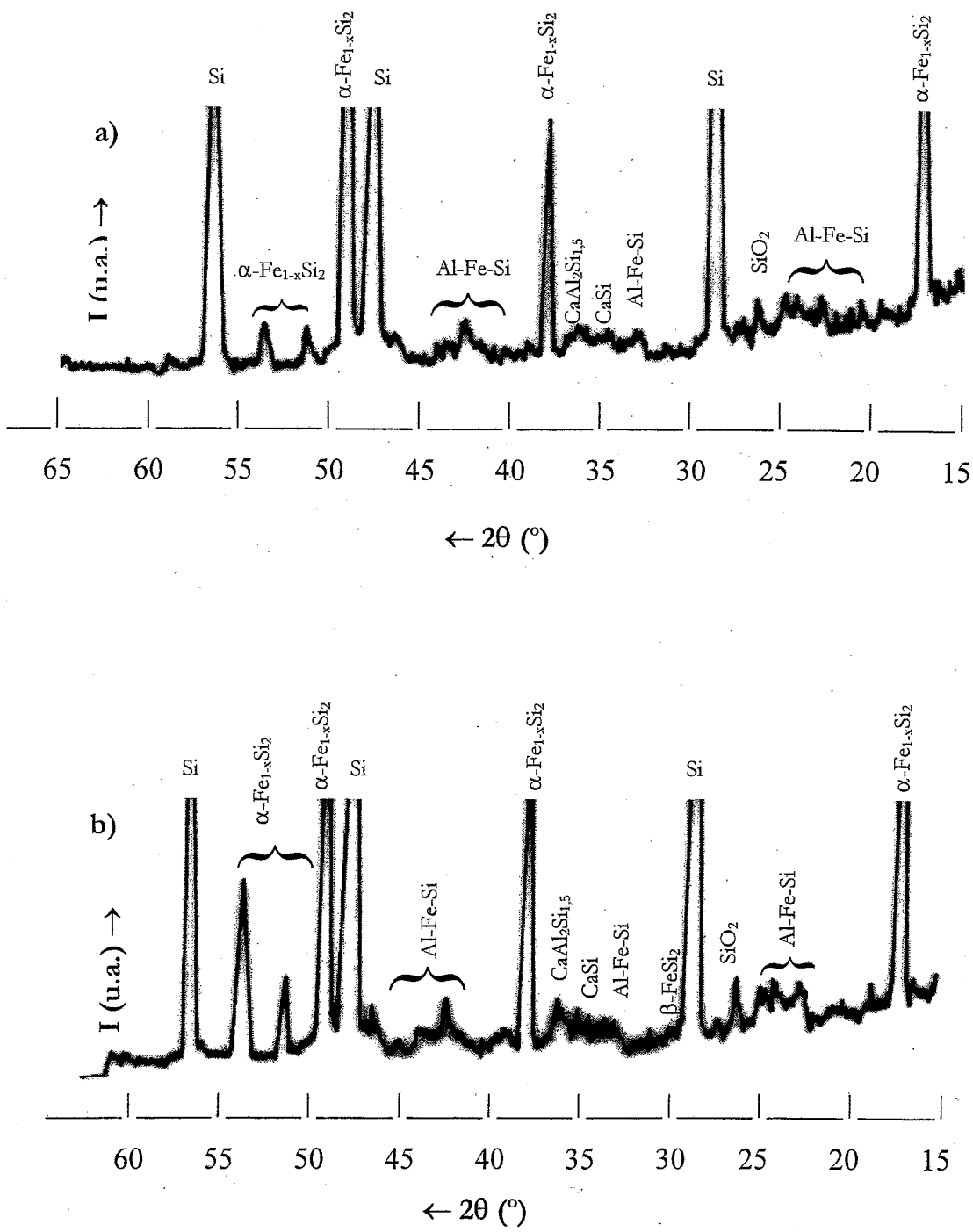


Figura 5.4.3 – Difractogramas do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L): a) partículas com calibres compreendidos entre 125 e 710 μm ; b) partículas com calibres inferiores a 63 μm.

A análise dos difractogramas referentes ao sólido residual da lixiviação com HCl + $FeCl_3$, Figuras 5.4.3 a) e b), mostra que:

- as partículas com calibres compreendidos entre 125 e 710 μm, Figura 5.4.3 a), são constituídas maioritariamente pelas fases Si e α-$FeSi_2$. A fase Al-Fe-Si está presente em quantidades significativas e as fases SiO_2, $CaAl_2Si_{1,5}$ e CaSi estão bem representadas;
- as partículas com calibres inferiores a 63 μm, Figura 5.4.3 b), são constituídas também maioritariamente pelas fases Si e α-$FeSi_2$. A fase Al-Fe-Si está presente em quantidades significativas, as fases $CaAl_2Si_{1,5}$, CaSi e SiO_2 estão bem representadas e aparecem vestígios da fase β-$FeSi_2$.

5.4.3 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SÓLIDO RESIDUAL POR SEM/EDS

O aspecto geral e de pormenor das várias fracções granulométricas do sólido residual proveniente da lixiviação com HCl é apresentado nas Figuras 5.4.4 a) e b).

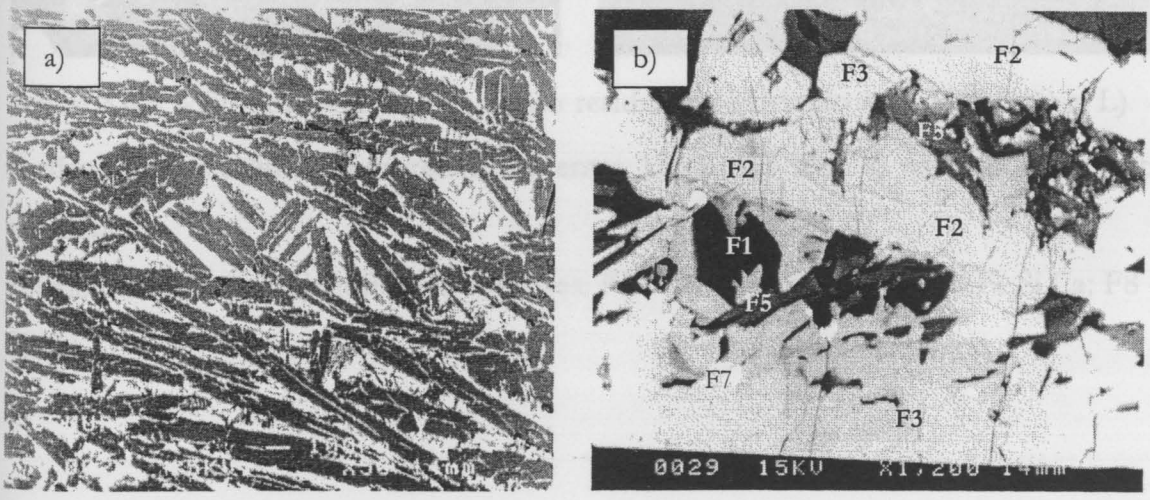


Figura 5.4.4 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – partículas com calibres superiores a 710 μm: a) aspecto geral ; b) pormenor.
Elementos químicos identificados nas fases: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si; F5 – Ca,Al,Si; F7 – Al,Fe,Si,Ti.

As partículas com calibres superiores a 710 μm, Figura 5.4.4 a) , evidenciam um aspecto geral muito semelhante à amostra inicial. As zonas clara e escura aparecem em quantidades idênticas e distribuem-se uniformemente ao longo das partículas. A observação do pormenor dessas áreas, Figura 5.4.4 b), permite constatar o seguinte: as fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca são predominantes, e as fases Ca-Al-Si, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ti estão presentes em pequenas quantidades e consolidam-se entre aquelas primeiras fases. As fases Fe-Si, Al-Fe-Si e Ca-Al-Si apresentam forma alongada, enquanto as fases Al-Fe-Si-Ti e Al-Fe-Si são arredondadas. A fase com titânio é vestigial e contém também outros elementos, como sejam, o Ca, o Cr, o Mn e o Cu.

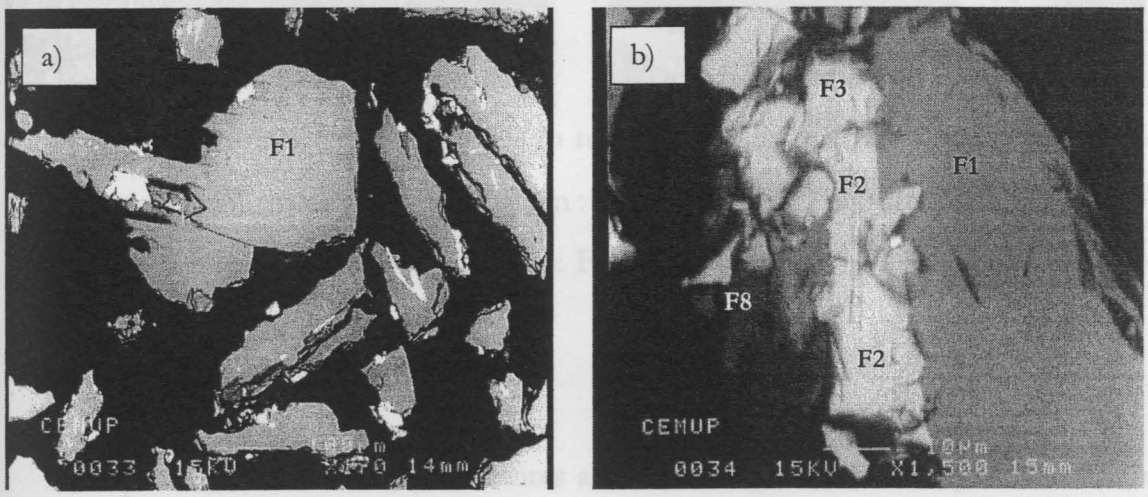


Figura 5.4.5 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – partículas com calibres compreendidos entre 125 e 425 μm: a) aspecto geral ; b) pormenor.
Elementos químicos identificados nas fases: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F8 – Si,O.

A observação da fotomicrografia das partículas com calibres compreendidos entre 125 e 425 μm, Figura 5.4.5 a), permite identificar grãos praticamente isentos de impurezas, sendo a percentagem de fases espúreas muito inferior à de silício. As impurezas remanescentes localizam-se especialmente nas fronteiras dos grãos, havendo, no entanto, algumas no interior dos próprios grãos, com especial ênfase nos grãos de menores dimensões. O pormenor de um dos grãos, Figura 5.4.5 b) , mostra a

zona clara bastante fissurada, contrariamente à zona escura - fase de Si. As fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca estão presentes em quantidades significativas.

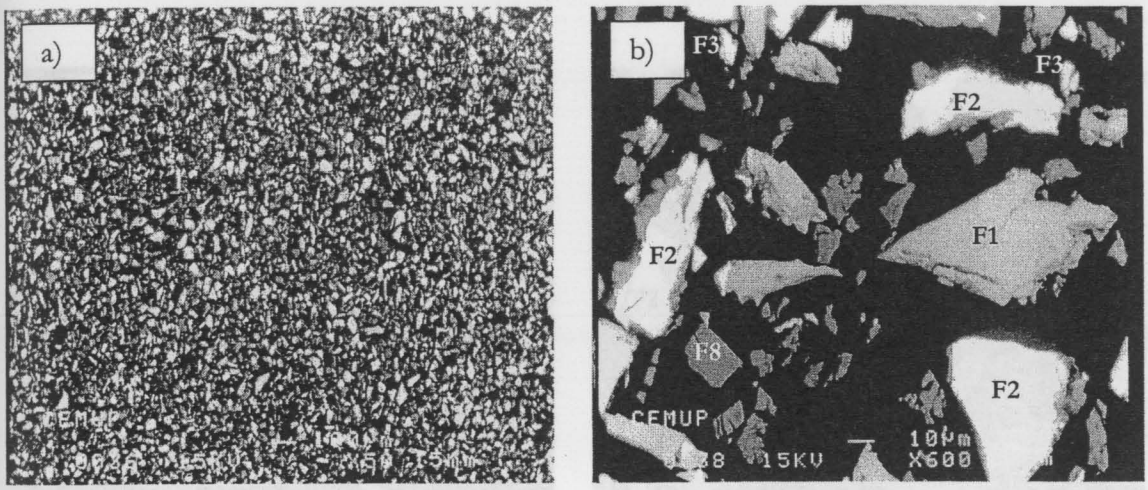


Figura 5.4.6 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – partículas com calibres inferiores a 106 µm : a) aspecto geral ; b) pormenor. Elementos químicos detectados nas fases: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F8 – Si,O.

As partículas com calibres inferiores a 106 µm, Figura 5.4.6 a), apresentam uma grande quantidade de zona clara, havendo mesmo partículas praticamente constituídas somente pelas impurezas. O pormenor destes grãos, Figura 5.4.6 b), mostra alguns bastante fissurados, o que consubstancia a acção do agente lixiviante sobre as partículas. É possível observar a existência de grãos constituídos apenas por silício, alguns deles com oxigénio adsorvido, e ainda outros somente com a fase Al-Fe-Si-Ca. Estes últimos apresentam-se arredondados e com dimensões de cerca de 10 µm.

Em síntese, os resultados obtidos por SEM/EDS mostram que, independentemente do calibre, as partículas do sólido residual deverão ser constituídas essencialmente pelas seguintes fases: Si, Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca. As partículas com calibres superiores a 710 µm são as que têm maiores quantidades das fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, seguidas dos calibres inferiores a 106 µm e por último dos calibres compreendidos entre 125 e 425 µm.

Nas Figura 5.4.7, 5.4.8 e 5.4.9 apresentam-se o aspecto geral e de pormenor das várias fracções granulométricas do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

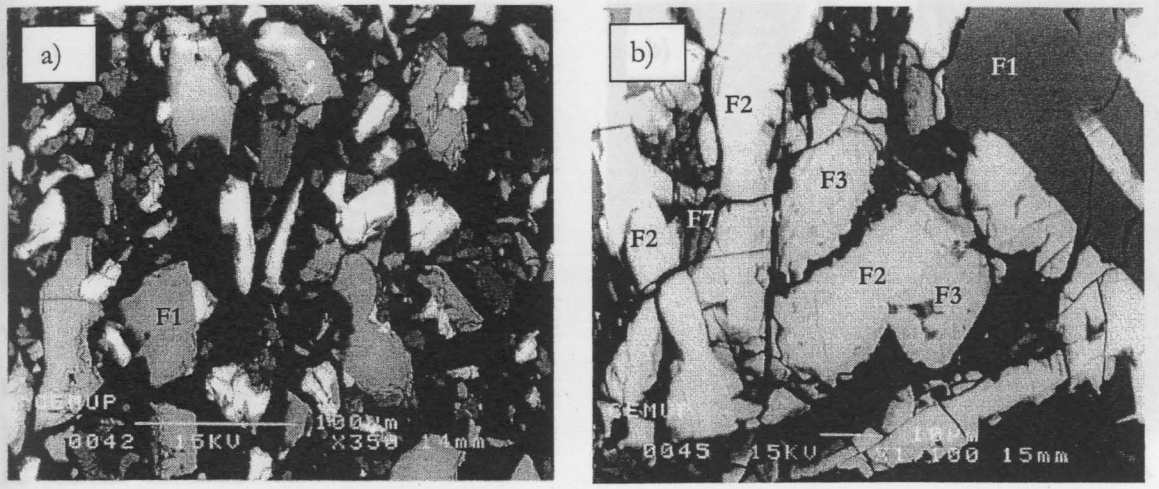


Figura 5.4.7 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) – partículas com calibres superiores a 710 μm: a) aspecto geral ; b) pormenor.
Elementos químicos identificados nas fases: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F7 – Al,Fe,Si,Ti.

A superfície das partículas com calibres superiores a 710 μm está completamente fracturada, quer longitudinal quer transversalmente, em particular a zona clara, que tem forma alongada e se encontra preferencialmente nas fronteiras de grão, como se pode observar a partir da Figura 5.4.7 b). As fracturas nos grãos de silício consubstanciam a solubilização das fases intersticiais. O aspecto geral das partículas, Figura 5.4.7 a), mostra grãos constituídos só por fases contendo as impurezas, assim como grãos constituídos só por silício, verificando-se também que os grãos de silício puro são os de menores dimensões. O aspecto geral destas partículas é um indicador de que o tempo de lixiviação não foi o suficiente para promover uma solubilização mais eficaz das fases espúreas.

No pormenor das partículas obtidas verifica-se que a zona clara é constituída por quantidades abundantes das fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, sendo as áreas relativas a

cada fase da mesma ordem de grandeza. Estas fases contêm vestígios de outros elementos químicos, tais como o Mn, o Cu, o Ni e o Cr. A fase Al-Fe-Si-Ti, que aparece vestigialmente, encontra-se no meio da fase Fe-Si e é muito brilhante.

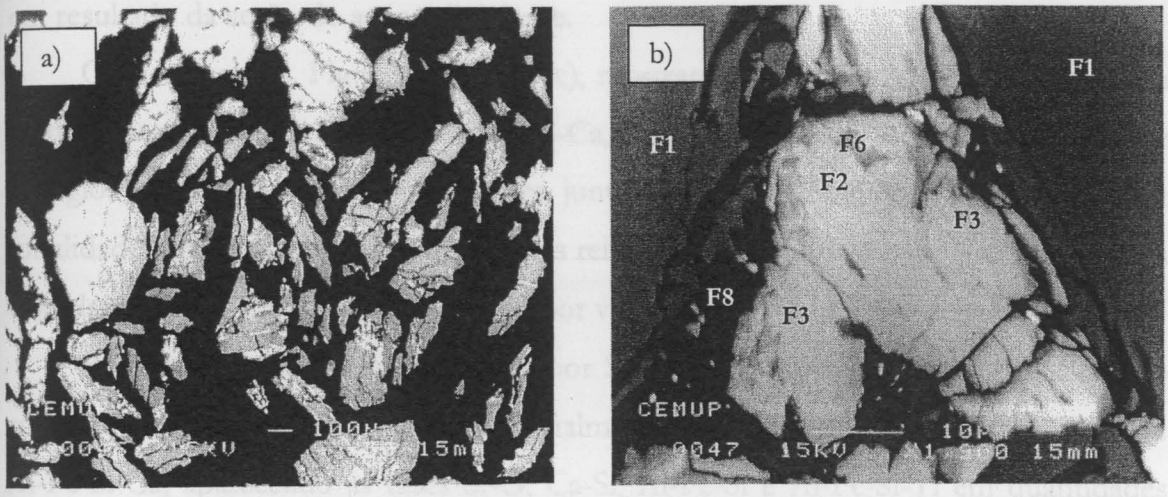


Figura 5.4.8 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) - partículas com calibres compreendidos entre 125 e 425 μm: a) aspecto geral ; b) pormenor.
Elementos químicos identificados nas fases: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F6 – Ca,Si; F8 – Si,O.

O aspecto geral das partículas com calibres compreendidos entre 125 e 425 μm, Figura 5.4.8 a), mostra que os grãos se encontram muito fracturados, quer na zona clara quer na zona de silício. A área ocupada pela zona escura (Si) é largamente superior à área ocupada pela zona clara, e não se observam grãos de silício isentos de impurezas. Mais uma vez, se verifica que a fase quaternária (Al-Fe-Si-Ca) precipita junto da fase Fe-Si, apresentando ambas uma forma alongada. O pormenor de um grão, Figura 5.4.8 b), permite constatar que a zona clara é constituída em grande parte pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca; a fase Si-O encontra-se bem representada e há vestígios da fase Ca-Si, que tem forma arredondada e localiza-se no meio da fase Fe-Si.

O aspecto geral das partículas com calibres inferiores a 106 μm, Figura 5.4.9 a), evidencia a existência de grãos, de menores dimensões, formados por silício puro ou só por zona clara, e grãos, de maiores dimensões, formados por silício e quantidades significativas de fase clara. As fases clara e de silício encontram-se bastante fracturadas em resultado da acção do agente lixiviante.

Os pormenores, Figuras 5.4.9 b) e c), mostram que a fase clara é constituída em grande parte pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, com predominância da fase Fe-Si, e por vestígios da fase Al-Fe-Si, que aparece junto da fase Al-Fe-Si-Ca. A fase Si-O, de tonalidade escura, aparece em quantidades relativamente significativas, quer no meio da fase clara quer nos limites de grão e até, por vezes, em grãos individualizados.

Em síntese, os resultados obtidos por SEM/EDS mostram que as partículas do sólido residual são constituídas essencialmente por silício e pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, aparecendo as fases Si-O, Ca-Si, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ti em quantidades muito menores. Estes resultados mostram ainda que a acção do agente lixiviante incidiu fundamentalmente na solubilização das fases Ca-Si, Ca-Al-Si e Al-Fe-Si, que aparecem vestigialmente no sólido residual, e foi ineficaz na dissolução das fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca.

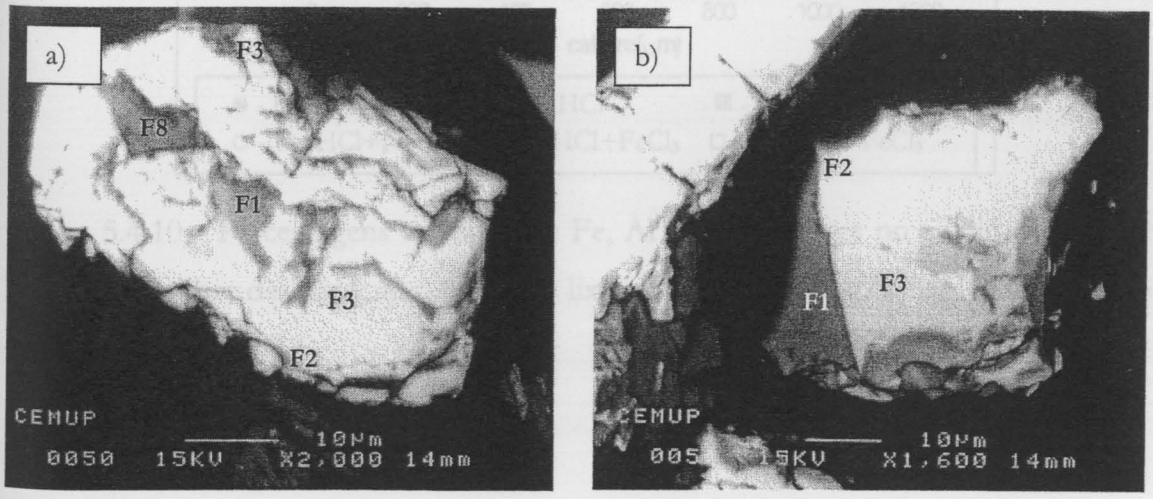


Figura 5.4.9 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) – partículas com calibres inferiores a 106 μm : a) aspecto geral ; b) e c) pormenores.

Elementos químicos detectados nas fases: F1 – Si; F2 – Fe-Si; F3 – Al-Fe-Si-Ca; F8 – Si-O.

Comparando o aspecto geral obtido para os três calibres analisados, verifica-se que as partículas do lote médio e do lote fino se encontram mais fracturadas e com uma maior área ocupada pela fase clara do que as partículas do lote grosseiro. A fase Si-O só aparece nas partículas do lote médio e fino.

5.4.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO RESIDUAL

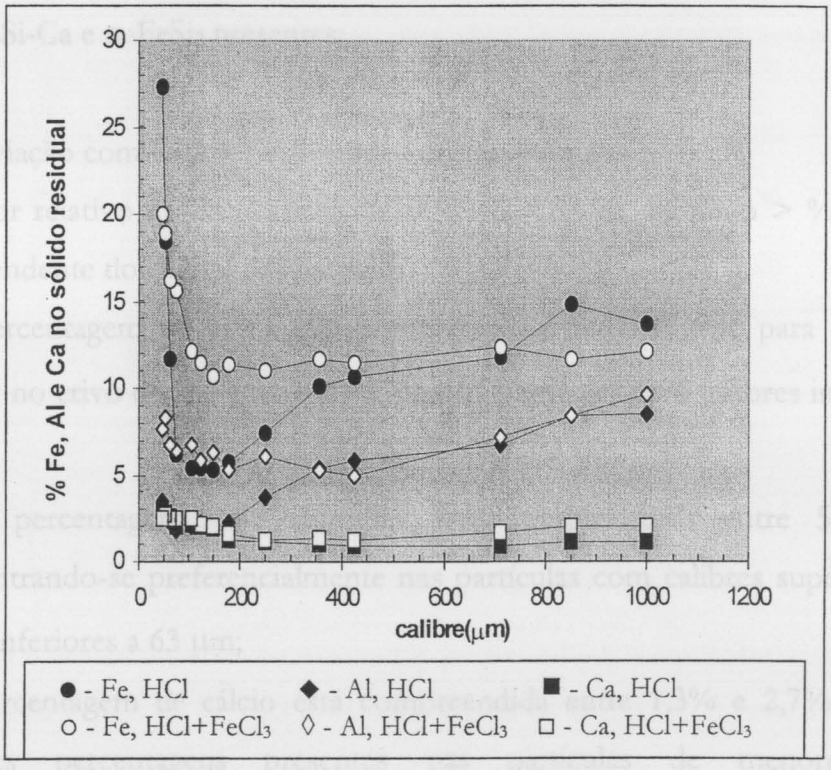


Figura 5.4.10 - Percentagens mássicas de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

A análise do teor das várias impurezas em função do calibre das partículas, Figura 5.4.10, permite constatar para a lixiviação com HCl que:

- o teor relativo das impurezas, % de Fe > % de Al > % de cálcio, é independente do calibre das partículas;

- apesar de uma maior concentração nos finos (cerca de 3%), o cálcio distribui-se praticamente de modo uniforme para todos os calibres superiores a 180 μm (cerca de 1%);

- a fracção granulométrica compreendida entre 75 e 180 μm é a mais pura. Para os calibres inferiores a 45 μm há uma tendência significativa para a concentração da impureza ferro (cerca de 28%); para os calibres superiores a 180 μm há também um aumento significativo das percentagens de Al e Fe, respectivamente, para valores médios de 8% e 12%, o que se deve à grande quantidade das fases Al-Fe-Si-Ca e α-$FeSi_2$ presentes;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ pode verificar-se que:

- o teor relativo das impurezas, % de ferro > % de alumínio > % de cálcio, é independente do calibre das partículas;

- a percentagem de ferro está compreendida entre 10,6%, para as partículas retidas no crivo de 150 μm, e 20%, para as partículas com calibres inferiores a 53 μm;

- a percentagem de alumínio está compreendida entre 5% e 9,7%, concentrando-se preferencialmente nas partículas com calibres superiores a 710 μm e inferiores a 63 μm;

- a percentagem de cálcio está compreendida entre 1,3% e 2,7%, estando as maiores percentagens presentes nas partículas de menores fracções granulométricas;

- as maiores percentagens de ferro e cálcio concentram-se nas partículas com calibres inferiores a 125 μm, enquanto as maiores percentagens de alumínio se concentram nas partículas com calibres superiores a 710 μm e inferiores a 125 μm.

Comparando os resultados, na presença e ausência de ião férrico, podemos verificar que, em geral, as partículas resultantes da lixiviação com cloreto férrico têm maiores percentagens de ferro e alumínio e percentagens idênticas de cálcio. Isto

deve-se ao facto de o sólido residual da lixiviação com cloreto férrico ser constituído por fases com mais impurezas, com realce para as fases Al-Fe-Si-Ca e α-$FeSi_2$. Estes resultados são indicativos de uma redução da velocidade de solubilização da fase Al-Fe-Si-Ca por parte do cloreto férrico.

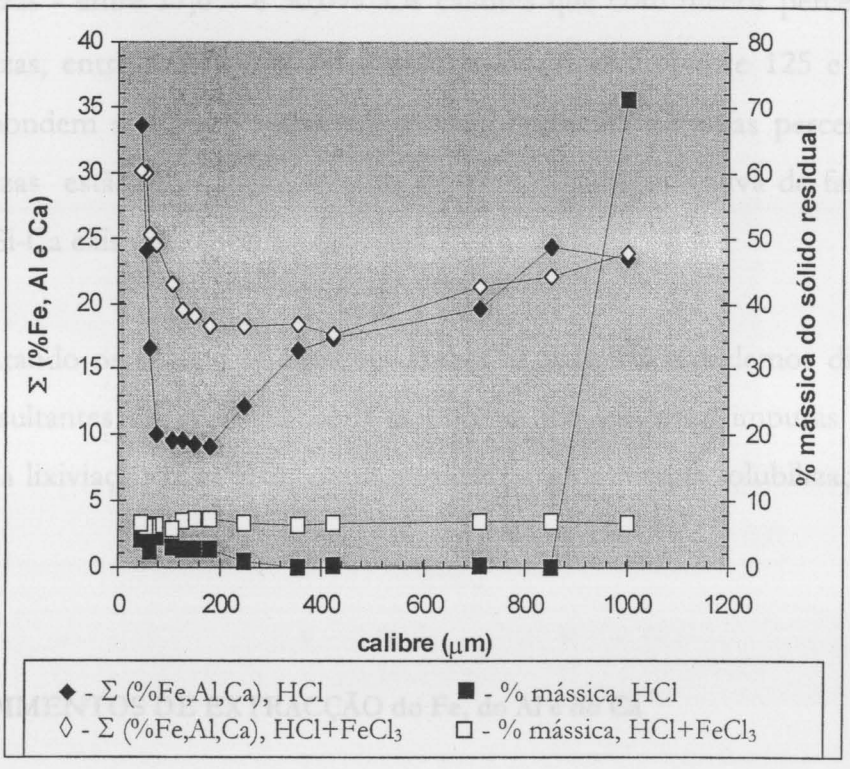


Figura 5.4.11 - Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca e percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Da análise do teor total de impurezas (Fe, Al e Ca) presentes no sólido residual, Figura 5.4.11, observa-se para a lixiviação com HCl que:

- as partículas com menor percentagem de impurezas, entre 9% e 10%, têm calibres compreendidos entre 75 e 250 μm e representam cerca de 16% do sólido residual;
- as restantes partículas têm entre 12% e 34% de impurezas, estando as maiores percentagens de impurezas presentes nas partículas com calibres inferiores a 63

μm e superiores a 850 μm, pois são estas partículas que concentram a maior quantidade das fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ observa-se que:

- as partículas têm, independentemente do calibre, grandes quantidades de impurezas - entre 17,6% e 30,0%. Os calibres que com menor percentagem de impurezas, entre 17,6% e 19,5%, estão compreendidos entre 125 e 710 μm e correspondem a cerca de 42% do sólido obtido. As elevadas percentagens de impurezas estão relacionadas com a quantidade significativa de fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca existentes nestas partículas.

