

Determinação de Carbono Total em Carbeto de Silício

Bruna Azevedo de Oliveira Mendes
Bolsista de Iniciação Científica, Química, UFRJ

Manuel Castro Carneiro
Orientador, Químico Analítico, D. Sc.

Reiner Neumann
Co-orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Devido às suas propriedades físico-químicas, carbeto de silício tem ampla aplicação tecnológica. As propriedades desse material são fortemente influenciadas pela estequiometria molar dos macroconstituintes e pela presença de impurezas, mesmo em concentrações muito baixas. Neste trabalho é proposto um método rápido e confiável para determinação de carbono total em carbeto de silício (SiC) por combustão em presença de catalisador.

1. Introdução

Os materiais cerâmicos podem ser agrupados em óxidos refratários, refratários não óxidos e compósitos refratários. Além disso, são classificados em cerâmicas estruturais e cerâmicas eletrônicas. As propriedades desses materiais são fortemente influenciadas pela estequiometria molar dos macroconstituintes e pela presença de impurezas, mesmo em níveis traço (Gazulla et al., 2004).

O carbeto de silício é um dos mais importantes materiais cerâmicos para as modernas aplicações industriais (Broekaert et al. 1989). Devido ao seu caráter refratário, o carbeto de silício é amplamente usado como material na construção de máquinas, turbinas, sistemas de transferência de calor, reatores nucleares e de fusão, semicondutores, na camada de proteção térmica das naves espaciais etc (Balat et al. 2000).

O crescimento das aplicações desses materiais nos diversos campos tecnológicos e científicos aumenta a demanda pelo controle das propriedades físicas e químicas, as quais estão intimamente relacionadas com a composição química e com o teor de impurezas (Bögershausen et al. 1997). Portanto, são necessários métodos analíticos robustos, rápidos e confiáveis para caracterização desses materiais. Vários métodos são utilizados para caracterização química de SiC, os quais incluem métodos químicos por via úmida (Hoshino & Ito, 1976), espectrometria de fluorescência de raios-X, coulometria, espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), métodos de combustão seca e análise termogravimétrica. As fases são normalmente caracterizadas por difração de raios-X (Gazulla et al., 2006).

1.1. Métodos analíticos para determinação de carbono no SiC

Os métodos para determinação de C total são tediosos e sujeitos a erros devido à possível combustão incompleta do carbono e dos processos de manipulação exigidos. Fundentes como criolita (Na_3AlF_6) e tetróxido de chumbo vermelho (Pb_3O_4), têm sido utilizados para determinação de C ligado através da queima em forno

numa corrente de O₂ (Schwetz et al. 1986). Cobre também tem sido utilizado como catalisador para determinação de carbono em amostras de SiC e similares por combustão em atmosfera de O₂ e medida do carbono por coulometria ou gravimetria (Gazulla et al., 2006).

Tanto no caso do fundente como no do catalisador, existem problemas que merecem atenção, no primeiro, apesar de relativamente rápido, faz-se uso de um fundente tóxico e ambientalmente incorreto; no segundo, o catalisador fornece resultados satisfatórios, mas é demasiadamente lento (60 min). Assim, neste trabalho é proposto um método rápido e ambientalmente menos agressivo para determinação de carbono ligado em amostras de SiC.

2. Objetivo

Esse trabalho teve como objetivo desenvolver um método rápido e ambientalmente amigável para determinação de carbono ligado em materiais cerâmicos, em especial SiC.

3. Materiais e Métodos

Para as determinações de carbono, foi utilizado um analisador CNS – 2000 da LECO Corporation (St. Joseph, MI, USA), uma balança analítica Sartorius, modelo CP124S e uma impressora OKI Microline 320 Turbo. Para calibração do equipamento, foi utilizado um padrão de solo da Leco (número de catálogo 502-062). Para estudar o comportamento do catalisador, foi usado um padrão de carbetto de silício (SiC-1000, Alcoa Alumínio S.A., Brasil), cedido pelo IPqM (Instituto de Pesquisa da Marinha), cuja composição química é apresentada na Tabela 1. Para diluição das amostras, foi utilizado um padrão de alumina (*Com-Aid* 501 - 427) da Leco. Foi usado como catalisador uma mistura de dois compostos (Cat1 e Cat2) na proporção de 1:1. Os gases utilizados foram hélio e oxigênio, grau analítico, da White Martins. A faixa de temperatura foi de 1300-1350°C.

