

# CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE QUARTZO E AREIA DE QUARTZO DA BAHIA PARA PRODUÇÃO DE SILÍCIO METALÚRGICO

**Thamiris Pereira Cid**

Aluna de Graduação de Licenciatura em Química, 4º período, IFRJ

Período PIBIC/CETEM: outubro de 2013 a julho de 2014

[tcid@cetem.gov.br](mailto:tcid@cetem.gov.br)

**João Alves Sampaio**

Orientador, Eng. de Minas, D.Sc.

[jsampaio@cetem.gov.br](mailto:jsampaio@cetem.gov.br)

**Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva**

Co-orientadora, Licenciada em Química, D.Sc.

[fnogueira@iq.ufrj.br](mailto:fnogueira@iq.ufrj.br)

**Adriana de Aquino Soeiro Felix**

Co-orientador, Químico Industrial, D.Sc.

[asoeiro@cetem.gov.br](mailto:asoeiro@cetem.gov.br)

## 1. INTRODUÇÃO

A principal barreira para a expansão do setor fotovoltaico corresponde ao elevado custo da produção do silício grau eletrônico (SiGE) obtido pelo processo Siemens, matéria-prima para fabricação de mais de 85% de todas as células fotovoltaicas. Em todo o mundo grupos de pesquisa trabalham em rotas metalúrgicas alternativas para purificação do silício grau metalúrgico (SiGM), a fim de produzir um material de menor pureza e de menor custo que o SiGE, por mais que seja adequado para a produção de células fotovoltaicas (CORTES, 2011). O SiGM pode ser obtido com base no quartzo que, com pureza entre 98,0 e 99,5 % (SERODIO, 2009), torna o seu processo de obtenção e aplicação industrial viável economicamente.

## 2. OBJETIVO

Neste trabalho um estudo de beneficiamento com duas amostras de quartzo foi desenvolvido com o propósito de reduzir o conteúdo de impurezas e torná-los matéria-prima para a produção de um SiGM de alta qualidade.

## 3. METODOLOGIA

Para a realização deste estudo, amostras de quartzo e de areia de quartzo do Estado da Bahia, foram coletadas e encaminhadas ao CETEM para o desenvolvimento do trabalho.

De início uma fração da amostra de quartzo foi coletada e lavada com água de torneira para remoção de matéria orgânica residual. Após a secagem, a amostra foi cominuída em um britador de mandíbula, operando em circuito fechado, com uma peneira de abertura de 6,0 mm, e quarteadas em pilha de homogeneização. O produto do britador foi homogeneizado em pilha de homogeneização da qual foram coletadas alíquotas de 200 g para o desenvolvimento dos trabalhos. Já a areia de quartzo, por apresentar granulometria abaixo de 6 mm, foi homogeneizada em pilha, da qual foram retiradas alíquotas para os ensaios de laboratório.

Alíquotas das amostras homogeneizadas foram encaminhadas a análise granulométrica a úmido em um peneirador vibratório (684,5 rpm) equipado com um conjunto de peneira de abertura desde 2,36 mm a 37  $\mu$ m, segundo a série *Tyler*. As amostras homogeneizadas e os produtos da análise granulométrica foram secadas em estufa (80°C), pesadas e enviadas à caracterização por meio da difração de raios X (DRX) e da análise química por emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Em seguida, as amostras foram submetidas aos ensaios de a calcinação segundo o planejamento de experimento descrito a seguir.

Para estudar a influência da temperatura e do tempo no teor de óxido de silício e de fósforo na amostra de quartzo e do teor do óxido de silício na amostra de areia de quartzo, realizou-se um planejamento de experimentos  $2^2$  com três réplicas no ponto central (Tabela 1).

**Tabela 1:** Condições experimentais de acordo com o planejamento de experimentos  $2^2$  com ponto central.

| Experimentos | Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|--------------|------------------|-------------|
| 1            | 1.000            | 30          |
| 2            | 700              | 90          |
| 3            | 700              | 30          |
| 4            | 1.000            | 90          |
| 5            | 850              | 60          |
| 6            | 850              | 60          |
| 7            | 850              | 60          |

Utilizou-se a Equação 1 (modelo quadrático) para ajustar os valores dos teores dos óxidos de silício e de fósforo, tendo como variáveis: a temperatura e o tempo.

$$y = a_0 + \sum_i^4 a_i X_i + \sum_{i < j}^4 a_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Sendo  $y$  a variável dependente (teores dos óxidos de silício e de fósforo),  $X_i$  são as variáveis independentes (temperatura e tempo) e  $a_i$ ,  $a_{ij}$  e  $a_{ii}$  são parâmetros.

