

Obtenção de Si_3N_4 a partir de rejeitos silicosos e efluentes fluorados

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

RESUMO

Desenvolveu-se um processo químico para a obtenção de nitreto de silício a partir de rejeitos silicosos e efluentes fluorados provenientes de unidades piloto de produção de TCAU. Esses rejeitos e efluentes reagem com ácido sulfúrico num sistema contendo um condensador. O composto foi identificado por difratometria de raios-X como sendo a fase $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ e é considerado um produto intermediário para obtenção de compostos de silício para fins cerâmicos. No presente trabalho, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ foi misturado com grafita na razão de (1:2)(m/m) e finalmente calcinado à 1300°C em atmosfera de N_2 . Identificou-se $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ como fase predominante.

Palavras-chaves: torta silicosa, Si_3N_4 .

INTRODUÇÃO

Compostos de silício, tais como SiC , Si_3N_4 e SiO_2 são materiais de grande importância pois possuem diversas aplicações nos campos da ótica, mecânica, térmica, nuclear, elétrica, magnética e química, enquanto que o silício metálico, outro material de grande interesse, é empregado na indústria eletrônica.⁽¹⁾

O nitreto de silício é utilizado na produção de cadinhos, rolos refratários, tubos, meios de moagem, revestimentos, componentes de turbinas e automotivos, trocadores de calor e ferramentas de corte. O carbetto de silício é empregado em componentes de motores à explosão, selos para bombas, bicos resistentes à abrasão, peças para indústria química, trocadores de calor e capas para termopar.^(2,3)

Nitreto de silício pode ser obtido por métodos tradicionais tais como, nitração direta, reação em fase vapor da amônia gasosa com tetracloreto de silício, processo imida (reação de SiCl_4 e NH_3 ambos no estado líquido) e, redução carbotérmica⁽⁴⁾. Processos semelhantes a estes podem ser empregados na obtenção do SiC ^(5,6).

Toro e colaboradores⁽⁷⁾ sintetizaram e caracterizaram Si_3N_4 empregando como processo a redução carbotérmica da palha de arroz e posteriormente como processo alternativo, a nitração do SiCl_4 .

Hirao e colaboradores⁽⁸⁾ sintetizaram Si_3N_4 através da reação de combustão do silício em pó compactado sob alta pressão de nitrogênio (10MPa).

Durham et. alli⁽⁹⁾ utilizaram sílica e carbono nos estudos para obtenção de Si_3N_4 e realizaram uma

ABSTRACT

A process to obtain silicon nitride from silicous and fluoride industrial wastes, primarily from the uranium purification process was developed. The reaction of these wastes with sulfuric acid produces a vapor which is absorbed by an organic solvent and precipitated with ammonium gas. The final product identified by X-rays diffractometry was $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. That material was further mixed with graphite in the ratio of 1:2(m/m) and heat treated at 1300°C under N_2 atmosphere. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ was determined as a major phase presented afterwards.

Key words: Si_3N_4 , silicon wastes

comparação em relação ao emprego de fluxos de amônia ou nitrogênio.

Na obtenção de silício altamente puro e com baixo custo, Sanjurjo⁽¹⁰⁾ desenvolveu um método empregando ácido fluossilícico, enquanto que Schmidt et. alli⁽¹¹⁾ utilizou fluossilicato de sódio.

No presente trabalho processos químicos para obtenção de compostos de silício de alta pureza são investigados. Inicialmente, sintetizou-se um produto intermediário que pode ser utilizado como precursor para a obtenção de compostos covalentes a partir de calcinações em diferentes condições de temperatura e atmosfera.

Como matéria prima para o desenvolvimento dos processos que utilizam o elemento de Si existem muitas alternativas: arelas, rochas silicosas, palha de arroz. No entanto, no presente trabalho é investigado o aproveitamento de rejeitos de torta silicosas gerados em indústrias químicas. Esses rejeitos além de serem volumosos, já receberam algum tratamento químico, facilitando seu emprego em novas reações para a obtenção de compostos de silício na forma líquida ou vapor.

Em particular, a usina piloto de purificação de urânio do IPEN/CNEN/SP gera rejeitos silicosos, os quais não devem ser liberados aleatoriamente, pois possuem concentrações de urânio na faixa de 0,1 a 19,7%. As tortas silicosas de baixas concentrações podem ser lançadas diretamente no meio ambiente porém, as de maiores concentrações devem receber um prévio tratamento químico para recuperação do urânio. Deve-se, também, antes de liberar ao meio ambiente,

um trocador iônico adequado para o uso em colunas cromatográficas, uma vez que as partículas menores reduzem a taxa de fluxo neste tipo de coluna⁽⁷⁾.

