

MICROESFERAS UTILIZADAS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE TETRACLOROreto DE SILÍCIO.

Emília Satoshi Miyamaru Seo*; Maria Teresa Pérez Acevedo*;
Eduardo de Albuquerque Brocchi** e José Octavio Armani Paschoal* .

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
Comissão Nacional de Energia Nuclear.
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, S.P.

** Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
Rua Marquês de São Vicente, 225. CEP 22452-Rio de Janeiro, R.J.

RESUMO

O tetracloreto de silício é um insumo de grande importância para aplicação nas áreas de cerâmica avançada, eletrônica, telecomunicações e química. Na área de cerâmica avançada é utilizado na obtenção de compostos cerâmicos covalentes e silons.

Uma das rotas de obtenção de tetracloreto de silício é a cloração de microesferas de sílica com o gás cloro. A etapa de preparação de microesferas divide-se em homogeneização, granulação, secagem e estabilização.

No presente trabalho são apresentados os resultados de algumas variáveis que influenciam na homogeneização e na granulação por pelotização como: tempo de mistura, tipos de misturadores e aglutinantes, velocidade e inclinação do prato pelotizador. As microesferas foram caracterizadas por ensaios de densidade solta e batida, porosidade, resistência mecânica e análise morfológica (MEV).

MICROSPHERES USED IN A PROCESS FOR OBTAINING SILICON TETRACHLORIDE.

ABSTRACT

The silicon tetrachloride is an important raw material for applications in the area of advanced ceramics, electronics, telecommunications and chemicals. In the area of advanced ceramic it is used for obtention of covalents ceramic compound and silons.

One of the routes for obtaining silicon tetrachloride is the chlorination of microspheres of silica with the chlorine gas. The stage for formation of microspheres consists basically in four steps: - mixture, pelletisation, drying and calcination processes.

This paper presents the results of some processing variables, such as :- time of mixture, types of mixers and binders, velocity of rotation and angles of inclination of the pelletiser plate, which can influence the homogenisation and pelletisation. The characterization of the microspheres consisted of :- determination of real and apparent densities, the porosity, resistance to compression and determination of microspheres morphology

I - INTRODUÇÃO

O tetracloreto de silício (SiCl_4) vem se constituindo num importante insumo para as indústrias de cerâmicas avançadas, eletrônicas, telecomunicações e químicas.

Na cerâmica avançada, é um insumo básico na obtenção de nitreto de silício utilizado na fabricação de ferramentas de corte, componentes de motores de combustão interna, turbinas a gás, rolamentos de alta velocidade, selos mecânicos, rotores turbo compressores, etc. Na eletrônica, é usado na confecção de componentes e dispositivos eletrônicos como circuitos integrados, retificadores, transistores, células solares, tiristores, diodos, etc. Na indústria de telecomunicações, fibras ópticas são obtidas a partir do SiCl_4 purificado. No setor químico, é utilizado na fabricação de silicões, silicato de etila, sílica coloidal e outros componentes silicicos e organo silicicos.

Dentre as diversas rotas de obtenção de tetracloreto de silício^(1,2,3,4) os estudos referem-se à cloração da sílica (SiO_2) e de silício metálico de grau metalúrgico (Si-GM), utilizando o gás cloro como agente cloretante. Esta rota conhecida há vários anos, foi retomada recentemente devido à sua aplicabilidade no desenvolvimento de insumos adequados à fabricação de nitreto de silício.

O presente trabalho apresenta uma contribuição ao estudo de preparação de microesferas de sílica (SiO_2) pela técnica de pelotização, a qual é a primeira etapa do processo de obtenção de tetracloreto de silício por cloração.

Segundo esta rota, o controle das características das matérias-primas e das microesferas, e bem como do seu condicionamento, são de fundamental importância no rendimento global da reação de cloração.

O condicionamento consiste na homogeneização das matérias-primas, granulação, secagem e estabilização das microesferas.

A etapa de homogeneização é essencial para se ter um contato entre os sólidos reagentes, evitando uma possível formação de aglomerados ou segregação de pós na etapa de cloração em leito fluidizado. A granulação pela técnica de pelotização favorece o contato entre as partículas de diferentes características, sem prejudicar os seus caracteres. Diversos tipos de aglutinantes auxiliam na granulação de pós^(5,6,7,8). Neste trabalho utilizou-se açúcar refinado comercial e álcool polivinílico puro (PVOH). As microesferas, contendo esses aglutinantes, foram submetidas a tratamentos térmicos (secagem e estabilização) em atmosfera inerte para aumentar a resistência mecânica.

As principais características desejadas para as microesferas são:- dimensões da ordem de microns, com uniformidade dimensional contendo poros ou canais que permitam a passagem do gás cloro e dos produtos de reação além da resistência mecânica suficiente para permitir o manuseio, estocagem, carregamento no reator e fluidização eficiente, sem permitir a formação de finos ou canalização do leito.

II - PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados neste estudo foram sílica (proc. Ceramus), grafita (proc. Gracil) e nitrogênio super seco (proc. White Martins). As principais características são apresentadas nas Tabelas I e II. Os aglutinantes foram açúcar (comercial) e álcool polivinílico (proc. Quell Inc.).

Algumas características e condições de operação para os dois misturadores encontram-se na Tabela III. Observou-se a homogeneidade utilizando dois tipos de misturadores ou seja tambor rotativo e misturador tipo V

Controlou-se a homogeneidade da etapa de mistura (SiO_2 e C) determinando o teor de carbono das amostras coletadas em diversas regiões dos misturadores. Analisou-se o teor de carbono por detector infravermelho.

Para a etapa de granulação utilizou-se uma concentração previamente otimizada de açúcar de 12,5% em peso em relação a massa de sílica. O álcool polivinílico foi adicionado na concentração de 10% em peso, na forma de solução aquosa.

As condições de operação estabelecidas para a pelotização foram:-

- inclinação do prato pelotizador = 45°.
- velocidade de rotação do prato = 150 a 200 rpm.
- ângulo de inclinação da pá raspadora = 90°.
- burrificador manual.

O equipamento utilizado foi um pelotizador de 40 cm de diâmetro, marca Eirich, modelo TR04.

Após a pelotização, as microesferas foram secadas em uma estufa, na temperatura de 80°C, por 4 horas e, em seguida, estabilizadas termicamente a 600°C por 4 horas em atmosfera inerte de nitrogênio super seco.

As microesferas contendo SiO_2 +C+PVOH e SiO_2 +C+açúcar foram classificadas na faixa granulométrica entre 20 e 65 mesh (841 e 210 μm) para os ensaios de caracterização física, determinando-se as densidades solta e batida, a resistência mecânica, porosidade e morfologia.

As densidades solta e batida foram determinadas segundo as normas ASTM B417-82 e B527-81. As resistências mecânicas foram determinadas por ensaios de compressão ou compactação, utilizando-se uma máquina de ensaio de marca Instron. A porosidade das microesferas foram medidas utilizando-se a técnica de porosimetria de mercúrio.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados apresentados na Tabela IV são referentes à homogeneização utilizando sílica e grafita previamente secas, onde manteve-se a proporção 1.2. Nesta condição, a mistura totalmente homogênea deve conter 27% em peso de carbono nas amostras retiradas das diversas regiões dos misturadores. Os resultados da Tabela IV mostram um aumento nos teores de carbono em relação aos valores esperados apenas para misturas realizadas em tambor rotativo, devido provavelmente a segregação da sílica nas paredes do equipamento. Nas condições estudadas, as amostras submetidas em um misturador tipo V, por tempo de 2 horas, apresentaram teores de carbono próximo ao valor esperado, sendo estas utilizadas na etapa de pelotização.

Na Tabela V apresenta-se os valores de densidade solta e batida para as microesferas preparadas com açúcar e com PVOH. As microesferas preparadas com SiO_2 +C+PVOH apresentaram densidades solta e batida menores que as preparadas com açúcar.

O comportamento mecânico sob carregamento das microesferas preparadas com os dois tipos de aglutinantes é apresentado na Figura 01. O ponto de inflexão para microesferas preparadas com açúcar ocorre a uma pressão de $3,10 \times 10^{-2}$ kgf/m² enquanto que para as microesferas preparadas com PVOH ocorre a $1,48 \times 10^{-2}$ kgf/m². A porosidade das microesferas preparadas com açúcar foi de 53% e das microesferas com PVOH foi de 50%.

Estes resultados mostraram que o uso do açúcar como aglutinante no processo de pelotização promove a formação de microesferas mais resistentes e com maior porosidade que as microesferas preparadas com PVOH.

Testes experimentais para a determinação de velocidade mínima de fluidização mostraram que as microesferas preparadas com o açúcar fluidizaram melhor quando comparadas àquelas contendo PVOH. A nível de ilustração, na Figura 02 observa-se a forma e a superfície das microesferas de $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{açúcar}$, examinadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