Comparando os sólidos obtidos em ambas as lixiviações podemos dizer que as partículas resultantes da lixiviação com cloreto férrico são mais impuras do que as resultantes da lixiviação com HCl, o que se deve a uma menor solubilização da fase Al-Fe-Si-Ca.

5.4.5 – RENDIMENTOS DE EXTRACÇÃO do Fe, do Al e do Ca

Na Figura 5.4.12 apresentam-se os resultados de solubilização das impurezas (Fe, Al e Ca) expressos em termos de rendimento versus tempo de lixiviação. Um pormenor dessas funções para os primeiros 60 minutos de ensaio é apresentado na Figura 5.4.13.

Da observação dessas figuras pode concluir-se que para a lixiviação com HCl:

- a função de correlação R(%)=f(t), em particular para as impurezas Ca e Al, apresenta duas zonas de variação distintas: até cerca de 10 minutos manifesta um perfil linear, sendo o declive da remoção do cálcio mais acentuado; a partir daí a linearidade da função mantém-se mas sob um declive menor, e por esse motivo tem-se uma velocidade de reacção constante, indicadora da inexistência de controlo do tipo difusional;

- a maior parte do cálcio é lixiviada durante os primeiros 10 minutos, enquanto o ferro e o alumínio são removidos de um modo gradativo ao longo do ensaio. A este comportamento não é estranha a composição fásica da liga (Tabela.4.1.4);

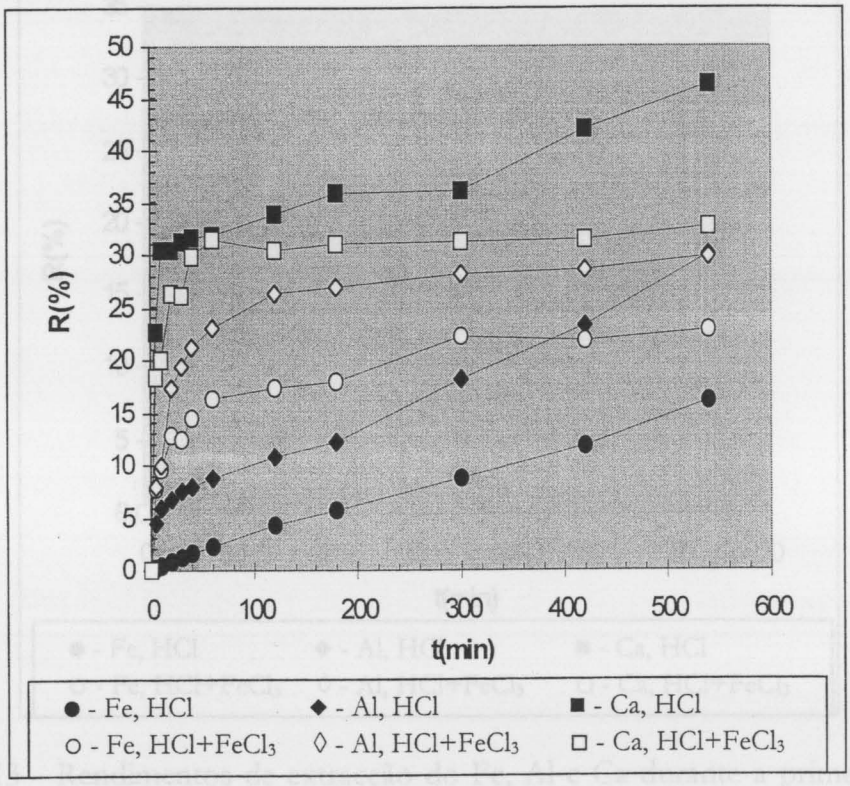


Figura 5.4.12 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ verifica-se que:

- a solubilização das impurezas tem um andamento muito semelhante ao longo da primeira hora de lixiviação, sendo a remoção do cálcio superior à remoção do alumínio e esta superior à remoção do ferro, o que se deve à maior solubilidade das fases CaSi e $CaAl_2Si_{1,5}$ em detrimento das fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;
- os rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca atingem valores estacionários ao longo do período de lixiviação, ocorrendo a extracção do alumínio e do cálcio em grande parte durante a primeira hora de ensaio. Estes resultados devem-se ao facto de as fases presentes no sólido residual serem pouco solúveis

(α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si-Ca) ou então não estarem suficientemente acessíveis ao agente lixiviante.

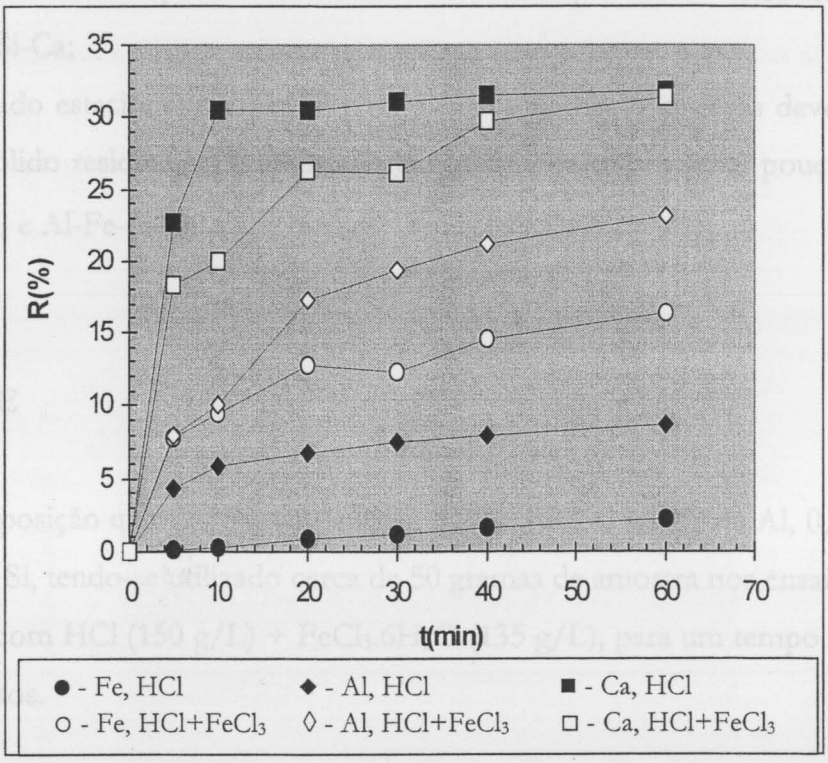


Figura 5.4.13 - Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca durante a primeira hora de liviviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Em resumo, podemos dizer que a presença de cloreto férrico na solução lixiviante tem a seguinte acção:

- favorece a desagregação da amostra, o que se traduz em partículas de menor calibre médio;
- aumenta substancialmente a extracção do ferro e do alumínio durante a primeira hora de lixiviação, o que se deve a uma maior desagregação da amostra;
- favorece a remoção do ferro durante todo o ensaio embora origine partículas com maior teor desta impureza. Isto deve-se ao facto de na lixiviação com HCl + $FeCl_3$ as várias fracções granulométricas terem uma percentagem mássica muito idêntica, enquanto na lixiviação com HCl uma parte significativa do sólido residual (cerca de

- 70%) ter calibre superior a 1000 μm e ser nestas partículas que se concentra a maior quantidade do ferro;

  - diminui o rendimento de solubilização do cálcio, o que se relaciona com o efeito da diminuição da velocidade de extracção desse elemento na fase Al-Fe-Si-Ca;

  - o estado estacionário atingido para a extracção das impurezas deve-se ao facto de o sólido residual ser constituído em grande parte por fases pouco solúveis - α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si-Ca.

5.5 - LIGA E

A composição química média da liga é 3,29% de Fe, 3,63% de Al, 0,114% de Ca e 92,97% de Si, tendo-se utilizado cerca de 50 gramas de amostra nos ensaios com HCl (150 g/L) e com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L), para um tempo de lixiviação de 540 minutos.

5.5.1 – CURVA CUMULATIVA INFERIOR E PERCENTAGEM MÁSSICA DO SÓLIDO RESIDUAL

A observação da percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e a respectiva curva cumulativa inferior, Figura 5.5.1, permite constatar para a lixiviação com HCl que:

- cerca de 70% das partículas do sólido residual têm calibre superior a 1000 μm;
- cerca de 25% do sólido desagregado tem calibre inferior a 560 μm;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ verifica-se que:

- cerca de 51,9% do sólido residual tem calibre superior a 595 μm;

- as maiores percentagens de sólido residual ficam retidas nos crivos de 250 e 149 μm, respectivamente, 19,7% e 13,8% e apenas cerca de 5% das partículas têm calibres inferiores a 105 μm.

Estes resultados permitem verificar que o cloreto férrico tem uma acção benéfica na desagregação da amostra inicial, possibilitando assim a obtenção de partículas de menores dimensões: as partículas resultantes da lixiviação com HCl têm calibre médio 791 μm e as resultantes da lixiviação com HCl + $FeCl_3$ têm calibre médio 410 μm.

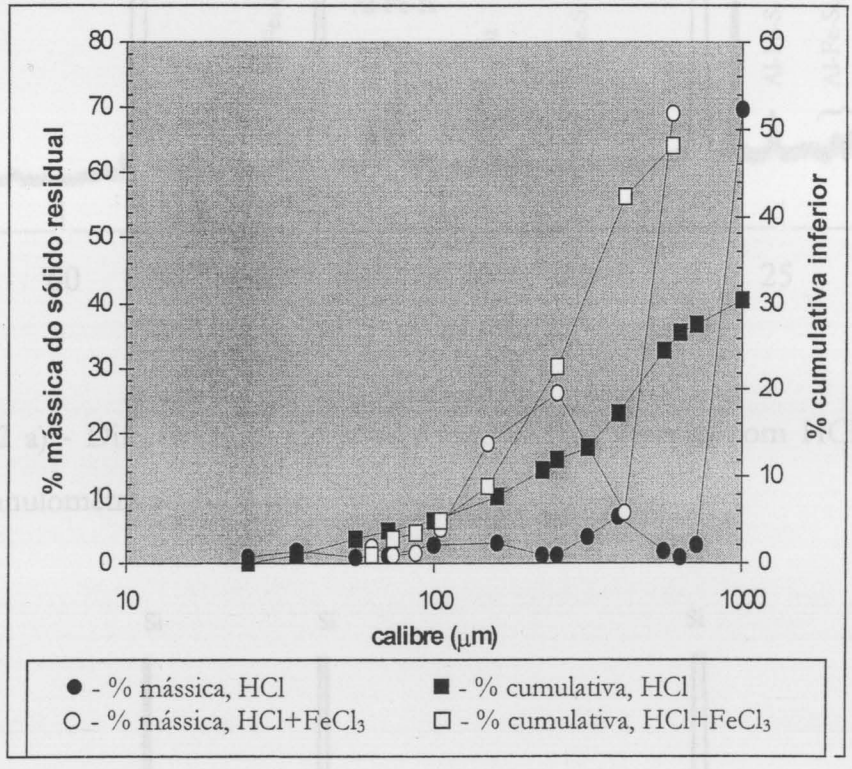


Figura 5.5.1 – Percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e curva cumulativa inferior. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

5.5.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO RESIDUAL POR DRX

Os difractogramas obtidos para as várias fracções granulométricas analisadas do sólido residual da lixiviação com HCl 150 g/L são apresentados nas Figuras 5.5.2 a), b) e c).

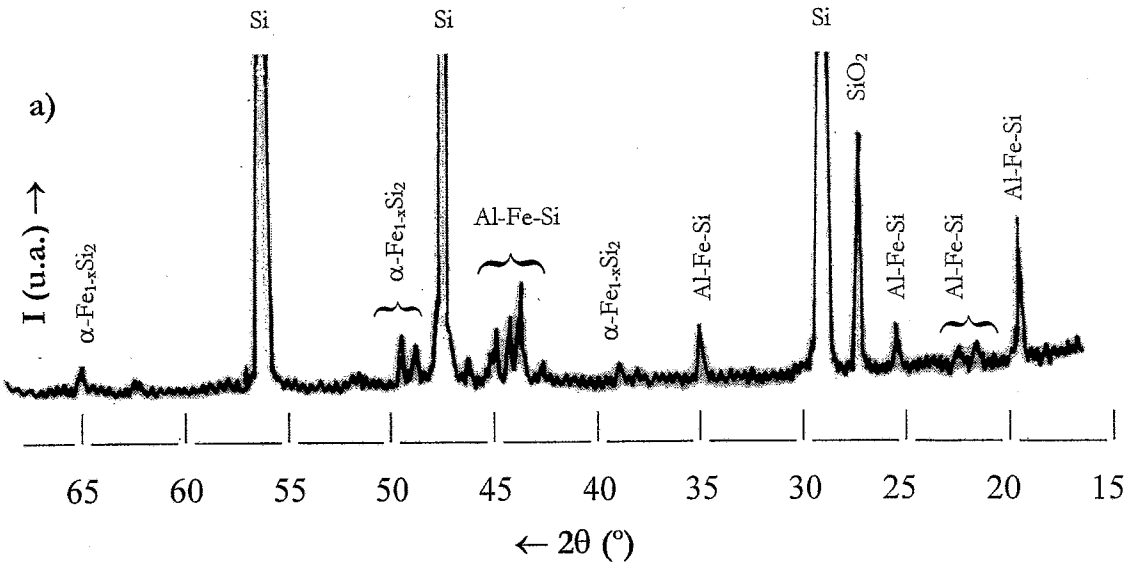


Figura 5.5.2 a) - Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L). Fracção granulométrica - 1000 μm.

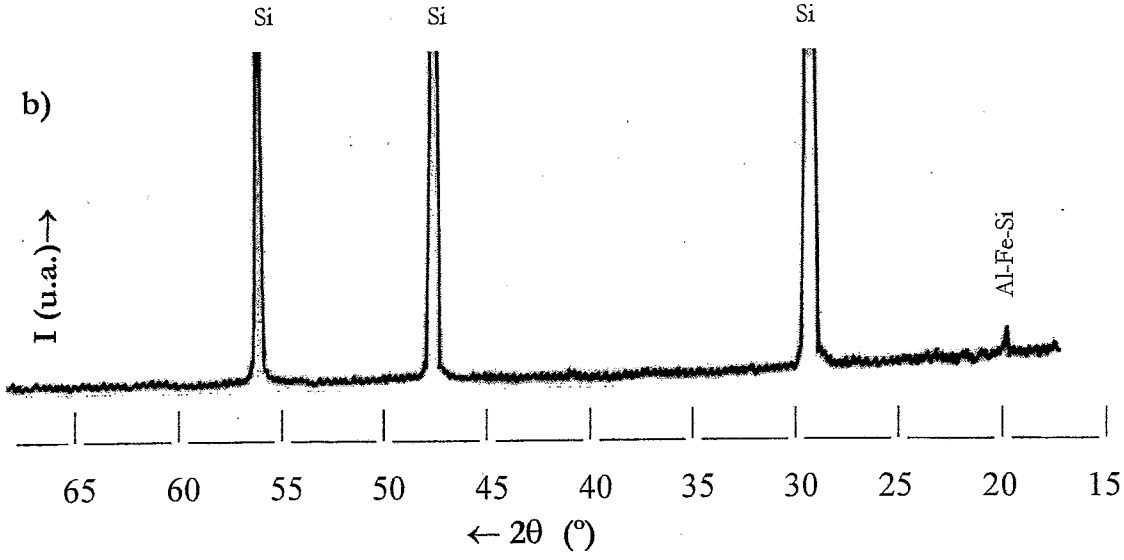


Figura 5.5.2 b) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L). Fracção granulométrica - 400 μm

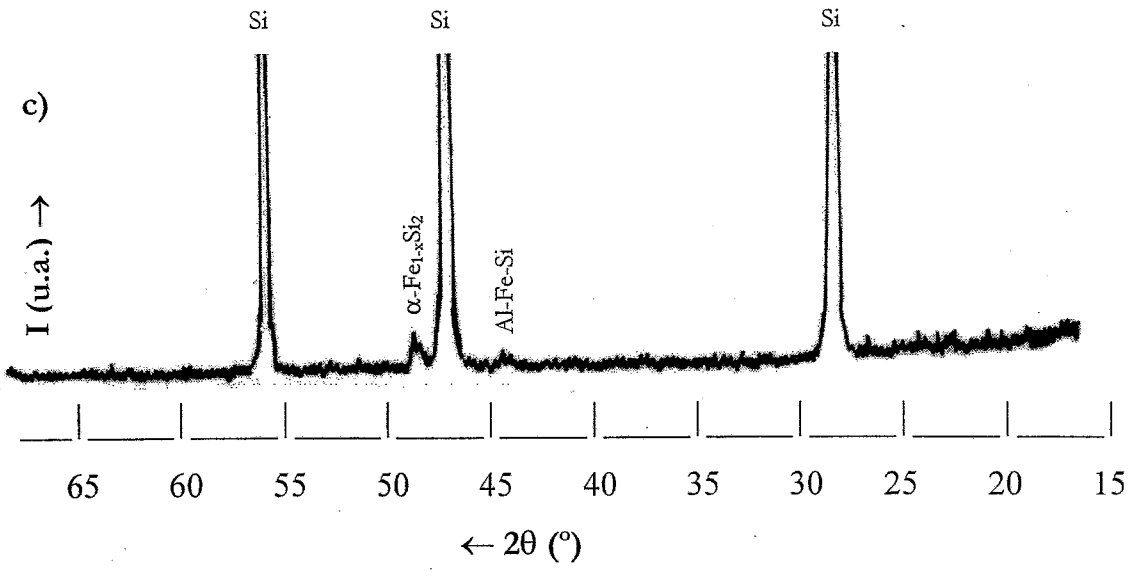


Figura 5.5.2 c) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L). Fracção granulométrica - 100 μm.

A análise por DRX das partículas do sólido residual provenientes da lixiviação com HCl mostra que:

- as partículas com calibre 1000 μm são formadas maioritariamente pela fase Si e as fases α-$FeSi_2$, Al-Fe-Si e SiO_2 estão também presentes em quantidades significativas;
- as partículas com calibre 400 μm são constituídas por Si e vestígios da fase Al-Fe-Si;
- as partículas com calibre 100 μm contêm maioritariamente Si, aparecendo vestígios das fases Al-Fe-Si e α-$FeSi_2$.

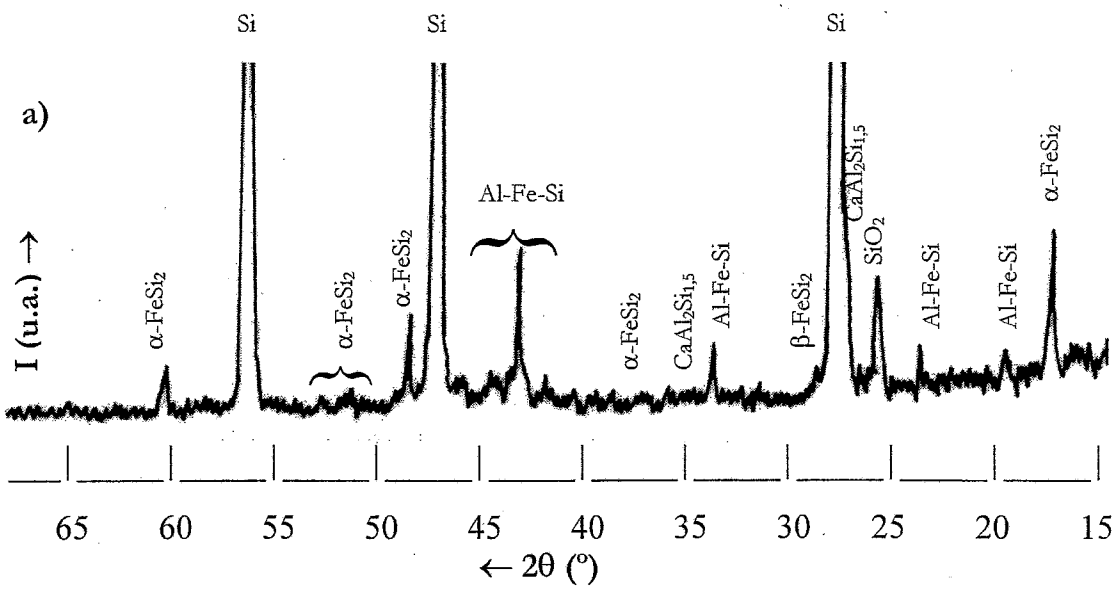


Figura 5.5.3 a) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) - partículas com calibres superiores a 595 μm.

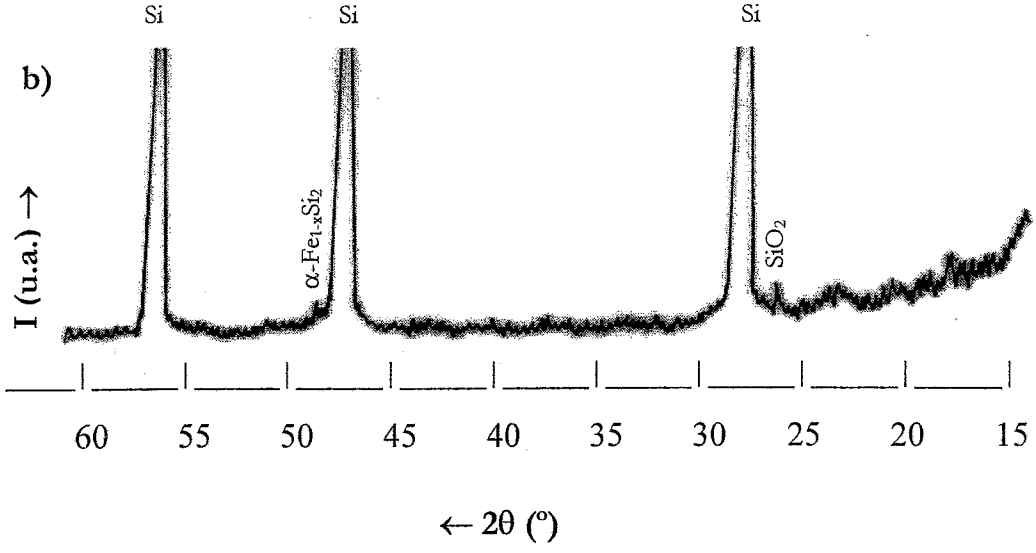


Figura 5.5.3 b) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) - partículas com calibres compreendidos entre 105 e 250 μm.

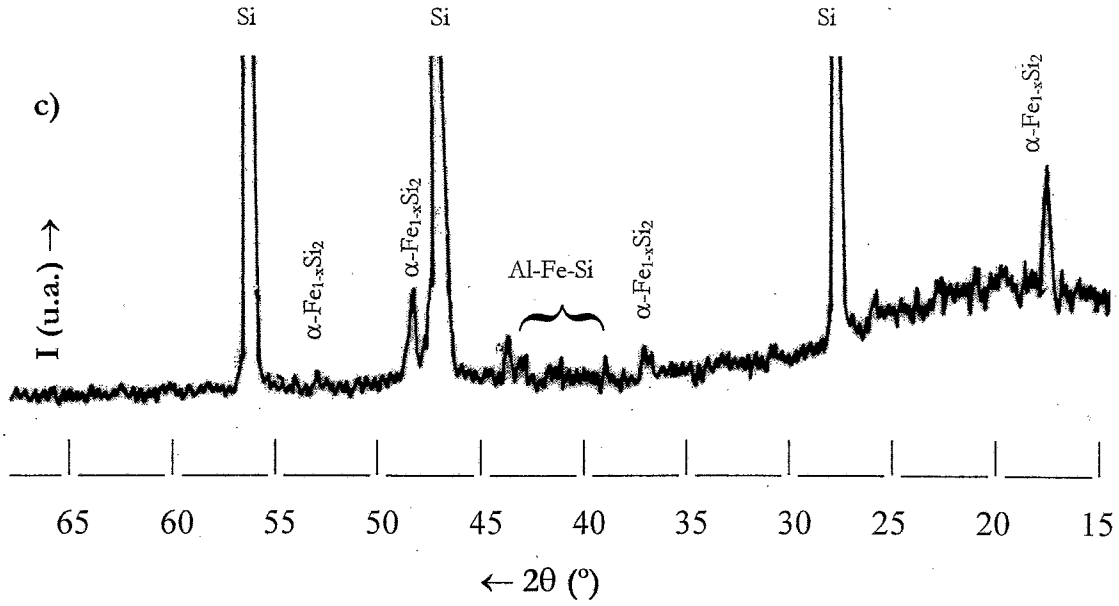


Figura 5.5.3 c) - Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) - partículas com calibres inferiores a 105 μm.

A análise dos difractogramas referentes às partículas do sólido residual da lixiviação com HCl + $FeCl_3$, Figuras 5.5.3 a), b) e c), permite verificar que:

- as partículas com calibres superiores a 595 μm são constituídas maioritariamente por silício; a fase Al-Fe-Si está bem representada, as fases α-$FeSi_2$ e SiO_2 existem em pequena quantidade e aparecem vestígios das fases β-$FeSi_2$ e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- o Si é a fase predominante nas partículas com calibres compreendidos entre 105 e 250 μm, estando presentes vestígios das fases α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si;
- as partículas com calibres inferiores a 105 μm são constituídas maioritariamente pela fase Si, estando as fases α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si também bem representadas.

5.5.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SÓLIDO RESIDUAL POR SEM/EDS

Nas Figuras 5.5.3, 5.5.4 e 5.5.5 apresentam-se as fotomicrografias obtidas para as fracções granulométricas analisadas do sólido residual da lixiviação com HCl.

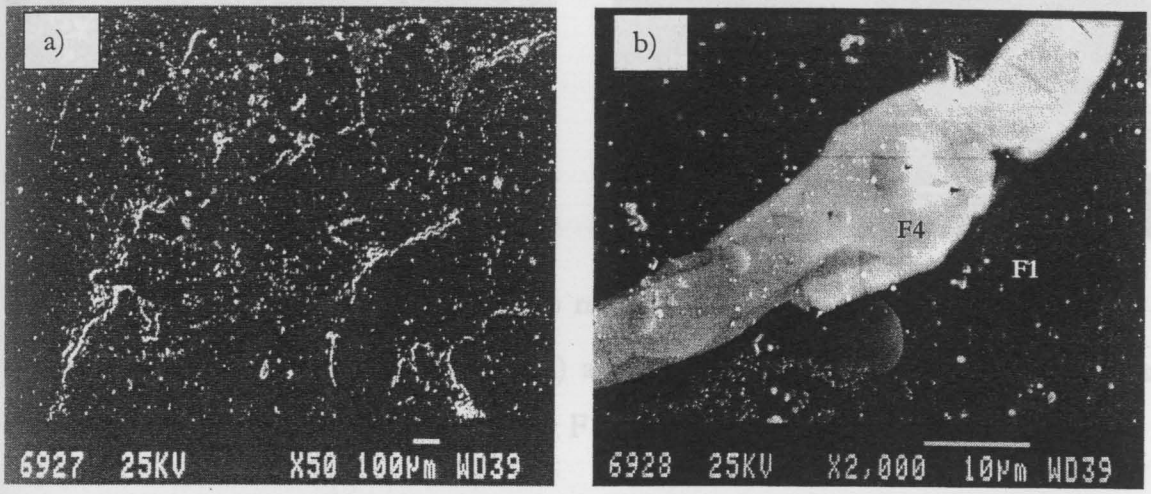


Figura 5.5.4 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – partículas com granulometria 1000 µm: a) aspecto geral ; b) pormenor da fase clara. Elementos químicos detectados por EDS: F1 – Si ; F4 – Al,Fe,Si.