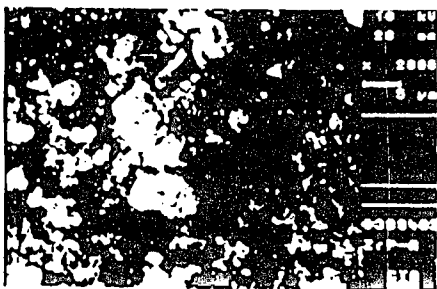


Figura 7. Característica dos aglomerados do pó de fosfato de ZrP. 2000 X.

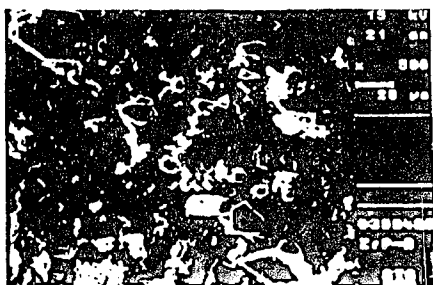


Figura 8. Características das partículas e dos aglomerados do pó de fosfato de zircônio cristalino, 500 X.

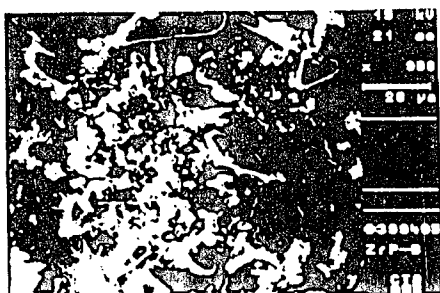


Figura 9. Características dos aglomerados do pó de fosfato de zircônio cristalino, mostrando os aglomerados densos e os porosos. 900 X.

CONCLUSÃO

O fosfato de zircônio cristalino apresentou característica consideradas adequadas para o uso em colunas cromatográficas. Este pó apresentou

aglomerados fortes e densos, dentro de uma faixa de tamanho satisfatório. O material sintetizado apresentou uma provável fórmula estequiométrica como $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ e estrutura cristalina após a precipitação a quente ($\approx 60^\circ C$). Já o fosfato de zircônio amorfo, com provável fórmula estequiométrica $Zr(HPO_4)_2 \cdot 1,15H_2O$, apresentou aglomerados porosos, uma quantidade muito pequena de fase cristalina, partículas individuais muito pequenas com alta área superficial, que são características desse trocador iônico. Os resultados de caracterização obtidos indicam que os pós podem ser utilizados como trocadores iônicos, sem qualquer outro tipo de tratamento térmico posterior. Pretende-se fazer um estudo do comportamento em troca iônica de ambos os materiais obtidos, cristalino e amorfo como próxima etapa deste desenvolvimento de trocadores iônicos.

REFERÊNCIAS

- (1) CLEARFIELD, A. Inorganic ion exchange materials. Florida, USA, CRC Press, Inc. Boca Raton, 1982. p. 74.
- (2) VESELY, V.; PEHÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers. I. Hydrous oxide and acid salts of polyvalent metals, *Talanta*, **19**: 219, 1972.
- (3) CLEARFIELD, A. *Chem. Rev.*, **88**: 125, 1988.
- (4) DRAVNIKS, A. BREGMAN, J. "Inorganic membrane works in full cells: Polymeric $ZrO(H_2PO_4)_2$ may lead to more efficient full cells, allow high temperature operation". *Chemical Engineering News*, 40, Oct, 1961.
- (5) RIBEIRO, S.; **Obtenção de zirconio e óxido de zirconio parcialmente estabilizado com itrio e terras raras a partir da zirconita brasileira para fins cerâmicos**. FAENQUIL-CEMAR-Lorena- SP. Dissertação de Mestrado, 1991
- (6) CLEARFIELD, A.; STYNES J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observation on its ion exchange behavior. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**: 117-129, 1964.
- (7) ALBERTI G.; TORACA, E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals-II. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**: 317-318, 1968.
- (8) ALBERTI, G.; CONSTANTINO U.; GIULIETTI R. Preparation of large crystals of α - $ZrP(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**: 1062, 1980.
- (9) HORALEY, S. E.; NOWELL D. V. The preparation and characterization of crystalline α -zirconium phosphate. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**: 215, 1973.
- (10) TROUP, J. M.; CLEARFIELD, A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate. *Inorg. Chem.*, **16**: 3311, 1977.

recuperar ao máximo compostos de silício presentes, diminuindo assim o volume do rejeito.

