

PURIFICAÇÃO DE ESTANHO POR AQUECIMENTO  
PROLONGADO EM VÁCUO

Paulo R. Mei e Maurício P. de Campos Filho  
Depto. de Engenharia Mecânica, UNICAMP  
C.P. 1170, Campinas - SP.

Foi realizado um estudo sobre a quantidade de impurezas retiradas do estanho por aquecimento a  $900^{\circ}\text{C}$  e  $10^{-5}$  torr, por vários períodos de tempos, utilizando espectroscopia de emissão por faísca para tal caracterização. A quantidade total de impurezas sólidas abaixou de 650 para 180 ppm após 20 horas de aquecimento, mostrando que o método é bastante eficiente para a purificação de metais.

Estanho, Desgaseificação, Purificação

1 - INTRODUÇÃO

Os metais de grau eletrônico (pureza química entre 99,99 e 99,9999%) apresentam uma gama bastante variada de aplicações na indústria eletrônica; fios capilares para interligação de componentes eletrônicos, metalização dos circuitos integrados, fabricação de filmes finos, fabricação e dopagem dos compostos semicondutores, ligas especiais para fabricação de contactos elétricos e termopares, etc (1). Embora esses materiais tenham um consumo cada vez maior no Brasil, não são aqui produzidos, sendo importados a custos elevadíssimos. Vejamos o exemplo do alumínio, um metal com várias aplicações na indústria eletrônica; produzido no país com uma pureza comercial de 99,5% tem um custo de US\$ 3 /Kg, porém é importado no estado policristalino com pureza de 99,999% a US\$ 1000 /Kg (2).

Os metais com pureza comercial são purificados em duas

etapas; aquecimento a vácuo e fusão zonal. Na primeira o metal é colocado em um cadinho e aquecido num forno a vácuo por um grande período de tempo, retirando-se os gases e impurezas sólidas mais voláteis. Depois o metal é submetido a fusão zonal (3,4) para a retirada das impurezas restantes.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O forno a vácuo utilizado nestas experiências foi construído em nossos laboratórios e é apresentado na figura 1, possuindo as seguintes características:

|   |  |
|---|--|
| Diâmetro interno do tubo de quartzo (mm)              | 30   |
| Comprimento útil de aquecimento (mm)                  | 600  |
| Temperatura máxima de trabalho ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 1000   |
| Vácuo   | torr (mmHg) $10^{-4}$ a $10^{-5}$  |
|   | Pascal ( $\text{N}/\text{m}^2$ ) $1,33 \cdot 10^{-2}$ a $1,33 \cdot 10^{-3}$ |

