

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE SILÍCIO POR CLORAÇÃO DA PALHA DE ARROZ

E. S. Miyamaru Seo¹, M. Andreoli¹, R. Chiba¹

¹ IPEN-CNEN/SP – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Centro de Tecnologia de Materiais – Travessa R 400 – Cidade Universitária, São Paulo, SP. CEP: 05508-970, esmiysco@net.ipen.br

RESUMO

A palha de arroz, o subproduto do beneficiamento de arroz contém em sua composição os compostos de sílica e carbono. Esse subproduto constitui uma fonte de matéria prima para obtenção de tetracloreto de silício de vasta aplicação em diversos segmentos das indústrias. São apresentadas características do pó e de pelotas de palha de arroz carbonizada e a relação entre as massas de sílica e carbono presentes nesse material. Verificou-se que a adição de carbono grafita na amostra de palha de arroz carbonizada diminui a cinética da reação de cloração e melhores rendimentos da reação foram obtidos à temperatura aproximadamente de 1100°C. Verificou-se a influência das variáveis tais como do catalisador na reação de cloração, a altura do leito e a concentração do gás cloro. A presença de catalisador não afeta significativamente a cinética da reação de cloração. Maiores conversões de sílica são obtidas com a diminuição da altura do leito.

Palavras-chaves: cloração, sílica, tetracloreto de silício, palha de arroz.

INTRODUÇÃO

A cloração da sílica na presença de um agente redutor carbono ($\text{SiO}_2 + \text{C}$), ou ainda do silício grau metalúrgico (Si-GM), do carbeto de silício (SiC) e de ligas metálicas de silício (FeSi), é um processo de grande importância na obtenção de silício grau eletrônico e solar (pureza de Si \cong 99,99999%), de óxido de silício de elevada pureza (Si \cong 99,9999%) e de materiais cerâmicos de Si_3N_4 (Si \cong 99,9%), uma vez que os produtos obtidos na reação de cloração (tetracloreto de silício e/ou clorosilanos) oferecem maior facilidade de purificação (ordem de ppb) na etapa seguinte do processamento (destilação fracionada).

O tetracloreto de silício e os clorosilanos vem sendo utilizados como subprodutos nas indústrias eletrônica, telecomunicações, metalúrgicas e nas áreas associadas com a cerâmica avançada, química e automobilística, principalmente na fabricação de fibras ópticas, ferramentas de corte, componentes de motor de

combustão interna, rolamentos de alta velocidade, selos mecânicos, células fotovoltaicas, circuitos integrados, transistores, tiristores, chips, etc.

A literatura técnica apresenta várias rotas de obtenção de tetracloreto de silício, dentre estas cita-se a cloração da sílica na presença de um agente redutor como o carbono, utilizando o gás cloro como agente cloretante [Pallister-1959, Nakata-1989, Kratel-1986].

No presente trabalho, utilizou-se a palha de arroz como matéria prima do processo de cloração devido à sua composição química rica em sílica e carbono oriundos da degradação térmica de cadeias celulósicas. Conforme a literatura técnica, a sílica e carbono presentes na palha de arroz carbonizada é aproximadamente de 55% e 45% em massa, respectivamente, correspondendo a relação C/Si igual a 4/1 [Amick-1982].

A palha de arroz vem sendo considerada bastante atrativa na preparação de whiskers de carbeto de silício [Martinelli-1989, Nutt-1988, Krisnarao-1993], de nitreto de silício [Martinelli-1992, Rahman-1989], de silício grau solar [Amick-1982, Banerjee-1982, Mishra-1985, Chakraverty-1988] e de concretos e argamassas de revestimento [Silva-1998, Mehta-1996, Real-1996, Govindarao-1980].