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor. Condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 4 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

4. Procedimento Experimental

Princípio do método de combustão seca - a amostra foi analisada sem tratamento prévio. A análise tem início com a pesagem da amostra numa barquinha de cerâmica, que é introduzida manualmente na câmara de combustão, localizada no interior do forno, previamente aquecido. Idealmente, o processo de combustão converte todos os compostos contendo carbono em CO₂. Após ter sido devidamente calibrado com padrões adequados, o aparelho informa o percentual de carbono contido na amostra. O tempo total de análise, desde a pesagem da amostra até o resultado final, não ultrapassa quatro minutos.

5. Resultados e Discussão

O material utilizado para fazer as análises foi um padrão de carbeto de silício SiC-1000 em pó, cuja composição é a especificada na Tabela 1:

Tabela 1. Composição química do padrão de SiC.

Composição	peso %
SiC	98,71
Si+SiO ₂	0,60
Fe	0,30
Al	0,19
Carbono Livre (CL)	0,20
S, Ca, Ti, V, Ni, Cu e Zr	Traço

Considerando o percentual de SiC no padrão (98,71%), a concentração “verdadeira” de carbono ligado foi calculada de acordo com a estequiometria da molécula e apresentou o seguinte valor: 29,83 %. Por outro lado, a concentração de carbono total (carbono livre + carbono ligado) é da ordem de 30,03 %. Devido a limitações experimentais, foram determinados apenas o teor de carbono total nas amostras, e o cálculo de recuperação teve como base o valor de 30,03%.

5.1. Efeito da proporção entre a massa de catalisador e massa do padrão de SiC.

Foi feito um estudo adicionando diferentes massas de catalisador ao padrão de SiC (Tabela 2). O tempo de exposição da amostra ao oxigênio (*delay time*), foi de 20 segundos. Nestas condições, as melhores recuperações ($95,4 \pm 0,6$ %) foram obtidas utilizando a proporção 5:1.

Tabela 2. Proporção entre as massas de catalisadores e SiC (delay time, 20 s)

Amostra	Proporção (m:m) Catalisador : amostra	%C encontrado	%C recuperado
Pd1	8 : 1	$26,11 \pm 0,07$	$86,9 \pm 0,2$
Pd2	5 : 1	$28,7 \pm 0,2$	$95,4 \pm 0,6$
Pd3	4 : 1	$26,2 \pm 0,4$	$87,1 \pm 1,2$
Pd4	3 : 1	$26,82 \pm 0,09$	$89,3 \pm 0,3$

Para avaliar os produtos da decomposição da amostra em atmosfera de oxigênio na presença do catalisador, em ambas as proporções, foram realizadas medidas de difratometria de raios-X da massa residual após a combustão. Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras “mistura 5:1” e “mistura 8:1”, onde não foi observada nenhuma diferença significativa entre os padrões de difração das duas amostras.

