



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

IASMYN CRISRRAYNI SOARES FERREIRA

**OBTENÇÃO DE PÓ DE QUARTZO DE ELEVADA PUREZA POR MEIO DE
TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA VÍTREA**

FORTALEZA
2018

IASMYN CRISRRAYNI SOARES FERREIRA

OBTENÇÃO DE PÓ DE QUARTZO DE ELEVADA PUREZA POR MEIO DE
TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA VÍTREA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Esequiel Fernandes
Teixeira Mesquita

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F441o Ferreira, Iasmyn Crisrrayni Soares.

Obtenção de pó de quartzo de elevada pureza por meio de tratamentos químicos para a produção de sílica vítrea / Iasmyn Crisrrayni Soares Ferreira. – 2018.

49 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Esequiel Fernandes Teixeira Mesquita.

1. Sílica. 2. Lixiviação. 3. Sílica vítrea. I. Título.

CDD 660

IASMYN CRISRRAYNI SOARES FERREIRA

OBTENÇÃO DE PÓ DE QUARTZO DE ELEVADA PUREZA POR MEIO DE
TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA VÍTREA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Esequiel Fernandes Teixeira Mesquita.

Aprovada em: 18 / 06 / 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Esequiel Fernandes Teixeira Mesquita (Orientador)
Faculdade Ari de Sá

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus,

A minha mãe e minha irmã, Luiza Soares e
Lorryne Soares,

Ao meu companheiro de sempre, Anderson
Azevedo,

A minha filha, Heloiza Soares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, por ter me presenteado com uma família maravilhosa e por sempre colocar pessoas especiais no meu caminho.

Ao meu companheiro de toda vida, Anderson Azevedo.

A minha mãe e a minha irmã pelo incentivo, apoio e ajuda nos momentos mais difíceis nessa caminhada.

Ao Prof. Dr. Esequiel Fernandes Teixeira Mesquita, pela paciência e excelente orientação.

Aos meus colegas de curso e de trabalho, principalmente Andrea, Riodam e Natanna que sempre se disponibilizaram para ajudar quando precisei.

Aos professores participantes da banca examinadora, Rílvia Saraiva e Sebastião Mardônio pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

“Todas as conquistas começam com o simples ato de acreditar que elas são possíveis.”

Autor desconhecido

RESUMO

A sílica vítrea, um tipo de vidro feito de quartzo fundido, é um dos componentes de equipamentos científicos, como espectrômetros e lâmpadas ultravioletas, sendo um insumo estratégico da indústria de informática. Apesar do Brasil possuir uma das maiores reservas de quartzo do mundo, o beneficiamento do quartzo por meios de tratamentos químicos é pouco explorado no país. Desta forma, a sílica vítrea não é produzida em território nacional, mas sim importada. O sucesso da obtenção de sílica vítrea de alta qualidade está diretamente relacionado à pureza da matéria prima. O pó de quartzo deve apresentar um grau de pureza acima de 99% para que o vidro produzido apresente maior qualidade. Uma alternativa para se reduzir os teores de impurezas do pó de quartzo, quando o quartzo natural não apresenta uma pureza tão elevada, é o tratamento químico. Neste trabalho é realizado o tratamento químico no pó de quartzo em diferentes períodos (1h, 3h e 6h), a uma temperatura de 100°C, com duas misturas diferentes de ácidos. Para efeito comparativo e como uma alternativa pouco explorada para a purificação do quartzo, submeteu-se o pó de quartzo à digestão ácida sob efeito de micro-ondas. Este tratamento tinha como finalidade observar o efeito da absorção seletiva de energia nos componentes químicos da rocha, esperando-se que os demais componentes se solubilizassem, aumentando, assim, a pureza da amostra. Para a determinação do teor de óxido de silício, utilizou-se o método de fluorização direta e para a determinação dos metais pesados na amostra, assim como o efeito das lixiviações sobre os seus teores, foi realizada a análise por ICP-OES.

Palavras-chave: Sílica. Lixiviação. Sílica Vítrea.

ABSTRACT

Vitreous silica, a type of glass made of molten quartz, is a component of a scientific structure, such as the spectrometer and an ultraviolet, and is a strategic entry into the computer industry. Although Brazil is one of the largest reserves of quartz in the world, the treatment of quartz by means of chemical treatments is little explored in the country. Thus, a silica is not produced in the national territory, but imported. The success of high-quality silica is linked to the purity of the raw material. The quartz powder should have a degree of purity above 99% for the child to produce a superior quality. An alternative to reduce the impurities of quartz powder, when natural quartz is not of such high purity, is the chemical treatment. (1h, 3h and 6h) at a temperature of 100 °C with two different acid mixtures. For comparative purposes and as an unexplored alternative for the purification of quartz, it was subjected to a quartz powder in the digestion of the microwave effect. This content was based on the components for the selected components to solubilize, thus increasing the purity of the sample. The theory of silicon oxide content, using the direct creep method in its content, was performed by ICP-OES analysis.

Keywords: Silica. Vitreous silica leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Os depósitos de quartzo no mundo.....	17
Figura 2	– Rede tridimensional do quartzo.....	18
Figura 3	– Quartzo- α direito (a) e esquerdo (b) e projeção das posições atômicas no plano basal (0001) (c).....	18
Figura 4	– Defeitos pontuais mais comuns no quartzo.....	19
Figura 5	– (a) Esquema da estrutura mostrando as configurações de impurezas na rede. (b) Configuração teórica de micro aglomerados de íons alcalinos.....	20
Figura 6	– Processamento das lascas de quartzo para produção de materiais de uso na eletrônica e nas comunicações.....	22
Figura 7	– (a) Tetraedros SiO_4 (b) ligação entre os tetraedros na rede estrutural da sílica vítrea.....	26
Figura 8	– Esquema de montagem para lixiviação da solução de HF + HCl.....	32
Figura 9	– Aparelho de digestão ácida por micro-ondas.....	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Resultados com os teores de silício.....	38
Gráfico 2	– Médias das duplicatas para cada tratamento químico.....	39
Gráfico 3	– Relação entre teores dos principais metais pesados interferentes da qualidade da sílica vítrea.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Alguns métodos de purificação e uso do SGM.....	23
Tabela 2	- Identificação das amostras	37
Tabela 3	- Peso inicial das amostras e peso dos cadinhos em gramas...	37
Tabela 4	- Valores das pesagens depois de retirada da murfla, após a fluorização e teor de sílica.....	38
Tabela 5	- Quantidade de metais em amostras de quartzo.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.
SGM	Silício grau metalúrgico.
SGS	Silício grau solar.
ICP-OES	Espectrometria óptica de plasma indutivamente acoplado.
AR1	Tratamento com água régia durante 1 hora.
AR3	Tratamento com água régia durante 3 hora.
AR6	Tratamento com água régia durante 6 hora.
ST	Sem tratamento químico.
DA	Digestão ácida por micro-ondas.

LISTA DE SÍMBOLOS

ppm Partes por milhão.

% Porcentagem.

ppb Partes por bilhão.

μm Micrometro.

μg Microgramas.

Å Angstrom.

Mkm Mega Quilômetros.

Al Alumínio.

B Boro.

Ba Bário.

Bi Bismuto.

Ca Cálcio.

Cd Cádmio.

Cr Cromo.

Cu Cobre.

Fe Ferro.

K Potássio.

Mg Magnésio.

Mn Manganês.

Mo Molibdênio.

Na Sódio.

Ni Níquel.

P Fósforo.

Pb Chumbo.

V Vanádio.

Zn Zinco.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	O Quartzo	16
2.1.1	Estrutura do Quartzo	17
2.1.2	Impurezas do Quartzo.....	20
2.2	Tipos de silício.....	21
2.3	Sílica Vítreá	24
2.4	Tratamentos Químicos.....	27
2.4.1	Lixiviação Ácida.....	27
2.4.1	Lixiviação por Micro-ondas.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Materiais.....	30
3.2	Aparato Experimental.....	30
3.3	Métodos.....	30
3.3.1	Preparação da amostra.....	31
3.3.2	Tratamento das Amostras.....	31
3.3.2.1	Lixiviação Ácida com Água Régia.....	31
3.3.2.2	Lixiviação com HF + HCl.....	32
3.3.2.3	Digestão ácida assistida por micro-ondas.....	33
3.3.3	Análise Química das Amostras.....	33
3.3.3.1	Preparação para a Análise.....	33
3.3.3.2	Determinação do Teor de Silício pelo Método Volumétrico.....	33
3.3.3.3	Análise por ICP – OES.....	34

4	RESULTADO E DISCURSSÃO	36
4.1	Determinação do Teor de Silício.....	36
4.2	Determinação de metais pesados por ICP-OES.....	40
5	CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	43
5.1	Conclusão.....	43
5.2	Sugestão para trabalhos futuros.....	43
	REFERÊNCIAS	44

1 - INTRODUÇÃO

Diversos processos industriais utilizam minerais ou rochas como matéria-prima, insumo ou aditivos, por suas propriedades físicas e químicas. As rochas e minerais mais utilizados na indústria podem ser classificados nas categorias de agregados, argilominerais, reativos, funcionais químicos e nano-minerais. Alguns exemplos de manufaturas produzidas a partir de matéria-prima mineral são as cerâmicas, fertilizantes, metais e suas ligas, cimento e vidros.

O desenvolvimento de um país está estreitamente atrelado à exploração e ao consumo per capita de minerais, visto que quanto maior a população e o seu crescimento, maior é o consumo dessas matérias-primas. O consumo mundial de matérias-primas minerais vem crescendo ao longo dos anos. A China, que no primeiro trimestre do ano de 2017 apresentou um crescimento econômico de 6,9%, vem apresentando uma demanda cada vez maior por minerais, supridos por importações crescentes (principalmente os metálicos). Juntamente com a China, a Índia vem apresentando um crescimento acelerado. Os dois países asiáticos juntos representam cerca de 40% da população mundial, com populações de 1,3 e 1,1 bilhão de habitantes, respectivamente. O aumento da produção e importação de minerais nesses países é explicado pelo crescente tamanho da população atrelado ao intenso processo de urbanização.