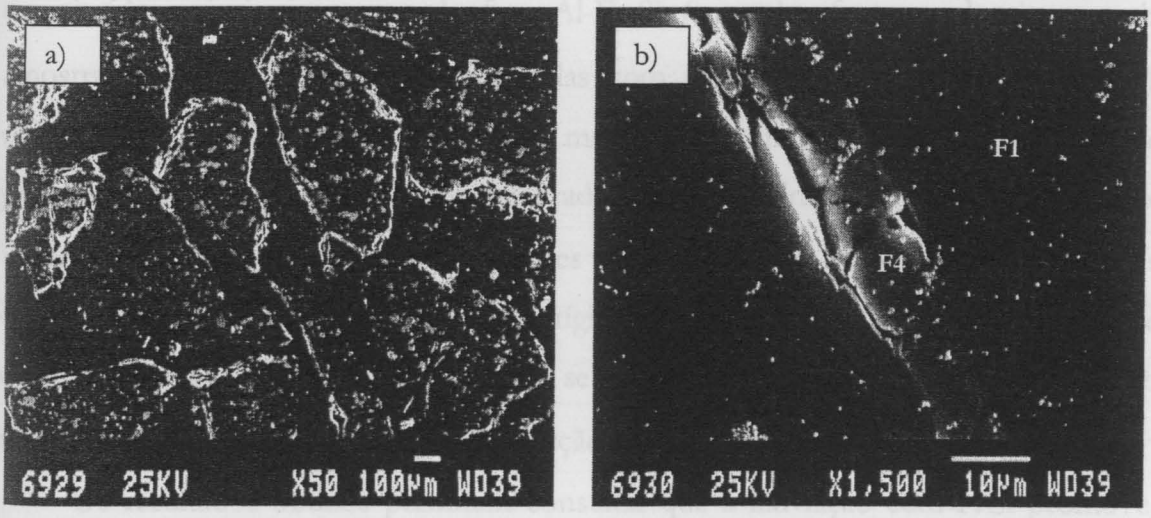


Figura 5.5.5- Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – partículas com granulometria 400 µm: a) aspecto geral ; b) pormenor da fase clara. Elementos químicos detectados por EDS: F1 – Si ; F4 – Al,Fe,Si.

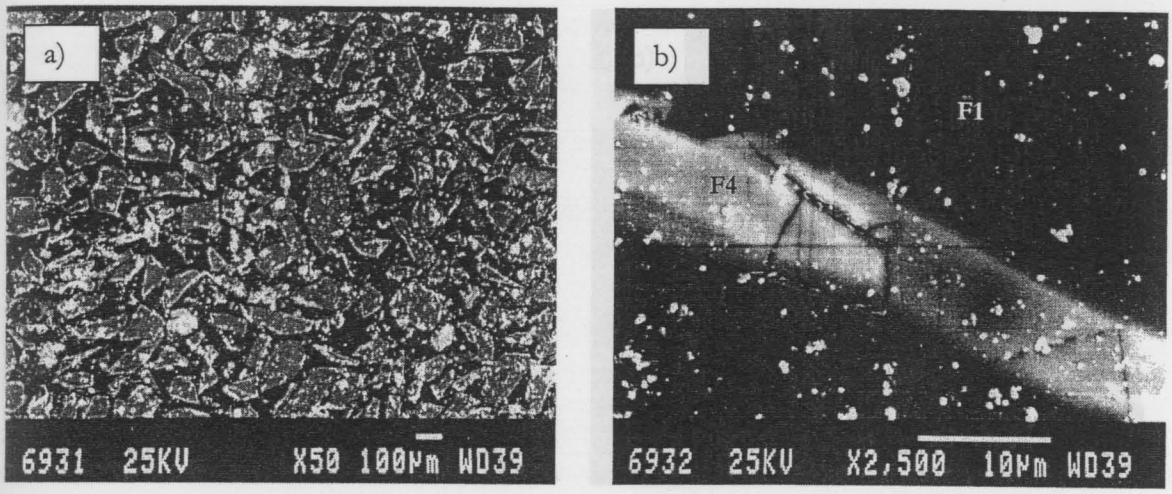


Figura 5.5.6 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – partículas com granulometria 100 µm: a) aspecto geral ; b) pormenor da fase clara. Elementos químicos detectados por EDS: F1 – Si ; F4 – Al,Fe,Si.

O aspecto geral das partículas com calibres superiores a 1000 µm, Figura 5.5.4 a) é semelhante ao da liga inicial, o que se deve ao facto de as partículas não terem desagregado. O pormenor da zona clara , Figura 5.5.4 b), permite verificar que esta é constituída maioritariamente pela fase Al-Fe-Si (uma das fases predominantes da amostra inicial). Em relação às partículas com calibres 400 µm, Figura 5.5.5 a), observa-se que os grãos são constituídos maioritariamente por silício, encontrando-se pequenas quantidades de Al-Fe-Si localizadas preferencialmente nos limites de grão, Figura 5.5.5 b). As partículas com calibres 100 µm, Figura 5.5.6 a), são constituídas essencialmente por grãos de silício e vestígios da fase Al-Fe-Si. O pormenor da fase clara, Figura 5.5.6 b), mostra que esta se encontra completamente fracturada, do mesmo modo que o observado para a fracção granulométrica 400 µm, Figura 5.5.5 b).

Os resultados obtidos permitem constatar que a lixiviação com HCl promove, nas partículas desagregadas, a solubilização quase completa das fases espúreas presentes na amostra inicial ($CaAl_2Si_{1,5}$, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca), o que não acontece com a fracção da amostra não desagregada.

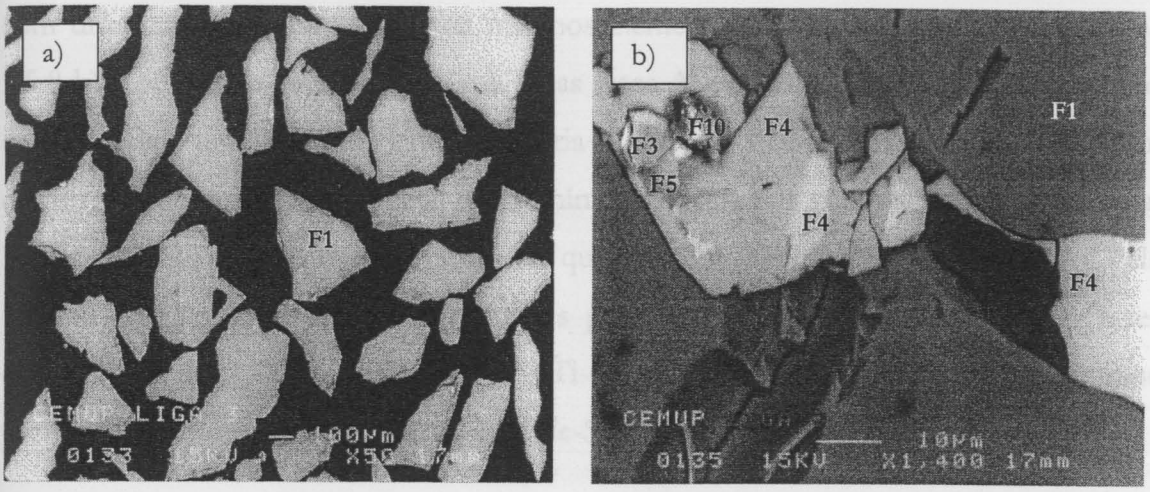


Figura 5.5.7 – Microfotografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) - partículas com calibres inferiores a 595 µm: a) aspecto geral b) pormenor da fase clara. Elementos identificados por EDS: F1 – Si ; F3 – Al,Fe,Si,Ca ; F4 – Al,Fe,Si ; F8 – Si,O ; F10 – Al, Cu, Ni.

O aspecto geral das partículas provenientes da lixiviação com HCl+$FeCl_3$ com calibres inferiores a 595 µm, Figura 5.5.7 a) , permite observar grãos constituídos por silício puro e outros com uma pequena quantidade de fase clara, concentrada nas fronteiras das partículas ou no seu interior. A análise por EDS da fase clara, cujo pormenor se pode observar na Figura 5.5.7 b), permite identificar os seguintes elementos químicos: F1 – Si, F3 – Al,Fe,Si,Ca, F4 – Al,Fe,Si, F5 – Ca,Al,Si, F8 – Si,O, F10 – Al,Ni,Cu. A fase clara é formada em grande parte pela fase Al-Fe-Si, estando as restantes fases presentes apenas vestigialmente. O pormenor da Figura 5.5.7 b) ainda permite observar algumas cavidades indicadoras da remoção das fases solubilizáveis contendo as impurezas.

As partículas que não desagregaram, Figura 5.5.8 a), são constituídas por uma matriz de silício, semelhante à da amostra inicial, com as restantes fases distribuídas ao longo dessa matriz. A fase clara, em menor quantidade do que a fase de Si, é composta por um largo número de fases, Figuras 5.5.8 b) e c), tendo sido identificados por EDS os seguintes elementos químicos: F1 – Si, F2 – Fe,Si, F3 – Al,Fe,Si,Ca, F4 –

Al,Fe,Si,Ca, F7 – Al,Fe,Si,Ti e F11 – Al,Fe,Si,Ti,Cr. Observa-se, por vezes, que fases com diferentes tonalidades têm os mesmos elementos químicos: assim, nas Figuras 5.5.8 b) e c) verifica-se a existência de duas fases Al-Fe-Si com diferente tonalidade, o que evidencia uma diferente estequiometria (a fase mais clara tem maior percentagem de ferro e menores percentagens de alumínio e silício). Os pormenores da fase clara, Figura 5.5.8 b) e c), permitem constatar que esta é constituída em grande parte pela fase Al-Fe-Si e em menores quantidades pelas fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca. As fases constituídas por Al-Fe-Si-Ti, Al-Fe-Si-Ti-Cr são apenas vestigiais e localizam-se preferencialmente no interior da fase Al-Fe-Si mais densa.

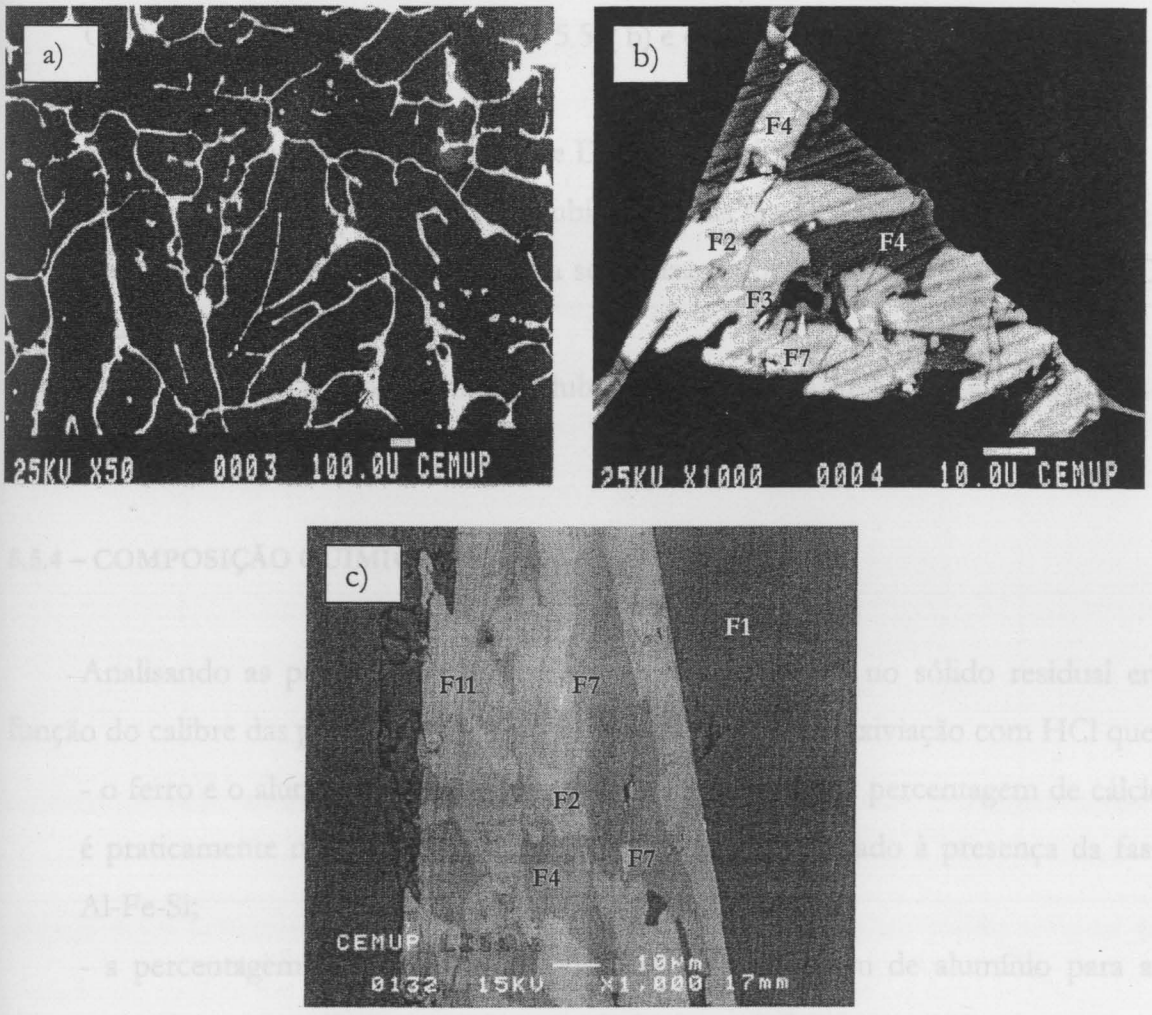


Figura 5.5.8 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L); partículas que não desagregaram: a) aspecto geral ; b) e c) pormenores da fase clara. Elementos identificados por EDS: F1 – Si ; F2 – Fe,Si ; F3 – Al,Fe,Si,Ca ; F4 – Al,Fe,Si ; F7 – Al,Fe,Si,Ti ; F11 – Al,Fe,Si,Ti,Cr.

Em síntese, a análise do sólido residual mostra que:

- as partículas que não desagregaram, cerca de 52% do sólido residual, são constituídas pelas fases Si, Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca, Al-Fe-Si-Ti e Al-Fe-Si-Ti-Cr. A fase Al-Fe-Si contém, por vezes, quantidades significativas de Ti e de Cr. As fases Si e Al-Fe-Si são as predominantes, enquanto as restantes fases aparecem em pequenas quantidades, Figuras 5.5.3 a) e 5.5.8 b) e c). As fases Fe-Si, Ca-Al-Si e Si-O aparecem em pequenas quantidades, Figura 5.5.3 a), não tendo as duas últimas sido observadas por SEM/EDS para estas partículas;
- as partículas com calibres inferiores a 595 μm, que representam cerca de 48% do sólido residual, são formadas pelas fases Si, Fe-Si, Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca, Ca-Al-Si, Si-O e Al-Ni-Cu, Figuras 5.5.3 b) e c) e 5.5.7 b) e c).

A análise conjunta dos resultados de DRX e SEM/EDS mostra que:

- a extracção do ferro resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;
- a extracção do alumínio resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- a extracção do cálcio resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$.

5.5.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO RESIDUAL

Analisando as percentagens de cada impureza presentes no sólido residual em função do calibre das partículas, Figura 5.5.9, verifica-se para a lixiviação com HCl que:

- o ferro e o alumínio são as impurezas predominantes e a percentagem de cálcio é praticamente nula, o que está fundamentalmente associado à presença da fase Al-Fe-Si;
- a percentagem de ferro é maior do que a percentagem de alumínio para as partículas com calibres superiores a 710 μm e inferiores a 160 μm; para as restantes os teores das duas impurezas são sensivelmente os mesmos;

- para as partículas com calibres superiores a 710 μm há um aumento das percentagens de Fe e Al à medida que o calibre das partículas aumenta (% Fe – 2,5%→3,5%; %Al – 1,6%→ 3,5%);

- para as partículas com calibres inferiores a 160 μm, a percentagem de Fe varia entre 2% e 3% e a percentagem de Al varia entre 1,1% e 1,8%;

- as partículas com calibres compreendidos entre 160 e 710 μm têm teores médios de Fe e Al de cerca de 1%;

- a percentagem de cálcio no sólido residual está compreendida entre 0,03 e 0,04%, o que se justifica pela quantidade muito reduzida de fase contendo esta impureza – Al-Fe-Si-Ca;

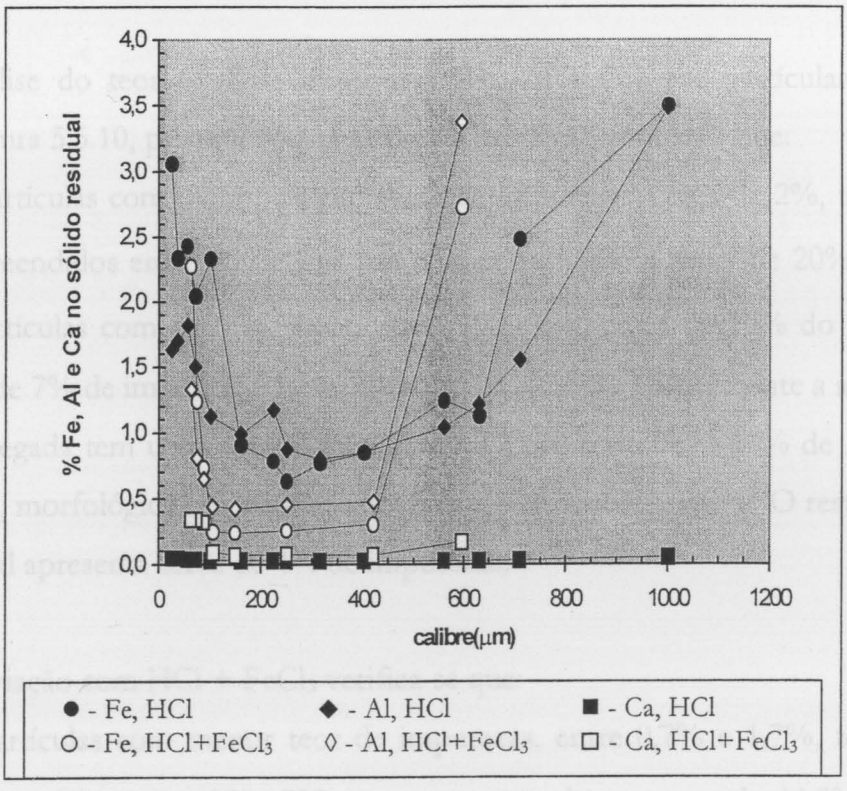


Figura 5.5.9 – Percentagens mássicas de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ constata-se que:

- o teor relativo das impurezas, para as partículas com calibres superiores a 105 μm e inferiores a 105 μm é, respectivamente, o seguinte: %Al > % Fe > % Ca e % Fe > % Al > Ca;
- as impurezas concentram-se preferencialmente nas partículas com calibres superiores a 595 μm (% de Fe – 3%; % de Al – 3% e % de Ca – 0,2%) e inferiores a 88 μm (% de Fe – 2%; % de Al – 1% e % de Ca – 0,3%). O teor de ferro está associado às fases Al-Fe-Si, α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si-Ca, o do alumínio às fases $CaAl_2Si_{1,5}$, Al-Fe-Si-Ca e Al-Fe-Si e o do cálcio às fases $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca.

A análise do teor total de impurezas (Fe, Al e Ca) nas partículas do sólido residual, Figura 5.5.10, permite constatar para a lixiviação com HCl que:

- as partículas com menor percentagem de impurezas, cerca de 2%, têm calibres compreendidos entre 160 e 710 μm e correspondem a cerca de 20% do sólido. As partículas com calibres superiores a 1000 μm, cerca de 70% do sólido, têm cerca de 7% de impurezas. Este último sólido por ser praticamente a amostra não desagregada tem uma composição química (3,50% de Fe, 3,49% de Al e 0,06% de Ca), morfológica e estrutural semelhante à da amostra inicial. O restante sólido residual apresenta cerca de 4% de impurezas;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ verifica-se que:

- as partículas com menor teor de impurezas, entre 0,7% e 1,7%, têm calibres compreendidos entre 88 e 595 μm e correspondem a cerca de 44,5% do sólido final. As partículas com calibres superiores a 595 μm contêm cerca de 6% de impurezas e representam 52% do sólido obtido. Estas partículas são constituídas em grande parte pela amostra não desagregada e daí terem composição química análoga à da amostra inicial (2,74% de Fe, 3,38% de Al e 0,18% de Ca). As partículas com calibres inferiores a 88 μm têm, em média, cerca de 4% de impurezas.

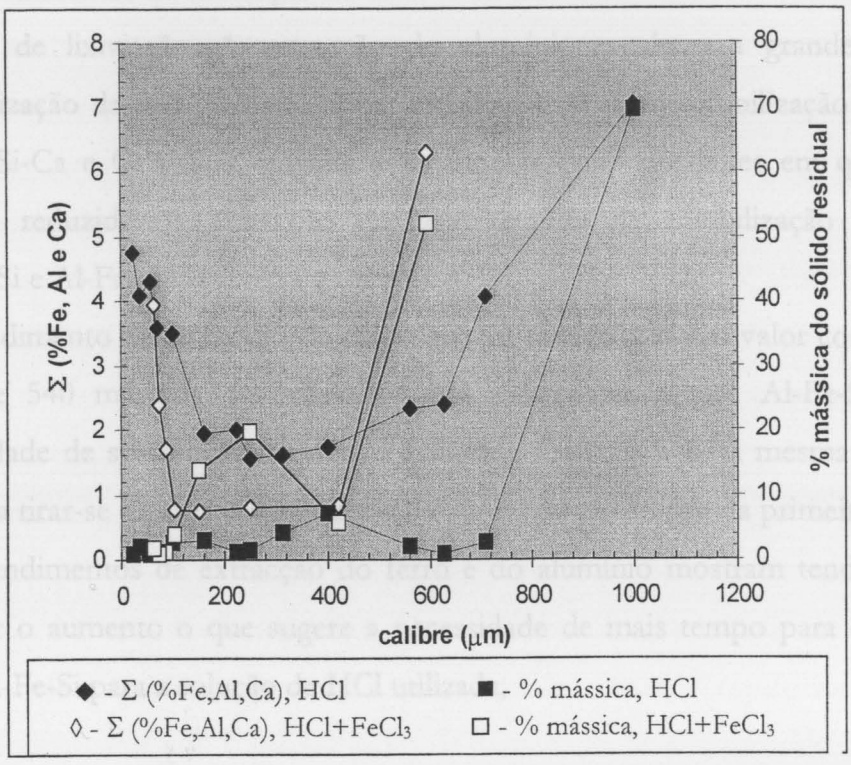


Figura 5.5.10 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca e percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Estes resultados permitem concluir que o cloreto férrico favorece a desagregação da amostra inicial e a obtenção de partículas mais puras.

5.5.5 – RENDIMENTOS DE EXTRACÇÃO do Fe, do Al e do Ca

Na Figura 5.5.11 apresentam-se os rendimentos de extracção das várias impurezas em função do tempo de lixiviação e na Figura 5.5.12 um seu pormenor para a primeira hora. A análise destas figuras para a lixiviação com HCl permite constatar que:

- os rendimentos de extracção do ferro e do alumínio são da mesma ordem de grandeza (cerca de 38% no final) e inferiores aos da extracção do cálcio (cerca de 50%, no mesmo período);

- os rendimentos de extracção do ferro e do alumínio variam linearmente com o tempo de lixiviação. A extracção do alumínio resulta em grande parte da solubilização da fase Al-Fe-Si, e em menor extensão da solubilização das fases Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$, porque estas últimas estão presentes em quantidades muito reduzidas. A extracção do ferro resulta da solubilização das fases, Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca;
- o rendimento de extracção do cálcio parece tender para um valor constante, ao fim de 540 minutos de ensaio, o que mostra ter a fase Al-Fe-Si-Ca uma velocidade de solubilização inferior à da fase $CaAl_2Si_{1,5}$. Esta mesma conclusão poderia tirar-se a partir dos rendimentos de extracção ao fim da primeira hora;
- os rendimentos de extracção do ferro e do alumínio mostram tendência para manter o aumento o que sugere a necessidade de mais tempo para dissolver a fase Al-Fe-Si para a solução de HCl utilizada;

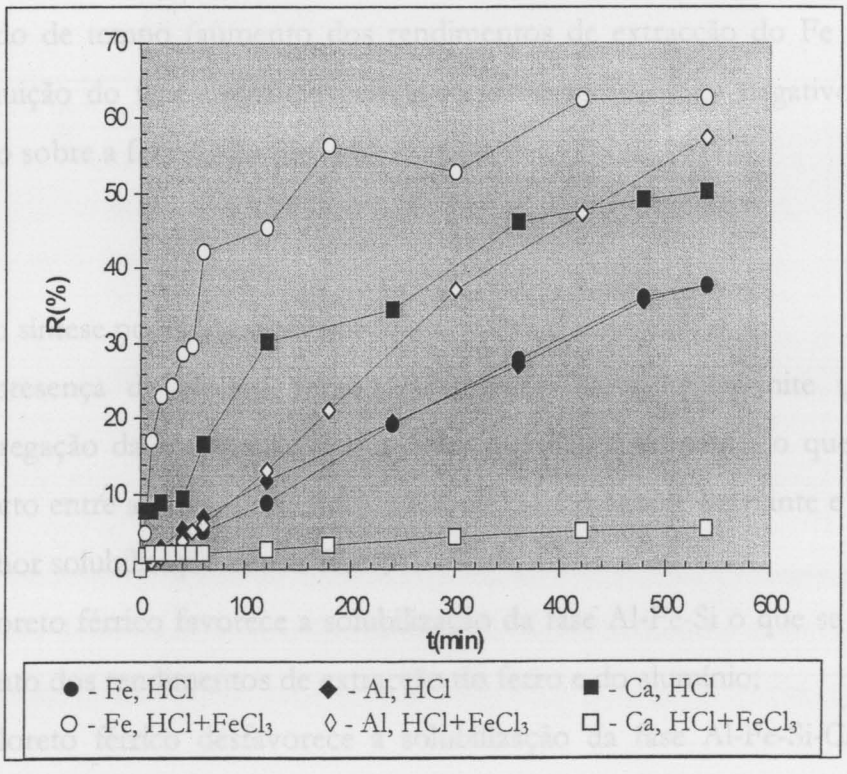


Figura 5.5.11 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ verifica-se que:

- os rendimentos de extracção do ferro e do alumínio têm valores muito próximos, respectivamente, 63% e 57%, e são muito superiores ao do cálcio, que é apenas cerca de 5%;
- os rendimentos de extracção do alumínio e do ferro mantêm um andamento linear no final da lixiviação, o que significa haver ainda tendência para a solubilização da fase Al-Fe-Si. Contudo o declive da função relativa ao alumínio é maior, o que significa que a sua velocidade de extracção da estrutura ternária é maior do que a do ferro;
- no final da primeira hora de ensaio, o rendimento de extracção do ferro é 42% (cerca de 68% do rendimento total), o rendimento de extracção do alumínio é 6% (cerca de 10% do rendimento total) e o rendimento de extracção do cálcio é 2% (cerca de 43,4% do rendimento total). Estes resultados mostram inequivocamente que a solubilização da fase Al-Fe-Si é favorecida durante este período de tempo (aumento dos rendimentos de extracção do Fe e do Al). A diminuição do teor de cálcio extraído associa-se ao efeito negativo do cloreto férrico sobre a fase Al-Fe-Si-Ca.

Como síntese podemos dizer que:

- a presença de cloreto férrico na solução lixiviante permite uma melhor desagregação da amostra inicial, se bem que não totalmente, o que favorece o contacto entre as fases contendo as impurezas e o agente lixiviante e deste modo a melhor solubilização destas fases;
- o cloreto férrico favorece a solubilização da fase Al-Fe-Si o que se traduz num aumento dos rendimentos de extracção do ferro e do alumínio;
- o cloreto férrico desfavorece a solubilização da fase Al-Fe-Si-Ca, o que se traduz numa diminuição do rendimento de extracção do cálcio e consequentemente em maiores percentagens desta impureza nas partículas do sólido residual. A fase Al-Fe-Si-Ca não é identificada no sólido residual da lixiviação com HCl contrariamente ao sólido resultante da lixiviação com HCl + $FeCl_3$;

- em ambas as lixiviações, as impurezas concentram-se em grande parte nas partículas de menores dimensões, o que justifica o facto de serem mais impuras. As partículas com calibres compreendidos entre 100 e 500 μm apresentam pequenas percentagens de impurezas, o que está de acordo com a quantidade de fases contendo impurezas presentes nestas partículas;
- os rendimentos de extracção das várias impurezas são relativamente baixos para ambas as lixiviações o que se deve ao facto de grande percentagem da amostra não ter desagregado impedindo por isso a exposição das fases espúreas à acção do agente lixiviante.