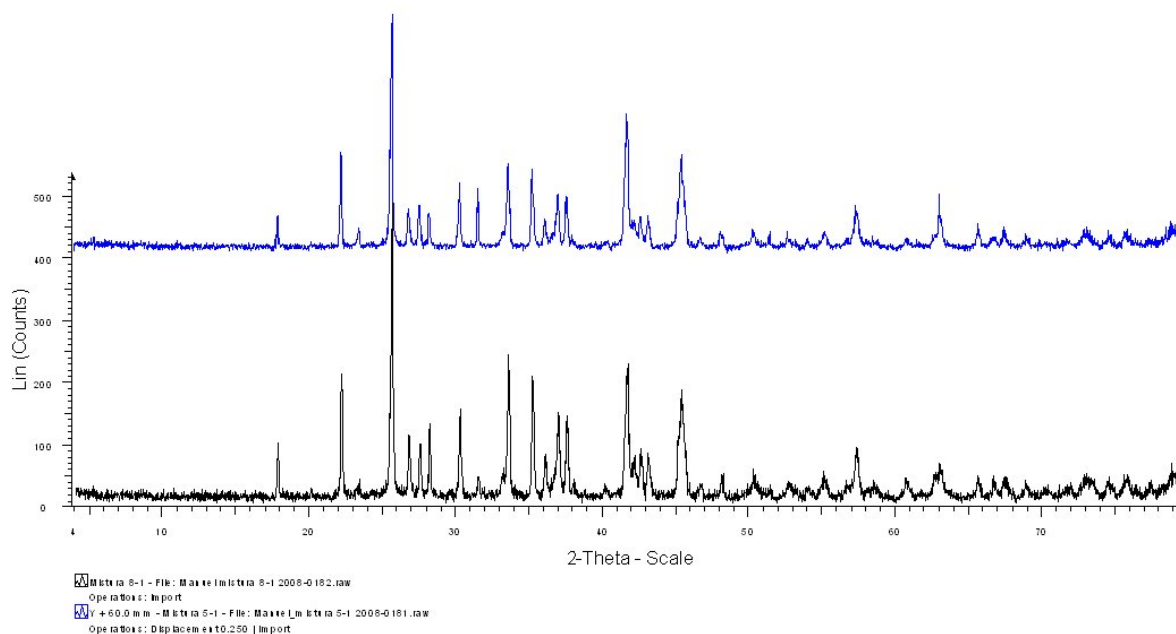


Figura 1- Comparação dos difratogramas das amostras “mistura 5:1” e “mistura 8:1”

5.2. Efeito do tempo de exposição.

Para estudar o efeito do tempo de exposição ao O₂ (delay time) na recuperação do carbono, foi utilizada uma mistura catalisador:amostra na proporção 8:1, para massa iguais de SiC (aproximadamente 0,20 g). Foram estudados dois tempos de exposição, 20 e 124 segundos. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos do teor de carbono encontrado. As melhores recuperações foram obtidas utilizando o tempo de exposição de 124 segundos.

Tabela 3. Efeito do tempo de combustão

Amostra	Tempo (s)	%C encontrado	%C recuperado
Pd8	20	26,11 ± 0,07	86,9 ± 0,2
Pd7	124	29,2 ± 0,1	97,0 ± 0,3

5.3. Preparação da amostra

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de recuperação de C total utilizando dois modos de preparação da mistura catalisador : amostra. No modo 1 a mistura catalisadora foi previamente homogeneizada com o padrão de SiC, seguido da transferência da amostra para barquinha; no modo 2 o padrão de SiC foi adicionado sobre a barquinha parcialmente preenchida com o catalisador, seguida da adição de uma nova camada de catalisador sobre o padrão, sendo a mistura final homogeneizada manualmente com uma espátula de vidro. Em ambos os casos, foi utilizada a proporção em massa 8:1 (catalisador : amostra), com tempo de exposição de 124 segundos, e massas constantes de padrão de SiC de 0,20 g, aproximadamente. Foi observado que o modo 1, além de apresentar maior precisão, forneceu as melhores recuperações.

Tabela 4. Modo de preparo da mistura catalisador + amostra.

Amostra	%C encontrado	%C recuperado
Pd9	29,2 0,1	97,1 ± 0,3
Pd10	26,8 0,8	89,3 ± 2,6

Pd9- Amostra preparada pelo modo 1; Pd10- Amostra preparada pelo modo 2.