O quartzo representa um minério de suma importância já que é a maior fonte de silício para a indústria. Dependendo da sua qualidade, o quartzo pode ter diversos usos. Os cristais mais puros são destinados à indústria óptica, eletrônica e de instrumentação, enquanto os demais são destinados a outros ramos industriais. Os principais produtores mundiais de quartzo são Brasil, Suíça, Japão e África do Sul. As principais jazidas de quartzo no Brasil estão nos estados de Minas Gerais (64%) e Pará (17%).

O Brasil apresenta cerca de 95% das reservas mundiais de quartzo, sendo um dos maiores produtores de silício. Dentre as reservas nacionais, estão as maiores reservas de quartzo de alta qualidade do mundo. Apesar dos números, as reservas brasileiras são pouco exploradas. Em 2015 o Brasil contribuiu somente com 3% da produção mundial (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2016). A produção nacional é voltada em quase sua totalidade para a exportação. Não seguindo a tendência de países desenvolvidos, que importam silício metalúrgico de baixo valor agregado, para purificá-lo, e depois exportá-lo a um preço 50 a 100 vezes maior, o Brasil é dependente de produtos de quartzo manufaturado.

Um insumo da indústria de alta tecnologia, a sílica vítrea, é um tipo de vidro feito de

quartzo fundido com pureza superior a 99,9%. Geralmente é utilizado em aplicações que requerem temperaturas superiores a 1000°C. Dentre as aplicações deste tipo de sílica estão: a fabricação de cadinhos usados na produção de silício grau solar e eletrônico (KODAMA et al., 2010; SHIMAZU e SATO, 2010; DHAMRIN et al., 2009), movimentando cerca de 1,1 bilhões de dólares anuais (CERADYNE, 2011), e a fabricação de tubos de lâmpadas UV para a purificação de água (PARHAM et al., 2010; MACALUSO et al., 2009), movimentando cerca de 2 bilhões de dólares anuais (TECHET, 2011; HAMESPROM, 2011).

O custo elevado na obtenção da sílica vítrea é devido, principalmente, às despesas com as matérias-primas. Os gastos elevados podem ser explicados na dificuldade de obtenção ou produção desses insumos. São raras as empresas capazes de possuir jazidas aptas ou de desenvolver tecnologia necessária. A maior produtora conhecida de pó de quartzo para a produção de sílica vítrea, é a Unimin Corporation, sediada nos EUA. Conhecido como IOTA® quartz, este pó de quartzo pode apresentar diferentes níveis de pureza e valores para cada tipo, dependendo do tipo de aplicação. Mesmo tendo condições, o Brasil não produz esse tipo de material, ou por falta de conhecimento dos produtores nacionais ou pela falta de investimento em tecnologias de beneficiamento.

Para a produção de uma sílica vítrea de qualidade, é imprescindível que haja o menor número de componentes contaminais no quartzo. O pó de quartzo de elevada pureza pode ser obtido empregando-se diversos tipos de beneficiamento. Uma alternativa é submeter esses materiais a tratamentos químicos sob aquecimento controlado, resultando em uma remoção significativa dos elementos contaminantes. Como alternativa, pode-se levar o material à digestão ácida, um procedimento onde o material, em banho ácido, é aquecido por meio da radiação micro-ondas. A absorção seletiva de energia por diferentes substâncias pode ser vantajosa no caso da purificação do quartzo. Geralmente o óxido de silício tende a absorver menos energia se comparado as outras substâncias presentes em menor quantidade na sua composição, facilitando assim, a solubilização dos elementos contaminantes e a predominância do teor de silício.

Neste trabalho, fez-se o estudo da purificação do quartzo para se alcançar um silício com teor de pureza que viabilize a produção da sílica vítrea, ou seja, um silício com pureza intermediária entre o silício metalúrgico e o silício grau solar. Para isso, diversos tratamentos químicos foram realizados, dentre eles, lixiviações ácidas com diversos tempos e lixiviação ácida assistida por micro-ondas.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

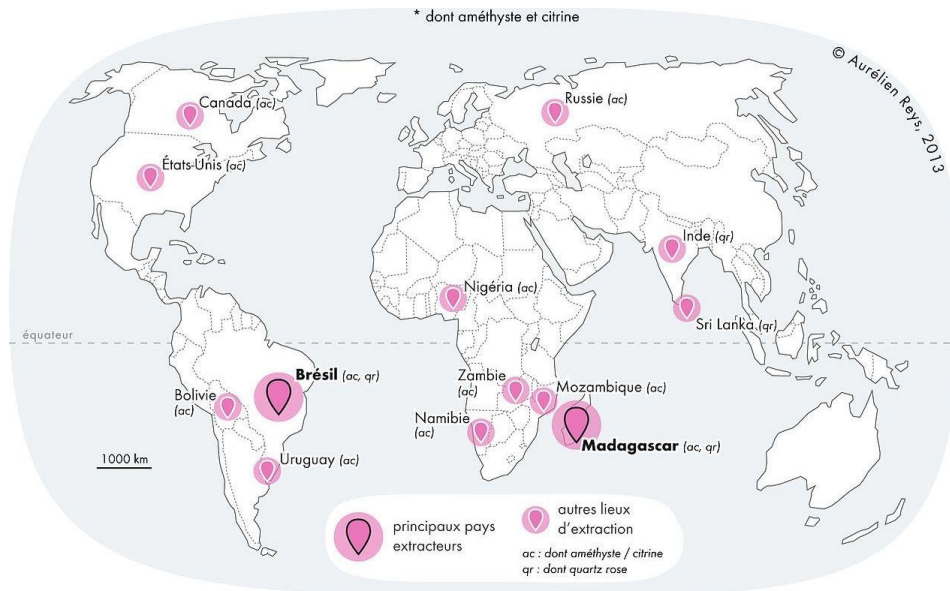
2.1. O Quartzo

Cerca de 12% de todos os minerais da crosta terrestre são constituídos de quartzo- α , que é a fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente (Frondele, 1962). A sílica pode apresentar forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, etc.) e também na forma policristalina (quartzito, calcedônia e ágata) e amorfa (opala), ocorrendo na composição de rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas. O quartzo- α ocupa posição de destaque na geologia estrutural e na mineralogia. As bases da cristalografia geométrica foram lançadas por Hauy (1743 - 1822) e Bravais (1811 - 1863) graças a observação de cristais naturais de quartzo por Steno (1638 - 1686) e Romé de l'Isle (1736 - 1790). Uma característica do quartzo- α , é o alto grau de perfeição cristalina que permitiu que diversos fenômenos físicos fossem descobertos. Alguns exemplos que podem ser citados foram a descoberta da piroeletricidade, em 1824 por Brewster, e a descoberta dos efeitos piezelétricos por Pierre e Jacques Curie, em 1880 e 1881. Ao se estudar a dissolução do quartzo natural submetido a altas pressões, se originou a síntese hidrotérmica. O modelo de Landau-Lifshitz (LL) que descreve a dinâmica da cadeia contínua de spins de Heisenberg anisotrópica, prevê a existência de fases intermediárias em cristais dielétricos, foi investigada em cristais de quartzo (Dolino, 1990). Usando o quartzo- α , também pode-se descobrir o fenômeno da luminescência opticamente estimulada, que é o fenômeno de emissão de luz por certos materiais que foram expostos à radiação ionizante (Huntley et al., 1985). O quartzo- α é também um material muito importante para várias aplicações industriais. Seu uso é de grande abrangência. Pelo seu alto teor de sílica, o quartzo é utilizado na produção de microesferas de diferentes diâmetros, que são empregadas na indústria de cosméticos, na indústria de tintas e na produção de abrasivos. Essa rocha também é utilizada na indústria de vidros e na indústria de construção civil. Nesta última, na forma de agregados para a construção civil e quartzito. Por fim, o quartzo é utilizado para a produção de sílica vítrea, que é um material indispensável na produção de lâmpadas ultravioletas, painéis de energia solar e fibras ópticas.

Devido as suas propriedades físicas e à sua disponibilidade, o quartzo é um dos materiais mais utilizados na indústria, principalmente na indústria eletrônica e de alta tecnologia. O Brasil possui reservas de quartzo de alta qualidade na maior parte do seu território. Ainda assim, há a necessidade de se investir na exploração dessas jazidas e de

se desenvolver tecnologias para a purificação de rochas com menor pureza, visando também o futuro esgotamento dessas reservas.

Figura 1 - Os depósitos de quartzo no mundo.



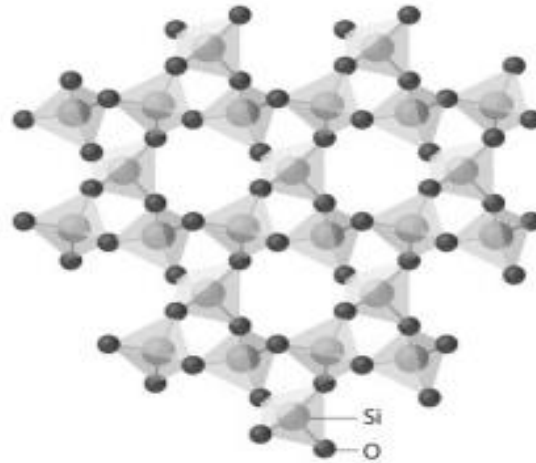
Fonte: Shigley, J. & alli (2010) ["Gem localities of the 2000s", GEMS & GEMOLOGY, Vol 46, No. 3, pp. 188 – 216].