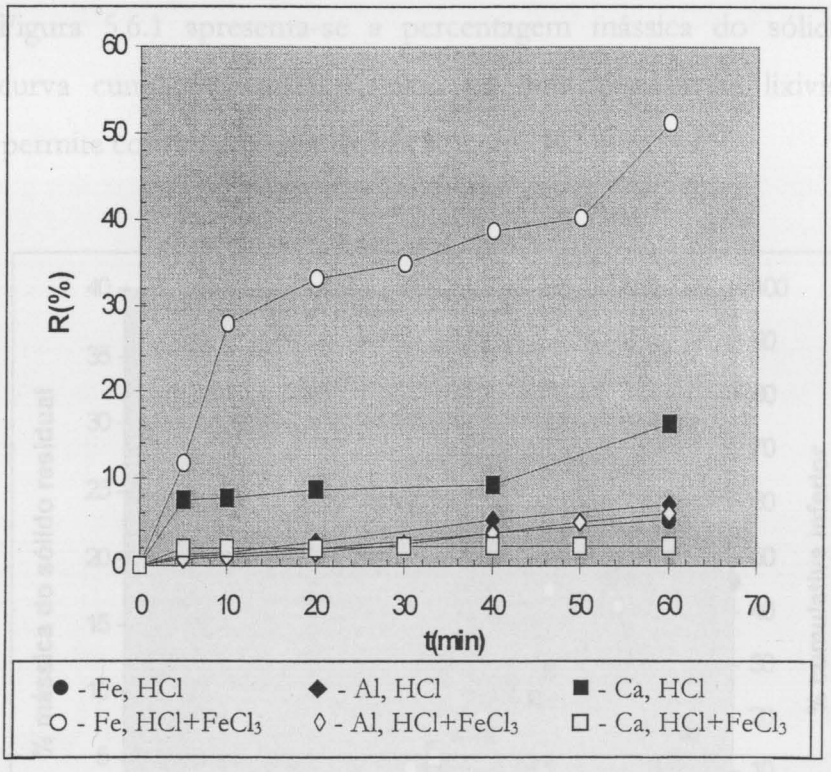


Figura 5.5.12 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca durante a primeira hora de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

5.6 - LIGA F

A composição química média da liga é a seguinte: 7,49% de Fe, 1,98% de Al, 0,44% de Ca e 90,09% de Si.

As amostras lixiviadas com HCl (150 g/L) e com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L), durante 540 minutos, tinham cerca de 50 gramas cada.

5.6.1 – CURVA CUMULATIVA INFERIOR E PERCENTAGEM MÁSSICA DO SÓLIDO RESIDUAL

Na Figura 5.6.1 apresenta-se a percentagem mássica do sólido residual e respectiva curva cumulativa inferior, para os dois ensaios de lixiviação. A sua observação permite constatar para a lixiviação com HCl que:

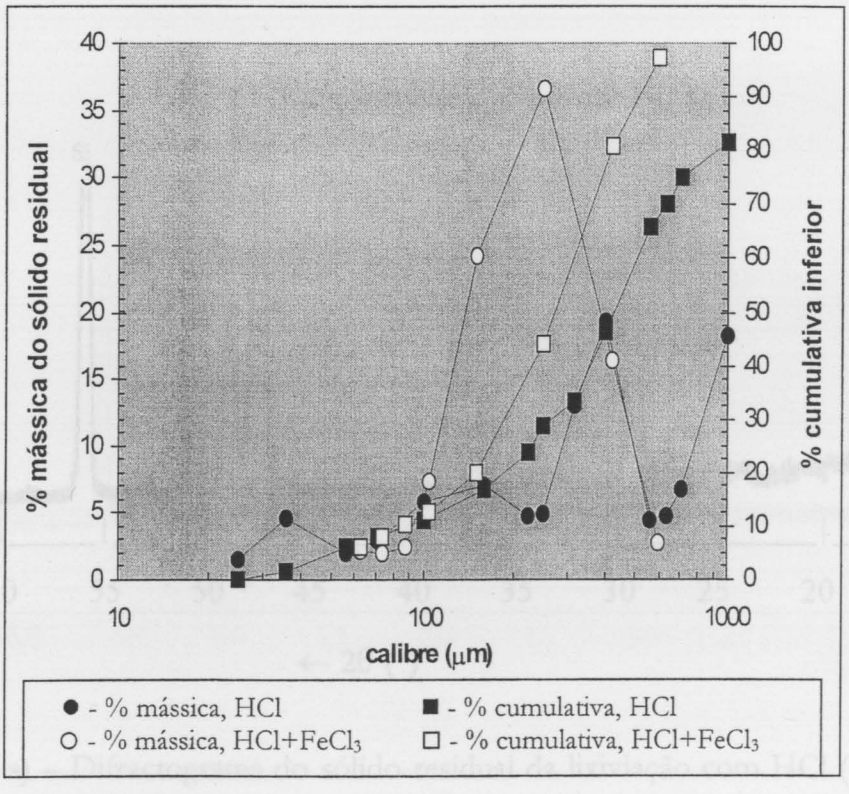


Figura 5.6.1 – Percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas e curva cumulativa inferior. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

- cerca de 82% do sólido residual tem calibre inferior a 1000 μm, ficando a maior percentagem mássica das partículas, cerca de 32%, retida nos crivos de 315 e 400 μm. O calibre médio do sólido residual é 449 μm;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$:

- 97% do sólido residual tem calibre inferior a 595 μm, cerca de 37% das partículas tem calibres compreendidos entre 250 e 315 μm e apenas cerca de 20% tem calibre inferior a 149 μm. O calibre médio do sólido residual é 289 μm.

5.6.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO RESIDUAL POR DRX

Nas Figuras 5.6.2 a), b) e c) apresentam-se os resultados obtidos por difracção de raios-X para o sólido residual da lixiviação com HCl.

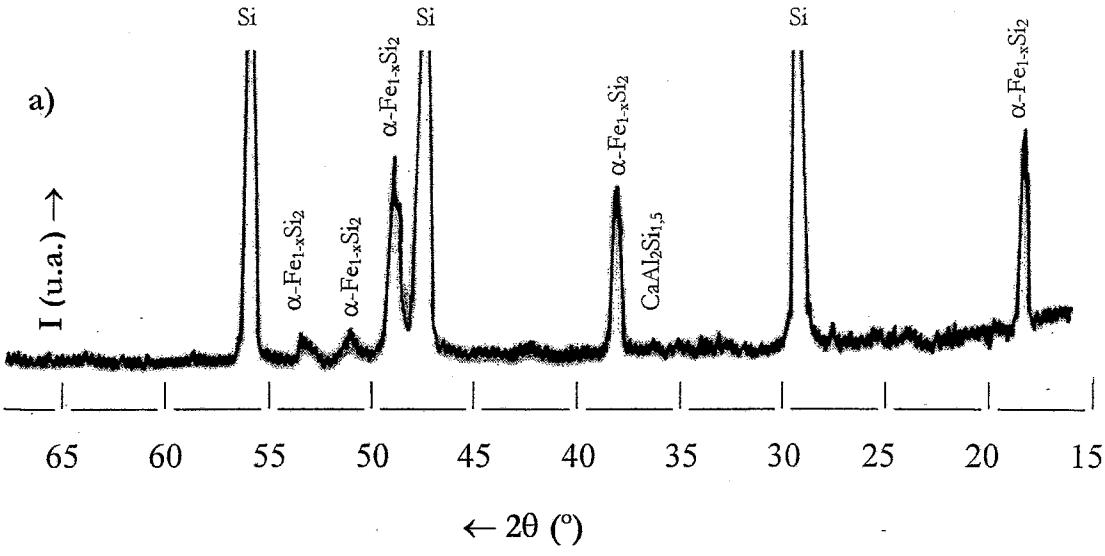


Figura 5.6.2 a) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – fracção granulométrica 1000 μm.

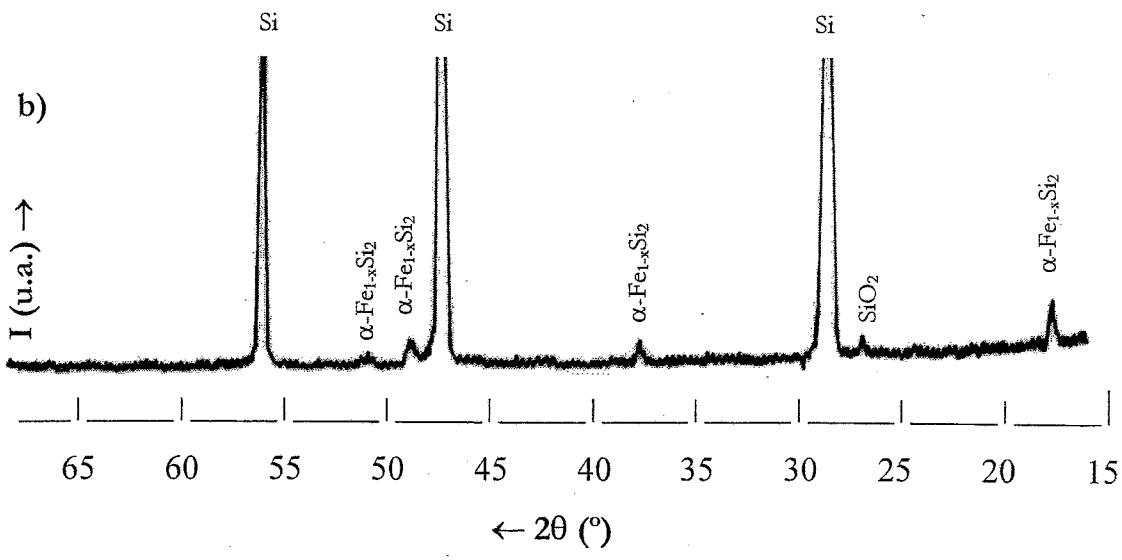


Figura 5.6.2 b) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – fracção granulométrica 400 μm.

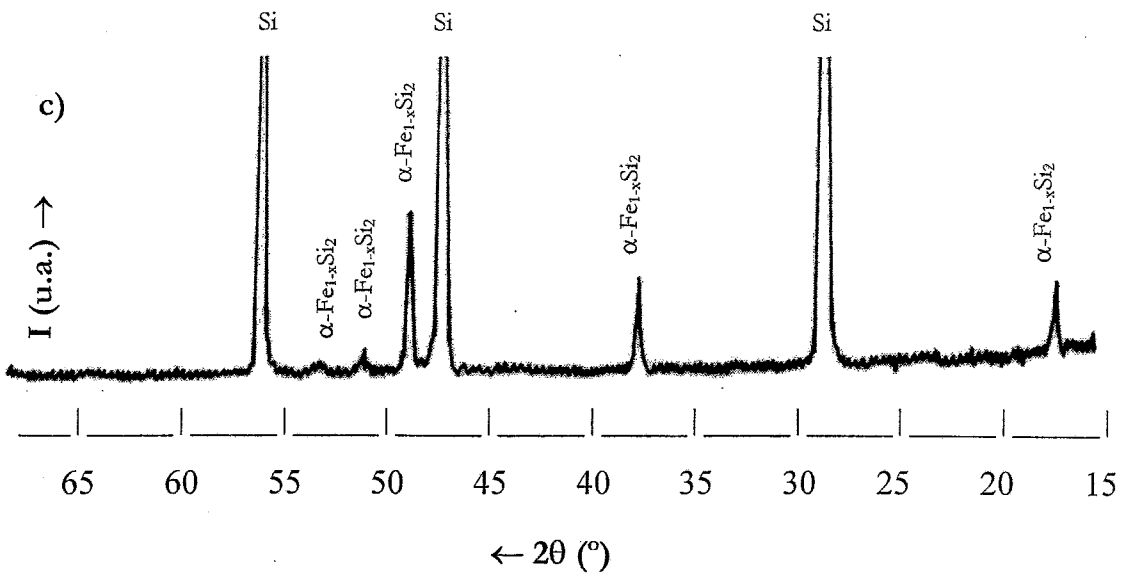


Figura 5.6.2 c) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) – fracção granulométrica 100 μm.

Os difractogramas obtidos para os três lotes de sólido residual da lixiviação com HCl, Figuras 5.6.2 a), b) e c), mostram que:

- as partículas da fracção granulométrica 1000 μm são constituídas maioritariamente pelas fases Si e α-$FeSi_2$, aparecendo alguns vestígios da fase $CaAl_2Si_{1,5}$;
- as partículas da fracção granulométrica 400 μm são constituídas maioritariamente pela fase Si. A fase α-$FeSi_2$ está presente em pequena quantidade e há vestígios da fase SiO_2;
- as partículas da fracção granulométrica 100 μm são constituídas em grande parte por Si, estando também a fase α-$FeSi_2$ bem representada.

Nas Figuras 5.6.3 a) e b) apresentam-se os difractogramas obtidos para o sólido residual da lixiviação com HCl + $FeCl_3$.

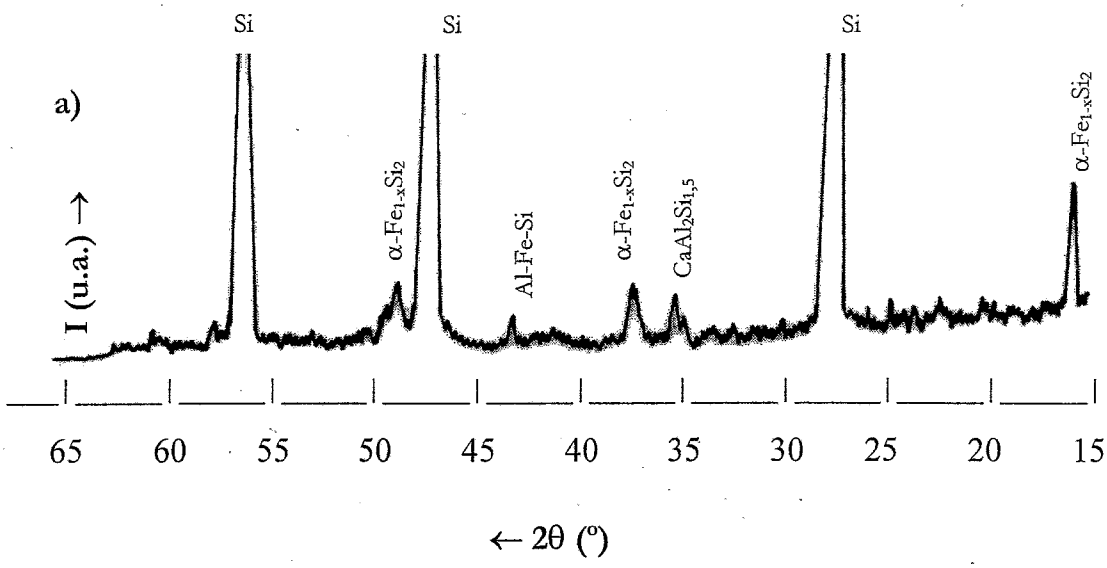


Figura 5.6.3 a) – Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) – partículas com calibres superiores a 595 μm.

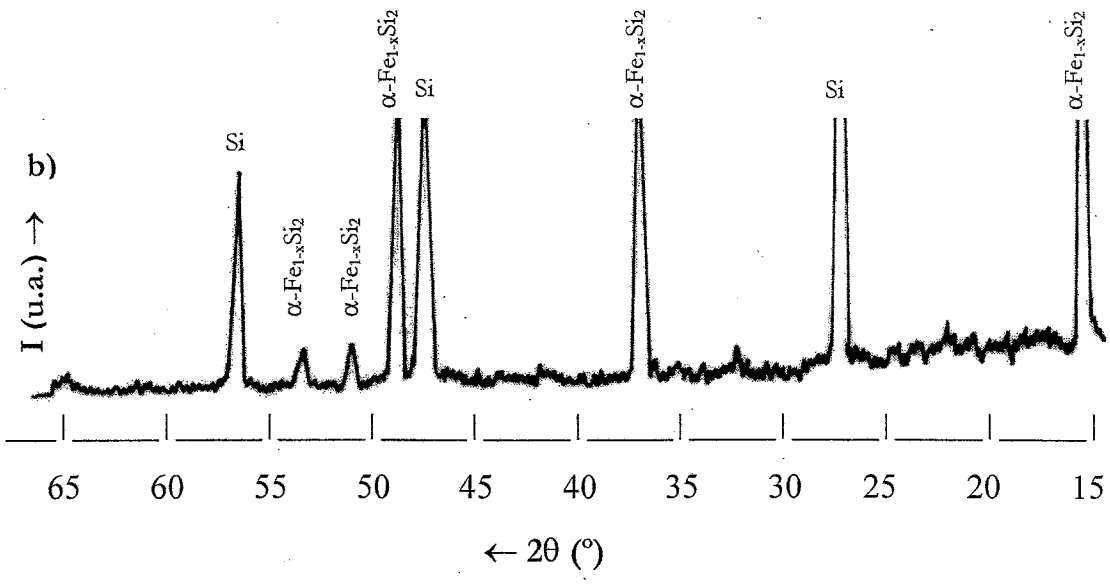


Figura 5.6.3 b) - Difractograma do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) – partículas com calibres inferiores a 105 μm.

A análise dos difractogramas obtidos para os dois lotes de sólido residual da lixiviação com HCl + $FeCl_3$ mostra que:

- as partículas com calibres superiores a 595 μm são constituídas maioritariamente pela fase Si, por quantidades significativas de α-$FeSi_2$, por pequena quantidade da fase $CaAl_2Si_{1,5}$ e por vestígios da fase Al-Fe-Si;
- as partículas com calibres inferiores a 105 μm são constituídas pelas fases Si e α-$FeSi_2$, ambas em grande quantidade.

5.6.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SÓLIDO RESIDUAL POR SEM/EDS

As fotomicrografias obtidas para as fracções granulométricas do sólido residual da lixiviação com HCl são apresentadas nas Figuras 5.6.4, 5.6.5 e 5.6.6.

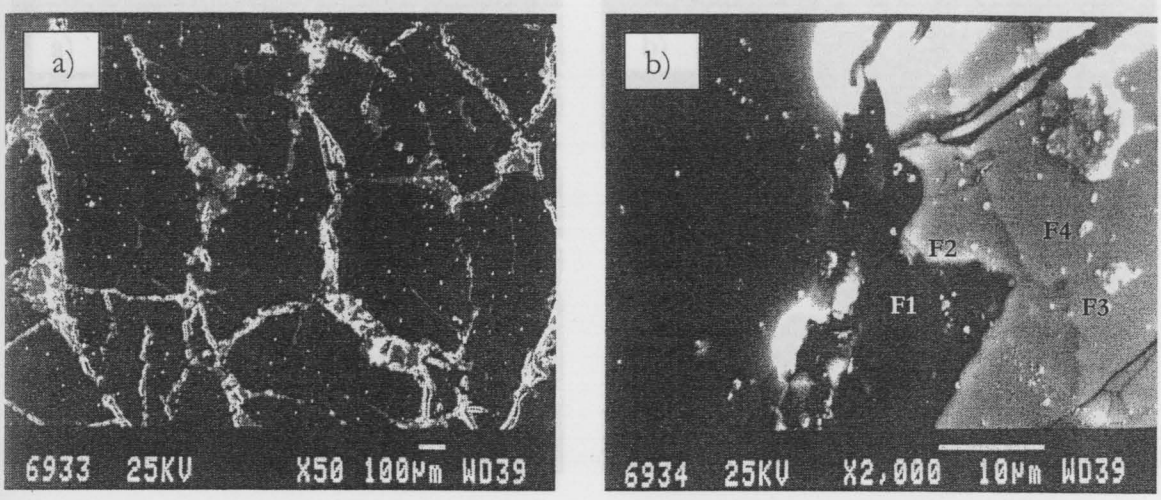


Figura 5.6.4 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) - partículas com granulometria 1000 µm: a) aspecto geral ; b) pormenor. Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si.

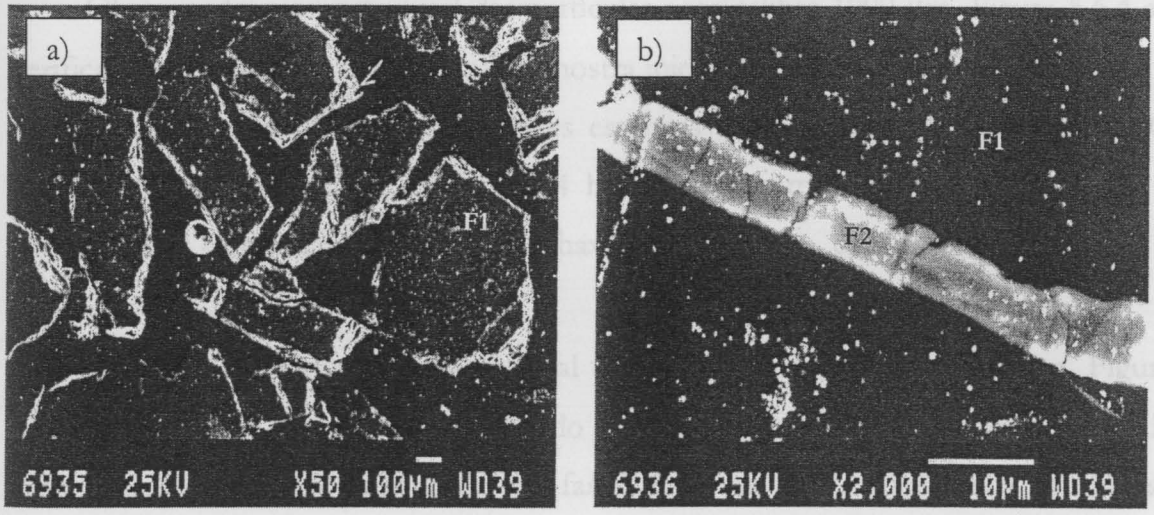


Figura 5.6.5 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) - partículas com granulometria 400 µm: a) aspecto geral ; b) pormenor. Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si.

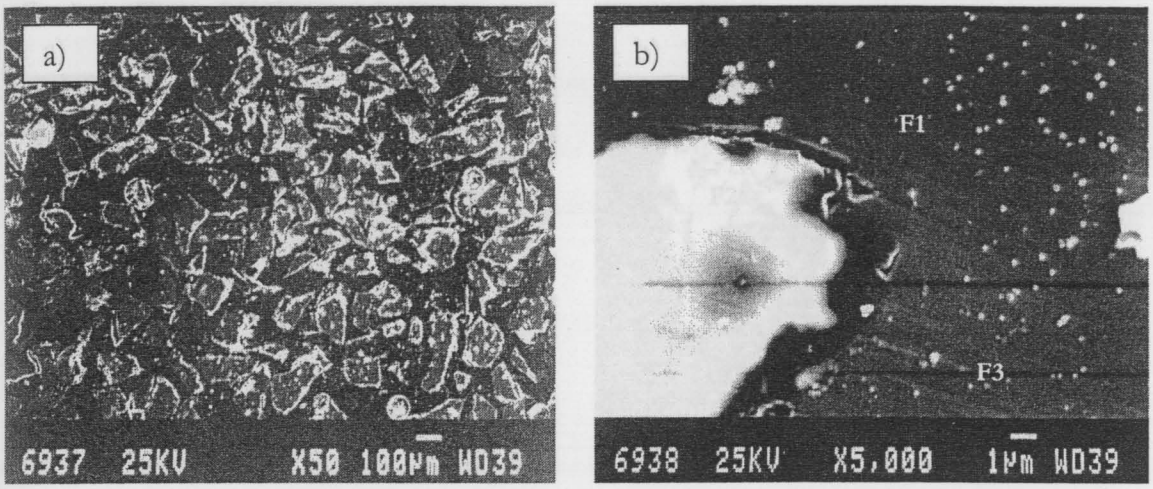


Figura 5.6.6 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) - partículas com granulometria 100 µm: a) aspecto geral ; b) pormenor. Elementos químicos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F4 – Al,Fe,Si.

Observando o aspecto geral das partículas com calibre 1000 µm, Figura 5.6.4 a), verifica-se que este é semelhante ao da amostra inicial, Figura 4.1.3. A fase escura – Si – é predominante, encontrando-se as fases espúreas ao longo da matriz de silício. O pormenor destas partículas, Figura 5.6.4 b), permite comprovar que a fase clara é constituída essencialmente por Fe-Si, havendo vestígios das fases Al-Fe-Si-Ca e Al-Fe-Si.

Na fotomicrografia do aspecto geral das partículas com calibre 400 µm, Figura 5.6.5 a), observa-se que o sólido é formado por grãos de silício praticamente isentos de impurezas. A pequena quantidade de fases espúreas que é observada localiza-se preferencialmente nos limites de grão. Os elementos químicos identificados por EDS, Figura 5.6.5 b), são os seguintes: F1 – Si e F2 – Fe,Si.

Na fotomicrografia do aspecto geral das partículas com calibre 100 µm, Figura 5.6.6 a), observa-se grãos formados só por silício e também grãos formados por silício e fases espúreas localizadas preferencialmente nas fronteiras de grão. Os elementos químicos identificados por EDS, Figura 5.6.6 b), são os seguintes: F1 – Si, F2 – Fe,Si e F3 – Al,Fe,Si,Ca. Estes resultados permitem dizer que as fases espúreas são constituídas essencialmente por Fe-Si, fase predominante, e por Al-Fe-Si-Ca.

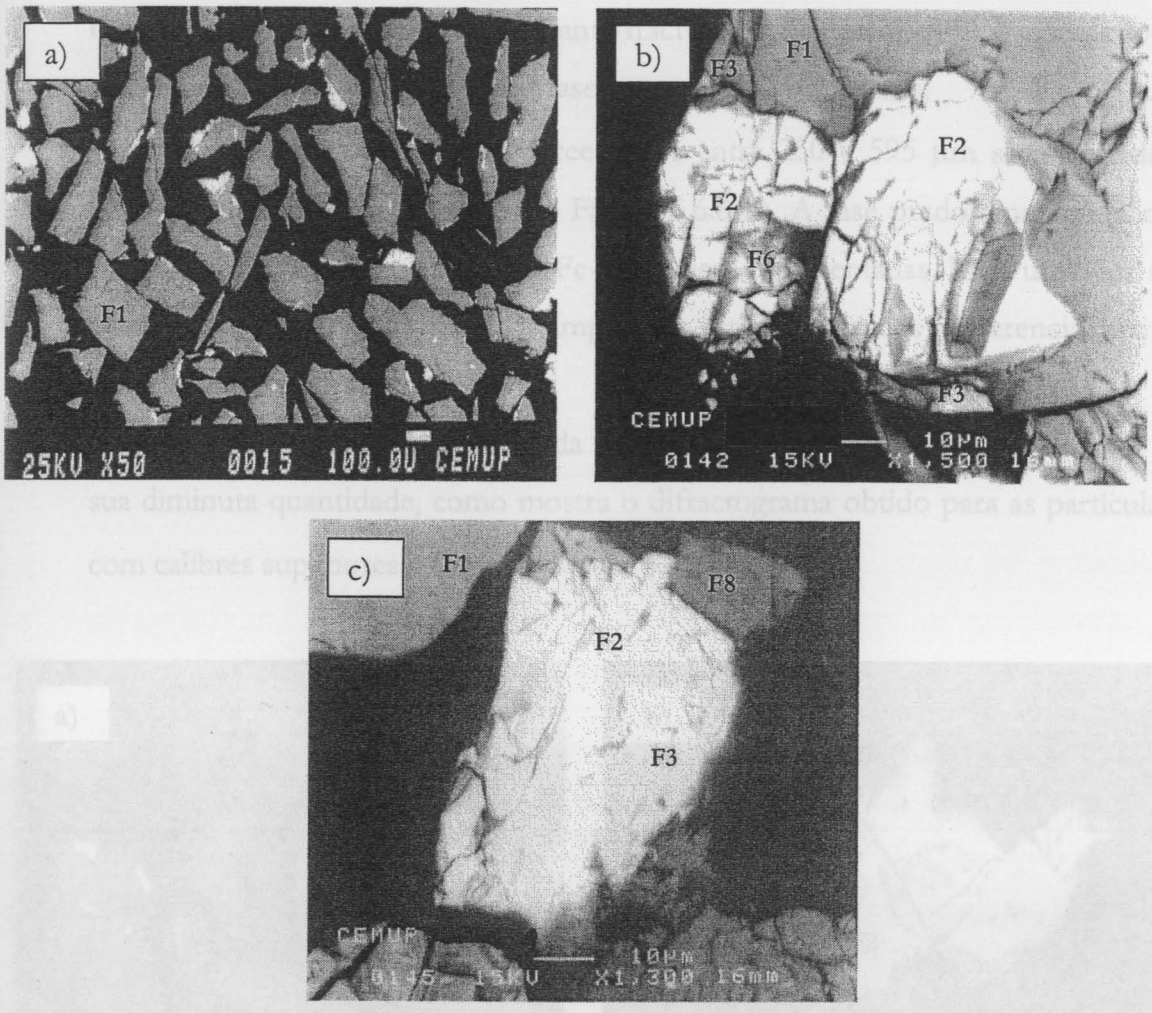


Figura 5.6.7 - Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L); partículas com calibres compreendidos entre 105 e 250 µm: a) aspecto geral ; b) e c) pormenores. Elementos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca; F6 – Ca,Si; F8 – Si,O; F12 – Al,Fe,Si,Ca,Cu.

As Figuras 5.6.7 e 5.6.8 apresentam as fotomicrografias obtidas para o sólido residual da lixiviação com HCl + $FeCl_3$. A sua análise permite constatar que:

- as partículas com calibres compreendidos entre 105 e 250 µm são formadas pelas fases Si (predominante), Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca, Si-O (em pequena quantidade), observando-se vestigialmente as fases Ca-Si,Al-Fe-Si-Ca-Cu e Al-Fe-Si-Ti, Figuras 5.6.7 b) e c). As fases espúreas estão localizadas nas fronteiras de grão e

mais acentuadamente nos calibres mais finos, Figura 5.6.7 a). Quer a fase clara quer a fase de Si encontram-se bastante fracturadas, Figura 5.6.7 b), o que denota a acção solubilizante da lixívia nas fases contendo as impurezas;

- as partículas com calibres compreendidos entre 250 e 595 μm são formadas pelas fases Si, Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca, Figura 5.6.8 b). A fase predominante é a de silício, estando as fases Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca bem representadas. Mais uma vez se observa que as fases contendo as impurezas estão localizadas preferencialmente nas fronteiras de grão;

- a fase Al-Fe-Si não foi identificada por SEM/EDS o que se supõe dever-se à sua diminuta quantidade, como mostra o difractograma obtido para as partículas com calibres superiores a 595 μm, Figura 5.6.3 a).