IV - CONCLUSÕES

O trabalho realizado permite destacar as seguintes conclusões :-

- i - A homogeneização conduzida em um misturador tipo V foi mais efetiva quando comparada àquela realizada em tambor rotativo.
- ii - Na etapa de pelletização, as microesferas preparadas com sílica, grafita e açúcar apresentaram maior resistência mecânica do que àquelas contendo PVOH, como aglutinante.
- iii - O comportamento de fluidização das microesferas obtidas a partir de sílica + grafita + açúcar foi bastante satisfatório.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- HUTCHINS, O. Silicon tetrachloride. Am. Electrochem. Soc., p.304 - 309, 1919.
- 2- MARTIN, G. Researches on silicon compounds. Part VI. J. Chem. Soc., 105, p.2836-2856, 1914.
- 3- BRALLIER, P.S. The chlorination of metals. Trans. Am. Electrochem. Soc., 49, p.257-266, 1926.
- 4- ANDRIANOV, G.R. Preparation of silicon tetrachloride and its use as basis for obtaining silic acid esters. Compt. Rend. Sides and URSS XXVIII. (1), p.28 - 66, 1940.
- 5- LYNE, C.W. and JOHNSTON, H.G. The selection of the pelletizers. Powder Technol. 29, p.211-216, 1981.
- 6- SEO, E.S.M.; PÉREZ ACEVEDO, M.T. e PASCHOAL, J.O.A. Estudo do processo de pelletização do óxido de zircônio e da zirconita. Anais do XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, V II, p746-760, Salvador, Setembro, 1990
- 7- CASTANHO, S.R.M.; SEO, E.M.S.; BARBOSA, L.P. e PASCHOAL, J.O.A. Condicionamento das matérias primas para obtenção de nitreto de alumínio. Anais do XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, V II, p1167-1181, Salvador, Setembro, 1990.
- 8- SEO, E.S.M.; PÉREZ ACEVEDO, M.T. e PASCHOAL, J.O.A. Características das pelotas de zirconita e de óxido de zircônio grau cerâmico e nuclear obtidas pela técnica de pelletização. Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica, V II, p907-914, Maio, 1993.

VI - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do Luis Carlos Elias da Silva, pela realização dos ensaios de compressão e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Tabela I - Análise Química da Silica e Grafita Utilizadas na Pelotização

Óxidos	Silica (ppm)	Elementos	Grafita (ppm)
Fe ₂ O ₃	80	Cd	0,5
MgO	70	B	~ 4
MnO	2	Fe	10.000
Cr ₂ O ₃	< 5	Cr	~15
Al ₂ O ₃	200	Ni	40
CaO	50	Mo	~2
TiO ₂	20	Zn	~50
		Si	~400
		Al	~180
		Mn	~20
		Mg	~25
		Co	~20
		Na	~50
		Ti	~35

Tabela II - Diâmetro médio das partículas, superfície específica e densidade teórica da silica e de grafita

Características	Silica	Grafita
Área da superfície específica (m ² /g)	1,0 ± 0,1	4,4 ± 0,1
Densidade teórica (g/cm ³)	2,65	2,25
Diâmetro médio das partículas (µm)	4,20	6,80

Tabela III - Condições utilizadas para a homogeneização dos reagentes SiO₂ e grafita

	Tambor Rotativo	Misturador Tipo V
Velocidade de rotação (rpm)	85	51
Volume interno (litros)	4,5	4
Volume ocupado pelos pós (%)	50	50
Relação SiO ₂ / C (em peso)	1 : 2	1 : 2
Tempo de mistura (horas)	1 a 2	1 a 2

Tabela IV - Teores de carbono obtidos experimentalmente

Tipo de misturador	Amostras	Tempo de mistura	
		1 hora	2 horas
Misturador Tipo V	1	28,39	27,41
	2	28,20	27,06
	3	29,16	26,88
	4	29,45	27,54
Tambor Rotativo	1	33,82	28,42
	2	28,44	29,26
	3	29,84	32,04
	4	32,67	31,54

Tabela V - Valores de densidade solta e batida de microesferas preparadas com açúcar e PVOH

Aglutinante	Densidade solta (g/cm ³)	Densidade batida (g/cm ³)
Açúcar	0,86	0,90
PVOH	0,77	0,86

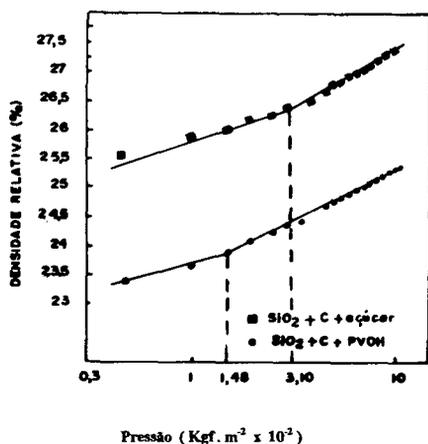


Figura 1 - Variação da densidade relativa em função da pressão aplicada para microesferas preparadas SiO₂ + C + açúcar e SiO₂ + C + PVOH.

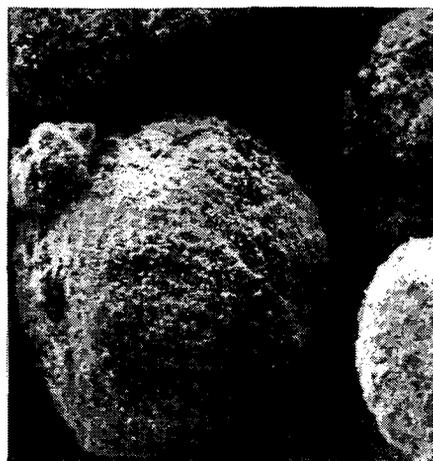


Figura 2 - Microesfera formada com a mistura: SiO₂ + C + açúcar.