2.1.1 Estrutura do Quartzo

O quartzo- α , pertence ao sistema trigonal e tem hábito prismático piramidal. Uma característica desse cristal é a ausência de planos e centro de simetria, fazendo com que as suas imagens especulares não se sobreponham, classificando-o como enantimorfo. Os cristais então podem ser chamados de direito e esquerdo, se diferenciando em relação à sua morfologia e quanto ao sentido de rotação das moléculas de SiO_4 e da luz polarizada em torno do eixo cristalográfico da cela unitária. A cela unitária do quartzo é composta por três átomos de silício e seis de oxigênio. Os íons Si^{4+} e O^{2-} ficam distribuídos em uma conformação do tipo tetraédrica, ocupando o centro e os vértices do tetraedro. A estrutura do quartzo cristalino é formada por uma rede tridimensional aberta. O ângulo de ligação Si-O-Si varia entre 134° e 150° . No quartzo- α esse ângulo está perto de 144° , com comprimento de ligação Si - O médio de $1,61 \text{ \AA}$ (YUAN, 2003). A coesão entre os íons acontece graças a forças interatômicas do tipo eletrostáticas, e a interação entre as estruturas de tetraedros ocorrem por meio de ligações covalentes. Das suas interações, 40%

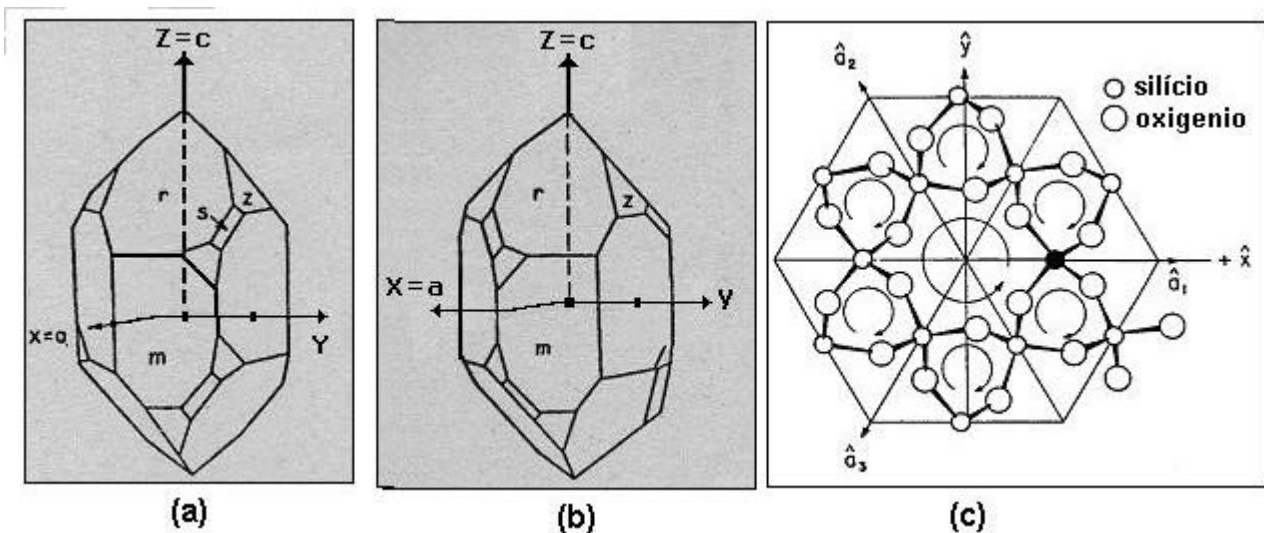
são iônicas e 60% são covalentes, apresentando caráter misto. Os parâmetros da cela unitária à temperatura ambiente são $a = 4.913 \text{ \AA}$ e $c = 5.405 \text{ \AA}$.

Figura 2 - Rede tridimensional do Quartzo.



Fonte: GOTZE, 2011.

Figura 3 - Quartzo- α direito (a) e esquerdo (b) e projeção das posições atômicas no plano basal (0001) (c).

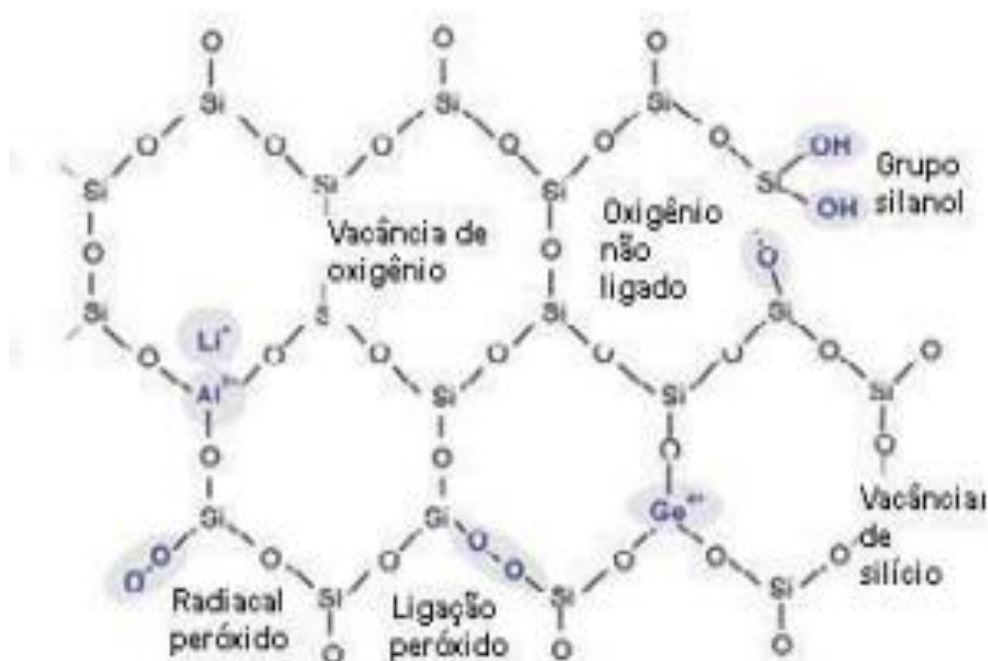


Fonte: CETEM-MCT (2008) ["Rochas & Minerais Industriais", Usos e especificações, 2ª Ed., pg. 684].

Ao se observar a estrutura aberta do quartzo, nota-se a existência de espaços vazios da ordem de 1 Å, formando canais que podem abrigar íons intersticiais, como o H⁺, Li⁺ e Na⁺. A figura aberta do quartzo com os seus espaços vazios se encontra na figura 4. É graças a esses canais que impurezas podem ser removidas ou mesmo substituídas.

Quando íons externos são incorporados à rede do quartzo ou em posições intersticiais, ocorrem os chamados defeitos pontuais ou defeitos extrínsecos. Quando os defeitos estão relacionados a vacâncias de átomos de silício, temos os defeitos intrínsecos. Alguns dos defeitos ocorrem pela substituição de elementos da rede cristalina pelos elementos Fe, Ti e Ge. Um defeito bastante comum é a substituição do centro Si⁴⁺ pelo íon AlO³⁺, com uma lacuna de elétrons nos íons O²⁻. Geralmente atribui-se os defeitos pelo excesso de oxigênio ou pelas vacâncias de silício e oxigênio. Centros de excesso de oxigênio resultam na formação de centro OH⁻ no quartzo. O estudo dos defeitos pontuais na estrutura do quartzo é importante para se evitar que eles venham a induzir defeitos na sílica vítrea (KENDALL, 1989). As propriedades estruturais, ópticas e elétricas são diretamente afetadas pelos defeitos pontuais, interferindo na qualidade da sílica vítrea (GOTZE, 2012).

Figura 4 - Defeitos pontuais mais comuns no quartzo.



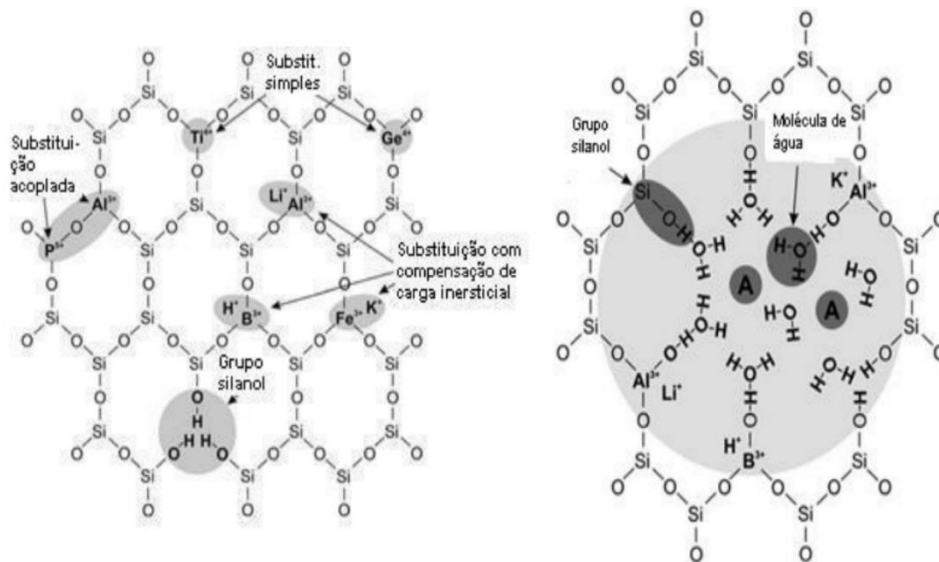
Fonte: GOTZE, 2011.

2.1.2 Impurezas do Quartzo

Quando o quartzo apresenta um teor menor que 50 ppm de impurezas, ele é classificado como quartzo de elevada pureza. Essas impurezas podem se apresentar nas formas intersticiais ou substitucionais. As impurezas substitucionais são os íons Ti^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , substituindo o íon Si^{4+} . As impurezas intersticiais são os íons K^+ , Li^+ , Na^+ , H^+ e Fe^{2+} . Pode ocorrer também a presença de impurezas em posições intersticiais, sendo as impurezas mais comuns os íons K^+ , Li^+ , Na^+ , H^+ e Fe^{2+} . O íon Li^+ quando reage com o oxigênio se acomoda na estrutura do quartzo sem distorcer a rede. Produtos, como lâmpadas e semicondutores tem a qualidade interferida com a presença de cálcio e metais pesados como impurezas, pois estes são os responsáveis pelo aparecimento de bolhas durante a formação da sílica vítrea, aumentando o teor de bandas e o teor de OH^- (GOETZE, 2012). Os íons de Na^+ e K^+ influenciam na rede cristalina, distorcendo-a. A rede cristalina do quartzo tem somente dois locais para abrigar íons intersticiais, por ser uma rede tridimensional de tetraedros, fazendo com que impurezas interfiram facilmente na sua estabilidade estrutural (SAHA, 1978).