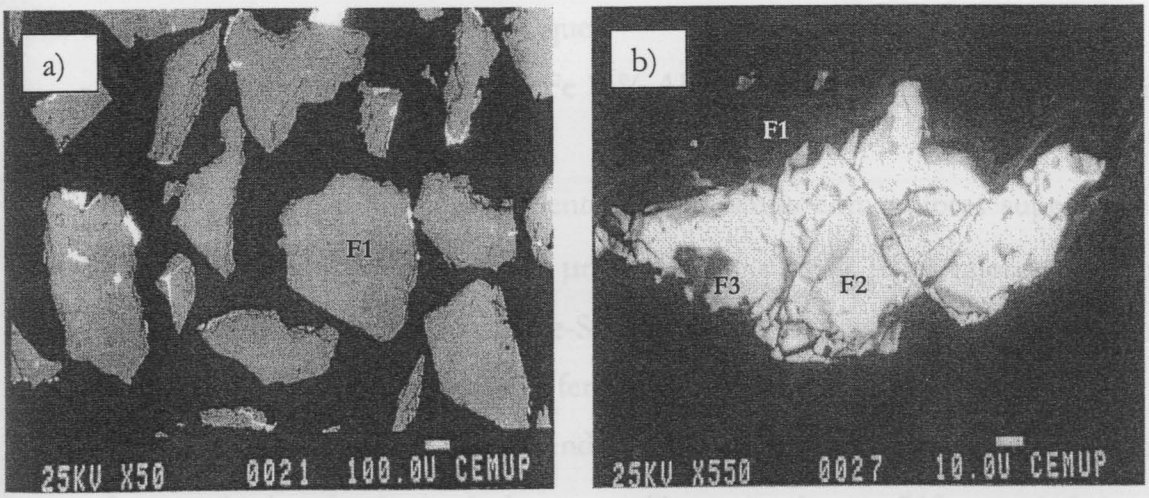


Figura 5.6.8 – Fotomicrografias do sólido residual da lixiviação com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L); partículas com calibres compreendidos entre 250 e 595 μm: a) aspecto geral ; b) pormenor das partículas. Elementos identificados por EDS: F1 – Si; F2 – Fe,Si; F3 – Al,Fe,Si,Ca.

A análise conjunta dos resultados obtidos por DRX e por SEM/EDS permite dizer quanto à extracção das impurezas que:

- a do ferro resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si (verifica-se a diminuição dos picos referentes a esta fase, aparecendo apenas vestígios para as partículas

com calibres superiores a 595 μm, Figura 5.1.6.3 a) e b)) e Al-Fe-Si-Ca (diminuição dos picos relativos à fase α-$FeSi_2$);

- a do alumínio resulta da solubilização das fases Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca e $CaAl_2Si_{1,5}$;
- a do cálcio resulta da solubilização das fases CaSi, $CaSi_2$, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si-Ca.

5.6.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO RESIDUAL

A composição química do sólido residual em função do calibre das partículas está representada na Figura 5.6.9, para ambas as soluções liiviantes. Da sua observação pode dizer-se para a lixiviação com HCl que:

- o teor relativo das impurezas, % Fe > % Al > % Ca, é independente do calibre das partículas;
- o Fe concentra-se preferencialmente nas partículas com calibres superiores a 1000 μm (10,5%) e inferiores a 160 μm (entre 8% e 28%). Estes valores elevados estão associados à quantidade de Fe-Si presente nessas fracções granulométricas. Para os restantes calibres o teor em ferro é bem menor (2,2% a 3%);
- a percentagem de Al está compreendida entre 0,7% e 2,7%, correspondendo os valores mais elevados às partículas com calibres superiores a 710 μm e inferiores a 100 μm. As restantes partículas têm, em média, cerca de 0,8% de Al;
- a percentagem de cálcio está compreendida entre 0,06% e 0,27%, concentrando-se os valores mais elevados nas partículas com calibres superiores a 710 μm, e 0,27%;

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ que:

- o comportamento relativo das impurezas é o mesmo que se verifica para o HCl%;

- as impurezas concentram-se nas partículas com calibres inferiores a 149 μm, e os respectivos teores vão aumentando à medida que o calibre das partículas diminui: % Fe – 10%→ 27%; % Al – 1% → 3%; % Ca – 0,3% → 0,4%;

- as partículas com calibres superiores a 149 μm têm uma percentagem de Fe compreendida entre 2% e 4%, uma percentagem de Al compreendida entre 0,4% e 1,8% e uma percentagem de Ca compreendida entre 0,1% e 0,3%.

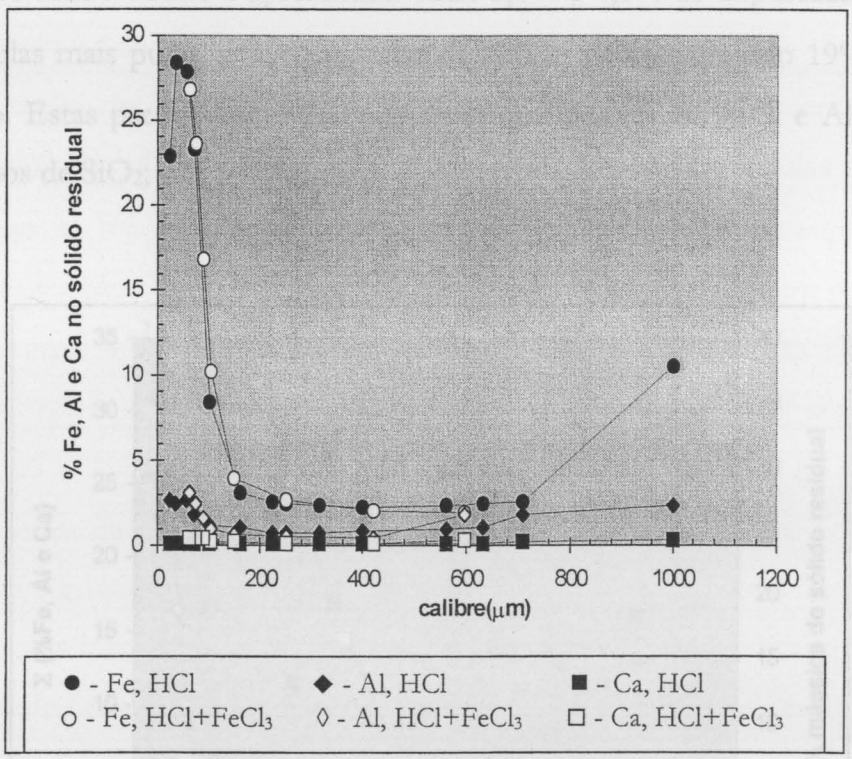


Figura 5.6.9 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

A análise do somatório das percentagens de ferro, alumínio e cálcio presentes no sólido residual, Figura 5.6.10, permite constatar para a lixiviação com HCl que:

- as partículas com maior percentagem de impurezas, entre 10 e 30%, têm calibres inferiores a 160 μm e representam cerca de 17% do sólido obtido. Estas

partículas são formadas em grande parte pela fase Fe-Si e menores quantidades de Al-Fe-Si-Ca;

- as partículas com calibres superiores a 1000 μm contêm cerca de 13% de impurezas e representam 18% do sólido residual. Estas partículas são formadas essencialmente por Fe-Si, pequenas quantidades de Al-Fe-Si-Ca e vestígios da fase $CaAl_2Si_{1,5}$;

- as partículas com calibres compreendidos entre 160 e 1000 μm representam 65% do sólido obtido e apresentam entre 3,1% e 4,6% de impurezas, ficando as partículas mais puras retidas no crivo de 400 μm e constituindo 19% do sólido obtido. Estas partículas contêm pequenas quantidades de Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca e vestígios de SiO_2;

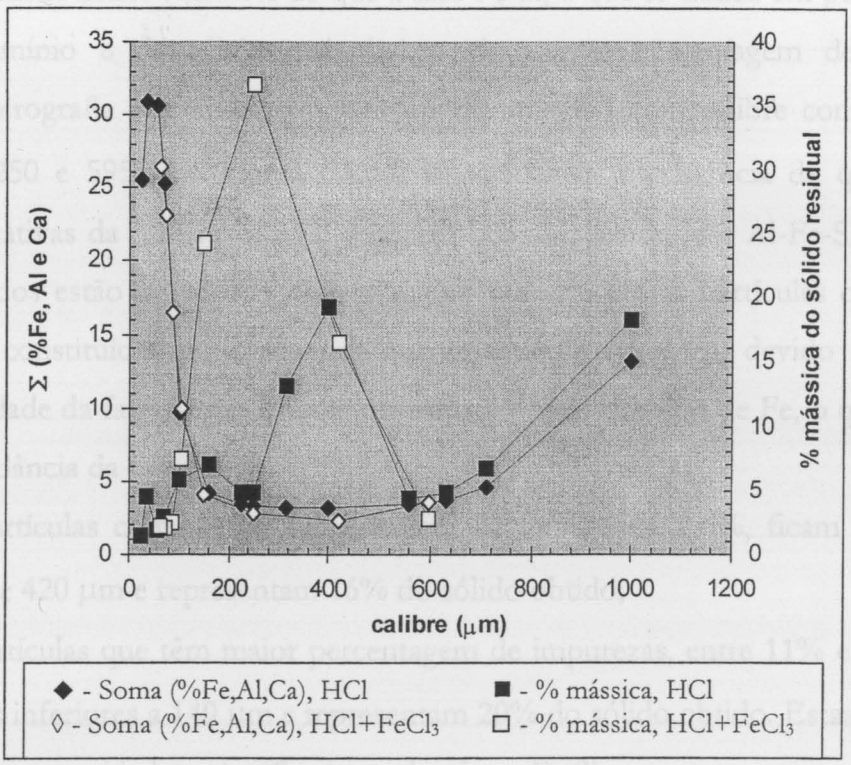


Figura 5.6.10 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca e percentagem mássica do sólido residual em função do calibre das partículas. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

e para a lixiviação com HCl + $FeCl_3$ que:

- as partículas com menor percentagem de impurezas (entre 2,6% e 4,7%) têm calibres superiores a 149 μm e correspondem a cerca de 80% do sólido obtido, estando a percentagem de ferro compreendida entre 2% e 4%, a percentagem de alumínio entre 0,4% e 1,8% e a percentagem de cálcio entre 0,1% e 0,3%. As fotomicrografias referentes às partículas com calibres compreendidos entre 105 e 250 μm, Figura 5.1.6.7 a), b) e c), mostram que estas são constituídas por alguns grãos isentos de impurezas e por grãos com impurezas localizadas em especial nas fronteiras de grão. A fase clara é formada em grande parte por Fe-Si, e concentra-se preferencialmente nas partículas de menores dimensões, o que justifica a elevada percentagem de ferro presente nas partículas de calibres inferiores a 105 μm. Verifica-se que a fase Al-Fe-Si-Ca está presente em quantidades muito menores do que a fase Fe-Si, o que se traduz em percentagens de alumínio e de cálcio mais baixas do que a percentagem de ferro. A fotomicrografia referente ao pormenor de um grão com calibre compreendido entre 250 e 595 μm, Figura 5.1.6.8 b), evidencia a existência de quantidades significativas da fase Fe-Si e de menores quantidades da fase Al-Fe-Si-Ca. Estes resultados estão de acordo com a análise química destas partículas que mostra serem constituídas por pequenas quantidades de Al e Ca, devido à pequena quantidade da fase Al-Fe-Si-Ca, e quantidades mais elevadas de Fe, o que se deve à abundância da fase Fe-Si;
- as partículas com menor percentagem de impurezas, 2,6%, ficam retidas no crivo de 420 μm e representam 16% do sólido obtido;
- as partículas que têm maior percentagem de impurezas, entre 11% e 32%, têm calibres inferiores a 149 μm e representam 20% do sólido obtido. Estas partículas contêm quantidades significativas da fase Fe-Si, pequenas quantidades de Al-Fe-Si-Ca e vestígios da fase Al-Fe-Si-Ca-Cu. A análise química das partículas com dimensões inferiores a 105 μm mostra serem constituídas por percentagens elevadas de ferro, entre 10% e 27%, e como se pode verificar a partir da Figura 5.1.6.7 a) as partículas de menores dimensões são as que possuem maior

quantidade de fase clara, maioritariamente Fe-Si, o que justifica os teores de ferro presentes.

5.6.5 – RENDIMENTOS DE EXTRACÇÃO do Fe, Al e Ca

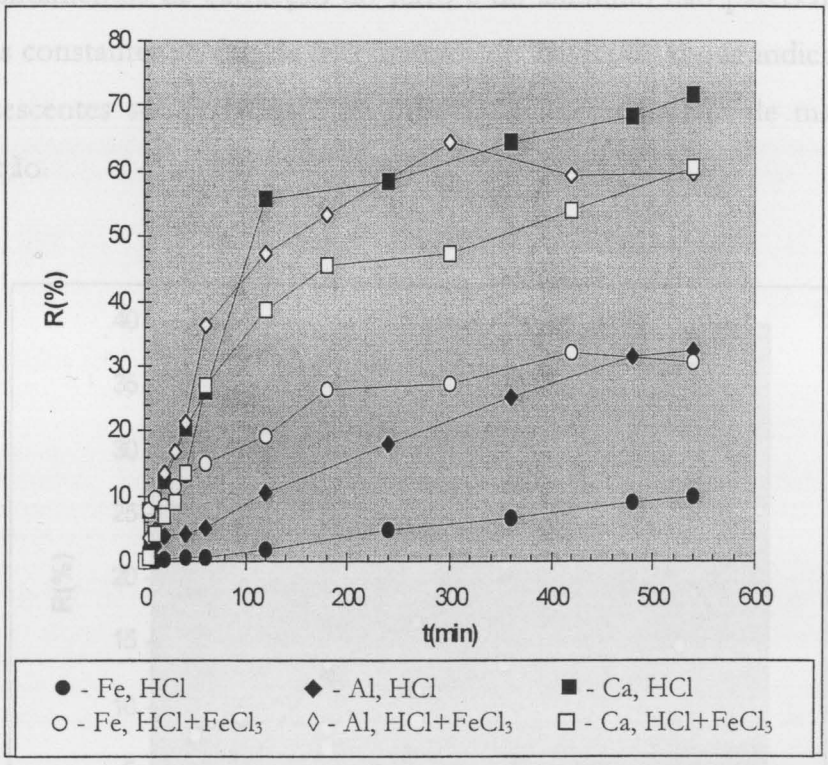


Figura 5.6.11 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Os rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação estão representados na Figura 5.6.11 e um pormenor dos primeiros 60 minutos é apresentado na Figura 5.6.12. Da sua observação pode dizer-se para a lixiviação com HCl que:

- o rendimento de extracção do Ca (72%) > rendimento de extracção do Al (32%) > rendimento de extracção do ferro (10%), o que se deve à maior solubilidade das fases Ca-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$ relativamente às restantes;

- as funções dos rendimentos de extracção do ferro e do alumínio são aproximadamente lineares, sendo o declive para a do ferro menor;

e para a lixiviação com $HCl+FeCl_3$ que:

- os rendimentos de extracção do cálcio (61%) e do alumínio (60%) têm valores próximos e são muito superiores ao rendimento de extracção do ferro (31%);
- os rendimentos de extracção do ferro e do alumínio não parecem tender para valores constantes ao fim de 540 minutos de lixiviação, o que indica que as fases remanescentes solúveis (Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca) necessitariam de mais tempo de lixiviação.

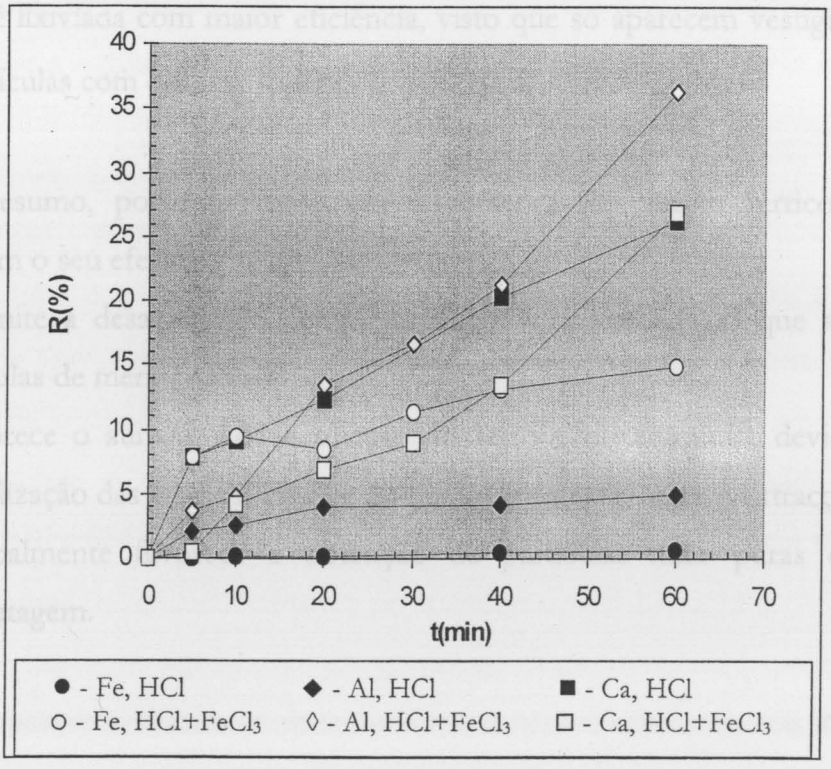


Figura 5.6.12 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca durante a primeira hora de lixiviação. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Comparando os rendimentos de extracção obtidos para a lixiviação com e sem cloreto férrico, podemos dizer que a presença de cloreto férrico favorece largamente a

extracção do ferro e do alumínio, em especial durante a primeira hora de ensaio, e desfavorece a extracção do cálcio. Ao fim da primeira hora de lixiviação os rendimentos de extracção do alumínio e do cálcio são superiores ao rendimento de extracção do ferro, para ambas as soluções lixiviantes, o que é indicador da solubilização de fases constituídas preferencialmente por estes dois elementos químicos: Ca-Si e $CaAl_2Si_{1,5}$. A maior reactividade destas duas fases relativamente às restantes, já referidas, foi também evidenciada por F.M. [53]. Verifica-se, em ambos os casos, que os rendimentos de extracção do Al e do Ca são sempre superiores ao rendimento de extracção do ferro, o que se deve à menor reactividade das fases α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si-Ca que são as principais fontes de ferro. A fase Al-Fe-Si, mais reactiva do que as fases α-$FeSi_2$ e Al-Fe-Si-Ca e menos do que as fases $CaSi_2$ e $CaAl_2Si_{1,5}$, é lixiviada com maior eficiência, visto que só aparecem vestígios desta fase para as partículas com calibres superiores a 595 μm.

Em resumo, podemos dizer que a presença de cloreto férrico na solução lixiviante tem o seu efeito:

- permite a desagregação completa da amostra lixiviada, o que se traduz em partículas de menor calibre;
- favorece o aumento da extracção do ferro e do alumínio, devido a melhor solubilização das fases Al-Fe-Si e Al-Fe-Si-Ca e desfavorece a extracção do cálcio;
- globalmente favorece a obtenção de partículas mais puras e em maior percentagem.

6 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A observação qualitativa por SEM, Figura 4.1.3, mostrou uma textura característica para as ligas produzidas, sendo a microestrutura das ligas A, B, C e D similar. Nestas ligas a percentagem da fase silício (fase escura) e das fases intermetálicas (fases cinzentas) é idêntica (50% para ambas). As ligas E e F apresentam dendrítes de silício bem individualizadas, cuja proporção entre a fase escura e as fases intermetálicas anda à volta, respectivamente, de 85 - 80% e 15 – 20%. A análise morfológica por SEM/EDS (Figuras 4.1.4 a 4.1.9) revelou diferentes fases com uma variada constituição química (Apêndice E), sendo a composição das ligas estimada através de padrões por difracção de raios X (Tabela 4.1.2).

Tomando em consideração a composição química das ligas sintetizadas (Tabela 4.1.1) e depois a análise por DRX, verifica-se que se a relação Fe/Al for menor do que 1,0 e o conteúdo de cálcio inferior a 0,5%, é inibida a formação da fase tetragonal $FeSi_2$ durante o processo de solidificação (liga E). Um teor de cálcio superior a 0,5% para além de induzir a formação da fase tetragonal $FeSi_2$, como descrito por Anglézio [2], suporta também a produção das fases Ca-Si, Ca-Al-Si e Al-Fe-Si-Ca. A estrutura tetragonal da fase α-$Fe_{1-x}Si_2$ tem a possibilidade de acomodar muitas impurezas; o alumínio pode ocupar algumas lacunas da estrutura do ferro, e os átomos de cálcio podem substituir o silício na respectiva estrutura cristalina, dando lugar à fase quaternária Al-Fe-Si-Ca [6]. A precipitação desta fase quaternária inibe a transformação da fase tetragonal α-$Fe_{1-x}Si_2$ à estrutura ortorrômbica, ou β-$FeSi_2$ [27].

A fase Al-Fe-Si representa um grupo de fases ternárias [Apêndice E] com diversas proporções atómicas e diferentes estruturas cristalinas. A sua formação está também dependente da relação Fe/Al, como se demonstra pela composição fásica das ligas estimada por DRX (Tabela 4.1.3.1).

Os resultados do efeito da microestrutura no grau de purificação das ligas de Fe-Si usando HCl (150 g/L) ou HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L) como lixiviantes, são apresentados nas Figuras 6.1 a 6.6.

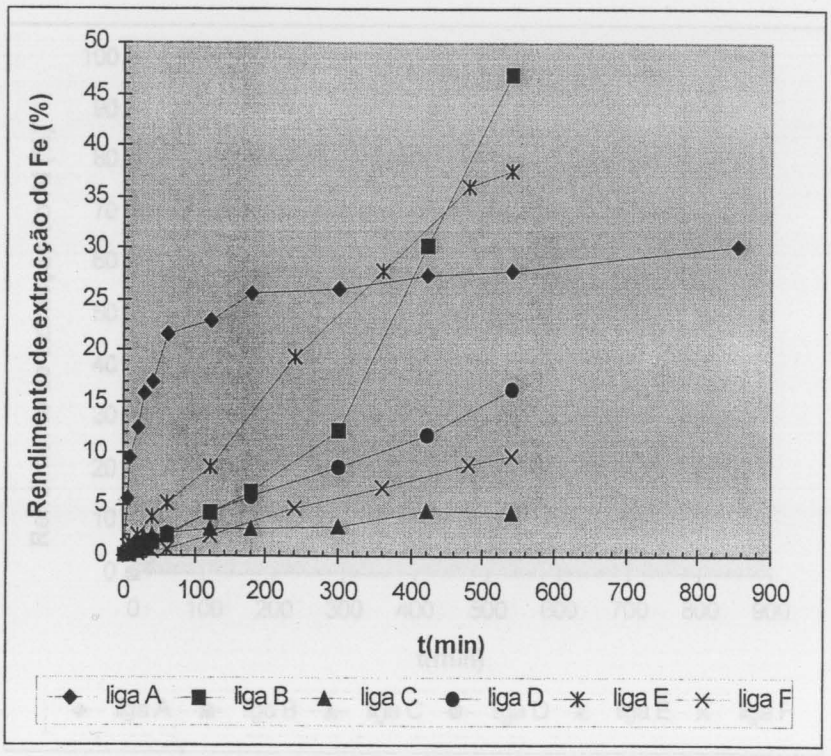


Figura 6.1 – Rendimentos de extracção do Fe em função do tempo de lixiviação para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L).

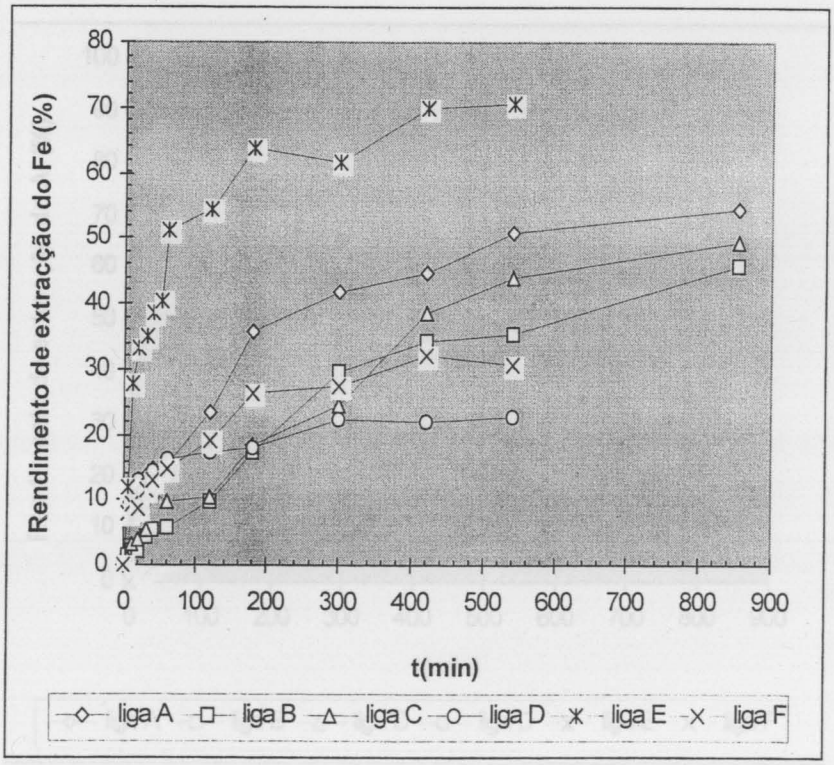


Figura 6.2 – Rendimentos de extracção do Fe em função do tempo de lixiviação para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L) e $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

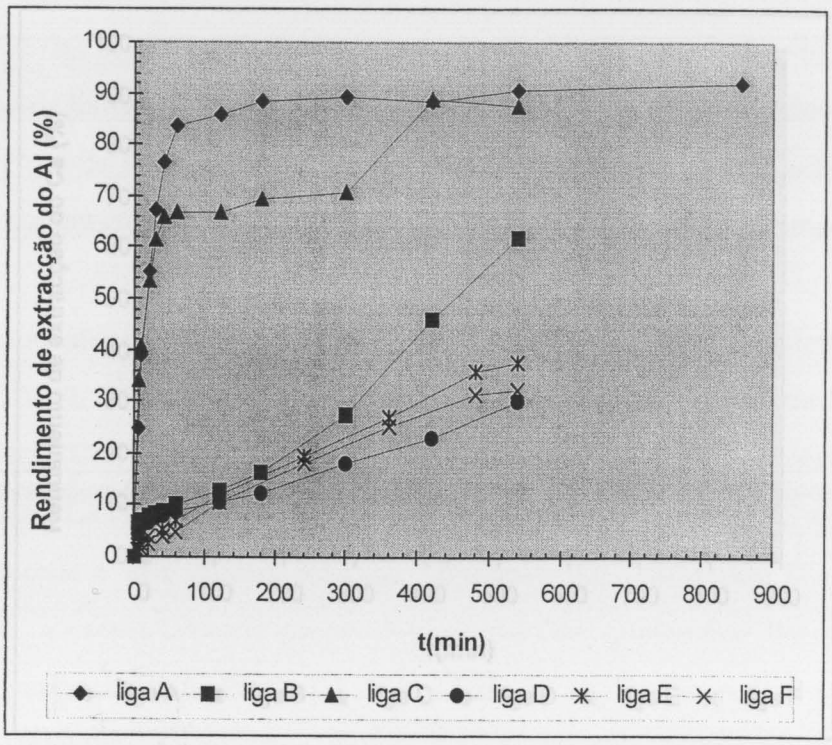


Figura 6.3 – Rendimentos de extracção do Al em função do tempo de lixiviação para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L).