Neste contexto, no presente trabalho são apresentadas as características dos pós e das pelotas de palha de arroz utilizadas no processo de cloração e os estudos relacionados à cinética de cloração desses materiais portadores de sílica e carbono. Foram estudadas a influência das variáveis tais como temperatura, agente redutor, catalisadores e altura do leito na cinética de reação de cloração.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental das reações de cloração consistiu, inicialmente, na pesagem da amostra de pelotas de palha de arroz carbonizada (diâmetro = 3 a 5mm) à uma determinada altura do leito. A amostra de pelotas era introduzida no reator que já continha uma atmosfera inerte de argônio. Ao atingir a temperatura de ensaio, o argônio era substituído pelo gás cloro com uma vazão pré-determinada (4,0 L/min), pressão (1 atm) e por um tempo pré-fixado (5 a 50 min.). No término do ensaio, o fluxo de cloro era interrompido e o gás argônio

6th Southern Hemisphere meeting on Minerals Technology; 18. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, 2001. 8484

injetado novamente para o resfriamento da amostra e para a purga da linha de cloração por 10 a 15 minutos. Finalmente, o leito era retirado do forno, resfriado em um dessecador, pesado e analisado quantitativamente.

A Tabela I apresenta os dados gerais das condições experimentais utilizadas.

Os resultados foram interpretados em termos de fração convertida de silício (χ) em função do tempo, segundo a equação [2.1].

$$\chi = \frac{m_{Si}^o - m}{m_{Si}^o} \quad (1)$$

Onde: m_{Si}^o = massa inicial de pelotas de palha de arroz ($SiO_2 + C$), (g);

m = massa de pelotas de palha de arroz ($SiO_2 + C$), após um certo tempo de reação, (g).

O sistema experimental utilizado nos ensaios de cloração é esquematicamente apresentado na Figura 1.

Tabela I - Dados gerais das condições experimentais

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
Temperatura ($^{\circ}C$)	700; 900; 1100
Porosidade do leito	0,6355 e 0,6383
Altura do leito (mm)	5 e 10

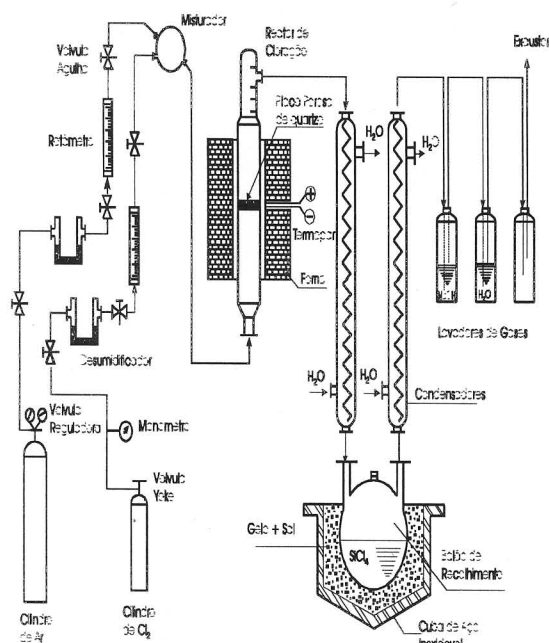


Figura 1 - Representação esquemática do sistema experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características dos pós e das pelotas de palha de arroz utilizados na reação de cloração

A amostra de palha de arroz tratada com HCl 1N e carbonizada a $500^{\circ}C$ foi caracterizada utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X para determinação de impurezas metálicas presentes. Os resultados estão apresentados na Tabela II.

Tabela II - Composição química da palha de arroz carbonizada.

Si	P %	Ca %	Fe %	K %	S ppm	Na ppm	Cr ppm
base	0,35	0,23	0,84	1,36	821	506	206
Zn ppm	Ni ppm	Ti ppm	Mn ppm	Al ppm	Cu ppm	Mg ppm	Zr ppm
221	141	175	133	55	95	36	14

Os resultados apresentados na Tabela II mostram que as impurezas em maior concentração são: P, Ca, Fe e K comparadas com outras presentes na amostra. Através da análise quantitativa obteve-se a concentração Si próxima a 99% em massa. A relação entre as massas SiO_2/C obtida após três ensaios de calcinação a $900^{\circ}C$ foi de 0,75/1. Verificou-se que este valor obtido está abaixo do balanço estequiométrico necessário para que a reação ocorra.