Existem também as inclusões que podem ocorrer durante a formação do cristal. São elas, as inclusões sólidas e as fluidas. As inclusões fluidas introduzem os elementos Na, K, Ca, Cl, SO_4 e CO_2 . São elas que as influenciam na produção de bolhas quando ela é produzida por fusão (HUMMEL, 1989). É comum a ocorrência de Na e K em lascas do tipo leitosas em relação às lascas de primeira (HAUS, 2012). Ainda há as impurezas alcalinas que acabam por formar grupos OH^- , com isso, moléculas de água acabam por ser incorporadas na rede cristalina. Quartzo de primeira qualidade, aqueles que se apresentam mais transparentes, não são achados tão facilmente. Geralmente a exploração mais comum está concentrada em lascas de terceira e leitosas. Esse tipo de material é o que apresenta mais inclusões fluidas. A pouca disponibilidade de quartzos naturalmente puros, faz com que seja necessário o estudo da purificação de lascas de quartzo de pouca pureza, pois a sua composição química interfere nas propriedades da sílica vítrea.

Figura 5 – (a) Esquema da estrutura mostrando as configurações de impurezas na rede. (b) Configuração teórica de micro aglomerados de íons alcalinos, Al e H para formarem OH- e água.



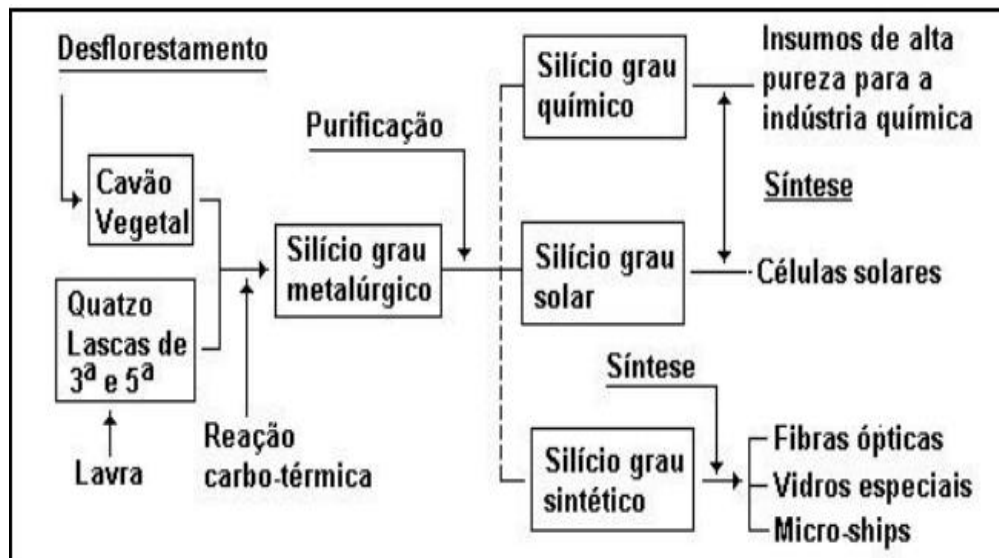
Fonte: GOTZE, 2011.

2.2 Tipos de silício

O silício para aplicação industrial, pode ser classificado principalmente em silício grau metalúrgico (cerca de 98% de pureza) e silício grau solar (SGS). Este último deve apresentar um grau de pureza de 6 casas decimais. As lascas de quartzo geralmente são classificadas pela transparência visual, como de 1º, 2º, 3º e assim por diante, de modo que quanto menor a transparência, maiores são os teores de Na e K, porém não estando relacionada aos teores de Li, Fe e Al. As lascas classificadas como de terceira, quarta e quinta são utilizadas na obtenção de compostos de silício usados na produção de células solares, vidros especiais, fibras ópticas e semicondutores. Para que a utilização seja possível, algumas técnicas são empregadas: primeiro se faz a redução carbo-térmica do SiO₂ em silício grau metalúrgico (SGM), um tipo de silício com cerca de 98% de pureza. Depois, o silício grau metalúrgico passa por processos de purificação, sendo estes, processos químicos e/ou térmicos dando origem aos compostos triclorosilano (SiHCl₃) e tetracloreto de silício (SiCl₄). Só na terceira etapa é que se consegue obter a sílica vítrea

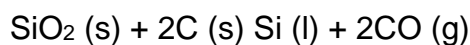
e o silício monocristalino, ambos com alta pureza e perfeição cristalina. A figura 6 apresenta as etapas do processamento do quartzo e os processos de purificação até a obtenção dos produtos de alta tecnologia.

Figura 6 - Processamento das lascas de quartzo para produção de materiais de uso na eletrônica e nas comunicações.



Fonte: Susuki, 1998.

O silício grau metalúrgico é obtido pelo processo de redução carbo-térmica, descrito pela reação:



Essa reação ocorre paralelamente com outras que produzem os produtos indesejáveis SiC e SiO (Bathey e Cretella, 1982). O equipamento utilizado são fornos elétricos de arcos de plasma com eletrodos submersos. Dados de 2008 indicaram que no Brasil, cerca de 1 milhão de toneladas de ligas Fe-Si e SGM foram produzidas. Resumidamente, o processo consome bastante energia devido à natureza da reação que apresenta baixa eficiência, devido à grande emissão de CO, pois, para cada kg de SGM são produzidos 2 kg de CO (Suzuki, 1998; Godoy et al., 1998). Apenas pelo fato do quartzo e carvão estarem em granulometrias inadequadas, acarreta na redução da eficiência do processo. Outro aspecto negativo do processo, é perda de silício na forma gasosa SiO (g)

ao reagir com o oxigênio. A pureza final do silício grau metalúrgico depende diretamente a pureza da matéria-prima utilizada, ou seja, o quartzo, podendo chegar até 99,5%. Para esse processo, deve-se atentar ao uso de carvão que não libera metais pesados, diferente do coque e do carvão mineral. O quartzo também deve apresentar um certo grau de pureza para que o processo tenha sucesso. No Brasil, as técnicas de obtenção de silício grau metalúrgico ainda não são tão eficientes se comparadas às técnicas de outros países, que fornecem SIGM com pureza, variando entre 95 e 99% (Bathey e Cretella, 1982). Na tabela 1 encontram-se os processos de purificação do SGM e as aplicações em seus segmentos industriais.

Tabela 1 - Alguns métodos de purificação e uso do SGM.

Processamento	Pureza	Aplicação
Lixiviação ácida seguida por fusão por feixe de elétrons ou por solidificação unidirecional.	Pureza intermediária : < 0,5% (peso) de impurezas	Indústrias químicas (silicone) e cerâmicas.
Lixiviação ácida seguida de fusão na presença de Cl ₂ , O ₂ e/ou H ₂ ou solidificação unidirecional.	Alta pureza : < 50 ppm em impurezas metálicas	Células solares e sílica vítrea,
Lixiviação ácida seguida de reação com HCl e posterior decomposição térmica do SiCl ₄ (ou SiHCl ₃).	Ultra pureza : < 1 ppb em impurezas metálicas	Silício monocristalino para semicondutores e sílica vítrea para fibras ópticas.

Fonte: Rochas & Minerais Industriais, 2º Edição.

É importante se empregar tratamentos químicos no silício grau metalúrgico, pois as impurezas se encontram nos contornos de grão de Si formando compostos complexos. O primeiro passo no processo de remoção das impurezas, consiste na preparação do SGM,

macerando-o até uma granulometria de 50 a 70 μm para garantir a maior área de contato entre os contaminantes e a solução de remoção, e em seguida promover a lixiviação do material pulverizado com vários tipos de ácidos (HCl, HF, H₂SO₄ e HNO₃). A lixiviação ácida se mostra bastante eficiente na remoção de impurezas, mas geralmente os metais P, B e Cu mostram-se resistentes ao tratamento ácido (Bathey e Cretella 1982). Pode-se associar à lixiviação, o método de fusão do SGM em uma mistura de gases à base de Cl₂, O₂ e H₂.

A combinação das duas técnicas pode produzir um silício de pureza da ordem de 99,99%, sendo adequado para a aplicação na produção de sílica vítrea. O processo de fusão é utilizado quando pretende-se remover C, Ca, Al, B, P e Ti, por meio de reação química que resulta na formação de cloretos e hidretos voláteis à temperatura de fusão do silício (Bathey e Cretella 1982). A ordem de aplicação das técnicas de fusão e lixiviação depende muito da pureza dos materiais. A fusão do SGM com uso de feixe de elétrons é uma alternativa que reduz bastante o impacto ambiental.

2.3 Sílica Vítrea

A sílica vítrea é um tipo de vidro que apresenta pureza maior que 99,9 %, amorfo, capaz de suportar temperaturas acima de 1000 °C. É obtido por fusão do quartzo natural, do quartzo cultivado, de areias de sílica pura, ou pela reação SiCl₄ (SCHREIBER, 2005). Pode também ser produzida por fusão em cadinhos de quartzo puro em fornos. A sua aplicação está na fabricação de componentes ópticos que possuam alta transmitância na região do UV e do visível, podendo estender até o infravermelho próximo.

Os tipos de impurezas, a matéria-prima, o processo de fabricação, classificam a sílica vítrea produzida (BOSCAINO, 2005, NASCIMENTO, 2007). Ela é classificada nos seguintes grupos:

- Tipo I: Produzida a partir da fusão de quartzo natural ou sintético em forno elétrico, em atmosfera controlada de vácuo ou gás inerte. Apresenta geralmente 10 ppm de OH (normalmente, [OH] < 30 ppm). Como esse processo não consegue eliminar uma quantidade significativa de impurezas pela volatilização, resulta em um material com baixas propriedades de transmitância no UV. Alguns produtos comerciais são: Infrasil I301, GE124, 125, 201 e 204A, KI, KS4V, Puropsil A e B, Pursil e IR Vítrosil. Esse tipo é usado como substratos para lasers, janelas para infravermelho, lentes prismas, espelhos, elementos de guia de luz e divisores de

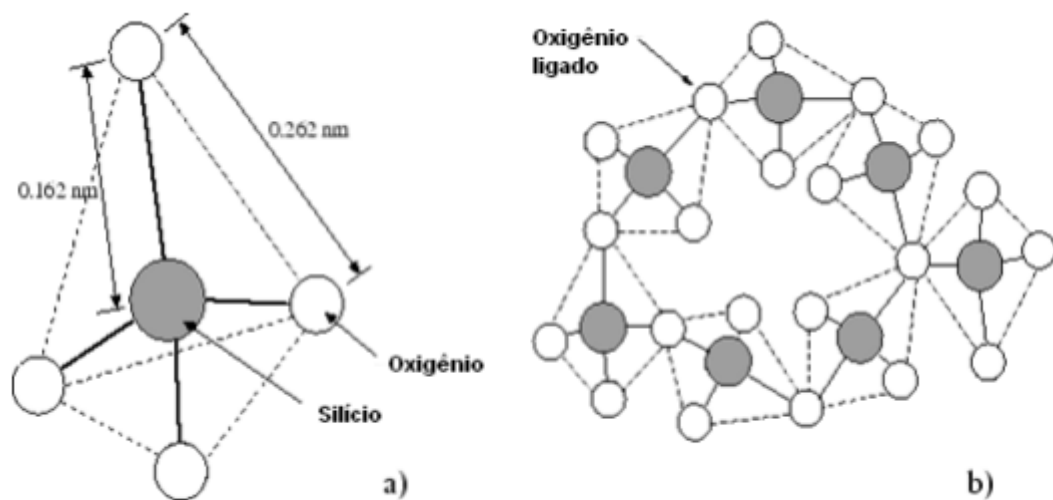
feixe entre outros.