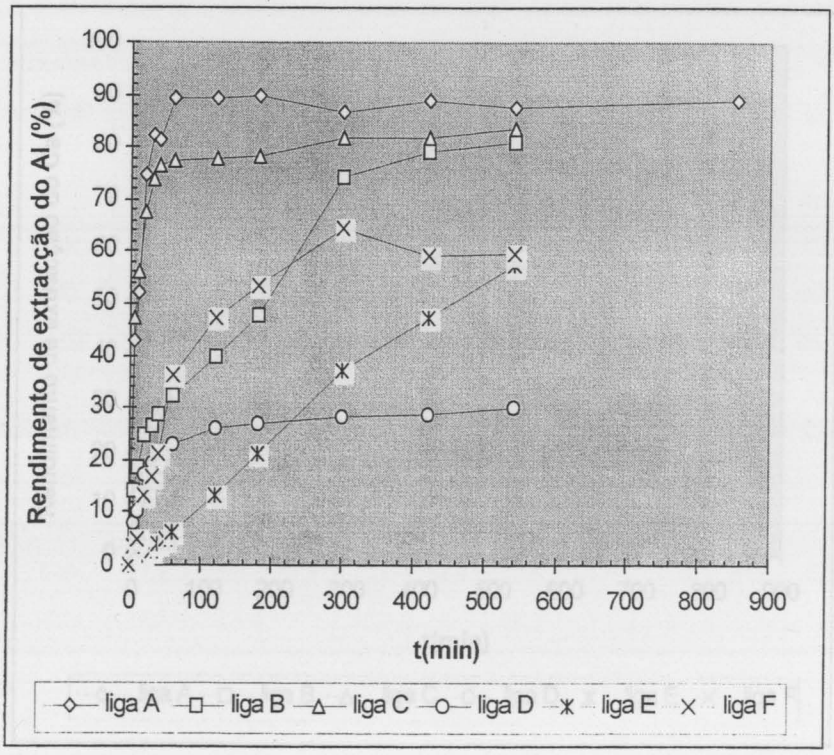


Figura 6.4 – Rendimentos de extracção do Al em função do tempo de lixiviação para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

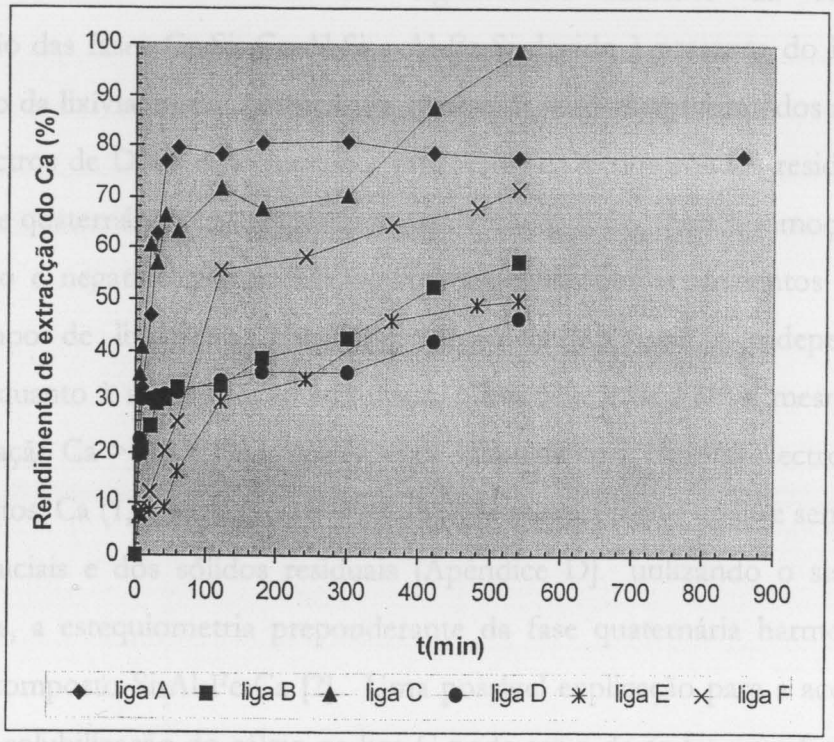


Figura 6.5 – Rendimentos de extracção do Ca em função do tempo de lixiviação para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L).

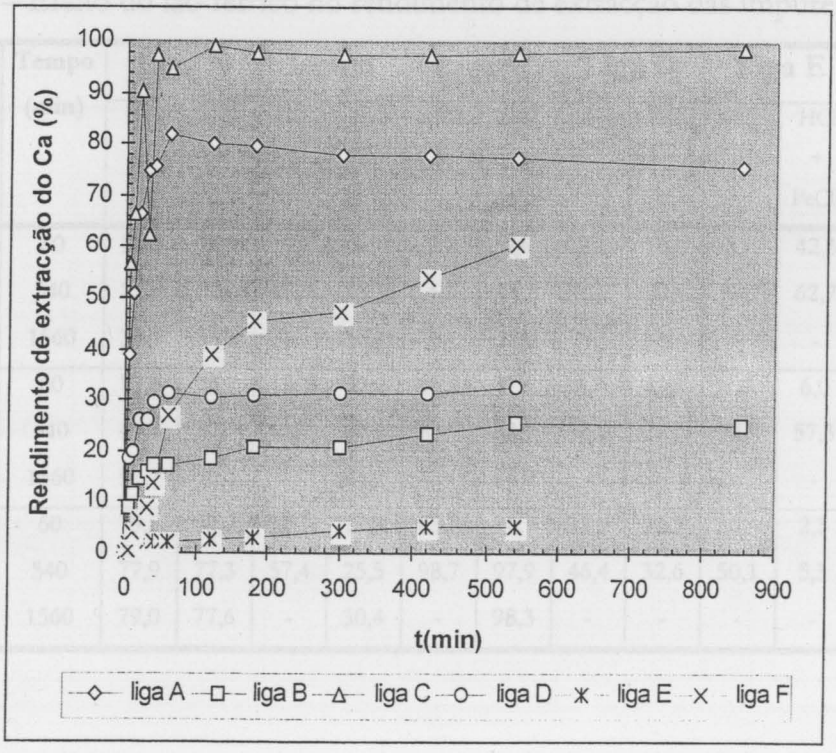


Figura 6.6 – Rendimentos de extracção do Ca em função do tempo de lixiviação para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Estes resultados mostram um significativo aumento da velocidade de solubilização das fases Ca-Si, Ca-Al-Si e Al-Fe-Si devido à presença do ião férrico na composição da lixívia, como se infere da síntese de valores apresentados na Tabela 6.1 e dos espectros de DRX e observações por SEM/EDS dos sólidos residuais. No que refere à fase quaternária consubstancia-se um efeito positivo para a remoção do ferro e do alumínio e negativo para o cálcio, face à análise dos rendimentos de extracção versus tempo de lixiviação. Esta constatação ratifica pois a independência dos elementos quanto à sua remoção estrutural. Na ausência de Fe^{3+} a mesma segue, em geral, a relação Ca > Al > Fe, o que se pode justificar com base na electronegatividade dos elementos: Ca (1,0) < Al (1,5) < Fe (1,8). De acordo com a análise semiquantitativa das ligas iniciais e dos sólidos residuais [Apêndice D] utilizando o sistema Noran Instruments, a estequiometria preponderante da fase quaternária harmoniza-se bem com a do composto $Si_8Al_6Fe_4Ca$ [2]. Uma possível explicação para a acção favorável do Fe^{3+} na solubilização do cálcio na liga C pode ser o de se ter uma fase quaternária com uma outra estequiometria [Apêndice D].

Tabela 6.1 – Efeito do ião férrico no rendimento de extracção das impurezas.

Elemento	Tempo (min)	Liga A		Liga B		Liga C		Liga D		Liga E		Liga F	
		HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$
Fe	60	21,5	15,5	2,0	5,9	2,2	9,6	2,2	16,3	5,2	42,3	0,6	14,9
	540	27,7	51,0	46,9	35,5	4,3	43,8	16,2	22,8	37,7	62,7	9,8	30,6
	1560	30,5	54,3	-	55,1	-	52,5	-	-	-	-	-	-
Al	60	83,8	89,2	10,1	32,2	67,0	77,3	8,7	23,1	7,0	6,0	5,0	21,2
	540	90,7	87,7	61,7	81,1	87,7	83,7	30,0	29,9	37,7	57,3	32,5	59,6
	1560	93,1	90,1	-	84,2	-	84,4	-	-	-	-	-	-
Ca	60	79,5	82,0	32,7	17,2	63,2	94,7	31,9	31,3	16,4	2,3	26,2	26,9
	540	77,9	77,3	57,4	25,5	98,7	97,9	46,4	32,6	50,1	5,3	71,5	60,6
	1560	79,0	77,6	-	30,4	-	98,3	-	-	-	-	-	-

As reflexões correspondentes à fase ortorrômbica β-$FeSi_2$ não foram detectadas nos espectros de DRX do sólido residual das ligas A e C com ambos os lixiviantes.

Atendendo à heterogeneidade das ligas Fe-Si e ao número de observações efectuadas, mantém-se a tese da insolubilidade da fase β-$FeSi_2$ [27], o que aliás é corroborado pelos espectros do sólido residual das ligas D, Figuras 5.4.2 a) e 5.4.3 b), e E, Figura 5.5.3 a). Na Tabela 6.2 apresentam-se as fases identificadas nas amostras iniciais e nos sólidos residuais resultantes das lixiviações com as duas soluções lixiviantes utilizadas, para as diversas ligas estudadas.

Tabela 6.2 – Fases identificadas nas ligas iniciais e nos sólidos residuais resultantes das lixiviações com HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Fase	Liga A			Liga B			Liga C		
	inicial	HCl	HCl + $FeCl_3$	inicial	HCl	HCl + $FeCl_3$	inicial	HCl	HCl + $FeCl_3$
α-$FeSi_2$	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	+++
β-$FeSi_2$	+	-	-	-	-	-	+	-	-
Al-Fe-Si-Ca	±	±	±	+++	++	++	±	±	-
Al-Fe-Si	++	±	±	++	-	-	++	-	-
Ca-Al-Si	+++	+	-	+++	-	-	+++	-	-
CaSi	+	-	-	+	-	-	+	+	-
$CaSi_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO_2	+	-	-	+	-	-	+	-	-

Fase	Liga D			Liga E			Liga F		
	inicial	HCl	HCl + $FeCl_3$	inicial	HCl	HCl + $FeCl_3$	inicial	HCl	HCl + $FeCl_3$
α-$FeSi_2$	+++	+++	+++	+	+	+	++	++	++
β-$FeSi_2$	-	+	+	+	-	+	-	-	-
Al-Fe-Si-Ca	+++	+++	+++	+	±	±	+	+	+
Al-Fe-Si	+	+	+	++	+	+	+	-	±
Ca-Al-Si	+	+	+	-	-	+	+	±	+
CaSi	-	+	+	-	-	-	-	-	-
$CaSi_2$	-	-	-	-	-	-	+	-	-
SiO_2	-	+	+	+	+	+	+	+	-

Legenda: +++ = bem representada; ± = identificada; - = não identificada

Fazendo a correlação entre a estrutura das ligas e a velocidade inicial de lixiviação do Al, Fe e Ca, é possível admitir a seguinte reactividade relativa para as fases: Ca-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ > Al-Fe-Si, Al-Fe-Si-Ca >>> $FeSi_2$.

A aplicação do *Cracking Shrinking Model* a algumas das ligas (A, B e F), supondo controlo cinético por reacção química nos grãos, Figuras 6.7 a 6.12 e Tabela 6.3, vem ratificar esta análise e também mostrar o efeito do ião férrico na solubilização das várias fases. A influência favorável do cloreto férrico na desagregação das amostras é evidenciada nos tempos necessários para que a mesma ocorra (Apêndice F). Mais uma vez os resultados permitem verificar a maior reactividade das fases Ca-Si e Ca-Al-Si relativamente à fase Al-Fe-Si-Ca: a liga A desagrega ao fim de cerca de 20 minutos enquanto as ligas B e F desagregam ao fim de 50-60 minutos.

Tabela 6.3 – Valores das constantes cinéticas para a solubilização do Fe, Al e Ca determinadas a partir da aplicação do *Cracking Shrinking Model.*

	$K \times 10^4$ (cm/h)					
	Fe		Al		Ca	
	HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$	HCl	HCl + $FeCl_3$
	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
Liga A	0,992	2,72	6,85	(*)	3,29	(-) 16,6
Liga B	0,748	4,72	2,08	33,2	0,467	(-) 3,16
Liga F	0,845	5,83	0,880	9,09	0,722	(-) 1,76

(*) – Os dados obtidos não permitem determinar o valor desta constante cinética.

(-) – Significa que a acção do cloreto férrico é desfavorável na extracção do cálcio nestas situações.

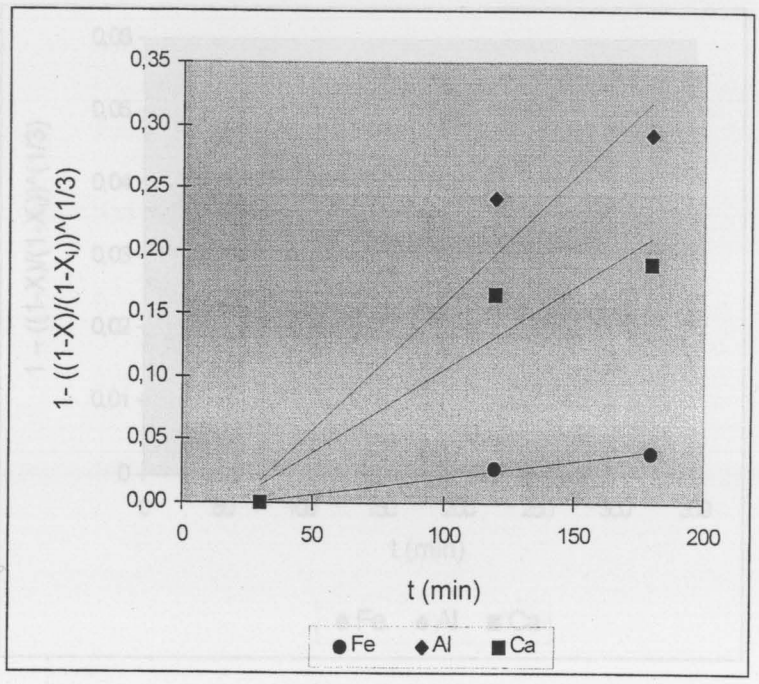


Figura 6.7 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à lixiviação da liga A com HCl (150 g/L).

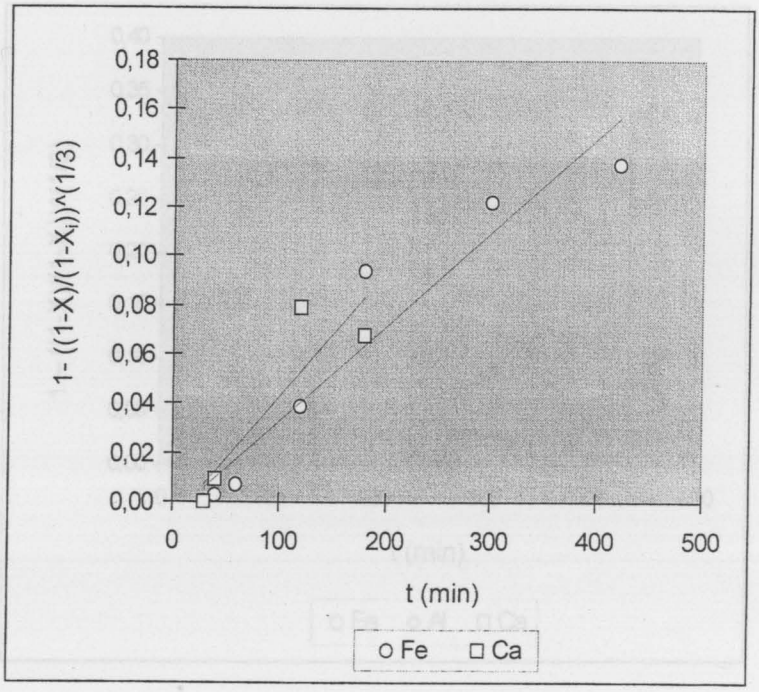


Figura 6.8 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à lixiviação da liga A com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

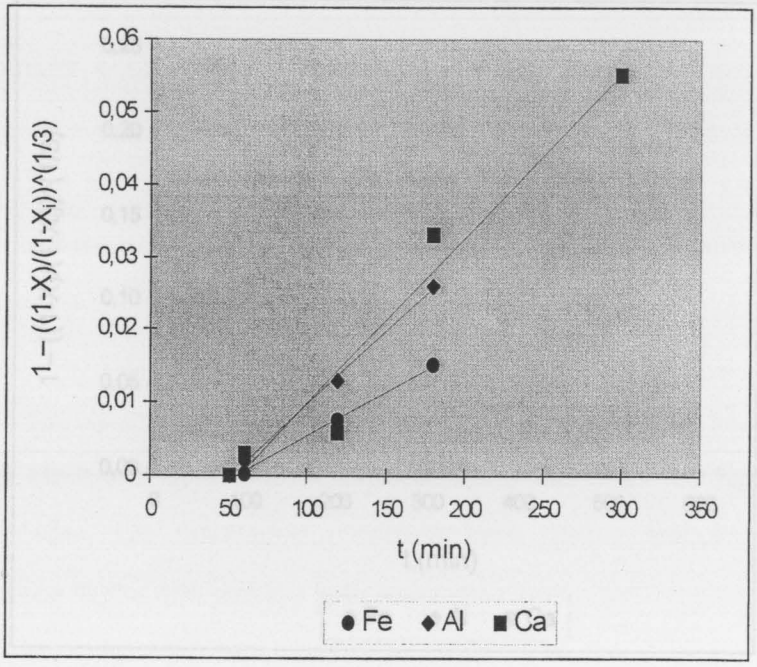


Figura 6.9 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à lixiviação da liga B com HCl (150 g/L).

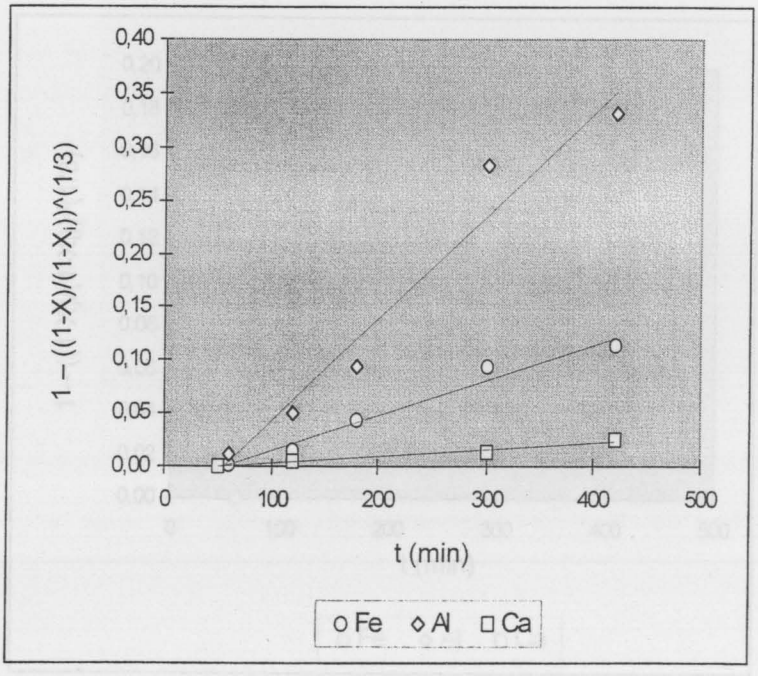


Figura 6.10 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à lixiviação da liga B com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

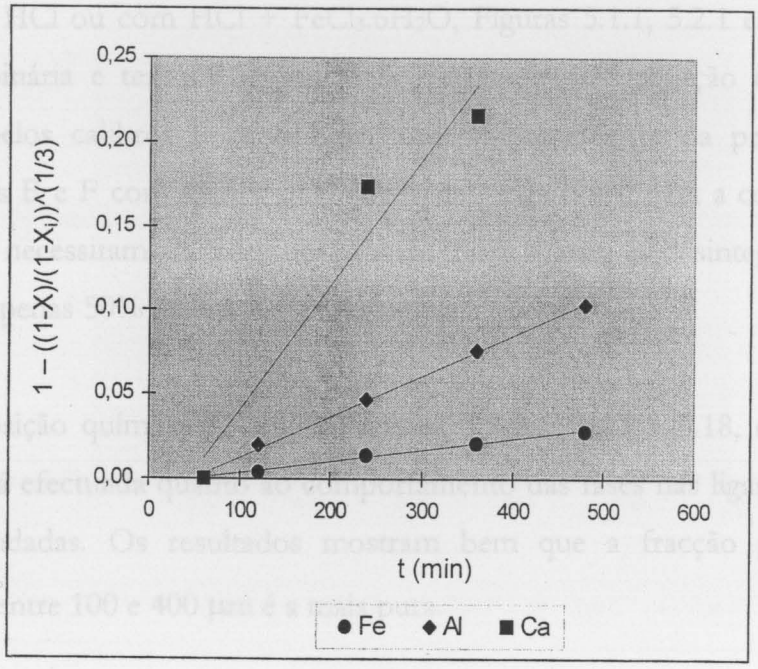


Figura 6.11 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à lixiviação da liga F com HCl (150 g/L).

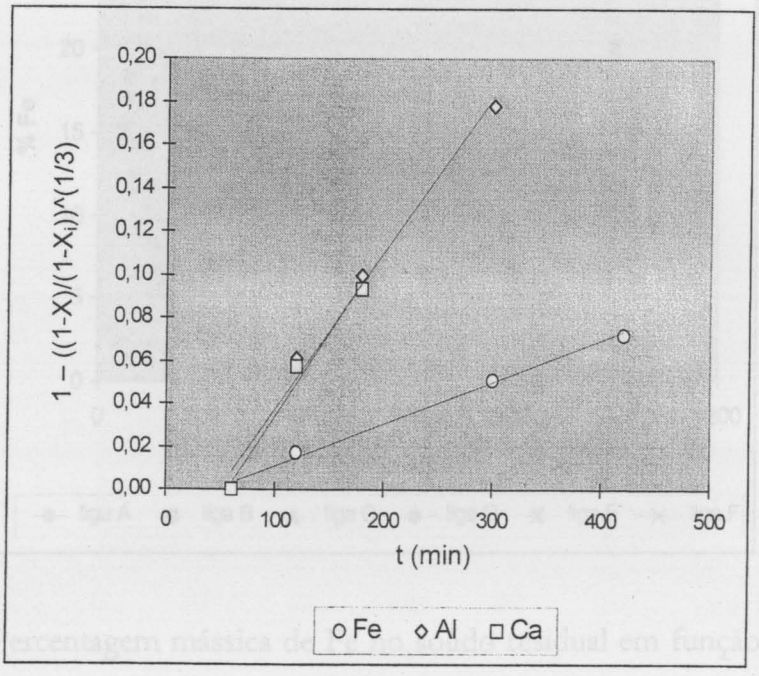


Figura 6.12 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à lixiviação da liga F com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

As curvas cumulativas do resíduo sólido das ligas A, B e C proveniente da lixiviação com HCl ou com HCl + $FeCl_3.6H_2O$, Figuras 5.1.1, 5.2.1 e 5.3.1, revelam que as fases binária e ternária de cálcio favorecem a desagregação e por isso são responsáveis pelos calibres finos obtidos, independentemente da presença do ião férrico. As ligas E e F com menor quantidade daquelas fases, para a concentração de HCl utilizada, necessitam da presença do ião férrico para a desintegração total, e mesmo assim apenas 50% da liga E é desagregada.

A composição química do sólido residual, Figuras 6.13 a 6.18, está de acordo com a análise já efectuada quanto ao comportamento das fases nas ligas de Fe-Si para as lixívias estudadas. Os resultados mostram bem que a fracção granulométrica compreendida entre 100 e 400 μm é a mais pura.

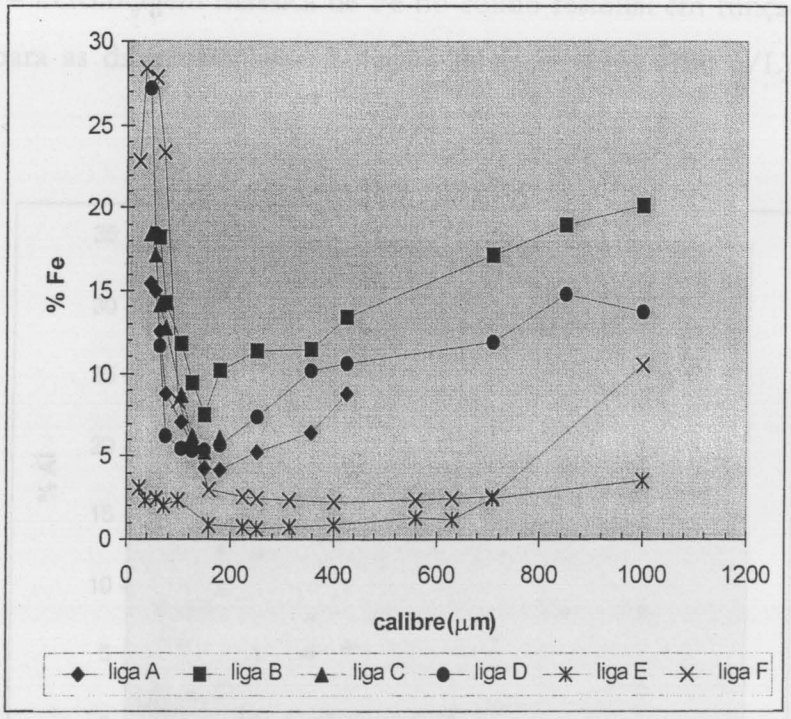


Figura 6.13 – Percentagem mássica de Fe no sólido residual em função do calibre das partículas, para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L).

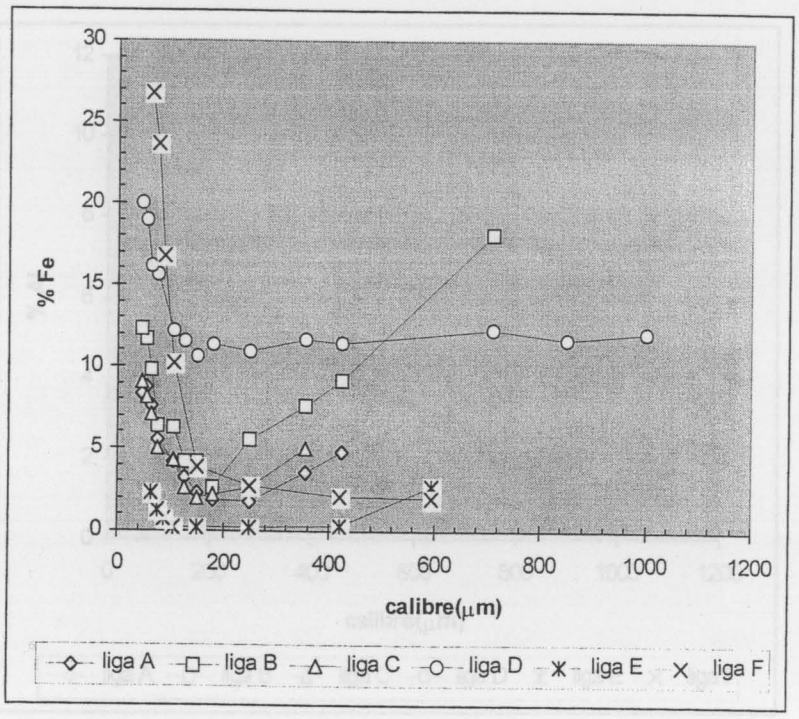


Figura 6.14 – Percentagem mássica de Fe no sólido residual em função do calibre das partículas, para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

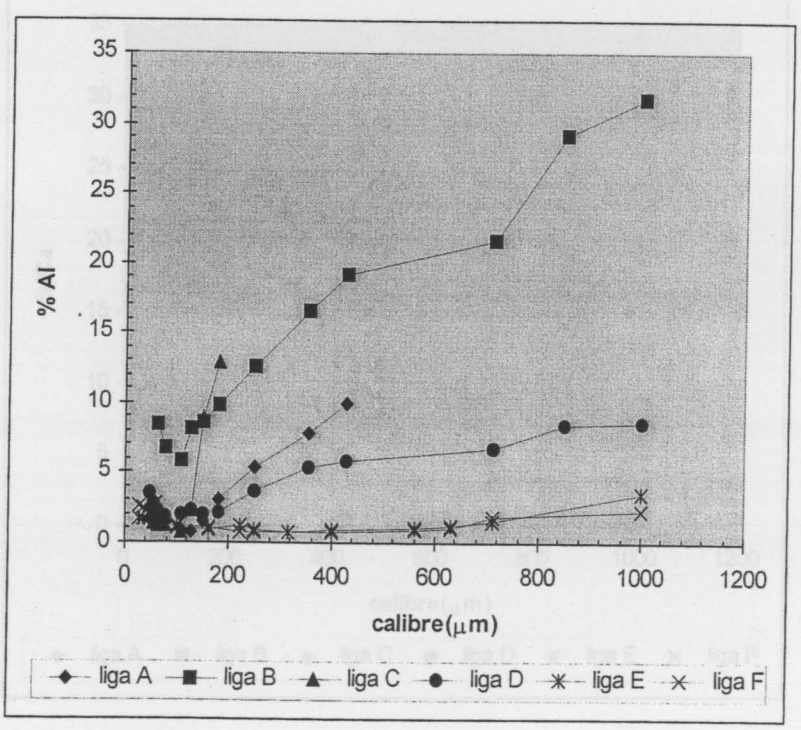


Figura 6.15 – Percentagem mássica de Al no sólido residual em função do calibre das partículas, para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L).