As características físicas do pó (granulometria $< 105\mu m$) foram obtidas pela técnica de absorção de gás (BET) para determinação de superfície específica e por picnometria por gás hélio para determinação de densidade real. Os resultados encontrados foram: área específica de $200m^2/g$, densidade real igual a $1,83g/cm^3$ e o tamanho médio da ordem de $77\mu m$ obtido pela técnica de Sedigraph de Raios X.

O difratograma de Raios X, apresentado na Figura 2 mostra que a amostra de palha de arroz tratada com H_2O destilada + HCl 1N possui uma estrutura amorfa, verificando portanto que este resultado vem a contribuir na cinética da reação de cloração.

A morfologia do pó de palha de arroz carbonizada a $500^{\circ}C$ obtida por Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MEV) é apresentada na Figura 3, onde os grânulos são extremamente porosos. Baseado no trabalho apresentado por Rodrigues e Martins (1999), esta morfologia é típica de amostra sem a presença de polímeros orgânicos, conseqüentemente favorável na reação de cloração.

Observou-se também que a pelota com diâmetro de 3 a 5mm é bastante porosa, conforme a micrografia apresentada na Figura 4. Pelotas com tal característica favorece a cinética da reação de cloração.

As pelotas com estas características foram submetidas à reação de cloração conforme a reação abaixo descrita:

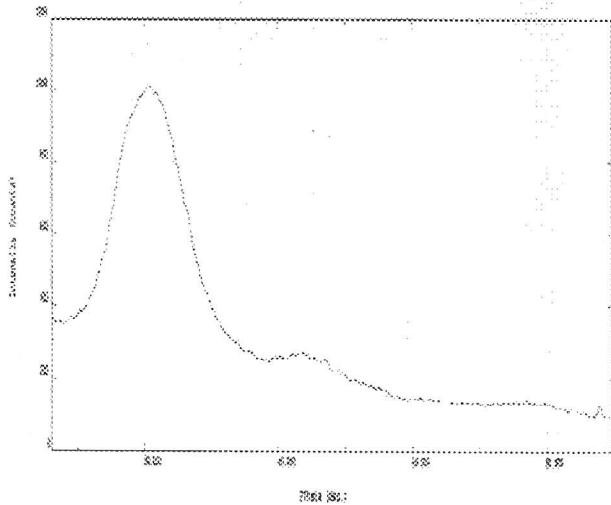


Figura 2 - Difratograma de Raios X da amostra de palha de arroz carbonizada ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) a 500°C , sem o excesso de carbono grafita.

Influência das variáveis percentagem do agente redutor, temperatura, altura do leito, e catalisadores na cinética da reação de cloração

No estudo de reações gás - sólido envolvendo a presença de dois sólidos distintos reagindo com um gás, a relação em massa entre estes sólidos pode constituir em uma variável de grande importância em um estudo cinético. A cloração em presença de um agente redutor sob a forma sólida, como foi realizada neste trabalho, é um exemplo típico deste tipo de circunstância, de tal forma que a percentagem em peso do agente redutor, presente na mistura a ser clorada, é um parâmetro que deve ter sua influência estudada.