- Tipo II: Também produzida a partir da fusão de quartzo natural, cultivado ou sintético em chama de $H_2 + O_2$, GLP (gás liquefeito de petróleo) + O_2 , ou CH_4 (gás natural) + O_2 . Apresenta um teor de OH superior ao do tipo I, por volta de 100 ppm. Devido a defeitos estruturais, apresenta absorção na região espectral em comprimentos de onda abaixo de 250 nm (SCHREIBER,2005). Em relação aos outros processos, esse tem o mais barato. Exemplos: Ilmasil, Armesil T-08, Heralux, OG Vitreosil e Ultrasil. É aplicado na fabricação de lâmpadas UV, processamento de semicondutores, janelas para alta temperatura, e para algumas aplicações industriais.
- Tipo III: Sílica vítrea obtida pela reação de hidrólise de $SiCl_4$ quando em contato com chama de hidrogênio. Apresenta alto teor de OH, por volta de 1000 ppm. Em compensação é quase totalmente livre de metais pesados. Exemplos comerciais: Spectrosil H e V, Corning 7940 SF, Synsil e T-4040. Aplicações: lâmpadas UV, lentes prismas, padrões ópticos, microlitografia UV e células para espectrofotômetros.
- Tipo IV: Essa sílica vítrea é produzida a partir da reação de hidrólise de $SiCl_4$ em contato com chama de plasma. Na sua constituição apresenta cerca de 0,4 ppm de OH, menos de 0,1 ppm de impurezas metálicas e 200 ppm de Cl^- . Exemplos: Corning 7943, KUVI e Spectrosil WF. Devido às suas propriedades, é usada na fabricação de fibras óticas.
- Tipo V: É produzida através da rota aerogel. A Savosil é um exemplo de fabricante. É aplicada na produção de lentes e concentradores.

Composta em quase sua totalidade por óxido de silício, a sílica vítrea trata-se de uma rede tridimensional de tetraedros formados por átomos de silício rodeados por quatro átomos de oxigênio. Neles o comprimento de ligação do Si-O é de 0,162 nm e a distância da ligação O-O é 0,262 nm (HOLLAUER, 2007). A distância entre os átomos de silício é por volta de 0,31 nm (CLARK, 2004) e apenas para uma rede estrutural ideal que se considera que os tetraedros são ligados por um oxigênio comum. Os tetraedros estão conectados por uma um ângulo de ligação Si-O-Si e de dois ângulos de rotação. A origem dos defeitos estruturais da sílica vítrea produzida convencionalmente advém da variação desses ângulos (CLARK, 2002). Basicamente, o que diferencia as

propriedades da sílica vítrea das propriedades do quartzo é o ângulo. O que confere as propriedades distintas da sílica vítrea em relação ao quartzo cristalino é a variação do ângulo Si-O-Si que resulta em uma estrutura tensionada (KAJIHARA, 2007). A densidade da sílica vítrea está inversamente relacionada ao ângulo de ligação entre o silício e o oxigênio, aumentando com a temperatura (TOMOZAWA, 2005).

Figura 7 - (a) Tetraedros SiO_4 (b) ligação entre os tetraedros na rede estrutural da sílica vítrea.



Fonte: HOLLAUER, 2007.

A sílica vítrea de ultrapureza pode ser obtida pela reação do SGM de alta pureza com o HCl. Através do haleto SiCl_4 na fase vapor que é precursor e obtém a sílica vítrea. Por sua vez, a sílica vítrea é destinada a produção de diversos produtos da indústria de alta tecnologia: lâmpadas UV, fibras ópticas, bulbos de lâmpadas de halogênio, espelhos de telescópios e cadinhos para produção de silício grau semicondutor. As propriedades requeríveis para a sílica vítrea como resistência à corrosão e ao choque térmico; expansão térmica desprezível a temperaturas elevadas; transparência óptica e resistência mecânica são necessárias para as suas aplicações específicas. A sua resistência a elevadas temperaturas é verificada na sua pequena expansão térmica, tornando-a aplicável para todas aplicações ópticas para as quais a estabilidade dimensional é crítica, como é o caso dos espelhos dos telescópios. É preciso ser mais criterioso no quesito pureza quando a sílica vítrea é destinada a produção das fibras ópticas. Esta deve ser completamente livre

de impurezas na forma de metais, grupos OH⁻ e moléculas de H₂O que atenuam o sinal luminoso.

O processo de fabricação de fibras ópticas parte de tarugos de sílica vítrea transparente, denominados pré-forma, por um processo de fusão e puxamento do material vítreo. A etapa que confere as propriedades ópticas da fibra óptica é a pré-forma, sendo fundamental e determinante da sua qualidade. Existem três processos industriais para a fabricação das pré-formas: MCVD (modified chemical vapor deposition), OVD (outside vapor deposition) e VAD (vapor axial deposition). No processo VAD, SiO₂ e GeO₂ são reduzidos pela oxidação e hidrólise do SiCl₄ e GeCl₄ ou chama de O₂, H₂ e Ar. Dados dos primeiros anos 2000 apontam que o consumo mundial de fibras ópticas foi de aproximadamente 100 Mkm por ano.

O silício se constitui como base das tecnologias de instrumentação, comunicação, da informação e da indústria de alta tecnologia. Isso faz do silício/quartzo um dos materiais estratégicos de valor agregado. É difícil apontar materiais alternativos capazes de substituir o quartzo como fonte de silício. O quartzo sendo um minério, trata-se de uma fonte não renovável, portanto, o esgotamento de suas reservas é algo que deve acontecer em um futuro próximo. Para que um largo ramo da indústria que se utiliza de sílica não fique sem sua matéria-prima, novas tecnologias de purificação e síntese devem ser estudadas e desenvolvidas para viabilizar o aproveitamento de silicatos de qualidade inferior. As reservas de quartzo ultrapuros de primeira qualidade devem ser as primeiras a se esgotarem, por isso é importante o estudo da purificação de materiais de menor pureza como o quartzito. Além dos quartzitos, areias com alto teor de sílica podem ser empregadas como fonte alternativa de sílica.

2.4 Tipos de tratamentos químicos

2.4.1 Lixiviação Ácida

A lixívia de materiais contendo impurezas, consiste na dissolução de um ou mais reagentes a partir de uma matriz inerte, utilizando-se um solvente que pode ser ácido ou básico (DIXON; HENDRIX, 1993). Muito usada na metalurgia, a técnica da lixiviação é empregada quando há a necessidade de se remover metais em um determinado processo. O resultado de um processo está ligado à lixiviação empregada no seu início, podendo determinar a pureza e a qualidade finais dos produtos, impactando na eficiência e economia.

Existem muitos motivos para se empregar a lixiviação ácida ao invés de outros processos metalúrgicos, como a pirometalurgia. As vantagens estão na fácil recuperação dos metais na solução de lixiviação, no baixo custo, no menor impacto ao meio ambiente e na menor liberação de gases tóxicos na atmosfera.

O princípio da lixiviação está na propriedade de dissolução das substâncias. A solução irá remover íons do material até que se alcance o equilíbrio dinâmico, onde a velocidade de formação de íons na solução pela dissolução do material é igual à velocidade de precipitação, ocorrendo quando a saturação acontece. Para que se tenha sucesso no emprego da lixiviação é preciso que se escolha um solvente ideal para a remoção dos íons aos quais se deseja remover. O tamanho, natureza das partículas e a proporção entre o volume de solução e massa de material também são determinantes. Alguns métodos de lixiviação mais conhecidos que podem ser citados são: lixivia in situ, heap leaching ou dump leaching, vat leaching, tanques pachuca, autoclaves e tanques agitados. Independente dos métodos de lixiviação a ser empregados, vários parâmetros podem influenciar no processo de extração, interferindo na velocidade e na eficiência da técnica. O tamanho de partícula, a temperatura, o solvente extrator, a agitação e o tempo de processamento.

A lixiviação ácida é bastante empregada na recuperação de silício. Estudos sobre a recuperação de silício a partir de produtos da redução magnesiotérmica da sílica, já foram feitos. Nele aplicou-se a lixívia ácida com soluções de ácido clorídrico para remover compostos contendo magnésio, como MgO (principal produto da redução) e outras impurezas como: Mg₂Si, sílica não reagida e Mg₂SiO₄. Empregou-se uma mistura de ácido fluorídrico (HF) e ácido acético (CH₃COOH) para a remoção de compostos com magnésio. Até então com essas técnicas de lixiviação eles conseguiram obter SiGM com 94% de pureza. Atualmente, a lixívia está sendo intensamente estudada, a fim reduzir os custos da produção de um silício de alta pureza, como o SiGS, para aplicações em energia fotovoltaica e para a obtenção de sílica vítrea. Em outro estudo, (Lai et al. 2015) utilizaram uma mistura de HCl e HF para purificação do silício grau metalúrgico e obtiveram um resultado razoável na diminuição das impurezas presentes. Fe, Al e Ti foram removidos da superfície de partículas de SiGM com uma mistura de HNO₃, HF, HCl e CH₃COOH após 15h, e com uma mistura de HF, HNO₃ e CH₃COOH obtiveram uma remoção eficiente de impurezas mais profundas nos poros após 25h de lixiviação. Com isso, a pureza do SiGM passou de 99,87% para 99,99%. Os estudos demonstraram que parâmetros como temperatura, tempo, concentração, tamanho de partícula e a combinação de agentes lixiviantes são determinantes no resultado esperado.