Na unidade de produção de TCAU, há geração de efluentes fluorados (~80g de F/l). Segundo as normas de proteção ao meio ambiente, a liberação de efluentes fluorados não deve ultrapassar a concentração de 10 mg de F/l.

Pretende-se de forma geral, desenvolver processos químicos que amenizem o impacto ambiental e simultaneamente possam gerar ganhos econômicos a partir do aproveitamento desses rejeitos industriais.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Utilizou-se um sistema de destilação constituído de um balão de fundo redondo, manta aquecedora, tubo curvo, frasco coletor, cuba para gelo e compressor e um sistema de refluxo contendo uma manta aquecedora, balão de fundo redondo e condensador de bola.

Análises por difratometria de raios-X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Modelo DC10, Rigaku Denki Co contendo um goniômetro Modelo SG-7 e uma unidade de aquisição de dados.

Para a determinação de impurezas, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda Rigaku Denki Co. Modelo 6063-P com gerador Geigerflex.

Calcinações em atmosfera de nitrogênio foram realizadas num forno tubular marca Heraeus acoplado a um sistema de distribuição de gases.

Os reagentes utilizados no processo de tratamento químico foram: ácido sulfúrico 98% (procedência Carlo Erba), etanol absoluto (procedência Merck) e n-Hexano grau nuclear.

Como material de partida utilizou-se tortas silicosas provenientes das unidades piloto de purificação de urânio e da produção de hidróxido de zircônio localizadas no IPEN/CNEN/SP (Vide composição na Tabela I). Foram também utilizados efluentes fluorados provenientes da unidade de produção do TCAU cuja composição é: 60-80 g F/l, 110-120g NH₃/l e 150-300 ppm de U.

METODOLOGIA

Num balão de fundo redondo de 500ml, adiciona-se 10g de rejeito silicoso, 60ml de efluente fluorado, 20ml de ácido sulfúrico concentrado e 10ml de solvente orgânico, no caso álcool etílico ou n-hexano. O destilado é recolhido sob banho de gelo em frasco coletor contendo 30ml do solvente orgânico correspondente.

O balão é aquecido numa manta aquecedora Quimis modelo 321-14 e a temperatura de reação é de 120°C. Instalou-se um compressor aspirador (DIA-PUMP) modelo CA, marca FANEN após o frasco coletor para auxiliar o arraste dos vapores. O tempo de coleta é de trinta minutos após atingida a temperatura estabelecida.

Nos primeiros experimentos o sistema de destilação continha um condensador refrigerado a água,

mas como ocorria precipitação dos vapores na tubulação, substituiu-se o condensador por um tubo curvo envolvido com papel alumínio e aquecido por uma lâmpada infra-vermelha.

O silício presente no destilado é precipitado com amônia gasosa, filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 100°C por uma hora.

Considera-se o precipitado como produto intermediário, que quando submetido a calcificações em condições adequadas, possibilita a síntese de compostos de silício para fins cerâmicos.

No decorrer das etapas dos experimentos, verificou-se a presença de silício através de testes qualitativos empregando molibdato de amônio e benzidina conforme sugestão da literatura⁽¹²⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Selecionou-se seis diferentes tipos de torta silicosas e um efluente rico em silício para as experiências realizadas neste trabalho. A Tabela I apresenta a composição de cada uma dessas tortas obtida pela técnica de Fluorescência de Raios-X. As tortas A, B, C, D, e E são provenientes da unidades piloto de purificação de urânio e a torta G bem como o efluente F são rejeitos da unidade de produção de óxido de zircônio.

TABELA I - Composição das tortas silicosas provenientes do IPEN/CNEN/SP, determinadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X.

Torta	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (g/l)	G (%)
Elemento							
Si	constante	constante	constante	<1	constante	constante	constante
Cl	0,049	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01
Ca	0,16	0,24	0,17	0,010	0,20	-	0,015
Ti	0,10	<0,01	0,049	<0,01	0,067	<0,01	0,041
U	0,68	19,7	7,3	constante	0,66	<0,01	<0,01
Th	10,0	1,08	0,17	constante	0,21	<0,01	<0,01
Fe	1,11	0,25	0,94	0,047	0,67	<0,01	<0,19
Ni	0,22	0,016	0,026	0,011	0,015	<0,01	<0,01
Zr	<0,01	<0,01	constante	5,4	0,59	<0,01	0,35
Mn	0,038	0,015	0,41	0,011	0,016	<0,01	0,016
Cu	0,052	0,022	0,092	0,018	0,028	0,025	0,020

Para minimizar a presença de urânio nas tortas D e B realiza-se um pré tratamento lavando-as com HNO₃ a quente, posterior filtração e lavagem com água destilada. As mesmas passam a ser denominadas como D₁ e B₁ respectivamente.

