

SÍNTESE DE COMPOSTOS DE SILÍCIO A PARTIR DE REJEITOS SILICOSOS E EFLUENTES FLUORADOS - SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

J. R. Martinelli* e Maria Y. Charbel**
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP
 Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
 05422-970 São Paulo-SP
 e-mail: jroberto@net.ipen.br

RESUMO

Foi estabelecido um procedimento experimental para a síntese de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a partir da reação entre rejeitos silicosos e efluentes fluorados com ácido sulfúrico. Este composto pode ser utilizado como precursor de compostos de silício de interesse industrial. Análises termogravimétricas foram realizadas com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ puro e em misturas com grafita na proporção de (1:2)(m/m), a fim de se otimizar as condições de tratamento térmico para a decomposição e aproveitamento desse composto.

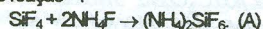
Palavras-chaves: síntese, análise termogravimétrica, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

INTRODUÇÃO

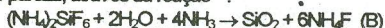
Silica e silicatos vem sendo utilizados há muito tempo⁽¹⁾ como aditivos em concretos, argilas, cerâmicas e mais recentemente, na confecção de dispositivos eletrônicos e na composição de polímeros à base de silicone. A grande afinidade dos átomos de silício por oxigênio dificultava a separação do elemento Si, porém em 1771 Scheele conseguiu produzir pela primeira vez SiF_4 possibilitando assim novas aplicações do elemento Si. A partir desta descoberta, sintetizou-se outros compostos voláteis, tais como SiH_4 e SiCl_4 com os quais realizava-se exaustivas destilações fracionadas e consequente reduções com zinco ou magnésio, produzindo-se silício com alto grau de pureza e, abrindo caminhos para seu aproveitamento em aplicações tecnológicas de ponta, por exemplo, em componentes eletrônicos e cerâmicas avançadas.

Compostos como H_2SiF_6 , obtido pela hidrólise de SiF_4 , são mais fáceis de serem manuseados e são usados na medicina como anti-séptico⁽²⁾ e em outras aplicações.

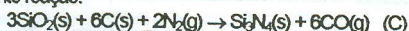
O hexafluorossilício de amônia é um composto de suma importância e pode ser obtido a partir do SiF_4 , de acordo com a seguinte reação⁽³⁾:



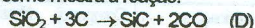
Outros compostos de silício, tais como, SiO_2 , Si_3N_4 , SiC são também de grande importância tecnológica, já que podem ser utilizados em diversos campos, tais como em aplicações óticas, mecânicas, térmicas, nucleares, elétricas, magnéticas e químicas⁽⁴⁾. Além disso, SiO_2 pode ser sintetizado também a partir da decomposição do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, com elevado grau de pureza, através da reação⁽⁵⁾:



A solução de fluoreto de amônia é separada do SiO_2 e convertida em outros sais de amônio de interesse. O SiO_2 , por sua vez, poderá ser usado na obtenção dos compostos Si_3N_4 , SiC, Si e outros, via redução carbotérmica⁽⁶⁾, de acordo com a seguinte reação:

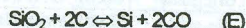


O Processo Acheson⁽⁶⁾ pode também ser utilizado para a síntese de SiC, como mostra a reação:



Esta reação ocorre à 1400°C, em atmosfera de argônio.

Silica originária de areias de alta pureza⁽¹⁾ pode ser utilizada na obtenção de Si metálico, de acordo com a seguinte reação:



Evidenciando-se a importância do composto $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, o presente trabalho investiga um procedimento experimental para a obtenção desse composto a partir de rejeitos silicosos e efluentes fluorados gerados em indústrias químicas, que além de minimizar o impacto ambiental, permitirá o aproveitamento desses materiais, já expostos a alguns tratamentos químicos, facilitando seu emprego em novas reações para a obtenção de compostos de silício na forma líquida ou vapor⁽⁷⁾. O produto intermediário resultante da reação dos rejeitos pode ser empregado como material de partida para a obtenção de compostos de silício, tais como SiC, Si_3N_4 , SiO_2 e do próprio Si.

Para a obtenção desses compostos, as condições de calcinação do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ devem ser estabelecidas, sendo objetivo do presente trabalho, além da síntese do próprio composto. Foram realizadas análises termogravimétricas desse composto em seu estado original e misturado a grafita, para a determinação das condições ideais de calcinação.

PARTE EXPERIMENTAL

A- Materiais e Equipamentos

Foram utilizados rejeitos silicosos provenientes da unidade Piloto de Purificação de Urânio do IPEN, que possuem a seguinte composição (% do elemento na torta): Si (constituente), Cr(<0,01), Ca (0,20), Ti(0,067), U(0,66), Th(0,21), Fe(0,67), Ni(0,015), U(0,66), Th (0,21), Fe(0,67), Ni(0,015), Zr(0,59), Mn(0,016) e Cu(0,028). Essa composição foi determinada através de análises por fluorescência de raios-X.