2.4.2 Lixiviação por Micro-ondas

A técnica de lixiviação assistida por micro-ondas tem sido empregada como alternativa à lixiviação tradicional, demonstrado muitas vantagens ao se diminuir o tempo de operação e o volume de solução utilizada. O emprego da lixívia assistida por micro-ondas tem como vantagens uma forma de diminuir os custos, de melhorar o teor de metais extraídos e tornar o processo de lixívia industrial menos impactante ao meio ambiente (AL-HARAHSEH; KINGMAN, 2004; HAQUE, 1999). O princípio da lixívia assistida por micro-ondas está no aquecimento interior e dielétrico, expondo a superfície de partículas sólidas ao causar uma micro explosão. A radiação micro-ondas atua promovendo um aumento da vibração molecular de líquidos polares, resultando no aumento de colisões mútuas entre líquidos e sólidos, levando a um aumento das taxas de reação sólido-líquido, e, com isso, aumentando a eficiência da remoção de impurezas (HONG-YING et al., 2010). Em um estudo realizado por Bayca (2013), uma lixiviação foi realizada com ácido sulfúrico para a produção de ácido bórico de alta pureza. Os resultados para a lixívia comparados com os resultados da lixívia tradicional foram muito superiores, visto que se precisou de um tempo de lixiviação de 8 minutos, enquanto que para o método tradicional o tempo empregado foi de 40 minutos. A pureza do ácido bórico obtido pelo método tradicional e com micro-ondas foi de 99,82% e 99,9%, respectivamente. Esses estudos demonstram que a lixívia por micro-ondas é uma técnica que pode gerar resultados empregando-se um menor tempo, o que implica em uma maior agilidade e menor gasto de energia no processo.

Um estudo sobre o tratamento do mineral calcopirita foi feito por Onol e Saridede (2013) por meio do aquecimento por micro-ondas, demonstrando que a lixiviação por micro-ondas foi mais eficiente e apresentou uma diminuição significativa no tempo de processamento, quando comparada à técnica convencional. Apesar de demonstrar ser superior em vários aspectos, a sua aplicação industrial ainda é limitada pela falta de compreensão sobre a influência de micro-ondas em um sistema de reação. Isso ocorre pois os estudos realizados ainda são poucos e, os que existem, fornecem informações insuficientes para aplicações práticas como a ação do micro-ondas em diferentes temperaturas.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As amostras de quartzo na forma de quartzito foram fornecidas pela instituição NUTEC. Os reagentes utilizados na lixiviação ácida, digestão ácida e no ensaio de determinação do teor de silício foram:

- Ácido clorídrico (HCl) P.A.;
- Ácido fluorídrico (HF) P.A.;
- Ácido nítrico (HNO₃) P.A.
- Pírosulfato de potássio P.A.;
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1.

3.2 Aparato Experimental

Neste trabalho utilizou-se os seguintes aparatos:

- Estufa;
- Pistilo e almofariz;
- Peneira com abertura de 0,074 (200 MESH);
- Estufa do tipo murfla;
- Chapa aquecedora com agitação magnética;
- Cadinhos de platina;
- Balança analítica com 4 casas de precisão;
- Equipamento de digestão por micro-ondas;
- Equipamento de ICP-OES;
- Termômetro de mercúrio.

3.3 Métodos

As amostras foram inicialmente secas para posteriormente serem maceradas. Após serem maceradas as amostras foram secas novamente para pesagem. Para a remoção das impurezas, o pó de quartzo foi então submetido a lixiviação ácida e depois

passou por uma filtração seguida por lavagem com água destilada. As amostras foram separadas segundo cada tipo de tratamento para as análises.

Na segunda etapa, realizou-se um ensaio volumétrico para a determinação de sílica juntamente com uma análise de metais pesados por ICP-OES.

3.3.1 Preparação das Amostras

Amostras de quartzito foram secas em estufa a uma emperrara de 110°C (variação de aproximadamente +/- 5°C) durante 1 hora, depois aguardou-se que esfriassem em dessecador. Após, foram maceradas com o auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana e passadas em peneira com abertura de 0,074 mm (200 MESH) A preparação da amostra foi feita de modo a uniformizar todo o pó de quartzo.

3.3.2 Tratamento das Amostras

Para a remoção dos elementos contaminantes da amostra, afim de elevar o teor de óxido de silício nas amostras de quartzo, elas foram submetidas à um banho ácido com aquecimento sob agitação, obedecendo a proporção de 10% m/v. Um outro de tratamento que foi empregado para efeito comparativo foi a digestão ácida sub aquecimento com auxílio da radiação micro-ondas.

3.3.2.1 Lixiviação Ácida com Água Régia

Usou-se nesse tratamento químico aproximadamente 50 mL de uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico puros a uma proporção de 3:1, solução conhecida como água régia, para 5 g de pó de quartzo previamente macerado, seco e pesado. A mistura do pó de quartzo mais a solução ácida foi aquecida sob banho de glicerina e agitação a uma temperatura de 100 °C (+/- 5 °C). A contagem do tempo de permanência começou quando se verificou que o sistema havia atingido o equilíbrio térmico, sendo verificado com o auxílio de um termômetro de mercúrio a cada 15 minutos. Considerou-se que o equilíbrio térmico foi atingido após 2 medidas no intervalo de 15 minutos entre elas, apresentando resultado na faixa esperada de +/- 5 em torno dos 100 °C. Os tempos da lixiviação foram de 1, 3 e 6 horas.

3.3.2.2 Lixiviação com HF + HCl

Usou-se nesse tratamento 50 mL de uma solução 1:1 de ácido fluorídrico e ácido clorídrico puros. A solução, mais 5 g de pó de quartzo, foram levados a um béquer feito de Politetrafluoretileno. Ao se empregar o ácido fluorídrico nesse tratamento, tomou-se o cuidado de não usar um béquer convencional feito de vidro borsilicato que apresenta sílica em sua composição, podendo liberar silício solúvel que posteriormente poderia se solidificar na forma de óxido de silício. O Politetrafluoretileno foi uma escolha ideal para o banho de aquecimento já que resiste a elevadas temperaturas. Um sistema de aquecimento com banho de glicerina foi montado e a solução mais a amostra foram agitadas constantemente durante o tempo de uma hora. Os mesmos cuidados em relação ao equilíbrio térmico foram tomados em relação ao tratamento com água régia. A contagem do tempo se iniciou apenas quando se verificou que a temperatura estava na faixa de variação de +/- 5°C em torno dos 100 °C depois de duas medidas no intervalo de 15 minutos. A duração das lixiviações foram de 1, 3 e 6 horas.

Figura 8 - Esquema de montagem para lixiviação com solução de HF + HCl.

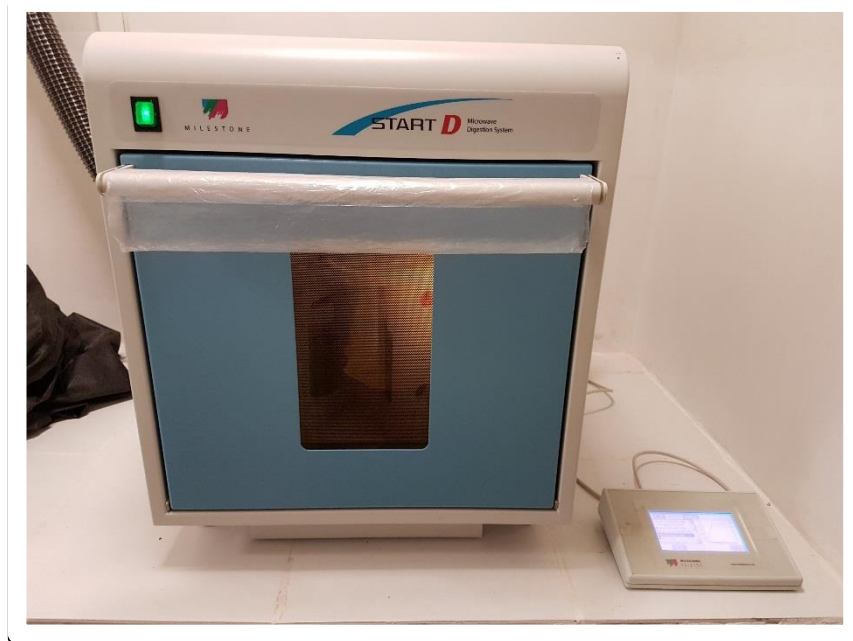


Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.2.3 Digestão Ácida Assistida por Micro-ondas

O tratamento com banho ácido assistido por micro-ondas foi realizado pelo aparelho Start D Microwave Digesto System da marca Milestone. A solução ácida escolhida foi a mistura de ácido clorídrico mais ácido nítrico na proporção 3:1. A digestão ácida durou 35 minutos com temperatura de 220 °C a uma potência de 1200 watts.

Figura 9 - Aparelho de digestão ácida por micro-ondas.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.3 Análise Química das Amostras

3.3.3.1 Preparação para a Análise

Depois dos tratamentos serem concluídos, as amostras passaram por uma filtragem com papel de filtro de filtração lena junto com uma lavagem com água destilada. Depois, as amostras foram secas em estufa durante uma hora a 110 °C (+/- 5°C).

3.3.3.2 Determinação do Teor de Silício pelo Método Volumétrico

Todo o procedimento foi realizado em duplicata, e as diretrizes do procedimento foram retiradas do livro *Controle Químico de Qualidade*, ADAD, J.M.T. Pesou-se 1 g da amostra de cada tipo de tratamento em cadinhos de platina, previamente pesados. Os cadinhos com as amostras foram levados para estufa do tipo murfla a uma temperatura de 1000 °C durante 1 hora. Os cadinhos foram retirados e deixados em dessecador até que atingissem a temperatura ambiente para novamente serem pesados. As amostras foram levadas para chapa aquecedora onde se adicionou ácido fluorídrico para que todo o silício fosse volatilizado na forma de fluoreto de silício. Os cadinhos com o resíduo foram levados novamente para o forno murfla a 1000 °C por 1 hora, de onde foram retirados para o dessecador e depois pesados novamente. A porcentagem de silício nas amostras foi calculada segundo a fórmula:

$$\%SiO_2 = \frac{(P1 - P2) \times 100}{m}$$

Onde:

%SiO₂ é o teor de sílica em porcentagem;

P1 é o peso do cadinho de platina mais o resíduo;

P2 é o peso do cadinho de platina depois da fluorização e

m é o peso da amostra inicial.