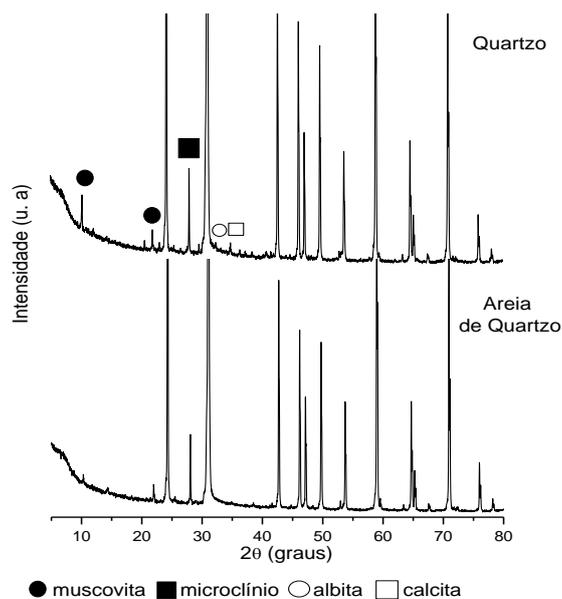
Após a calcinação, a amostra foi submetida ao *quenching*, ou seja, foi retirada do forno estático (mufla) seguida de resfriamento rápido em um recipiente, de aço inox, com água destilada a baixa temperatura (aproximadamente 2°C) e encaminhada à secagem em estufa à temperatura de 80°C. Os produtos resultantes da calcinação foram enviados à caracterização com auxílio das mesmas técnicas utilizadas para as amostras sem tratamento.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os ensaios de análise granulométrica a úmido observa-se que para a amostra de quartzo, após a britagem, aproximadamente, 45% da amostra encontra-se abaixo de 2 mm e 5% abaixo de 74  $\mu\text{m}$ . Já para a amostra de areia de quartzo 75% da amostra encontra-se abaixo de 295  $\mu\text{m}$  e 5%, também, estão abaixo de 74  $\mu\text{m}$ .

A análise dos resultados de DRX indicou que as amostras de quartzo possuem na sua composição mineralógica, os minerais albita, calcita, microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e muscovita ( $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )<sub>3</sub> (Figura 1). Já a amostra de areia de quartzo possui, apenas, os minerais microclínio e muscovita, Figura 1, no entanto para a amostra de quartzo os mesmos minerais apresentam maior intensidade quando comparados a amostra de areia de quartzo (Crystmet, 2014).

A análise de ICP-OES indicou um teor de 97,7 e 98,5% de  $\text{SiO}_2$ , para as amostras de quartzo e de areia de quartzo, respectivamente. Esses resultados corroboram com os resultados de DRX, que indicam que a amostra de quartzo possui maior conteúdo de impurezas quando comparado com a areia de quartzo. A análise desses resultados indicou teores relativamente baixos de impurezas (Tabela 2). Entretanto, para que essas amostras sejam utilizadas como matéria-prima para a produção de SiGM melhorado é necessário um teores mais elevado de  $\text{SiO}_2$ , além disso, menor teor de impurezas, exigindo assim, o beneficiamento da amostra.



**Figura 1:** DRX (Co K $\alpha$ ) da amostra das amostras de quartzo e de areia de quartzo.

**Tabela 2:** Resultados das análises de ICP-OES para as amostras de quartzo e de areia de quartzo antes e após o beneficiamento.

| Quartzo          |                  |         |         |         |         |         |         |         |
|------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Elementos        | Amostra Original | 700°C   |         | 1000°C  |         | 850°C   | 850°C   | 850°C   |
|                  |                  | 30 min  | 90 min  | 30 min  | 90 min  | 60 min  | 60 min  | 60 min  |
| %                |                  |         |         |         |         |         |         |         |
| SiO <sub>2</sub> | 97,7             | 99,8    | 99,5    | 99,6    | 99,5    | 99,5    | 99,3    | 99,5    |
| PPM              |                  |         |         |         |         |         |         |         |
| Boro             | 9,0              | 0,7     | 0,7     | 0,7     | 0,7     | 0,1     | 0,1     | 0,1     |
| Fósforo          | 49,1             | 18,8    | 13,9    | 28,8    | 15,7    | 19,5    | 26,9    | 16,0    |
| Alumínio         | 3.832,0          | 1.100,0 | 1.100,0 | 1.100,0 | 1.100,0 | 1.300,0 | 1.500,0 | 1.100,0 |
| Ferro            | 2.868,0          | 276,0   | 231,0   | 263,0   | 303,0   | 220,0   | 197,0   | 157,0   |
| Cálcio           | 983,0            | 43,0    | 23,4    | 38,0    | 33,2    | 38,6    | 32,6    | 21,8    |
| Areia de Quartzo |                  |         |         |         |         |         |         |         |
| %                |                  |         |         |         |         |         |         |         |
| SiO <sub>2</sub> | 98,53            | 99,5    | 99,6    | 99,5    | 99,5    | 99,0    | 99,8    | 99,0    |
| PPM              |                  |         |         |         |         |         |         |         |
| Boro             | 0,7              | 0,7     | 0,7     | 9,7     | 6,6     | 0,7     | 0,7     | 0,7     |
| Fósforo          | 24,42            | 4,4     | 10,1    | 19,2    | 15,2    | 24,5    | 65,9    | 17,7    |
| Alumínio         | 2.534,50         | 1.000,0 | 1.100,0 | 1.400   | 1.400   | 1.800,0 | 1.800,0 | 1.800,0 |
| Ferro            | 755,13           | 223,0   | 205,0   | 484     | 440     | 567,0   | 676,0   | 534,0   |
| Cálcio           | 91,71            | 22,4    | 18,4    | 100     | 98      | 76,9    | 355,0   | 59,3    |