O efluente fluorado proveniente da produção do TCAU (tricarbonato de amônio e urânio) do IPEN apresenta a seguinte composição: 60-80 g F/L, 110-120g NH_3 /L e 150-300ppm de U.

Os reagentes utilizados foram: ácido sulfúrico 96% procedência Carlo Erba, etanol absoluto procedência Merck, n-hexano grau nuclear e, gás amônio comercial. Utilizou-se no processo de síntese uma marita aquecedora Quimis modelo 321-14, para o controle da temperatura e um compressor aspirador DIAPUMP Modelo CA, marca FANEN.

As análises termogravimétricas foram realizadas através de um equipamento NETZSCH modelo STA 409C/7/5.

B- Metodologia.

O método de obtenção do $(NH_4)_2SiF_6$ segue o procedimento conforme o diagrama apresentado na Figura 1.

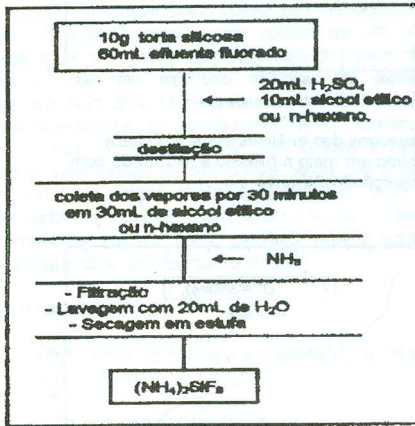


Figura 1. Diagrama esquemático do processo de síntese de $(NH_4)_2SiF_6$.

A mistura de 10g de torta silicosa, 60mL de efluente fluorado, 20mL de ácido sulfúrico e 10mL de um solvente orgânico, no caso etanol absoluto ou n-hexano, é aquecida a 120°C num balão de fundo redondo. Vapores de SiF_4 são recolhidos num período de 30 min. em um frasco contendo 30 mL do solvente orgânico correspondente. Os vapores são arrastados com auxílio de um compressor aspirador colocado na extremidade do sistema após o frasco coletor. O tubo de conexão entre o balão de reação e o frasco coletor é envolvido com papel alumínio e aquecido com auxílio de uma lâmpada de infravermelho. O material recolhido é precipitado com borbulhamento direto de amônio, filtrado, lavado com 20mL de água destilada e então seco em estufa a 100°C por duas horas, resultando num precipitado branco. Este material foi submetido à análises por difratometria de raios-X para a identificação das fases presentes. Esse composto é utilizado como material de partida e submetido posteriormente a calcinações para obtenção dos insurnos cerâmicos. Quando o solvente orgânico empregado é o n-hexano, o material recolhido no frasco coletor é refluxado durante 3 horas antes de ser precipitado com amônio.

C- Análise Térmicas.

O $(NH_4)_2SiF_6$ tem sido sintetizado com o intuito de ser usado como material de partida para obtenção de compostos de silício para fins cerâmicos. Quando o $(NH_4)_2SiF_6$ é submetido

a diferentes condições de calcinação, por exemplo, misturando-o com grafita em diversas proporções, diferentes atmosferas, temperaturas e intervalos de tempo, pode-se obter compostos de interesse tecnológico. Para auxiliar na determinação das condições, ideais de calcinação, foram realizadas análises termogravimétricas em amostras de $(NH_4)_2SiF_6$ obtidas em meio alcóólico e em n-hexano, bem como suas misturas com grafita.

No presente trabalho, as amostras analisadas são identificadas como: amostra I refere-se ao $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio n-hexano, amostra II ao $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio alcóólico, amostra A corresponde a mistura da amostra I com grafita e amostra B, a mistura da amostra II com grafita, ambas na proporção de (1:2) (m/m) respectivamente.

A amostra é introduzida numa balança termoanalítica em um cadinho de alumina, sendo submetida a um aquecimento até 1400°C com taxa de 10 °C/min em atmosfera de N_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A- Caracterização do $(NH_4)_2SiF_6$.

Os compostos obtidos a partir do rejeito silicoso e efluente fluorado conforme procedimento acima descrito foram submetidos a análises por difratometria de raios-X e seus espectros são apresentados na Figura 2 que corresponde ao material obtido em álcool etílico, e na Figura 3 correspondente ao uso do n-hexano. Em ambos os casos identifica-se como produto a fase criptohalita do $(NH_4)_2SiF_6$.