3.3.3.3 Análise por ICP – OES

A preparação das amostras para serem levadas ao equipamento de ICP-OES iniciou transferindo-se os resíduos da determinação de sílica para cadinhos. A esses cadinhos foi adicionado piro-sulfato de potássio e, quando frios, se adicionou solução de HCl 1:1. Então o resíduo foi filtrado com água ultrapura e transferido para balão volumétrico de 500 mL. Uma análise multielementar de metais pesados foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma, indutivamente acoplado no equipamento da marca Thermo

Scientific ICAP 6000 series. As amostras foram analisadas em duplicata.

Antes de fazer a leitura dos elementos presentes nas amostras, uma curva de calibração foi construída. Os 26 elementos foram separados nos seguintes grupos:

- C1: Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba e Sc.
- C2: B, Mo e Al.
- C3: Na, As, Se, Sb, Sn, Pb, K, P e Bi.

Preparou-se soluções de 10 ppm para os três grupos e, a partir destas, preparou-se outras soluções diluídas que por sua vez são chamadas de P1, P2, P3 e P4. As outras concentrações são P5, P6 e P7 que são preparadas a partir da solução com concentração de 1000 ppm. As concentrações da curva de calibração variaram de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, e o padrão interno de calibração foi uma solução de concentração $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de Rh a 1% de HNO_3 . Sabendo que a matriz da curva de calibração é aquosa, adicionou-se $100 \mu\text{L}$ de HNO_3 para que os padrões não precipitassem.

4 – RESULTADO E DISCUSSÃO

As lixiviações ácidas assim como a digestão assistida por micro-ondas, tiveram como objetivo a remoção dos elementos contaminantes que diminuem a pureza do material, interferindo na qualidade da sílica vítrea que possa ser produzida a partir do pó de quartzo. Para descobrir se os tratamentos tiveram algum resultado na remoção de outros elementos além da sílica, o ensaio volumétrico de determinação de óxido de silício foi realizado para que se pudesse fazer uma comparação em relação às amostras sem nenhum tipo de tratamento. A análise por ICP-OES serviu para demonstrar o resultado da remoção de cada metal pesado contaminante, estes que mais interferem na qualidade final da sílica vítrea, pois alguns destes elementos em grande quantidade podem provocar o aparecimento de bolhas durante a sua manufatura.

Dentre as lixiviações a única que foi viável por fornecer massa de pó de quartzo suficiente para a realização das análises foi a lixiviação com água régia. O tratamento com uma mistura de ácido clorídrico com ácido fluorídrico acabou por dissolver até a sílica presente na amostra, o que não era desejável, já que esperava-se manter a maior massa possível de óxido de silício e eliminar outros elementos. Devido a isso, a próxima sessão irá apresentar somente as análises das amostras que foram submetidas ao tratamento com água régia.

4.1 Determinação do teor de silício

A identificação das amostras por símbolos de acordo com seus respectivos tratamentos químicos encontra-se na tabela 2. O peso inicial das amostras e o peso dos cadinhos encontram-se na tabela 3. Os pesos após aquecimento em murfla a 1000 °C, após a fluorização e o teor calculado de óxido de silício encontram-se na tabela 4. Um esquema comparativo com os resultados das porcentagens finais de óxido de silício para cada caso é apresentado no gráfico 1. Para a melhor visualização dos efeitos de cada tratamento químico, um gráfico com as médias das duplicatas foi criado (gráfico 2).

Tabela 2 - Identificação das amostras.

TRATAMENTOS	SÍMBOLO
HCL + HNO ₃ 3:1 DURANTE 1 HORA – A	AR1 – A
HCL + HNO ₃ 3:1 DURANTE 1 HORA – B	AR1 – B
HCL + HNO ₃ 3:1 DURANTE 3 HORAS - A	AR3 – A
HCL + HNO ₃ 3:1 DURANTE 3 HORAS – B	AR3 – B
HCL + HNO ₃ 3:1 DURANTE 6 HORAS – A	AR6 – A
HCL + HNO ₃ 3:1 DURANTE 6 HORAS – B	AR6 - B
SEM TRATAMENTOS – A	ST - A
SEM TRATAMENTOS – B	ST - B
DIGESTÃO ÁCIDA COM HCL + HNO ₃ – A	DA - A
DIGESTÃO ÁCIDA COM HCL + HNO ₃ – B	DA - B

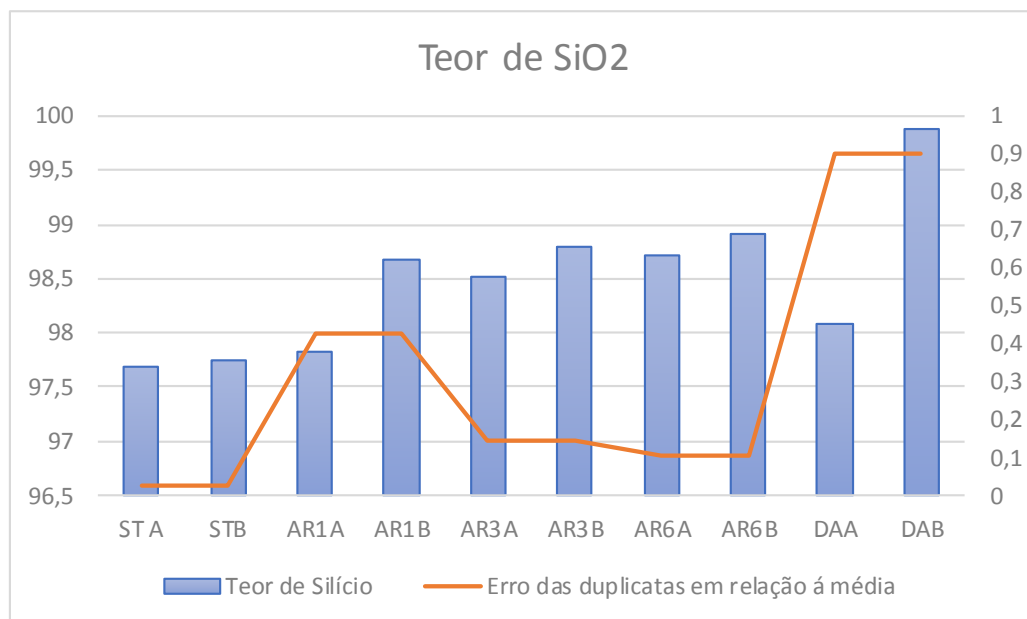
Tabela 3 - Peso inicial das amostras e peso dos cadinhos em gramas.

IDENTIFICAÇÃO	PESO DOS CADINHOS (g)	PESO I. DAS AMOST. (g)
AR1 – A	34,0657	1,0043
AR1 – B	33,9990	1,0033
AR3 – A	334,2753	1,0225
AR3 -B	40,7636	1,0223
AR6 -A	43,3928	1,1275
AR6 – B	36,0417	1,0269
ST – A	44,9017	1,0106
ST – B	43,9051	1,0169
DA – A	43,8803	1,0196
DA – B	44,6896	1,0013

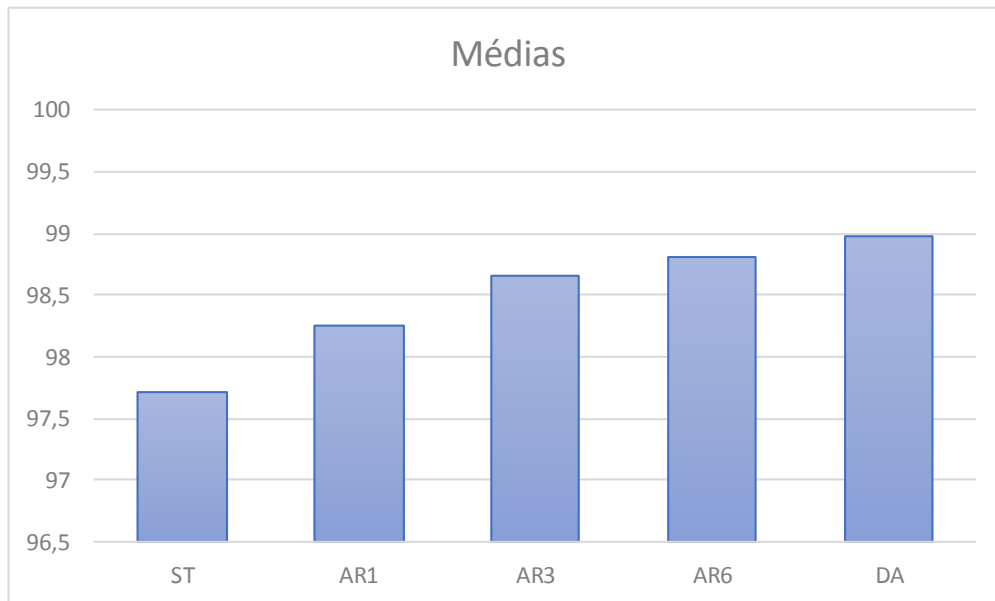
Tabela 4 - Peso em gramas depois de retirada da murfla, após a fluorização e teor final de sílica.

AMOSTRAS	PESO MURF. (g)	PESO FLUOR. (g)	%SiO ₂
AR1 – A	35,0235	34,0471	97,8193
AR1 – B	34,9625	33,9725	98,6743
AR3 – A	35,2779	34,2706	98,5134
AR3 – B	41,7670	40,7570	98,7968
AR6 – A	44,4822	43,3692	98,7139
AR6 – B	37,0350	36,0192	98,9190
ST – A	45,7002	44,7129	97,6944
ST – B	44,8969	43,9029	97,7480
DA – A	44,3743	43,3743	98,0776
DA – B	45,6909	44,6908	99,8801

Gráfico 1 - Resultados com os teores de silício.