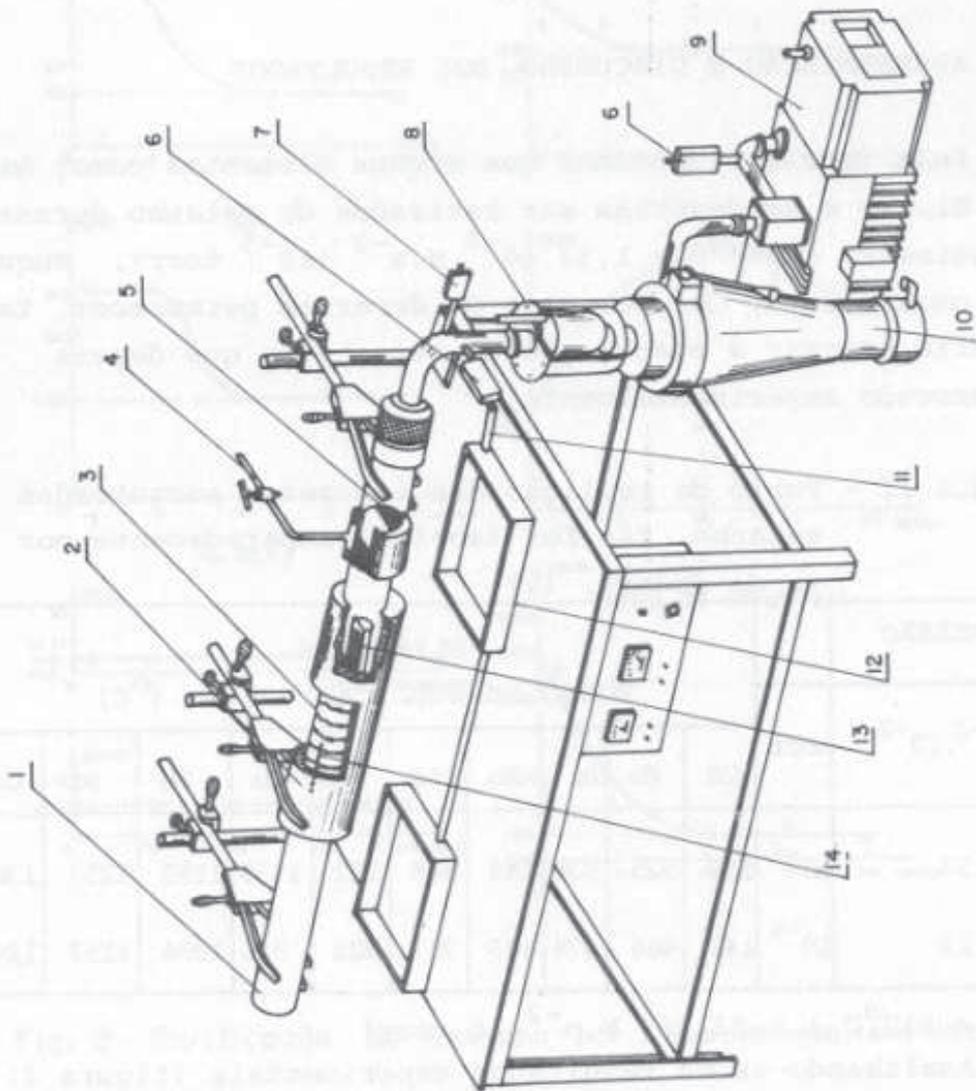
O metal utilizado nas experiências foi o estanho eletrolítico grau A-A, produzido pela CESBRA (Companhia Estanífera Brasileira-R.J.), cuja análise química é encontrada na tabela I.

TABELA I - Composição química do estanho utilizado

| ELEMENTOS (PORCENTAGEM EM PESO) |       |       |       |       |       |       |          |        |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|--------|
| Sn                              | Pb    | Bi    | Cu    | Sb    | As    | Fe    | Co,Cd,Ag | Ni     |
| 99,935                          | 0,028 | 0,003 | 0,013 | 0,011 | 0,006 | 0,003 | traços   | <0,001 |

Lingotes com 150g foram colocados em cadinhos de quartzo, com 20 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, e aquecidos a  $900^{\circ}\text{C}$  e  $10^{-5}$  torr ( $1 \text{ torr} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ N}/\text{m}^2$ ). Os tempos de manutenção dos lingotes no forno foram de 1,5, 10, 15 e 20 horas e a finalidade da experiência era de se medir a quantidade de impurezas retiradas ao longo do tempo.

Fig. 1. FORNO PARA FUSÃO A VÁCUO



- 14 TERMOPAR (p/ controle de temperatura)
- 13 CADINHO COM ESTANHO
- 12 COLETOR DA ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO
- 11 SAÍDA DA ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO
- 10 BOMBA DIFUSORA
- 9 BOMBA MECÂNICA
- 8 ARMADILHA DE NITROGÊNIO LÍQUIDO
- 7 SENSOR PIRANI
- 6 SENSOR PENNING
- 5 CONDENSADOR DE PARTÍCULAS SÓLIDAS
- 4 REGISTRO CONTROLADOR DE ÁGUA
- 3 RESISTOR ELÉTRICO (microtal)
- 2 TUBO REFRAATÁRIO
- 1 TUBO DE QUARTZO

Nestas experiências houve quebra do cadinho durante a retirada do estanho solidificado, devido a aderência deste nas paredes do cadinho. Isto foi resolvido fazendo-se um jateamento com areia até o cadinho tornar-se opaco, seguido por um polimento químico (1).