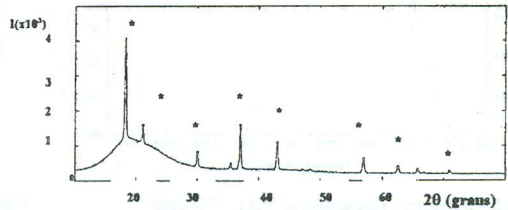


Figura 2 – Difratograma de raios-X do $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio álcool etílico. Todos os picos identificados por * correspondem a fase criptohalita.

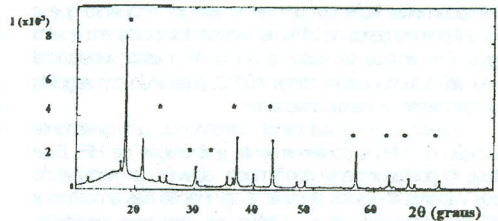


Figura 3 – Difratograma de raios-X do $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio n-hexano. Os picos identificados por * correspondem a fase criptohalita. Os demais picos não foram identificados.

Através de análises por fluorescência de raios-X constatou-se que o composto $(NH_4)_2SiF_6$ apresenta um grau de pureza superior a 99%⁽⁷⁾.

As Figuras 4 e 5 apresentam os espectros termograviméticos (TG) e a análise térmica diferencial (ATD) para as amostras I e II respectivamente.

análises TG e ATD são apresentados nas Figuras 6 e 7 para as amostras A e B respectivamente.

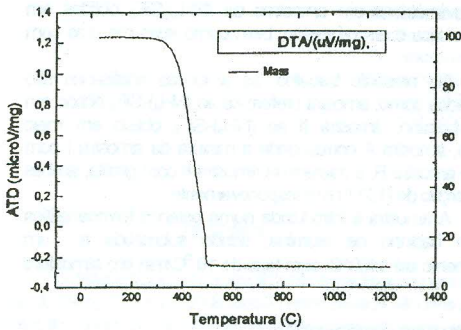


Figura 4 – Espectros das análises TG e ATD para o $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio n-hexano.

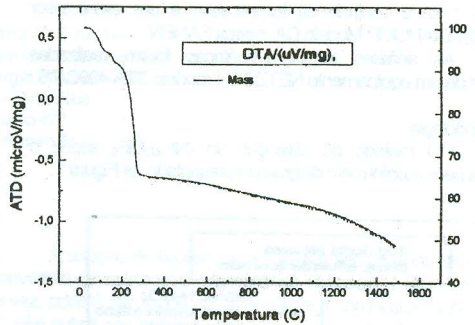


Figura 6 – Espectros das análises TG e ATD para $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio n-hexano e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m).

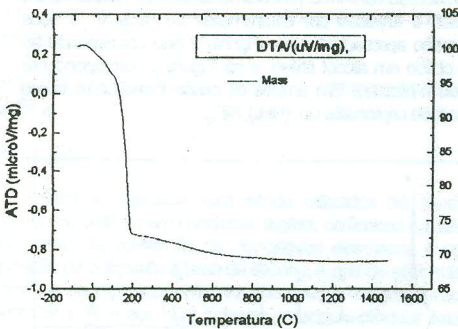


Figura 5 - Espectros das análises TG e ATD para $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio álcool etílico.

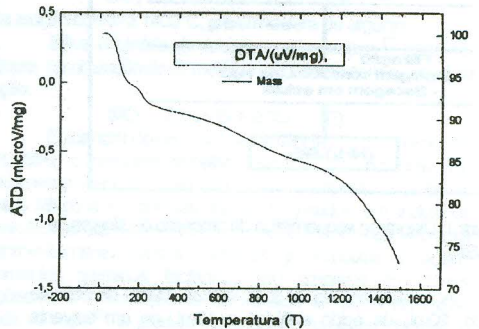


Figura 7 – Espectros das análises TG e ATD para $(NH_4)_2SiF_6$ obtido em meio álcool etílico e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m).

B- Análises térmicas do $(NH_4)_2SiF_6$.

A amostra I teve uma perda de massa de aproximadamente 90% em um único estágio, enquanto que a amostra II perdeu cerca de 31% de massa distribuída em quatro estágios. Em ambos os casos a perda de massa substancial ocorreu até a temperatura atingir 400°C, passando em seguida por um processo de perda mais lento.