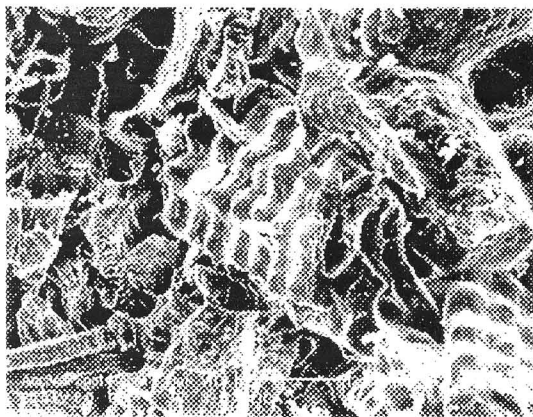


Figura 3 - Palha de arroz carbonizada a 500°C

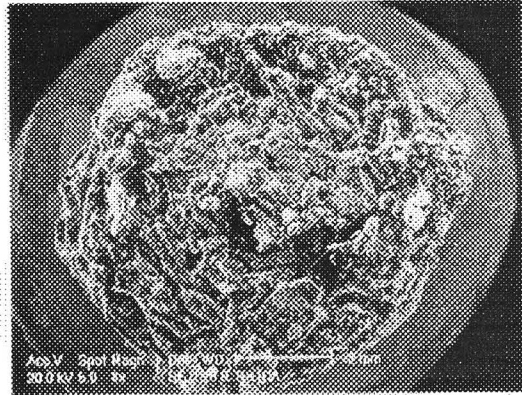


Figura 4 - Pelota de palha de arroz carbonizada.

Foram consideradas as alterações introduzidas nas amostras a serem ensaiadas que possam vir a interferir na interpretação dos resultados experimentais, tais como as diferenças existentes entre as densidades dos sólidos que constituem as amostras, modificações nas estruturas cristalinas do agente redutor, com a adição de carbono grafita às concentrações de 30% e 50% em peso em relação à massa inicial de palha de arroz carbonizada ($\text{SiO}_2 + \text{C}$).

Normalmente tem-se verificado que em clorações redutoras, o aumento da percentagem de agente redutor é responsável por essa elevação na velocidade inicial da reação até um limite máximo, a partir do qual maiores incrementos podem implicar em um decréscimo desta velocidade. Este tipo de comportamento é característico de ensaios realizados em leito fixo, em virtude da existência de uma área de contato ótima entre os sólidos, por unidade de volume [Bicerolu-1980, Barim-1980].

Foram realizados experimentos de cloração utilizando três amostras de pelotas, sem excesso de carbono grafita, com excesso de 30% e 50% de carbono grafita, às temperaturas de operação variando entre 700°C e 1100°C , por 30 minutos de reação, vazão de cloro igual a $4,0\text{L}/\text{min}$ e à uma altura do leito aproximadamente de 5mm. Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que os níveis maiores de conversão de SiO_2 ocorreram com as amostras que não apresentavam excesso de carbono grafita, ou seja, com as pelotas contendo carbono da própria palha, cuja estrutura cristalina destes pós é amorfa.

Para amostras com 30% e 50% em peso de excesso de grafita em relação à massa inicial de palha de arroz carbonizada ($\text{SiO}_2 + \text{C}$), praticamente não há alteração significativa da conversão de sílica (SiO_2) para temperaturas abaixo de 1100°C . Com a adição de excesso de agente redutor, as conversões foram menores, provavelmente devido à diferença de cristalinidade entre

o carbono presente na palha e o carbono presente na grafita.

Avaliou-se a influência da altura do leito sobre a cinética da reação, para as seguintes condições experimentais: temperatura variando-se de 700°C a 1100°C, 30 minutos de reação, pelotas sem adição de carbono grafita, vazão de cloro igual a 4,0L/min e alturas do leito de 5 e 10mm, com as porosidades do leito iguais a 0,6355 e 0,6383, respectivamente.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 6. Observou-se que para tais alturas do leito, as porosidades praticamente são iguais e para o menor leito (5mm), são responsáveis por maiores conversões de SiO₂. Verificou-se que para maiores temperaturas o efeito da altura do leito é pouco significativo, ou seja, tanto para a altura do leito 5mm como para 10mm, as conversões estão bastante próximas (90% a 93%).