Dos lingotes produzidos foram retiradas amostras que depois de embutidas a frio e polidas eletroliticamente foram utilizadas para medidas de microdureza Vickers (5). Foram também retiradas amostras para a produção de barras a serem analisadas por taxa de resistividade elétrica ( $\rho_{4,2/300}$ ) (6) e por espectroscopia de emissão por faísca (exceto o ferro, analisado por espectrometria de absorção de chama) (1).

### 3 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pela tabela II notamos que alguns elementos como; As, Cd, Sb, Bi, Pb e Ag deveriam ser retirados do estanho durante o aquecimento a  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-2}$  ( $10^{-5}$  torr), enquanto que outros como; Cu, Fe, Ni e Co deveriam permanecer. Também deveria ocorrer a evaporação de estanho, o que depois foi comprovado experimentalmente.

TABELA II - Ponto de ebulição das impurezas encontradas no estanho. (As foi tabelado separadamente por falta de dados). (7)

| PRESSÃO                         |           | ELEMENTOS                                       |     |     |     |     |     |      |      |      |      |
|---------------------------------|-----------|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
|                                 |           | PONTO DE EBULIÇÃO - P.E. ( $^{\circ}\text{C}$ ) |     |     |     |     |     |      |      |      |      |
| $\text{N.m}^{-2} \cdot 10^{-2}$ | torr      | Cd  | Sb  | Bi  | Pb  | Ag  | Sn  | Cu   | Fe   | Ni   | Co   |
| 1,33                            | $10^{-4}$ | 180   | 525 | 536 | 548 | 848 | 922 | 1035 | 1195 | 1257 | 1362 |
| 0,13                            | $10^{-5}$ | 148   | 466 | 474 | 483 | 767 | 823 | 946  | 1094 | 1157 | 1249 |

As =  $817^{\circ}\text{C}$  a  $1,33 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-2}$  (1 torr)

Analisando-se os resultados experimentais (figura 2) observa-se que:

(a) O Pb foi quase que totalmente retirado após 5 horas de

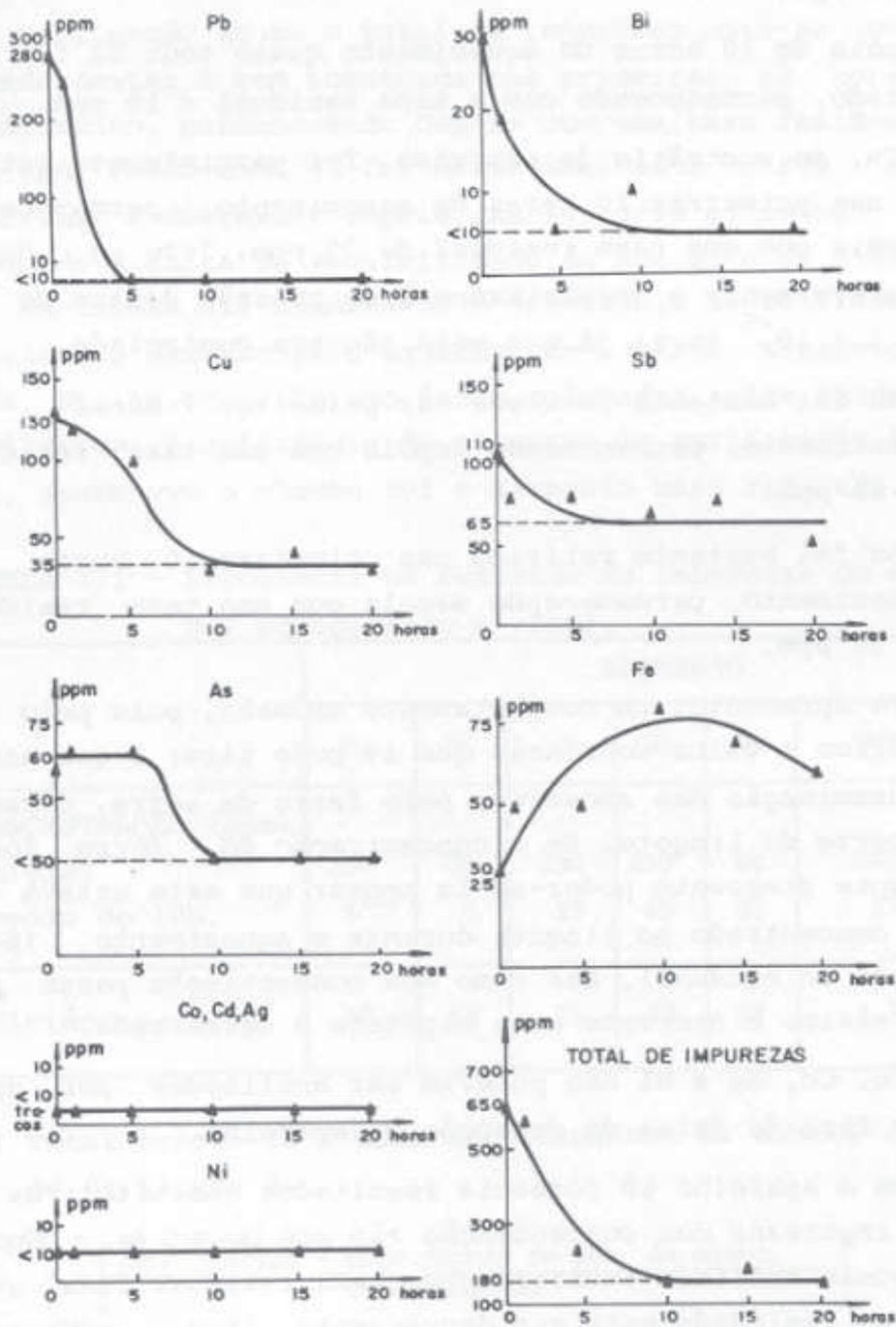


Fig. 2 - Purificação do Estanho por Aquecimento em Vácuo

- aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual < 10 ppm.
- (b) Depois de 10 horas do aquecimento quase todo Bi foi retirado, permanecendo com a taxa residual < 10 ppm.
  - (c) O Cu, ao contrário do esperado, foi parcialmente retirado nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 35 ppm. Isto se deveu provavelmente a um abaixamento da pressão dentro do forno ( $< 10^{-5}$  torr), já que esta não era controlada.
  - (d) O Sb foi bastante retirado nas primeiras 7 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 65 ppm.
  - (e) O As foi bastante retirado nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 50 ppm.
  - (f) O Fe apresentou um comportamento anômalo, pois pelo seu gráfico a única conclusão que se pode tirar é que houve contaminação das amostras, pelo ferro da serra, durante o corte do lingote. Se a concentração do ferro fosse sempre crescente poder-se-ia pensar que este estava sendo concentrado no lingote durante o aquecimento (pela perda do estanho), mas como sua concentração passa por um máximo e decresce esta hipótese é descartada.
  - (g) O Co, Cd, Ag e Ni não puderam ser analisados por estarem fora da faixa de detecção do aparelho.
  - (h) Como o aparelho só fornecia resultados quantitativos para impurezas com concentração >10 ppm (exceto As, > 50ppm), algumas análises indicaram uma taxa residual fixa quando na realidade esta era decrescente. Isto aconteceu com o Pb, Bi, As, Co, Cd, Ag e Ni.
  - (i) Também como o aparelho possuía uma resolução entre 5ppm e 10 ppm, os valores intermediários entre, por exemplo, 40 e 50 ppm não eram possíveis de serem resolvidos, e se a concentração da impureza variava pouco (menos que 10 ppm) de uma medida para a outra, a análise indicava

o mesmo resultado. Isto ocorreu com o Cu, Sb e As.

Analisando agora o total de impurezas nota-se que a retirada destas é bem acentuada nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 180 ppm. Porém como já foi observado, esta curva deveria continuar a decrescer depois das 10 horas e, se não o faz, é devido a falta de sensibilidade do aparelho de análise.