Colocando-se 10g de torta silicosas para reagir durante trinta minutos, conforme mencionado anteriormente, obtém-se em média 0,5g do produto intermediário, (NH₄)₂SiF₆. A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X após esta reação, no qual são identificados picos de difração correspondentes a este composto.

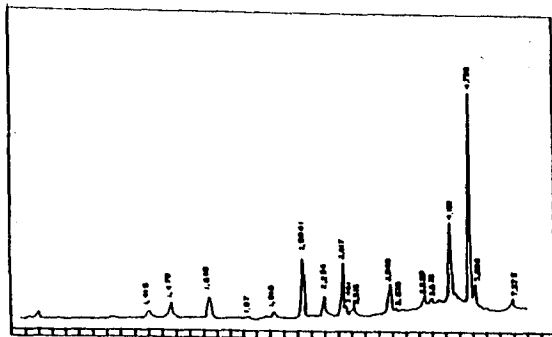


Figura 1 - Composto $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ identificado por Difratometria de Raios-X.

Algumas das amostras de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ foram submetidas a análise por Fluorescência de Raios-X para verificação do grau de pureza. Os resultados são apresentados na Tabela II. Com relação ao grau de pureza do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ proveniente da amostra D₁, nota-se pequena alteração quando comparado com o da amostra D. Conclui-se assim que a presença em grandes quantidades tanto de urânio como de tório, não prejudica o processo com relação ao grau de pureza, porém constata-se um menor rendimento em massa do produto $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ com relação a torta não pré-tratada.

TABELA II - Determinação de impurezas no $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ por Fluorescência de raios-X

Amostra	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	D1 (%)	E (%)
Elemento						
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ca	0,012	0,016	0,027	0,033	0,016	0,019
Ti	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
U	0,032	0,058	0,030	0,083	0,032	0,049
Th	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	<0,01	0,048	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	<0,01	0,011	0,010	<0,01	0,01	<0,01
Zr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	0,017	0,015	0,014	0,018	0,015	0,014
Cu	0,027	0,024	0,023	0,023	0,33	0,023
Teor de pureza	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9

Ainda a partir da Tabela II, nota-se que para todas as tortas utilizadas, o teor de pureza foi superior ou igual a 99,8%, lembrando que as tortas de partidas são de composição diferentes conforme pode-se verificar pela Tabela I.

A obtenção de compostos de silício para fins cerâmicos é obtida pela calcinação de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ em condições adequadas. No presente trabalho pretende-se obter o Si_3N_4 . Nas primeiras tentativas, calcinou-se $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à 1400°C sob atmosfera de nitrogênio e em cadinho de alumina. Obteve-se SiO_2 na fase cristobalita conforme identificado no difratograma da Figura 2. Esperava-se obter Si_3N_4 já que nem a molécula e nem a atmosfera apresentavam a princípio O_2 , porém houve contaminação de oxigênio provavelmente proveniente do cadinho de alumina.

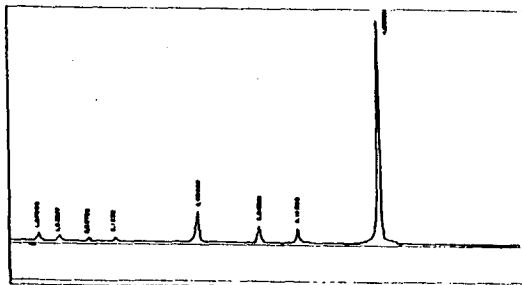


Figura 2 - Obtenção do SiO_2 a partir da calcinação do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a 1400°C por 2 hs em atmosfera de nitrogênio e cadinho de alumina. Identificação por Difratometria de Raios-X.

Num outro experimento $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ foi misturado com grafita na razão de 1:2 (m/m) respectivamente, e calcinado a 1300°C durante 2hs sob atmosfera de nitrogênio e em cadinho de grafita. A Figura 3 mostra o difratograma de raios-X deste produto, no qual a fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ é identificada.