As curvas apresentadas na Figura 7 ilustram a cinética de cloração de SiO₂ + C (palha de arroz carbonizada) em termos de conversão versus tempo, para seguintes condições experimentais :

- Temperatura (°C): 700, 900 e 1100;
- Altura do leito (mm): 5,0 (porosidade = 0,6355);
- Pressão de Cl₂ (atm): 1,0;
- Vazão de Cl₂ (L/min): 4,0;
- Pelotas sem adição de carbono grafita.

Nestas condições experimentais, observou-se que o aumento da temperatura é responsável por uma elevação na conversão de sílica presente na palha de arroz.

menores valores (conv. ~ 60 %). A percentagem de conversão é significativa para as temperaturas superiores a 900°C, com o rendimento variando de 65 a 70 % e a 1100 °C de 80 a 95 %.

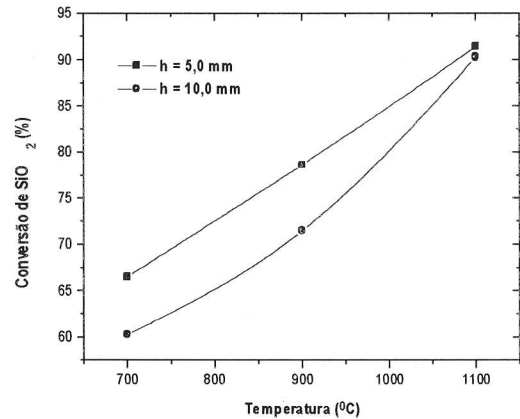


Figura 6 - Influência da altura do leito sobre a cinética da reação.

A partir da equação de Arrhenius : $k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$, foi possível a construção do gráfico $\ln k$ versus $1/T$, Figura 9, cujo valor da energia de ativação é aproximadamente de 130,35 kJ/mol, ($E_a > 40\text{kJ/mol}$) [Antropov-1979], o que caracteriza o controle químico.

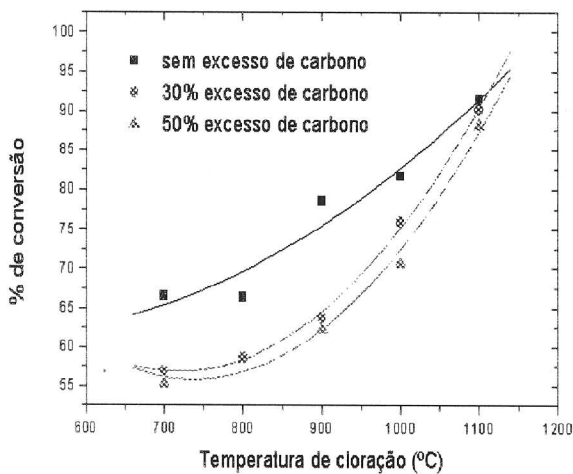


Figura 5 - Efeito da percentagem de agente redutor sobre a cinética da reação.

Na temperatura mais baixa (700°C), verificou-se que os níveis de conversão máxima ($t \sim 50$ min) atingem

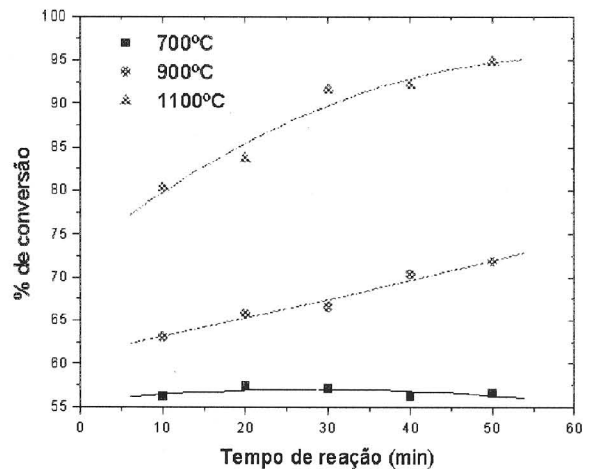


Figura 7 - Influência da temperatura na cinética da reação.