Fonte: Elaborada pela autora.

Gráfico 2 - Médias das duplicatas para cada tratamento químico.

Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se observar através dos resultados, que houve um aumento do teor de silício para as amostras que passaram por tratamento se comparados com os resultados para as amostras sem nenhum tipo de tratamento químico (ST). O tempo de tratamento também influenciou na remoção de impurezas, sendo que o aumento do tempo de lixiviação acaba por fornecer mais energia para a remoção dos íons contaminantes na rede cristalina do quartzo. O tratamento por digestão ácida assistida por micro-ondas se mostrou mais eficiente se comparado aos demais tratamentos, aumentando o valor do silício de 97% (Valor médio para as amostras sem tratamento) para cerca de 99%. Essa maior eficiência na purificação pode ser explicada pela ação preferencial da radiação micro-ondas em certos materiais. No caso do quartzo, ele atuou solubilizando mais facilmente outros elementos contaminantes e interagiu menos com a sílica presente, o que é desejável em um método de purificação de sílica. Diferentes valores para as duplicatas de cada tratamento apresentados podem ser atribuídos a erros de operação técnica.

O tratamento com ácido fluorídrico com ácido clorídrico não pôde retornar um resultado satisfatório para este trabalho, visto que acabou por solubilizar a sílica também, quando o interesse era de se obter um pó com alto teor de óxido de silício. Esse tratamento pode apresentar bons resultados se for aplicado de formas mais brandas, diminuindo a temperatura por exemplo.

A maior pureza obtida nesse trabalho foi para o tratamento por digestão assistida

por micro-ondas e foi em média de aproximadamente 99%. Esse resultado ainda não fornece um material que possa ser usado para a produção de sílica vítrea, mas fornece possíveis rotas de obtenção que possam ser estudadas e aprimoradas. Talvez lixiviações realizadas a temperaturas mais elevadas e o emprego de diferentes combinações de ácidos na digestão por micro-ondas possam melhorar a pureza final obtida.

4.2 Determinação de metais pesados por ICP-OES

As quantidades em ppm dos metais presentes nas amostras com e sem tratamento encontram-se na tabela 5. Os valores de leitura zerados na tabela indicam que o equipamento não conseguiu fazer uma leitura dos teores por eles estarem em quantidades muito baixas.

Tabela 5 - Quantidade de metais nas amostras de quartzo em ppm.

Elemento	STA	STB	AR1A	AR1B	AR3A	AR3B	AR6A	AR6B	DAA	DAB
Al	27,69	29,48	27,13	25,93	15,15	16,93	14,97	7,609	2,50	2,708
As	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000
B	0,046	0,040	0,046	0,148	0,028	0,025	0,014	0,000	0,000	0,000
Ba	0,028	0,028	0,036	0,035	0,029	0,029	0,032	0,013	0,013	0,019
Bi	0,021	0,014	0,013	0,020	0,020	0,020	0,013	0,019	0,015	0,019
Ca	0,098	0,073	0,091	0,070	0,095	0,107	0,136	0,000	0,076	0,061
Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Co	0,029	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,005	0,001	0,002	0,003
Cu	0,093	0,098	0,054	0,058	0,049	0,080	0,050	0,010	0,019	0,020
Fe	0,421	0,483	0,433	0,556	0,470	0,274	0,399	0,166	0,196	0,248
K	7,336	7,617	8,456	6,582	4,273	6,348	4,010	1,782	0,647	0,711
Mg	0,293	0,301	0,307	0,302	0,153	0,202	0,229	0,069	0,066	0,055
Mn	0,014	0,015	0,012	0,013	0,012	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005
Mo	0,039	0,041	0,038	0,037	0,022	0,024	0,022	0,011	0,003	0,004
Na	1,197	1,720	1,020	0,713	0,939	0,799	0,801	0,075	0,000	0,000
Ni	0,008	0,299	0,010	0,017	1,416	0,009	0,011	0,004	0,006	0,004
P	0,038	0,000	0,001	0,014	0,000	0,021	0,015	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,034	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,003
Sb	0,029	0,000	0,028	0,038	0,032	0,018	0,028	0,010	0,012	0,016
Sc	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Se	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn	0,002	0,002	0,010	0,006	0,001	0,005	0,007	0,001	0,004	0,003
Sr	0,021	0,024	0,022	0,021	0,015	0,020	0,019	0,008	0,006	0,007
V	0,008	0,005	0,007	0,008	0,006	0,007	0,005	0,004	0,004	0,005
Zn	0,008	0,008	0,009	0,007	0,021	0,027	0,029	0,002	0,014	0,025

entre a solução ácida e amostra aconteceu mais frequentemente e mais energia foi fornecida para a remoção dos íons.

Os resultados da análise da espectrometria de chama acoplada para os metais pesados, corrobora os resultados da análise volumétrica de determinação do teor de silício, indicando que dentre as técnicas de beneficiamento do quartzo empregadas neste trabalho, a que se mostrou mais eficiente foi a de lixiviação por micro-ondas. A técnica de digestão ácida resultou em uma amostra com teor de silício de aproximadamente 99% e remoção de Alumínio de cerca de 90%, fazendo com que o Al presente na amostra passasse de cerca de 28 ppm para 2,6 ppm de teor.

Os tratamentos apresentaram algum resultado na remoção dos contaminantes, porém o tratamento de lixívia com água régia durante uma hora não foi suficiente para apresentar um resultado significativo. Dentre os metais que mais interferem na manufatura da sílica vítrea, o ferro foi o que apresentou maior resistência aos tratamentos, apresentando uma melhor remoção com o tratamento com água régia durante 6 horas e com o tratamento de digestão ácida.

5 – CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusão

Estudos de beneficiamento e purificação de quartzos para aplicações industriais são de extrema importância no âmbito nacional, visto que no território brasileiro a exploração de jazidas de quartzo ocorre de modo rudimentar e não existem empresas que apliquem tratamentos no quartzo para se obter matéria-prima para a indústria de alta tecnologia. A sílica vítrea é um tipo de produto que poderia ser produzido em território nacional, mas, ao invés de ser produzida, é importada. A sua manufatura parte de pós de quartzo de pureza superior a 99,9%, material que não está sempre disponível. Então técnicas de purificação podem ser empregadas para que se consiga tais níveis de pureza.

Algumas das principais técnicas são a lixiviação ácida, que consiste na dissolução do material em solução ácida ou básica sob aquecimento, afim de se retirar suas impurezas; e a lixívia por micro-ondas, também conhecida como digestão ácida, que consiste na dissolução de materiais em soluções ácidas ou básicas sob o efeito de micro-ondas, que acaba por aquecer o material. Dependendo da constituição dos contaminantes, técnicas de tratamentos químicos, combinação de ácidos e temperaturas diferentes podem ser aplicadas para uma efetiva remoção de diferentes impurezas. Pode-se obter melhores resultados de purificação usando-se a técnica de digestão ácida por micro-ondas em diferentes curvas de temperatura, em tempos diferentes e usando combinações de ácidos diferentes.

5.2 Sugestão para trabalhos futuros

Neste trabalho, embora tenha-se obtido uma boa remoção dos metais pesados que mais interferem nos atributos da sílica vítrea com os tratamentos empregados, ainda é necessário se obter um maior teor de silício. Pode-se obter melhores resultados de purificação usando-se a técnica de digestão ácida por micro-ondas em diferentes curvas de temperatura, em tempos diferentes e usando combinações de ácido diferentes.

REFERÊNCIAS

- MOREIRA, Marcos. **Aplicações dos minerais e rochas**. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Bahia-Sergipe: 1994
- SCHOBENHAUS, Carlos; QUEIROZ, T. Emanuel; COELHO, E. S. Carlos. **Principais depósitos minerais do Brasil** / coordenação geral: Brasília. Departamento Nacional da Produção Mineral: CPRM, 1985-1997.
- MORAIS, O. Jáder; SALES, A. C. B. Fernando; SOUSA, F. José. **Rochas industriais: pesquisa geológica, exportação, beneficiamento e impactos ambientais**. Fortaleza: Realce, 2003.
- LUZ, B. Adão; LINS, A. F. Fernando. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.
- ROUSSY, G.; PEARCE, J. **A Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**. Chichester, 1995.
- MEREDITH, R. **Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating**. The Institution of Electrical Engineers: Herts, 1988
- COLLIN, Robert E. **Foundations for microwave engineering**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, c2001. xix, 924 p.
- MOREIRA, M. Donadello. **Aplicações dos minerais e rochas**. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, Nucleo Bahia-Sergipe: 1994, 86 p.
- SERÓDIO, L. M.; **Estudo da arte da obtenção de Silício Grau Solar**; Escola Politécnica/UFRJ; Rio de Janeiro, Junho 2009.
- SOARES, L.G.L.; DA SILVA, E.B.; GARRIDO, F.M.S, DA SILVA; F.A.N.G., AMADO, R.S.; SAMPAIO, J.A., **Beneficiamento e caracterização do quartzo para obtenção de silício grau metalúrgico**, Hologos, Ano 28, v.5, p. 3-10, 2012.
- SHIGLEY, J. & Alli (2010) "Gem localities of the 2000s", **GEMS & GEMOLOGY**, Vol 46, No. 3, pp. 188 – 216
- RICHARD, J. D. Tilley **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**; tradução: Fábio R. D. Andrade São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- ALMEIDA, Willian Boneli. **LIXIVIAÇÃO ÁCIDA EM REATOR IRRADIADO POR MICROONDAS PARA A PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO OBTIDO POR REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA**. 2016. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2016.

DIAS, R. S. S.; SILVA, E. B.; SILVA, F. A. N. G.; GARRIDO, F. M. S.; AMADO, R. S. e SAMPAIO J. A. BENEFICIAMENTO DO QUARTZO DE TANHAÇU/BA VISANDO A PREPARAÇÃO DE SILÍCIO GRAU METALÚRGICO DE ALTA PUREZA. **HOLOS**. 6 p, Rio de Janeiro, Fevereiro de 2014.

BARBOSA, M. I. M. e Porphírio, N. H. **Caracterização Tecnológica de Lascas de Quartzo**. Série Tecnologia Mineral, 69. Rio de Janeiro: CNPq/CETEM, 1995.

GUERRA, C. P . **Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. 2013. 104 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.