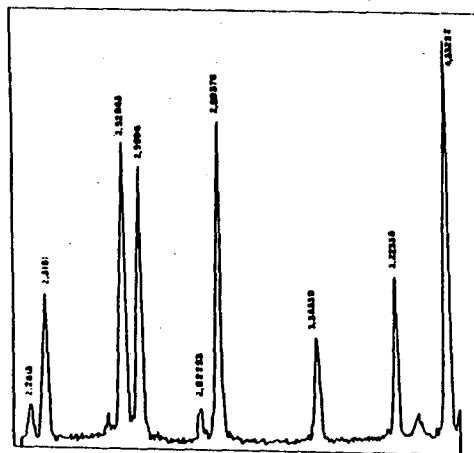


Figura 3 - Obtenção do Si_3N_4 a partir da calcinação do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ misturado com grafita na proporção (1:2) (m/m) respectivamente à 1300°C por 2hs em atmosfera de nitrogênio. Identificação por Difratometria de Raios-X.

Na tentativa de reduzir a temperatura de calcinação, o produto intermediário $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ foi submetido a um tratamento térmico à 800°C durante 2h em atmosfera de nitrogênio sob pressão de 4 Torr. Obteve-se um composto amorfo conforme observado na análise por difratometria de raios-X.

CONCLUSÕES

O método apresentado neste trabalho pode ser estendido para a obtenção de outros compostos de silício, por exemplo SiC.

O presente trabalho apresenta resultados promissores que mostram a possibilidade do aproveitamento de tortas silicosas geradas nos processos de purificação de urânio e produção de zircônia, para a síntese de compostos covalentes utilizados na indústria de cerâmicas avançadas. O método estudado pode potencialmente ser aplicado a qualquer rejeito silicoso ou mesmo efluentes fluorados gerados em outras indústrias químicas.

Os resultados obtidos mostram que a calcinação do composto intermediário $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ em atmosfera de nitrogênio, possibilita a obtenção de Si_3N_4 . Além disso, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ pode também ser aproveitado para outras finalidades, tais como a obtenção de SiO_2 ou na sua forma do elemento Si.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Comissão de Cerâmica Avançada (CCA) da Associação Brasileira de Cerâmica (ABC). Cerâmica Avançadas: Proposta de Programa para o Desenvolvimento no Brasil. Julho 1990.
- 2- Veiga M.M., Paschoal J. O. A., Estudos e Documentos - Panorama do Setor de Materiais e suas Relações com a Mineração CNPq/CETEN/1991.
- 3- Veiga M. M., Soares P. S. M., Silvia A. P. e Sílvia B. A. Estudo do Mercado Brasileiro de Cerâmicas Avançadas. Cerâmica **35** (239) 6 A (1989).
- 4- Drew, R. A. L., *Commercial Silicon Nitride Powder Characteristics, Synthesis and Sintering*. Cerâmica, **35** (237) 129 (1989).
- 5- Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering - Properties, Processing and Use in Design* - 1982. Marcel Dekker, INC.
- 6- Bever, M. B., *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* Vol. 6, 1986. Pergamon Press.
- 7- Toro, P., Cifuentes O., Piderit G., Wittke O., - *Si₃N₄: Síntesis y Caracterización*- Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica. Belo Horizonte (MG) - Maio/1991, p. 309.
- 8- Hirao K., Miyamoto Y, Koizumi M., *Synthesis of Silicon Nitride by a Combustion Reaction under High Nitrogen Pressure*, J. Amer. Cer. Soc. - Communications, **69** (4) C-59 (1986).
- 9- Durham B. G., Murtha M. J., Burnet G., *Si₃N₄ by the Carbothermal Ammonolysis of Silica*. Advanced Ceramic Materials **3** (1) 45 (1988).
- 10- Sanjurjo A., *Process for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid*. US Patent 4, 442, 082/AJ. 10APR 1984.
- 11- Schmidt, F. A., Chiotti, P., Rehbein, D. *Method of Preparing Silicon from Sodium Fluosilicate*. US Patent 4, 446, 120/AJ. 1May 1984.
- 12- Fiegl, Fritz - Spot Test in Inorganic Analysis, 1985

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a MSc Vera Lúcia Ribeiro Salvador, responsável pelas análises de Fluorescência de Raios-X e aos integrantes do grupo de pesquisa do IPEN/CNEN/SP pelas análises de Difractometria de Raios-X.