O planejamento de experimentos baseou-se no método de Box Behnken. Os parâmetros do modelo (Equação 1), obtidos para o teor de óxido de silício e de fósforo na amostra de quartzo e para teor de óxido de silício na amostra de areia de quartzo podem ser observado na Tabela 3. Pode-se afirmar com 95% de confiança que os valores dos parâmetros da Tabela 3, assinalados em negritos são estaticamente significantes. Verifica-se que tanto a temperatura quanto o tempo

não influenciaram os teores dos óxidos de silício e de fósforo. Acredita que este resultado ocorreu pelo fato de que a variação dos teores dos óxidos de silício e de fósforo ocasionado pela mudança da temperatura e do tempo é menor do que o erro experimental.

**Tabela 3:** Valores dos parâmetros do modelo obtidos para o teor de óxido de silício e de óxido de fósforo na amostra de quartzo e para o teor de óxido de silício na amostra de areia de quartzo.

| Parâmetros | Quartzo                             |                                    | Areia de Quartzo                   |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|            | Oxido de Silício                    | Oxido de Fósforo                   | Óxido de Silício                   |
| $a_0$      | <b><math>99,53 \pm 0,044</math></b> | <b><math>19,94 \pm 2,10</math></b> | <b><math>99,41 \pm 0,17</math></b> |
| $a_T$      | $-0,050 \pm 0,058$                  | $2,95 \pm 2,78$                    | $-0,025 \pm 0,231$                 |
| $a_t$      | $0,100 \pm 0,058$                   | $-4,50 \pm 2,78$                   | $0,025 \pm 0,231$                  |
| $a_{T,t}$  | $0,050 \pm 0,058$                   | $-2,05 \pm 2,78$                   | $-0,025 \pm 0,231$                 |
| $R^2$      | 0,445                               | 0,668                              | 0,0137                             |

T – Temperatura; t – tempo

\*efeitos significativos em negritos

## 5. CONCLUSÕES

Ao analisar os resultados obtidos pela análise por ICP-OES pode-se informar teor de 97,7 e 98,5% de SiO<sub>2</sub>, para as amostras de quartzo e areia de quartzo, respectivamente, ou seja resultados considerados elevados em termos de SiO<sub>2</sub>. Além disso, esses resultados corroboram com aqueles obtidos por DRX e indicam que a amostra de quartzo possui maior conteúdo de impurezas que a de areia de quartzo.

De acordo com o estudo estatístico, verificou-se que tanto a temperatura quanto o tempo não influenciam no aumento do teor de SiO<sub>2</sub> e na redução das impurezas. No entanto, considerando o menor tempo e a menor temperatura de calcinação, o mais viável economicamente, observa-se que o teor de SiO<sub>2</sub> aumenta para 99,8 e 99,5% para as amostras de quartzo e de areia de quartzo, respectivamente, o que indica um aumento de 2,1 e 0,97%.

Apesar dos teores das impurezas nas duas amostras serem relativamente baixos, observa-se que após o beneficiamento, ocorreu uma redução considerável para os teores de óxidos de B, P, Al, Fe e Ca de 92,3, 61,7, 71,3, 90,4 e 96% respectivamente, para a amostra de quartzo e de 0, 82, 60,5, 70,5 e 75,6%, respectivamente, para a amostra de areia de quartzo, conforme observado na Tabela 2.

De forma geral, os resultados foram aceitáveis, porém estudos de lixiviação serão realizados com a finalidade de reduzir as impurezas, ainda, existentes na amostra.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, a COAM pelas análises de ICP-OES e de DRX, e a Pesquisadora Carla Napoli Barbatto pela colaboração nos estudos estatísticos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORTES, A. D. S., **Desenvolvimento de células fotovoltaicas utilizando silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM)**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2011.

SERODIO, L. M.; Estado da arte da obtenção de Silício Grau Solar; Escola Politécnica/UFRJ; Rio de Janeiro, Junho 2009.

Crystmet em <www.periodicocapes.com.br>, consultado em junho de 2014.