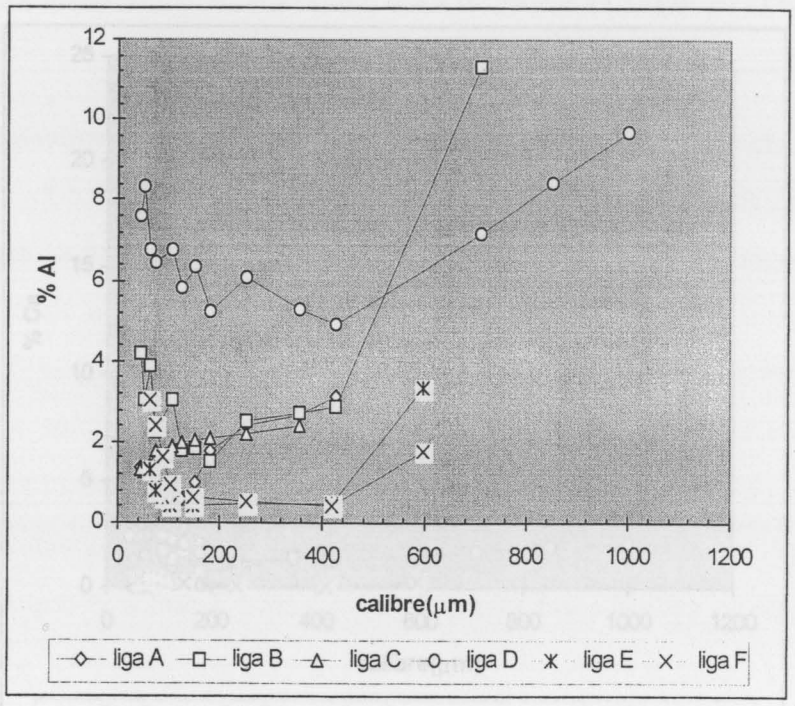


Figura 6.16 – Percentagem mássica de Al no sólido residual em função do calibre das partículas, para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

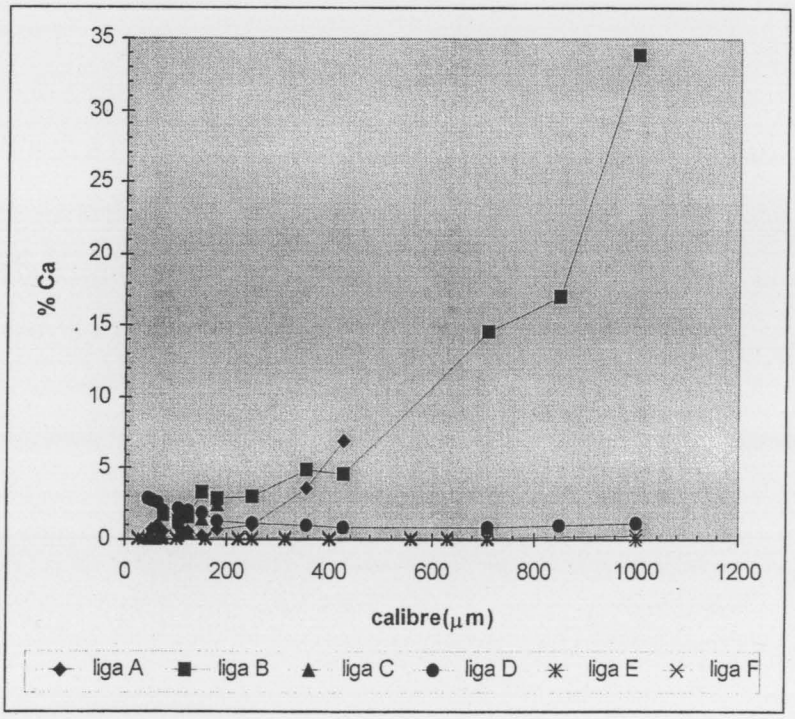


Figura 6.17 – Percentagem mássica de Ca no sólido residual em função do calibre das partículas, para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L).

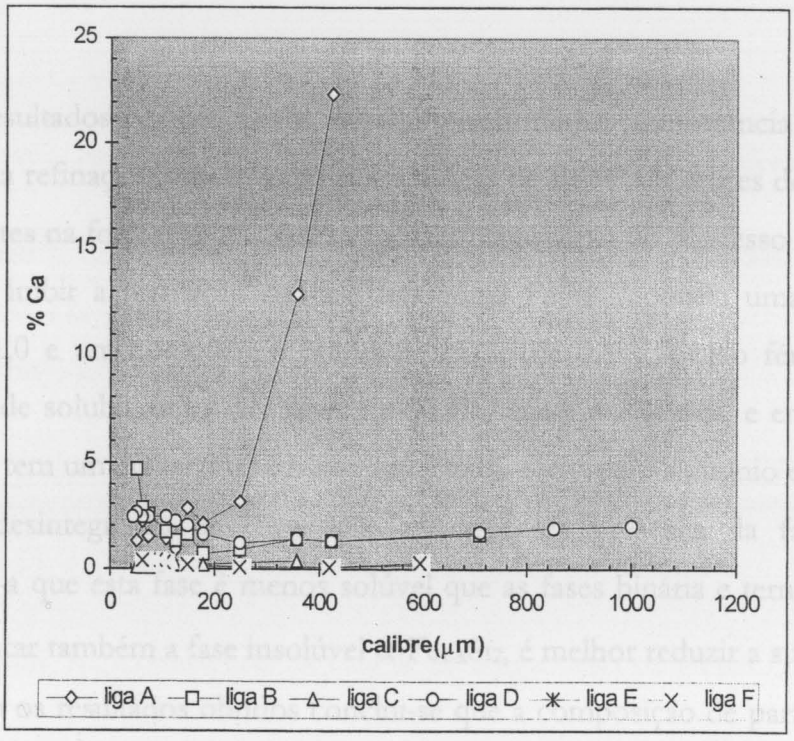


Figura 6.18 – Percentagem mássica de Ca no sólido residual em função do calibre das partículas, para as diferentes ligas. Solução lixiviante: HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a importância da composição estrutural na refinação hidrometalúrgica das ligas de Fe-Si. Os teores de Al e de Ca são determinantes na formação das fases espúreas no decurso do processo de solidificação. É possível inibir a formação da fase tetragonal $FeSi_2$ impondo uma relação Fe/Al inferior a 1,0 e um conteúdo máximo de cálcio de 0,5%. O ião férrico aumenta a velocidade de solubilização das fases Ca-Si, $CaAl_2Si_{1,5}$ e Al-Fe-Si, e em relação à fase quaternária tem um efeito positivo na remoção do ferro e do alumínio e negativo na do cálcio. A desintegração das ligas não necessita da presença da fase quaternária. Atendendo a que esta fase é menos solúvel que as fases binária e ternária de cálcio, e parece arrastar também a fase insolúvel α-$Fe_{1-x}Si_2$, é melhor reduzir a sua formação. De acordo com os resultados obtidos conclui-se que a composição de partida das ligas de Fe-Si para a produção de silício de grau metalúrgico deve ser a seguinte: Si = 92-94%; Fe = 3-3,5%; Al = 3,5-4%; Ca $\leq$ 0,5%.

Uma continuidade deste trabalho pode ser perspectivada de acordo com as seguintes acções:

- estudo e caracterização do comportamento químico das fases Ca-Si, Ca-Al-Si, Al-Fe-Si e Fe-Al-Si-Ca, por adição adequada de elementos ao silício puro;
- determinação de diagramas de equilíbrio termodinâmico com vista ao estabelecimento das condições mais favoráveis à não produção da fase insolúvel $FeSi_2$.

8 - BIBLIOGRAFIA

[1] – Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*, McGraw-Hill, Londres, 1974.

[2] – Anglézio J. C., *Étude du Silicium de Qualité Metallurgique, Definition des* Nuances les *Mieux Adaptées a la Synthese des Silicones*, Tese de Doutoramento, Université de Paris-Sud, Centre D´Orsay, 1990.

[3] – Smith W. F., *Principles of Materials Science and Engineering*, Mcgraw-Hill, Inc., 1996.

[4] – Herzfeld J. e Marais M., Máteriaux, J4550-1-J4550-8, 1965.

[5] – Gomes M. R., Conferência da Escola de Engenharia da UFMG, Brasil, 407-421, 1982.

[6] – Margarido F., *A Importância da Composição Estrutural na Lixiviação de Ligas FeSi*, Tese de Doutoramento, IST/UTL, 1989.

[7] - Raynor G. V. e Rivlin V. G., *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, The Institute of Metals, 47- 48, 1988.

[8] – Schürmann E., Litterscheidt H. e Fünders P., Arch. Eisenhüttenwes, **45**, n° 6, 367-371, 1974.

[9] – Chrétien A., Freundlich W. e Deschanvres A., Comptes Rendus, 1781-1783, 1955.

[10] – Chrétien A., Freundlich W. e Deschanvres A., Comptes Rendus, 784-787, 1956.

[11] – Raynor G. V. e Rivlin V. G., *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, The Institute of Metals, 122-139, 1988.

[12] – Aas H., The Silgrain Process: Silicon Metal from 90% Ferrosilicon, AIME Spec. Tech. Publ. A71-47, 653, 1971.

[13] – Fairchild W., Proc. Electric Furnace Conference, Iowa, 277-289, 1963.

[14] – Gate A. e Wedge H., Proceedings of Electric Furnace Conference, St. Louis, 184-191, 1959.

[15] – Schei A. e Larsen K., Journal du Four Eléctrique, **2**, 27-35, 1982.

[16] – Hyldmo P., Simpósio Internacional de Ferro-ligas do ILAFA, Salvador, pp. 22, 1974.

[17] – Eriksson S. e Santén S., Patente USA 4526612, 1985.

[18] – Motzfeldt K., A Discussion of the Chemistry of the Production of Ferrosilicon, With Special Aim at the Possibilities of Increasing the Silicon Recovery, The Technical University of Norway, Trondheim, Norway, 1960.

[19] – Schei A., Norwegian Journal of Chemistry, Mining and Metallurgy, **27**, 8-9, 152-158, 1967.

[20] – Schei A. e Sandberg O., Selected Topics in High Temperature Chemistry Conference, Oslo, 141-150, 1966.

[21] – Tuset J. K. e Raaness O., Electric Furnace Proceedings, 105-111, 1976.

[22] – Müller M. B., Olsen S. E. e Tuset J. K., Scandanavian Journal of Metallurgy 1, 145-155, 1972.

[23] – Margarido F., Figueiredo M. O., Bastos M. H., 2° Encontro da SPM, Porto, Actas, Tema I, 1985.

[24] – Kumar J. P., Transactions or the SAEST, **11**, 207-236, 1976.

[25] – Voos W., Patente USA 2937929, 1960.

[26] – Boulos M. I., Patente USA 4379777, 1983.

[27] – Santos I. C., Gonçalves A. P., Lemos C. S., Almeida M., Afonso M. H., Cruz M. J., Hydrometallurgy, **23**, 237-246, 1990.

[28] – Voos W., Patente USA 2972521, 1961.

[29] – Margaria T., Rapport Interne PEM, LEC-TM/AL, nº 3137, 1990.

[30] – Mehl R., Bever M. e Rhines F., *Phase Diagrams in Metallurgy*, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1956.

[31] – Juneja J. M. e Mukherjee T. K., Hydrometallurgy, **16**, 69-75, 1986.

[32] – Dietl J., Sollar Cells, **10**, 145, 1983.

[33] – Kolflaath J., Patente USA 2923617, 1960.

[34] – Yagi S. e Kunii D., Chem. Eng. Sci., **16**, 372-379, 1955.

[35] – Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, 2ª ed., Wiley, New York, Cap. 12, 1972.

[36] – Park J. Y. e Levenspiel O., Chem. Eng. Sci., **30**, 1207-1214, 1975.

[37] – Martins J.P. e Margarido F., Materials Chemistry and Physics, **44**, 156-169, 1996.

[38] – Hansen M. e Anderko K., *Constitution of Binary Alloys*, 711-717, McGraw-Hill, New York, 1958.

[39] – Haughton J. L. e Becker M. L., J. Iron Steel Inst., **121**, 315-335, 1930.

[40] – Osawa A. e Murata T., Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, **4**, 228-242, 1940. Em Japonês; tabelas e resumo em Inglês.

[41] – Ageev N. V., Kurnakov N. S., Guseva L. N. e Konenko-Gracheva O. K., nº 1, 5-12, 1940; Chem. Abstr., **36**, 6122, 1942.

[42] – Phragmén G., J. Iron Steel Inst., **114**, 397-403, 1926.

[43] – Hansen M. e Anderko K., *Constitution of Binary Alloys*, 407-408, McGraw-Hill, New York, 1958.

[44] – Gladyshevskii E. I., Kripyakevich P. J. e Bodak O. I., Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal, 12, 3, 447-453, 1967.

[45] – Widera A. e Shäfer H., Z. Nautrforsch, **32 b**, 1349, 1977.

[46] – Lihl F., Burger R., Sturm F. e Ebel H., Arch. für das Eisenhüttenwen, **39**, 11, 877, 1968.

[47] – *Metals Handbook*, vol. 8, 8ª ed., 394-395, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.

[48] – Takeda S. e Mutuzaki K., Tetsu-to-Hagané, **26**, 335-361, 1940.

[49] – Zarechnyuk O. S., German N. V., Yansen T. I., Rykhal R. M. e Muravera A. A., Fazouye Ravnovesiya, met. Splavakh, 69-75, 1981.

[50] – Lin Z. e Chang Y. A., Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30 A, 1081-1095, 1999.

[51] – Dubrous F., Revue de Metallurgie, **6**, 387-395, 1979.

[52] – Dosaj V. D., May J. B. e Jefress R. D., Patente USA 4898712, 1990.

[53] – Margarido F., Martins J.P., Figueiredo M. O., Bastos M. H., Materials Chemistry and Physics, **38**, 342-347, 1994.

[54] – Kubaschewski O. e Evans E. L. L., *Metallurgical Thermochemistry*, London, Pergamon Press, 1979.

[55] – Chase M. W., Davies C. A., Jr., Downey J. R., Jr., Frurip D. J., McDonald R. A. e Syverud A. N., *JANAF Thermochemical Tables*, American Chemical Society e American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 3ª edição, New York, 1986.

[56] – Margarido F., Figueiredo M. O., Materials Science and Engineering, A104, 249-254, 1988.

[57] – Mehl R., Bever M., Rhines F., *Phase Diagrams in Metallurgy*, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill, 1956.

[58] – Margarido F., Figueiredo M. O., Queiroz A. M., Martins J. P., Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 5291-5295, 1997.

[59] – Margarido F., Figueiredo M. O., Bastos M. H., 3° Encontro da SPM, Braga, Actas, 1987 .

[60] – Margarido F., Martins J.P., Gonçalves A., Figueiredo M. O., Materials Science and Engineering, A173, 115-118, 1993.

[61] – Margarido F. e Bastos M. H., Encontro "Materiais 83", Lisboa, 1983.

[62] – Margarido F., Martins J. P., Figueiredo M. O., Bastos M. H., Hydrometallurgy, **34**, 1-11, 1993.

[63] – Fontana M. G. e Greene N. D., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York.

[64] – Wakefield S., Beck F. H., Powell G. W., Corrosion, **40**, 4, 190-194, 1984.

[65] – Sakaguschi Y., Ishizaki M., Kawahara T., Fukai M., Yoshiyagawa M., Aratani F., ISIJ International,vol. **32**, n°5, 643-649, 1992.

[66] – Ubaldini S., Piga L., Fornari P., Massidda R., Hydrometallurgy, **40**, 369-379, 1996.

[67] – Taxiarchou M., Panias D., Douni I., Paspaliaris I., Kontopoulos A., Hydrometallurgy, **46**, 215-227, 1997.

[68] – Dietl J. e Claus H., Patente USA 4308245, 1981.

[69] - Dietl J. e Claus H., Patente USA 4312850, 1982.

[70] – Kramer R. A., Patente USA 4312849, 1982.

[71] – Ramstad H. F. e Richardson F. D., Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221, 1021-1028, 1961.

[72] – Chrysanthou A. e Grieveson P., Journal of Materials Science, **26**, 3463-3476, 1991.

[73] – Dawless K. R., Patente USA 4312846, 1982.

[74] - Dawless K. R., Patente USA 4312848, 1982.

[75] – Dawless K. R., Patente USA 4312847, 1982.

[76] – Dawless K. R., Patente USA 4256717, 1981.

[77] – Kapur V. K. e Choudary U. V., Patente USA 4388286, 1983.

[78] – Dietl J. e Wohlschläger M., Patente USA 4304763, 1981.

[79] – Czeglédi B., Csóvari M., Erdélyi M., Ieli J., Stocker L., Szóke A., Szabó K., Riederauer S., Ormassy M., Terényi G., Csurgay I., Patente Francesa 8116024, 1980.

[80] – *Lange's Handbook of Chemistry*, 11ª ed., McGraw-Hill, Ed. John A. Dean, 1980.

[81] – Martins J.I., *Práticas de Laboratórios de Química*, FEUP, 1986.

[82] – Sá C., *Curso de Introdução à Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise por Raios-X*, CEMUP, Março de 1993.

[83] – Varian Techtron, *Analytical Methods for Flame Spectroscopy.*

[84] – Perry R. H. E Chilton C. H., *Chemical Engineers Handbook*, 5ª edição, Tokyo, McGraw-Hill, Kogakusha, 1973.

[85] – Borges F. S., *Elementos de Cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.

[86] – Rivlin V. G. e Gaynor G. V., International Metals Reviews, **3**, 133-152, 1981.

[87] – Bjerregaard L. et al., Metalog Guide, Stuers, 1992.

[88] – Raynor G. e Rivlin V. G., *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, The Institute of Metals, London, 1988.

[89] – Klug H. e Alexander L., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2ª ed., John Wiley & Sons, 1974.

[90] – Downing J. H., Electric Furnace Steelmaking, 109-114, 1980.

[91] – Dietl J. e Wohlschläger M., Patente USA 4304763, 1981.

[92] – Truit J. K. e Bawa M. S., Patente USA 5208001, 1993.

[93] – Johansson T., Patente USA 4269620, 1981.

[94] – Schürmann E., Litterscheidt H. e Fünders P., Arch. Eisenhüttenwes, **46**, nº 7, 427-432, 1975..

[95] – Schürmann E., Litterscheidt H. e Fünders P., Arch. Eisenhüttenwes, **46**, nº 10, 619-622, 1975.

[96] – Schürmann E., Fünders P. e Litterscheidt H., Arch. Eisenhüttenwes, **46**, nº 8, 473-476, 1975.

[97] – Uhlig H.H., *Corrosion Handbook*, John Wiley and Sons, The Electrochem. Society, New York, 1953.

[98] – Downing J. H., Electric Furnace Proceedings, 54-57, 1975.

[99] – Hunt et al., Production of Solar Grade Silicon from Purified Metallurgical Silicon, em: Record of the 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 125-129, 1976.

[100] – Chu T.L e Chu S. S., J. Electrochem. Soc., **130**, 455-457, 1983.

[101] – *Metals Handbook*, vol. 8, 8ª ed., Metallography, Structures and Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, 89-101, 1973.

[102] – Fallot M., Ann. Phys., **6**, 305-387, 1936.

[103] – Halvorsen G., Patente USA 4539194, 1985.

APÊNDICE A – Rendimentos de extracção das impurezas em função do tempo de lixiviação.

Tabela A1 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação para a liga A. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tempo (min)	HCl			HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
	Fe	Al	Ca	Fe	Al	Ca
0	0	0	0	0	0	0
5	5,6	24,6	19,3	0,7	43,0	38,8
10	9,5	38,8	32,7	11,5	52,3	50,8
20	12,5	55,2	46,7	12,6	74,7	66,6
30	15,8	67,3	62,9	13,8	82,1	74,8
40	16,9	76,3	77,2	14,6	81,6	75,5
60	21,5	83,8	79,5	15,5	89,2	82,0
120	22,9	85,6	78,5	23,5	89,6	80,3
180	25,5	88,3	80,4	35,8	90,0	79,6
300	25,9	89,2	81,0	41,7	86,7	78,0
420	27,4	88,5	79,0	44,7	88,8	77,7
540	27,7	90,7	77,9	51,0	87,7	77,3
855	30,2	92,2	78,1	54,2	88,9	75,8
1560	30,5	93,1	79,0	54,3	90,1	77,6

Tabela A2 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação para a liga B. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tempo (min)	HCl			HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
	Fe	Al	Ca	Fe	Al	Ca
0	0	0	0	0	0	0
5	0,2	6,4	19,7	1,3	14,3	8,8
10	0,3	7,3	20,9	2,1	18,8	11,5
20	0,5	8,1	25,2	2,3	24,6	14,5
30	0,6	8,6	29,8	4,5	26,6	15,9
40	1,3	9,0	30,5	5,3	28,7	17,2
60	2,0	10,1	32,7	5,9	32,2	17,2
120	4,1	13,0	33,2	9,6	39,9	18,7
180	6,3	16,4	38,5	17,2	48,0	20,9
300	12,2	27,3	42,6	29,7	74,2	21,0
420	30,1	46,2	52,5	34,2	79,0	23,5
540	46,9	61,7	57,4	35,5	81,1	25,5
855	-	-	-	45,7	83,2	25,2
1560	-	-	-	55,1	84,2	30,4

Tabela A3 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação para a liga C. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tempo (min)	HCl			HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
	Fe	Al	Ca	Fe	Al	Ca
0	0	0	0	0	0	0
5	0,5	34,0	35,3	1,1	47,6	58,0
10	0,8	40,7	40,5	3,4	56,3	67,9
20	1,4	53,7	60,7	4,0	67,5	61,5
30	1,8	61,7	56,9	5,4	74,1	67,7
40	2,1	66,1	66,2	11,1	76,4	97,2
60	2,2	67,0	63,2	9,6	77,3	94,7
120	2,6	66,9	71,5	10,3	77,7	98,9
180	2,7	69,6	67,9	18,2	78,4	97,6
300	2,8	70,8	70,3	24,5	81,9	97,3
420	4,4	89,0	87,6	38,5	82,0	97,5
540	4,3	87,7	98,7	43,8	83,7	97,9
855	-	-	-	49,5	82,2	98,6
1560	-	-	-	52,5	84,4	98,3

Tabela A4 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca em função do tempo de lixiviação para a liga D. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tempo (min)	HCl			HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
	Fe	Al	Ca	Fe	Al	Ca
0	0	0	0	0	0	0
5	0,2	4,4	22,7	7,8	8,0	18,4
10	0,3	5,8	30,5	9,5	10,1	19,9
20	0,8	6,8	30,4	12,8	17,3	26,3
30	1,2	7,5	31,1	12,4	19,4	26,1
40	1,6	8,0	31,6	14,5	21,2	29,7
60	2,2	8,7	31,9	16,3	23,1	31,3
120	4,3	10,8	33,9	17,4	26,3	30,4
180	5,7	12,2	36,0	18,0	26,9	30,9
300	8,7	18,3	36,0	22,3	28,1	31,3
420	11,8	23,2	42,0	21,9	28,7	31,5
540	16,2	30,0	46,4	22,8	29,9	32,6

Tabela A5 – Rendimentos de extracção do Fe, Al e Ca em função do tempo de lixiviação para a liga E. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tempo (min)	HCl			Tempo (min)	HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
	Fe	Al	Ca		Fe	Al	Ca
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,9	1,2	7,6	5	4,7	0,7	1,9
10	1,4	1,6	7,8	10	17,2	1,0	2,0
20	2,0	2,8	8,7	20	23,1	1,6	2,1
40	3,7	5,2	9,3	30	24,4	2,5	2,2
60	5,2	7,0	16,4	40	28,5	3,8	2,2
120	8,7	11,8	30,2	50	29,7	5,0	2,2
240	19,2	19,4	34,5	60	42,3	6,0	2,3
360	27,8	27,0	46,2	120	45,4	13,2	2,6
480	36,1	35,6	49,2	180	56,3	21,2	3,1
540	37,7	37,7	50,1	300	52,8	37,2	4,3
-	-	-	-	420	62,4	47,3	5,1
-	-	-	-	540	62,7	57,3	5,3

Tabela A6 – Rendimentos de extracção do Fe, do Al e do Ca em função do tempo de lixiviação para a liga F. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tempo (min)	HCl			Tempo (min)	HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
	Fe	Al	Ca		Fe	Al	Ca
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,1	2,0	7,8	5	7,8	3,6	0,5
10	0,1	2,5	9,1	10	9,4	4,8	4,2
20	0,2	3,9	12,3	20	8,5	13,4	6,9
40	0,5	4,2	20,3	30	11,4	16,7	9,0
60	0,6	5,0	26,2	40	13,1	21,2	13,5
120	1,9	10,5	55,7	60	14,9	36,3	26,9
240	4,7	17,9	58,4	120	19,3	47,2	38,7
360	6,7	25,1	64,4	180	26,4	53,5	45,4
480	8,9	31,4	58,3	300	27,3	64,6	47,3
540	9,8	32,5	71,5	420	32,1	59,4	54,0
-	-	-	-	540	30,6	59,6	60,6

APÊNDICE B – Composição granulométrica cumulativa (inferior).

Tabela B1 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga A com HCl (150 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
425	0,0372	0,24	99,76
355	0,0411	0,26	99,50
250	0,0311	0,20	99,30
180	0,0969	0,62	98,68
150	0,1165	0,74	97,94
125	0,6118	3,90	94,04
106	0,5174	3,30	90,74
75	4,2207	26,91	63,84
63	6,0580	38,62	25,22
53	2,5041	15,96	9,25
45	1,0249	6,53	2,72
Resto	0,4268	2,72	0,00
Soma	15,6865	100	-

Tabela B2 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga A com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
425	0,0550	0,32	99,68
355	0,0498	0,29	99,40
250	0,0480	0,28	99,12
180	0,0918	0,53	98,59
150	0,1278	0,74	97,85
125	0,5124	2,95	94,90
106	0,5002	2,88	92,02
75	5,4706	31,53	60,48
63	7,1821	41,40	19,09
53	1,9690	11,35	7,74
45	1,2855	7,41	0,33
Resto	0,0569	0,33	0,00
Soma	17,3491	100	-

Tabela B3 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga B com HCl (150 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
1000	0,0856	0,60	99,40
850	0,0097	0,07	99,34
710	0,0156	0,11	99,23
425	0,0659	0,46	98,77
355	0,0462	0,32	98,44
250	0,1984	1,38	97,06
180	0,7736	5,40	91,67
150	0,6238	4,35	87,32
125	7,1937	50,17	37,14
106	3,3200	23,15	13,99
75	1,4127	9,85	4,14
63	0,5930	4,14	0,00
Soma	14,3382	100	-

Tabela B4 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga B com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
710	0,0246	0,15	99,85
425	0,0749	0,45	99,40
355	0,0395	0,24	99,16
250	0,0447	0,27	98,89
180	0,2584	1,56	97,33
150	0,2903	1,75	95,58
125	0,6350	3,83	91,75
106	0,9053	5,46	86,29
75	4,0906	24,68	61,61
63	6,0951	36,77	24,83
53	3,5699	21,54	3,30
45	0,5462	3,30	0,00
Soma	16,5745	100	-

Tabela B5 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga C com HCl (150 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
180	0,0286	0,19	99,81
150	0,0324	0,22	99,59
125	0,2238	1,51	98,08
106	0,3782	2,55	95,53
75	2,2598	15,24	80,29
63	4,0038	27,00	53,29
53	1,2807	8,64	44,65
45	4,3201	29,13	15,52
Resto	2,3013	15,52	0,00
Soma	14,8287	100	-

Tabela B6 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga C com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
355	0,0892	0,53	99,47
250	0,0679	0,40	99,07
180	0,0949	0,56	98,50
150	0,0321	0,19	98,31
125	0,1608	0,95	97,36
106	0,3342	1,98	95,38
75	2,3463	13,93	81,45
63	7,3992	43,91	37,54
53	4,7250	28,04	9,49
45	1,4664	8,70	0,79
Resto	0,1332	0,79	0,00
Soma	16,8492	100	-

Tabela B7 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga D com HCl (150 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
1000	8,7869	71,05	28,95
850	0,0102	0,08	28,86
710	0,0222	0,18	28,68
425	0,0493	0,40	28,28
355	0,0191	0,15	28,13
250	0,1152	0,93	27,20
180	0,3234	2,62	24,58
150	0,2775	2,64	22,34
125	0,3476	2,81	19,53
106	0,3672	2,97	16,56
75	0,5615	4,54	12,02
63	0,3189	2,58	9,44
53	0,5549	4,49	4,95
45	0,5451	4,41	0,55
Resto	0,0674	0,55	0,00
Soma	12,3664	100	-

Tabela B8 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga D com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
1000	0,8967	6,63	93,37
850	0,9384	6,94	86,42
710	0,9549	7,07	79,36
425	0,9197	6,80	72,55
355	0,8711	6,45	66,11
250	0,8860	6,56	59,55
180	0,9672	7,16	52,39
150	1,0060	7,44	44,95
125	0,9544	7,06	37,89
106	0,7860	5,82	32,07
75	0,8540	6,32	25,76
63	0,8175	6,05	19,71
53	0,8067	5,97	13,74
45	0,8931	6,61	7,13
Resto	0,9636	7,13	0,00
Soma	13,5153	100	-

BIBLIOTECA F.E. PORTO

Tabela B9 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga E com HCl (150 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
1000	32,1498	69,63	30,37
710	1,3057	2,83	27,55
630	0,4202	0,91	26,64
560	0,9347	2,02	24,61
400	3,3475	7,25	17,36
315	1,8663	4,04	13,32
250	0,6355	1,38	11,94
224	0,5770	1,25	10,69
160	1,3696	2,97	7,73
100	1,2519	2,71	5,02
71	0,5419	1,17	3,84
56	0,4402	0,95	2,89
36	0,9215	2,00	0,89
25	0,4126	0,89	0
Soma	46,1744	100	-

Tabela B10 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga E com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
595	23,5670	51,87	48,13
420	2,6427	5,82	42,32
250	8,9389	19,67	22,65
149	6,2671	13,79	8,85
105	1,8033	3,97	4,88
88	0,5771	1,27	3,61
74	0,4161	0,92	2,70
63	0,8324	1,83	0,87
Resto	0,3939	0,87	0,00
Soma	45,4385	100	-

Tabela B11– Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga F com HCl (150 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
1000	8,5464	18,31	81,69
710	3,1297	6,71	74,98
630	2,2481	4,82	70,16
560	2,0424	4,38	65,78
400	8,9891	19,26	46,52
315	6,1063	13,09	33,44
250	2,2639	4,85	28,58
224	2,2210	4,76	23,83
160	3,2704	7,01	16,82
100	2,7386	5,87	10,95
71	1,3567	2,91	8,04
56	0,9175	1,97	6,07
36	2,1382	4,58	1,49
25	0,6965	1,49	0,00
Soma	46,6648	100	-

Tabela B12 – Sólido residual resultante da lixiviação de uma amostra da liga F com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre (μm)	Massa (g)	% mássica	% cumulativa inferior
595	1,2265	2,74	97,26
420	7,3623	16,43	80,83
250	16,3958	36,60	44,23
149	10,8398	24,20	20,03
105	3,3048	7,38	12,65
88	1,0920	2,44	10,22
74	0,8942	2,00	8,22
63	0,9651	2,15	6,07
Resto	2,7179	6,07	0,00
Soma	44,7984	100	-

APÊNDICE C – Doseamentos químicos.