A perda de massa inicial corresponde provavelmente à liberação de NH_3 e posteriormente à liberação de HF. Esta hipótese foi posteriormente confirmada através de medidas do pH dos vapores liberados durante a calcinação das amostras a 400°C em atmosfera de N_2 . Utilizou-se para esse propósito, indicadores da Merck variando de 0-14, posicionados na saída de gases do forno a partir do início da calcinação, e constatou-se que de 200 a 380°C o pH corresponde à liberação de compostos alcalinos, provavelmente correspondente a NH_3 . A seguir o pH medido diminuiu, reduzindo-se a 2, indicando a liberação de ácidos, provavelmente HF. As amostras A e B também foram submetidas a análises térmicas sob as mesmas condições adotadas para as amostras I e II. Os resultados das

Para a amostra A verifica-se que houve uma perda em relação a massa inicial de aproximadamente 52% distribuída em quatro estágios, nas temperaturas 120°C, 180°C, 280°C e uma perda mais lenta de 280°C a 1500°C. A maior perda de massa ocorreu de 180 a 280°C, justamente onde se nota através do espectro ATD um pico nítido indicando uma reação do tipo endotérmica. Essa reação não é observada na amostra B, conforme indica a Figura 7. No espectro TG correspondente à amostra B nota-se uma perda de massa total menor em relação ao observado na amostra I, sendo essa perda aproximadamente 27%, distribuída também em quatro estágios, porém em temperaturas diferentes, ou seja, 150°C, 230°C, 900°C e em um intervalo até 1500°C. Como as amostras A e B contém grafita na razão (1:2)(m/m) respectivamente, esperava-se uma perda de massa no máximo de 33% caso todo o $(NH_4)_2SiF_6$ se volatilizasse. Os resultados das análises TG mostram que a grafita também reage, provavelmente com O_2 , liberando CO , embora até o presente a origem do oxigênio seja desconhecida. Em estudos

anteriores⁷⁾, tem-se verificado nas calcinações das amostras a formação de compostos de silício contendo oxigênio e, isso tem sido confirmado em estudos mais exaustivos observados em trabalhos a serem publicados brevemente. Mas como mencionado anteriormente, o silício tem muita afinidade com oxigênio, com certeza capturando-o ainda que em pequenas quantidades presentes no gás inerte, parede do forno, ou devido a umidade no $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ e na grafita, uma vez que esses materiais não foram submetidos a tratamentos de secagem previamente.

CONCLUSÕES

O presente trabalho apresenta informações obtidas a partir de análises térmicas que podem ser utilizadas para viabilizar um processo de aproveitamento de rejeitos silicosos e efluentes fluorados para a obtenção de matéria-prima cerâmica. Além disso, preserva-se o meio ambiente em relação ao armazenamento de substâncias contendo fluoreto. Obtém-se por esse processo relativamente simples e barato, um produto intermediário de alta pureza, ainda que empregando em todas as etapas materiais comerciais. Esse produto intermediário, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, é fácil de ser estocado e manuseado, e poderá ser utilizado como precursor para a obtenção de produtos de silício de interesse tecnológico.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP- Projeto 95-5172/4 e ao Laboratório de Difractometria de Raios-X do IPEN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) EARNSHAW A., and GREENWOOD N.N, Chemistry of the Elements, 1989, Pergamon Press.
- (2) PARKES G. D., PHIL D., Mellor's Modern Inorganic Chemistry, 1952.
- (3) KIRK-OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology - Vol. 10, 1980, John Wiley & Sons, INC.
- (4) COMISSÃO DE CERÂMICA AVANÇADA (CCA) da Associação Brasileira de Cerâmica (ABC). Cerâmica Avançada. Proposta de Programa para o Desenvolvimento no Brasil. Julho 1990.
- (5) DREW, R.A.L., "Commercial Silicon Nitride Powder Characteristics, Synthesis and Sintering", Cerâmica, **35** (237) 129 (1989).
- (6) RICHERSON, D.W., Modern Ceramic Engineering - Properties, Processing and Use in Design - 1982. Marcel Dekker, INC.
- (7) CHARBEL M. Y. e MARTINELLI J. R., "Obtenção de Si_3N_4 a partir de rejeitos silicosos e efluentes fluorados." ANAIS do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais Vol. 1, Águas de Lindóia - SP, 8-11 de dezembro de 1996, p. 504-507.

ABSTRACT

Synthesis of Silicon Compounds from Siliceous Waste and Fluorated Effluent - Synthesis and Thermal Decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

A procedure to synthesize $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ from the reaction of siliceous wastes and a fluorated effluent with sulfuric acid is presented. The $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ can be converted to other silicon compounds by heating it at high temperatures in an inert atmosphere. Thermogravimetric and differential thermal analyses of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ provide useful information concerning the decomposition of this compound. Mass loss can be assumed to be caused by the release of NH_3 and HF. The pH measurements of vapor release during the thermal decomposition confirm this assumption. Addition of graphite powders keeping the ratio (1:2)(m/m) leads to a particular reaction.

Keywords: synthesis, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, thermal analysis.