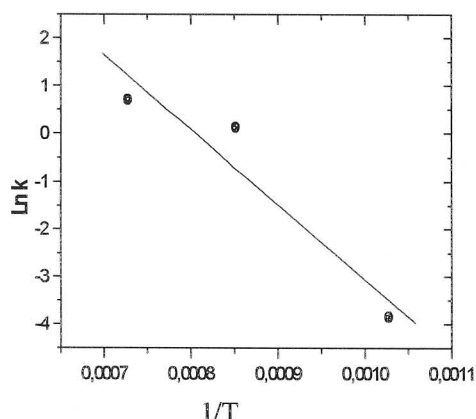


Figura 8 - Curvas $\ln k$ versus $1/T$ para cloração de pelotas de palha de arroz carbonizada sem adição de carbono grafita.

Os resultados apresentados no trabalho dos pesquisadores Kratel e Loskot (1986) mostram que a cloração da sílica contida nas areias diatomáceas na presença de um catalisador favorece a cinética de reação às temperaturas entre 700°C e 900°C .

No presente trabalho foram estudados dois tipos de catalisadores, CuO e TiO_2 sobre a cinética da reação de cloração da sílica, às condições de vazão de cloro igual a $4,0\text{L}/\text{min}$, 30 minutos de reação, altura do leito igual a 5mm , temperatura variando-se de 700°C a 1100°C e amostras de pelotas sem adição de grafita.

Os resultados apresentados na Figura 9, mostram que a presença de catalisadores CuO e TiO_2 não afetam significativamente a cinética da reação das pelotas de palha de arroz, pois as conversões obtidas são bastante baixas comparadas com os valores obtidos sem o catalisador. Tal resultado se deve provavelmente às características físicas das matérias primas de partida tais como densidade, granulometria, superfície específica que as mesmas se apresentam.

Observou-se que à temperatura bastante elevada (1100°C), as conversões de SiO_2 para as três amostras estão próximas (90%), verificando portanto que a temperatura afeta significativamente a cinética da reação, principalmente para as reações acima de 1050°C .

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem destacar as seguintes conclusões:

- i. A partir da análise da influência da percentagem de agente redutor verificou-se as maiores

conversões de sílica presente na palha de arroz são obtidas para as amostras sem a presença de carbono grafita.

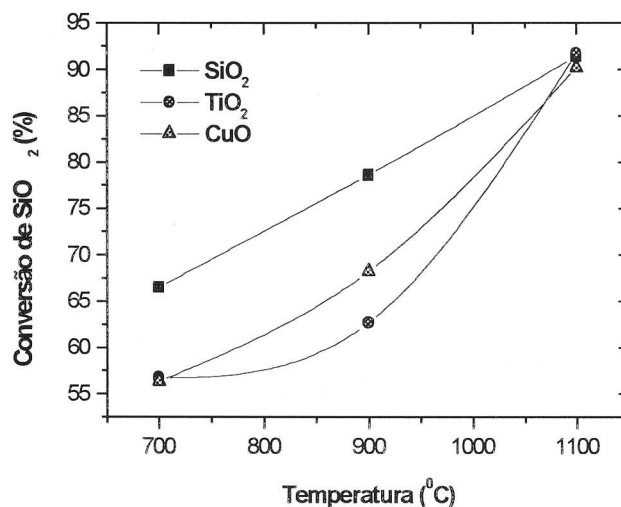


Figura 9 - Influência dos catalisadores na cinética da reação.