5.4. Recuperação de amostras sintéticas

Para estudar o efeito da diluição da amostra na recuperação do carbono total, foram realizadas medidas do percentual de C em amostras de padrão de SiC diluídas em Al₂O₃ (alumina) (Tabela 5). Além disso, na mesma tabela são apresentados os resultados para uma massa de 0,2g de amostra de SiC desconhecida. A melhor recuperação foi encontrada na diluição contendo 20 % de padrão de SiC em Al₂O₃. Neste caso, estes resultados mostram a necessidade de trabalhar com amostras diluídas em material inerte, uma vez que altos teores extrapolam a faixa linear de trabalho.

Tabela 5. Teste com SiC diluído em Al₂O₃ (delay time 124 s)

Amostra	Massa SiC (g)	%C encontrado	%C recuperado
A1	0,2002	24,5 ± 0,3	81,6
A2	0,2028	29,0 ± 0,4	96,6
A3	0,2053	15,8 ± 0,2	

A1- Massa de padrão de SiC diluída a 50 %; A2- Massa de Padrão diluída a 20 %; A3- Amostra de SiC desconhecida. Proporção catalisador:amostra 8:1; tempo de retardo, 124 s.

6. Conclusão

Os elementos químicos do catalisador apresentam número atômicos inferiores a 80, são menos tóxicos e ambientalmente mais amigáveis. Mesmo com a necessidade de um ligeiro aumento no tempo de retardo da amostra na câmara de combustão, o tempo efetivo de análise foi muito menor que o descrito na literatura. Destaca-se a importância do conjunto de fatores que possibilita a otimização desta forma de análise, sendo estes: o tempo de exposição de 124 segundos; a temperatura na faixa de 1300-1350°C; a proporção em massa de catalisador e amostra de 8:1, e o modo de preparo com a homogeneização prévia da amostra. Porém, as limitações encontradas neste trabalho, como por exemplo, maior faixa linear de trabalho, estudo de diferentes matrizes e determinação de carbono livre, faz com que haja a necessidade de um número maior de experimentos para a validação do método.

7. Agradecimentos

Agradeço ao CNPQ pela bolsa oferecida; aos colegas Lucimar Costa, Amanda Gomes, Ramon, Nelma Domingues e Fernanda Veronesi, todos se mostram bastante solícitos e tornam o ambiente de trabalho extremamente agradável. Aos orientadores Manuel C Carneiro e Reiner Neumam. Também agradeço ao IPqM pelo fornecimento do padrão de SiC.

8. Referências Bibliográficas

BALAT, M.; BERJOAN, R. Oxidation of sintered silicon carbide under microwave-induced CO₂ plasma at high temperature: active-passive transition. **Applied Surface Science**, v. 161, p. 434-442, 2000.

BÖGERSHAUSEN, W.; CICCARELLI, R.; GERCKEN, B.; KÖNIG, E.; KRIVAN, V.; MULLER-KÄFER, R.; PAVEL, J.; SELTNER, H.; SCHELCHER, J. Pure graphite as a reference material for the determination of trace elements - an interlaboratory collaborative study. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 357, p. 266-273, 1997.

BROEKAERT, J. A. C.; GRAULE, T.; JENETT, H.; TOLG, G.; TSCHÖPEL, P. Analysis of advanced ceramics and their basic products. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v.332, p.825-838, 1989.

GAZULLA, M.F.; GOMEZ, M.P.; ORDUÑA, M.; BARBA, A. Physico-chemical characterization of silicon carbide refractories. *Journal of the European Ceramic society*, v.26, p. 3451-3458, 2006.

GAZULLA, M. F., GÓMEZ, P., BARBA, A. AND JARQUE, J. C., Characterisation of ceramic oxide refractories by XRF and XRD. *X-Ray Spectrom.*, 2004, 33(6), 421-430.

HOSHINO, A.; MITSUO, I. Determination of total carbon in silicon carbide by gravimetry of carbon dioxide after alkali fusion. *Japan analyst* 25 (1976) 702-705

SCHWETZ, K. A.; HASSLER, J. A wet chemical method for the determination of free carbon in boron carbide, silicon carbide and mixtures thereof. **Journal of the Less Common Metals**, Vol. 117, p. 7-15, 1986.