Na tabela III observa-se a eficiência da retirada de impurezas do estanho pelo aquecimento a vácuo. Elementos como o Fe, Ni, Ag, Co e Cd não foram colocados pelas razões já explicadas. A eficiência do processo de purificação foi de 77%, sendo que o chumbo foi o elemento mais retirado.

TABELA III - Eficiência na retirada de impurezas do estanho por aquecimento a vácuo.

|                                      | ELEMENTO         |    |     |     |    |                      |
|--------------------------------------|------------------|----|-----|-----|----|----------------------|
|                                      | Pb               | Bi | Cu  | Sb  | As | TOTAL <sup>(1)</sup> |
| CONCENTRAÇÃO (ppm)                   |                  |    |     |     |    |                      |
| Inicial                              | 280              | 30 | 130 | 110 | 60 | 610                  |
| Depois de 10h.                       | 5 <sup>(3)</sup> | 5  | 35  | 65  | 25 | 135                  |
| Eficiência ( $\eta$ ) <sup>(2)</sup> | 98               | 83 | 73  | 40  | 58 | 77                   |

(1) Total refere-se à soma dos elementos da tabela e não os da figura 2.

$$(2) \eta = \left[ \frac{\text{conc. inicial} - \text{conc. depois de 10h. de aquec.}}{\text{conc. inicial}} \right] \cdot 100$$

(3)  $< 10 = 5$  e  $< 50 = 25$  para efeito de cálculo.

## 4 - CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos podemos concluir que;

- (a) Para se evitar a quebra do cadinho de quartzo durante a retirada do estanho solidificado deve-se aplicar no mesmo um jateamento com areia seguido de um polimento químico.
- (b) A eficiência na retirada das impurezas do estanho eletrolítico submetido a um aquecimento a  $900^{\circ}\text{C}$  e  $10^{-5}$  torr, por 10 horas foi de; Pb=98%, Bi=83%, Cu=73%, As=58%, Sb=40% e total = 77%. Essa eficiência é definida como

$$\eta = \left[ \frac{\text{conc. inicial} - \text{conc. depois de 10 horas de aqueci.}}{\text{conc. inicial}} \right] .100$$

e, os dados foram fornecidos por análise espectroscópica de emissão por faísca. Esses resultados exprimem a grande eficiência deste método para a purificação de metais.

- (c) A espectroscopia de emissão por faísca é um método sensível para caracterização de impurezas no estanho com concentração maior que 10 ppm (exceto As, > 50 ppm) e tem uma resolução em torno de 10 ppm. Para concentrações menores que 10 ppm a análise deveria ser feita por plasma (resolução de 0,1 ppm) ou espectroscopia de massa (resolução de 1 ppb), porém devido a falta de equipamentos e/ou padrões puros no país, estas análises são extremamente difíceis de serem realizadas, quando não impossíveis.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho contou com o suporte financeiro da TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S.A. através do Projeto MGE - Materiais de Grau Eletrônico, que está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) MEI, P.R. - Tese de Mestrado - Depto. de Engenharia Mecânica - UNICAMP, 1979
- (2) MATERIALS RESEARCH CORPORATION - Materials for research, 2 ed., New York, 1979
- (3) PFANN, W.G. - "Zone Melting", 2 ed., New York, John Wiley, 1966
- (4) MEI, P.R.; CLYNE, T.W.; PRATES, M. - "Purificação do estanho comercial pelo processo de fusão zonal". 34º Congresso Anual da ABM/Comissão Técnica de "Metais não ferrosos". Porto Alegre, 1979
- (5) MEI, P.R.; CLYNE, T.W.; PRATES, M. - "Utilização de medidas de microdureza para caracterização do estanho de alta pureza". 1ª Conferencia Regional Sobre Ensayos No Destructivos - CNEA - Buenos Aires, 1979
- (6) MEI, P.R.; PRATES, M. - "Utilização de medidas de resistividade elétrica para a caracterização de metais de alta pureza" - 5º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica - Campinas, 1979
- (7) HANDBOOK of Chemistry and Physics. 58 ed., Ohio, CRC Press, 1977, p. D-182