Tabela C1 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual da liga A. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre	HCl			HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
(μm)	Fe	Al	Ca	Fe	Al	Ca
425	8,83	6,99	9,93	4,80	3,12	22,37
355	6,38	3,58	7,83	3,58	2,66	12,86
250	5,26	2,08	5,38	1,75	2,43	3,11
180	4,17	0,94	3,04	1,88	1,80	2,11
150	4,34	0,77	1,56	2,33	0,99	2,82
125	5,61	0,33	0,83	3,26	0,57	0,89
106	7,02	0,53	0,92	4,17	0,86	1,45
75	8,83	0,91	1,35	5,48	0,94	1,51
63	12,52	0,60	1,84	7,59	1,25	2,25
53	15,04	0,99	2,91	8,79	1,31	1,37
45	15,42	0,79	2,42	8,38	1,36	1,31
Resto	15,2	1,28	0,79	14,08	3,44	2,85

Tabela C2 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual da liga B. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre	HCl			Calibre	HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
(μm)	Fe	Al	Ca	(μm)	Fe	Al	Ca
1000	20,13	31,85	33,90	710	18,16	11,30	1,59
850	18,99	29,11	17,09	425	9,12	2,88	1,30
710	17,19	21,61	14,57	355	7,61	2,71	1,45
425	13,37	19,14	4,68	250	5,57	2,50	0,95
355	11,51	16,62	4,86	180	2,59	1,52	0,66
250	11,32	12,63	2,98	150	4,14	1,82	1,59
180	10,22	9,77	2,94	125	4,19	1,79	1,35
150	7,46	8,55	3,30	106	6,22	3,03	1,70
125	9,38	8,18	1,58	75	6,39	2,26	2,51
106	11,82	5,80	1,35	63	9,81	3,89	2,84
75	14,21	6,82	1,71	53	11,64	3,03	4,72
63	18,20	8,45	2,20	45	12,34	4,21	4,03

Tabela C3 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual da liga C. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre	HCl			Calibre	HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
(μm)	Fe	Al	Ca	(μm)	Fe	Al	Ca
180	6,07	12,93	2,51	355	5,04	2,43	0,36
150	5,20	8,93	1,46	250	2,63	2,20	0,31
125	6,23	2,32	0,63	180	2,20	2,09	0,19
106	8,66	0,84	0,33	150	2,01	2,05	019
75	12,70	1,24	0,22	125	2,64	2,00	0,18
63	14,11	1,21	0,12	106	4,31	1,86	0,14
53	17,14	1,38	0,07	75	5,03	1,80	0,11
45	18,40	1,90	0,08	63	7,08	1,43	0,13
Resto	19,65	1,62	0,08	53	8,10	1,24	0,14
				45	9,09	1,31	0,15
				Resto	11,79	1,53	0,24

Tabela C4 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual da liga D. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre	HCl			HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
(μm)	Fe	Al	Ca	Fe	Al	Ca
1000	13,74	8,56	1,12	12,13	9,69	2,03
850	14,78	8,48	1,08	11,68	8,44	1,97
710	11,84	6,79	0,92	12,31	7,20	1,71
425	10,65	5,84	0,89	11,42	4,93	1,28
355	10,15	5,34	0,99	11,64	5,30	1,40
250	7,40	3,65	1,12	10,96	6,10	1,25
180	5,68	2,22	1,27	11,32	5,24	1,62
150	5,31	2,03	1,91	10,63	6,34	2,03
125	5,37	2,25	1,97	11,51	5,81	2,19
106	5,44	2,05	2,14	12,16	6,75	2,47
75	6,17	1,83	2,01	15,61	6,45	2,43
63	11,71	2,27	2,55	16,13	6,75	2,43
53	18,41	2,79	2,76	18,91	8,31	2,67
45	27,26	3,52	2,89	19,99	7,60	2,48
Resto	34,10	5,74	5,21	22,23	14,92	6,96

Tabela C5 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual da liga E. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre	HCl			Calibre	HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
(μm)	Fe	Al	Ca	(μm)	Fe	Al	Ca
1000	3,50	3,49	0,06	595	2,74	3,38	0,18
710	2,48	1,56	0,03	420	0,31	0,47	0,07
630	1,13	1,21	0,03	250	0,26	0,46	0,08
560	1,25	1,04	0,03	149	0,24	0,43	0,07
400	0,84	0,85	0,03	105	0,25	0,44	0,10
315	0,77	0,80	0,03	88	0,73	0,65	0,32
250	0,63	0,87	0,03	74	1,24	0,80	0,34
224	0,78	1,17	0,03	63	2,28	1,33	0,34
160	091	0,99	0,03	Resto	3,66	1,35	0,32
100	2,33	1,12	0,03				
71	2,05	1,51	0,04				
56	2,43	1,82	0,04				
36	2,34	1,70	0,05				
25	3,06	1,63	0,04				

Tabela C6 – Percentagens de Fe, Al e Ca presentes no sólido residual da liga E. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Calibre	HCl			Calibre	HCl + $FeCl_3.6H_2O$		
(μm)	Fe	Al	Ca	(μm)	Fe	Al	Ca
1000	10,51	2,36	0,27	595	1,95	1,78	0,34
710	2,57	1,84	0,19	420	2,07	0,44	0,12
630	2,50	1,05	0,11	250	2,66	0,52	0,14
560	2,38	0,98	0,10	149	3,90	0,65	0,17
400	2,22	0,84	0,09	105	10,22	0,96	0,26
315	2,33	0,78	0,08	88	16,81	1,62	0,45
250	2,48	0,74	0,08	74	23,63	2,44	0,39
224	2,61	0,76	0,07	63	26,79	3,04	0,43
160	3,04	1,07	0,09	Resto	25,71	3,63	0,49
100	8,37	1,22	0,08				
71	23,34	1,83	0,06				
56	27,89	2,71	0,06				
36	28,39	2,48	0,07				
25	22,83	2,67	0,09				

Tabela C7 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual da liga A. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

HCl		HCl + $FeCl_3.6H_2O$	
Calibre (μm)	**% impurezas**	**Calibre (μm)**	**% impurezas**
425	25,74	425	30,29
355	17,78	355	19,71
250	12,72	250	7,3
180	8,16	180	5,79
150	6,66	150	6,14
125	6,77	125	4,72
106	8,47	106	6,49
75	11,09	75	7,92
63	14,95	63	11,09
53	18,94	53	11,47
45	18,62	45	11,04
Resto	17,27	Resto	23,37

Tabela C8 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual da liga B. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

HCl		HCl + $FeCl_3.6H_2O$	
Calibre (μm)	**% impurezas**	**Calibre (μm)**	**% impurezas**
1000	85,87	710	31,05
850	65,19	425	13,3
710	53,36	355	11,77
425	37,19	250	9,01
355	32,98	180	4,77
250	26,93	150	7,55
180	22,92	125	7,33
150	19,32	106	10,95
125	19,14	75	11,16
106	18,97	63	16,54
75	22,74	53	19,39
63	28,85	45	20,58

Tabela C9 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual da liga C. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

HCl		HCl + $FeCl_3.6H_2O$	
Calibre (μm)	**% impurezas**	**Calibre (μm)**	**% impurezas**
180	21,51	355	7,84
150	15,6	250	5,15
125	9,18	180	4,48
106	9,84	150	4,25
75	14,15	125	4,82
63	15,44	106	6,31
53	18,59	75	6,93
45	20,38	63	8,63
resto	21,35	53	9,48
		45	10,54
		resto	13,57

Tabela C10 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual da liga D. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

HCl		HCl + $FeCl_3.6H_2O$	
Calibre (μm)	**% impurezas**	**Calibre (μm)**	**% impurezas**
1000	23,42	1000	23,85
850	24,34	850	22,09
710	19,55	710	21,22
425	17,37	425	17,63
355	16,47	355	18,34
250	12,16	250	18,30
180	9,17	180	18,19
150	9,25	150	19,00
125	9,59	125	19,50
106	9,64	106	21,38
75	10,00	75	24,49
63	16,53	63	25,32
53	23,97	53	29,89
45	33,67	45	30,07
resto	45,06	resto	44,10

Tabela C11 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual da liga E. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

HCl		HCl + $FeCl_3.6H_2O$	
Calibre (μm)	**% impurezas**	**Calibre (μm)**	**% impurezas**
1000	7,05	595	6,29
710	4,07	420	0,85
630	2,38	250	0,80
560	2,32	149	0,74
400	1,72	105	0,79
315	1,60	88	1,70
250	1,54	74	2,39
224	1,99	63	3,95
160	1,93	Resto	5,33
100	3,49		
71	3,59		
56	4,29		
36	4,09		
25	4,74		

Tabela C12 – Somatório das percentagens de Fe, Al e Ca presentes nas partículas do sólido residual da liga F. Soluções lixiviantes: HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

HCl		HCl + $FeCl_3.6H_2O$	
Calibre (μm)	**% impurezas**	**Calibre (μm)**	**% impurezas**
1000	13,14	595	4,08
710	4,61	420	2,63
630	3,66	250	3,14
560	3,45	149	4,73
400	3,14	105	11,44
315	3,20	88	18,88
250	3,30	74	26,45
224	3,44	63	30,25
160	4,20	Resto	29,83
100	9,67		
71	25,23		
56	30,66		
36	30,94		
25	25,60		

APÊNDICE D – Resultados das observações efectuadas por SEM/EDS.

Nas Tabelas D1 a D16 apresentam-se as composições químicas das fases identificadas nas amostras iniciais das ligas A, B, C, D, E e F e respectivo sólido residual proveniente das lixiviações com HCl (150 g/L) e HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Tabela D1 – Liga inicial A.

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	1,97	0,38	45,90	51,25	-	0,32	0,18	-	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	11,88	5,74	34,27	44,56	1,29	0,40	0,30	-	1,54
F5	Al-Ca-Si	34,89	27,88	0,78	36,35	-	0,01	-	-	0,09
F6	Ca-Si	0,64	42,75	0,46	55,90	0,06	-	-	-	0,18

Tabela D2 – Sólido residual da lixiviação da liga A com HCl (150 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	1,97	0,38	45,90	51,25	-	0,32	0,18	-	-
F2	Fe-Si	3,20	0,14	42,65	53,38	0,07	-	0,21	0,11	0,23

Tabela D3 – Sólido residual da lixiviação da liga A com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	1,97	0,38	45,90	51,25	-	0,32	0,18	-	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	15,19	8,81	29,65	44,78	0,74	0,41	0,14	0,04	0,23

Tabela D4 – Liga inicial B.

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	3,96	0,32	46,22	49,10	0,15	-	0,24	-	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	24,46	7,12	33,93	33,36	0,24	0,09	0,30	0,51	-
F4	Al-Fe-Si	40,73	0,33	26,21	30,78	0,22	0,40	0,51	0,11	0,70
F5	Al-Ca-Si	34,43	27,94	0,25	35,93	-	-	0,47	0,98	-

Tabela D5 – Sólido residual da lixiviação da liga B com HCl (150 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	3,83	0,08	48,88	45,98	0,10	0,03	0,27	0,83	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	22,75	7,56	35,32	33,09	-	0,15	0,37	0,19	0,58

Tabela D6 – Sólido residual da lixiviação da liga B com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	3,82	-	45,34	49,95	-	0,09	0,09	-	0,70
F2	Fe-Si	3,59	-	44,37	50,55	-	0,36	0,12	1,02	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,10	7,38	34,65	34,46	-	0,05	0,32	0,04	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,72	7,14	34,12	34,73	-	0,08	0,14	0,07	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,23	7,27	34,24	34,58	-	0,10	0,58	-	-

Tabela D7 – Liga inicial C.

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	4,88	2,14	39,72	51,2	0,22	0,11	1,03	0,71	-
F2	Fe-Si	1,63	0,17	45,15	52,68	-	-	-	0,17	0,19
F3	Al-Fe-Si-Ca	13,86	7,03	31,34	46,16	0,33	0,20	0,39	0,65	-
F5	Al-Ca-Si	34,89	27,88	0,78	36,35	-	0,01	-	-	0,09
F6	Ca-Si	0,64	42,75	0,46	55,90	0,06	-	-	-	0,18

Tabela D8 – Sólido residual da lixiviação da liga C com HCl (150 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	1,57	-	45,18	52,57	-	0,05	0,33	0,30	-
F2	Fe-Si	4,29	1,66	42,14	50,93	0,20	0,10	0,43	0,02	0,21
F3	Al-Fe-Si-Ca	11,96	4,76	31,86	47,21	2,60	0,21	0,69	0,56	0,14

Tabela D9 – Sólido residual da lixiviação da liga C com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	1,63	-	44,83	52,42	0,11	-	0,75	-	0,27

Tabela D 10 – Liga inicial D.

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	3,36	-	52,44	43,28	-	-	0,20	-	0,21
F3	Al-Fe-Si-Ca	20,30	8,0	40,40	29,95	0,13	-	0,47	0,37	0,39
F4	Al-Fe-Si	38,34	0,10	27,56	31,34	0,42	0,48	0,67	-	1,10
F5	Al-Ca-Si	33,42	28,97	2,26	33,34	0,34	-	0,62	1,05	-
F7	Al-Fe-Si-Ti	11,0	1,07	35,46	28,11	23,71	-	0,42	-	0,21

Tabela D11 – Sólido residual da lixiviação da liga D com HCl (150 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	2,12	-	45,83	51,91	-	0,06	0,09	-	-
F2	Fe-Si	2,82	0,13	44,95	51,59	0,14	0,12	0,25	-	-
F2	Fe-Si	2,67	-	45,72	50,87	-	-	-	0,58	0,16
F3	Al-Fe-Si-Ca	22,95	7,46	35,37	33,55	0,01	0,20	0,45	-	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	29,01	16,31	5,91	47,19	0,27	0,42	-	0,88	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	22,47	7,53	34,31	34,83	0,01	0,09	0,61	0,15	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	21,66	7,05	34,59	35,92	-	-	0,75	-	-
F4	Al-Fe-Si	39,20	0,01	27,73	31,27	0,08	0,20	1,51	0,01	-
F5	Al-Ca-Si	34,02	27,47	0,60	37,90	-	-	-	-	-
F7	Al-Fe-Si-Ti	10,42	1,97	16,63	48,60	16,66	3,12	1,67	0,93	-

Tabela D 12 – Sólido residual da lixiviação da liga D com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	1,99	-	45,33	52,06	-	0,17	0,29	0,16	0,01
F2	Fe-Si	2,57	0,07	45,06	51,31	-	-	0,38	0,44	0,16
F2	Fe-Si	1,99	0,01	46,18	50,88	-	0,21	0,03	0,17	0,54
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,20	7,77	34,55	33,33	-	0,15	0,77	0,02	0,21
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,56	7,10	32,27	35,83	-	-	0,73	0,10	0,41
F3	Al-Fe-Si-Ca	11,66	22,98	18,67	45,70	-	-	0,22	0,44	0,32
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,20	6,95	34,99	34,20	-	0,43	0,35	-	0,39
F3	Al-Fe-Si-Ca	22,83	7,69	34,57	33,93	-	0,17	0,59	0,10	0,41
F4	Al-Fe-Si	39,57	0,27	27,80	30,59	-	0,46	1,00	-	0,31

Tabela D 13 – Liga inicial E.

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	5,50	0,08	46,52	46,88	-	0,34	0,41	0,05	0,23
F3	Al-Fe-Si-Ca	26,27	5,68	31,73	33,02	-	-	0,66	1,43	0,96
F3	Al-Fe-Si-Ca	24,66	6,38	34,37	32,51	-	0,01	0,48	1,48	-
F4	Al-Fe-Si	31,63	-	38,78	28,15	0,17	0,21	0,13	0,07	0,83
F4	Al-Fe-Si	37,90	-	27,24	32,29	-	0,51	1,56	-	0,29
F5	Al-Ca-Si	35,48	24,95	0,88	36,30	0,31	-	0,24	0,49	-
F9	Al-Cu	45,70	-	1,25	0,99	0,06	0,06	-	47,18	0,68

Tabela D 14 – Sólido residual da lixiviação da liga E com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	5,16	-	52,59	41,47	0,04	-	0,49	-	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	21,72	6,84	38,87	30,73	-	-	0,72	-	1,13
F3	Al-Fe-Si-Ca	29,11	3,04	41,13	23,34	-	-	0,84	1,63	0,91
F4	Al-Fe-Si	32,69	-	35,32	30,53	-	-	1,46	-	-
F4	Al-Fe-Si	26,48	-	49,06	24,41	-	-	0,04	-	-
F4	Al-Fe-Si	16,57	0,54	50,17	27,93	-	-	0,68	3,94	0,17
F4	Al-Fe-Si	31,74	0,24	39,44	25,27	0,01	-	0,54	2,60	0,15
F7	Al-Fe-Si-Ti	18,02	0,54	34,31	24,28	19,18	-	0,52	2,11	1,03
F13	Al-Fe-Si-Cu	27,29	0,06	19,67	17,71	-	-	0,65	33,88	0,74

Tabela D 15 – Liga inicial F.

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	2,12	0,12	42,05	52,04	0,26	0,03	0,33	-	-
F3	Al-Fe-Si-Ca	23,02	6,60	35,56	33,43	0,05	0,14	0,13	-	0,97
F4	Al-Ca-Si	34,48	27,54	1,21	35,69	-	0,09	-	0,97	-
F5	Ca-Si	0,79	41,39	1,20	55,16	-	-	-	1,32	-

Tabela D16 – Sólido residual da lixiviação da liga F com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

Designação da fase	Fase	% ponderal dos elementos químicos								
		Al	Ca	Fe	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Ni
F2	Fe-Si	2,31	0,04	51,31	45,41	-	-	0,46	0,03	0,39
F2	Fe-Si	2,00	0,10	51,07	45,25	-	-	0,31	0,85	0,42
F2	Fe-Si	2,19	0,10	52,82	44,38	-	-	0,27	0,50	0,28
F2	Fe-Si	3,44	0,01	52,94	42,49	-	-	0,31	0,52	0,29
F3	Al-Fe-Si-Ca	19,88	7,45	41,04	29,93	-	-	0,45	1,12	0,13
F3	Al-Fe-Si-Ca	19,94	7,83	41,40	30,24	0,01	-	0,44	-	0,14
F7	Al-Fe-Si-Ti	11,24	0,15	36,36	25,11	25,77	-	0,93	-	0,44
F12	Al-Fe-Si-Ca-Cu	8,52	28,67	7,47	41,92	0,12	-	0,10	12,85	0,34

APÊNDICE E - Composição química das diferentes fases identificadas por SEM/EDS.

Fe-Si

Percentagem mássica de cada elemento químico	
Fe	Si
52,59	41,71
52,44	43,28
51,35	45,41
51,07	45,25
51,64	44,32
52,28	44,38
52,94	42,49
45,83	51,91
43,39	47,14
44,95	51,59
45,72	50,87
45,33	52,06
45,06	51,31
46,18	50,88
45,90	51,25
46,22	49,10
45,15	52,68

Ca-Si

Percentagem mássica de cada elemento químico	
Ca	Si
41,39	55,16
43,07	55,16
42,75	55,90

Al-Fe-Si

Percentagem mássica de cada elemento químico		
Al	Fe	Si
31,63	38,78	28,15
37,90	27,24	32,29
40,97	21,38	36,75
26,48	49,06	24,41
38,34	27,56	31,34
16,57	50,17	27,93
31,74	39,44	25,27
31,46	36,32	31,75
25,65	48,28	25,98
21,91	48,83	29,06
39,20	27,73	31,27
39,57	27,80	30,59
40,73	26,21	30,78

Ca-Al-Si

Percentagem mássica de cada elemento químico		
Ca	Al	Si
28,97	33,42	33,34
27,11	33,56	37,75
23,35	27,55	47,24
27,47	34,02	37,90
17,47	17,91	62,00
24,95	35,48	36,30
27,54	34,48	35,69
27,88	34,89	36,35
27,94	34,43	35,93

Al-Fe-Si-Ca

Percentagem mássica de cada elemento químico			
Al	**Fe**	**Si**	**Ca**
21,72	38,87	30,73	6,84
20,30	40,40	29,95	8,00
29,11	41,13	23,34	3,04
20,46	42,66	30,05	6,83
22,40	41,33	30,35	5,93
21,52	41,03	30,47	6,98
21,34	41,63	29,97	7,07
20,35	42,77	29,75	7,13
26,27	31,73	33,02	5,68
24,66	34,37	32,51	6,38
19,88	41,04	29,93	7,45
23,02	35,56	33,43	6,60
19,63	40,21	30,91	8,01
19,94	41,40	30,24	7,83
20,46	41,39	29,72	8,22
22,95	33,55	35,37	7,46
22,47	34,31	34,83	7,53
21,66	34,59	35,92	7,05
23,20	34,55	33,33	7,77
23,20	34,49	34,20	6,95
11,66	18,67	45,70	22,98
22,83	34,57	33,93	7,69
23,56	32,27	35,83	7,10
11,88	34,27	44,56	5,74
24,46	33,93	33,36	7,12

APÊNDICE F – Tratamento dos resultados experimentais – Aplicação do *Cracking Shrinking Model*

Nas Tabelas F1 a F8, F(X) representa a função:

$$F(X)=1-\left(\frac{1-X}{1-X_i}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (F.1)$$

Tabela F1 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga A – ensaio com HCl (150 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,158)	Al (X_i=0,673)	Ca (X_i=0,629)
30	15,8	67,3	62,9	0	0	0
40	16,9	76,3	77,2	-	-	-
60	21,5	83,8	79,5	-	-	-
120	22,9	85,6	78,5	0,028	0,242	0,165
180	25,5	88,3	80,4	0,039	0,292	0,190

Tabela F2 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga A – ensaio com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)	
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,138)	Ca (X_i=0,748)
30	13,8	82,1	74,8	0	0
40	14,6	81,6	75,5	0,003	0,009
60	15,5	89,2	82,0	0,007	-
120	23,5	89,6	80,3	0,039	0,079
180	35,8	90,0	79,6	0,094	0,068
300	41,7	86,7	78,0	0,122	-
420	44,7	88,8	77,7	0,138	-

Tabela F3 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga B – ensaio com HCl (150 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,019)	Al (X_i=0,095)	Ca (X_i=0,320)
50	1,9	9,5	32,0	0	0	0
60	2,0	10,1	32,7	0,0003	0,002	0,003
120	4,1	13,0	33,2	0,0075	0,013	0,006
180	6,3	16,4	38,5	0,0152	0,026	0,033
300	12,2	27,3	42,6	-	-	0,055

Tabela F4 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga B – ensaio com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,055)	Al (X_i=0,300)	Ca (X_i=0,175)
50	5,5	30,0	17,5	0	0	0
60	5,9	32,2	17,2	0,0013	0,011	-
120	9,6	39,9	18,7	0,0146	0,050	0,005
180	17,2	48,0	20,9	0,0430	0,094	-
300	29,7	74,2	21,0	0,0938	0,283	0,014
420	34,2	79,0	23,5	0,1136	0,331	0,025

Tabela F5 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga C – ensaio com HCl (150 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,018)	Al (X_i=0,617)	Ca (X_i=0,569)
30	1,8	61,7	56,9	0	0	0
40	2,1	66,1	66,2	0,001	-	-
60	2,2	67,0	63,2	0,0014	-	0,011
120	2,6	66,9	71,5	0,0027	0,047	-
180	2,7	69,6	67,9	-	0,074	0,055
300	2,8	70,8	70,3	-	-	0,079

Tabela F6 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga C – ensaio com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,040)	Al (X_i=0,675)	Ca (X_i=0,615)
20	4,0	67,5	61,5	0	0	0
30	5,4	74,1	67,7	0,005	0,073	-
40	11,1	76,4	97,2	0,025	0,101	0,497
60	9,6	77,3	94,7	0,020	0,113	0,378

Tabela F7 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga F – ensaio com HCl (150 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,018)	Al (X_i=0,617)	Ca (X_i=0,569)
60	0,6	5,0	26,2	0	0	0
120	1,9	10,5	55,7	0,0044	0,020	-
240	4,7	17,9	58,4	0,0139	0,047	0,174
360	6,7	25,1	64,4	0,0209	0,076	0,216
480	8,9	31,4	58,3	0,0286	0,103	0,173

Tabela F8 – Aplicação do *Cracking Shrinking Model* à liga F – ensaio com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

t(min)	Rendimento (%)			F (X)		
	Fe	Al	Ca	Fe (X_i=0,018)	Al (X_i=0,617)	Ca (X_i=0,569)
60	14,9	36,3	26,9	0	0	0
120	19,3	47,2	38,7	0,0175	0,061	0,057
180	26,4	53,5	45,4	-	0,100	0,093
300	27,3	64,6	47,3	0,0511	0,178	-
420	32,1	59,4	54,0	0,0725	-	-

Tabela F9 - Valores de t_c para as diversas ligas, para os ensaios com HCl (150 g/L) e com HCl (150 g/L) + $FeCl_3.6H_2O$ (135 g/L).

	t_c (min)	
	HCl	**HCl + $FeCl_3.6H_2O$**
Liga A	21,2	16,2
Liga B	60	56,7
Liga C	20,8	11,4
Liga F	52	49,4

Cálculo das constantes cinéticas

A – Ensaio com HCl

$$k_{1,i} = \frac{\rho \times w_i \times R}{100 \times M_i \times C_A^o \times \tau_i} \qquad \text{(F.2)}$$

B – Ensaio com HCl + $FeCl_3.6H_2O$

$$\tau_i' = \frac{\rho \times w_i \times R}{100 \times M_i \left(b_i \times k_{1,i} \times C_A^o + b_i' \times k_{2,i} \times C_B^o\right)} \qquad \text{(F.3)}$$

onde

$k_{1,i}$ – constante cinética para o elemento i, na solução com HCl

$k_{2,i}$ - constante cinética para o elemento i, na solução com HCl + $FeCl_3.6H_2O$

ρ – massa volúmica da liga

τ_i – tempo total para a conversão total dos grãos, determinado para a solubilização do elemento i

w_i – percentagem mássica do elemento i

M_i – massa molar do elemento i

C_A^o – concentração inicial do HCl

$R = 75 \times 10^{-4}$ cm

$b_i = b_i' = 2$

$C_A^o = 4{,}115 \times 10^{-3}$ mol/cm^3

$C_B^o = 0{,}5 \times 10^{-3}$ mol/cm^3

$M = 55{,}845$ g/mol

$\tau' = 55{,}5$ h

$w = 14{,}29\%$

$k_1 = 7{,}48 \times 10^{-5}$ cm/h

$k_2 = 4{,}72 \times 10^{-4}$ cm/h

APÊNDICE G – Diagramas de Ellingham

Os dados termodinâmicos utilizados nos diferentes cálculos foram retirados de "Metallurgical Thermochemistry" [54] e das tabelas termoquímicas JANAF [55]. Considerou-se que os calores específicos variam linearmente com a temperatura. Tal corresponde a desprezar o parâmetro $\underline{c}$ na expressão $c_p = a + b\,T + c\,T^{-2}$ (onde T representa a temperatura), tendo acontecido o mesmo para os restantes componentes.

1 – Expressões para o cálculo das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs

$$\Delta H^T = \sum H^T_{produtos} - \sum H^T_{reagentes} \qquad (G.1)$$

$$\Delta S^T = \sum S^T_{produtos} - \sum S^T_{reagentes} \qquad (G.2)$$

$$\Delta G^T = \sum G^T_{produtos} - \sum G^T_{reagentes} \qquad (G.3)$$

onde ΔH^T, ΔS^T e ΔG^T representam, respectivamente, a variação de entalpia, a variação de entropia e a variação de energia livre de Gibbs, à temperatura T.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000048812