- ii. A estrutura amorfa das amostras de pelotas de palha de arroz favorece a cinética de reação.
- iii. O aumento da temperatura de reação e diminuição da altura do leito são responsáveis por uma elevação na conversão de sílica presente na palha de arroz.
- iv. Observou-se que o efeito da temperatura dentro dos níveis estudados é responsável por valor relativamente alto de energia de ativação ($130,35\text{ kJ}/\text{mol}$), característica de controle químico.
- v. Para temperaturas abaixo de 1050°C , os catalisadores empregados na reação de cloração, CuO e TiO_2 não afetam significativamente a cinética da reação.
- vi. A temperatura é mais influente no que diz às conversões de sílica presente na palha de arroz do que a presença de catalisadores, acima de 1050°C .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo recursos financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amick, J. A.. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. *J. Electrochem. Soc.* p. 864-866, 1982.
- Antropov, L. . *Electrochemic Théorique*. Ed. Mir. Moscow, p. 459. 1979.
- Barim, J. & Schuler, W.. The kinetics of the chlorination of titanium dioxide in the presence of solid carbon. *Metallurgical Transactions B.* v. 11B p. 199 - 207. 1980.
- Banerjee, H.D.; Sem, S.; Acharya, H.N. Investigations on the production of silicon from rice husks by the magnesium method. *Materials Science and Engineering.* v.52, p. 173-179, 1982.
- Bicerolu, O. & Gauvim, W. H.. The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon. Montreal, 1980. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 58, p. 357 - 366. 1980.
- Chakraverty, A.; Mishra, P.; Banerjee, H.D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. *J. Mater. Sci.*, v.23, p. 21-24, 1988.
- Estados Unidos. U.S. Patent. 815.276. *Silicon tetrachloride production*. Pallister, T.K. Jun, 24, 1959.
- Estados Unidos. U.S. Patent. 4.847.059. *Process for the production of silicon tetrachloride*. Nakata, Y. Suzuki, M. Okutani, T. Jul, 11, 1989.
- Estados Unidos. U.S. Patent. 4.604.272. *Process for the production of silicon tetrachloride*. Kratel, G. ; Loskot, S. Aug, 5, 1986.
- Govindarao, V. M. H.. Utilization of rice husk – A preliminary analysis. *J. of Scientific and Industrial Research*. V.39, p. 495-515, 1980.
- Krisnarao, R.V. *Journal of the European Ceram.Soc.* v.12, p. 395, 1993.
- Martinelli, J.R. ; Bressiani, A. H.. Influência do processamento da palha de arroz na síntese de whiskers de carbetto de silício. *Cerâmica*, v.35, n.328, p. 162-164, 1989.
- Martinelli, J.R.; Bressiani, A.H.; Bonetti, M.C. Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, 1992. p. 126-128.
- Mehta, P.K. High-performance concrete technology for the future. *Proceeding International Congress on High- Performance Concrte and Performance and Quality of Concrete Structure*. Florianópolis, 1996. p.1-14.
- Mishra, P.; Chakraverty, A.; Banerjee, H.D.. Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk whiste ash. *J. Mater. Sci.*, v.20, p. 4387-4391, 1985.
- Nutt, S.R. *J. Am. Ceram. Soc.* v.71, p. 149, 1988.
- Rahman, I.A; Riley, F.L. *J. European Ceram. Soc.* v.5, p. 11-22, 1989.
- ReaL, C.; Alcalalá, M. D.; Criado, J. M.. Preparation of silica rice husks. *J.Am. Ceram. Soc.* v.79, n.8, p. 2012 – 2016,1996.
- Rodrigues, F.A.; Martins, M. A. Thermal Decomposition of Rice Hull. *Acta Microscopica*. v.8, p. 327-28, 1999.
- Silva, I. J.; Melo, A.B.; Libório, J.B.L.; Souza, M.F.. A sílica ativa na produção de concretos resistentes. Anais do 42^o Congresso Brasileiro de Cerâmica y 4^o Iberoamericano de Cerâmica, Vidrios y Refratarios. Poços de Caldas, 1998.