



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE QUARTZO PARA INDÚSTRIA FOTOVOLTAICA

PÉRICLES SÁVIO GARCIA MARQUES

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

João Alves Sampaio, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ

Abril de 2013

CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE QUARTZO PARA INDÚSTRIA FOTOVOLTAICA.

Péricles Sávio Garcia Marques

PROJETO DE GRADUAÇÃO APRESENTADO AO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE ENGENHEIRO.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.

Prof^a. Giselle de Mattos Araújo, M. Sc.

João Alves Sampaio, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL de 2013

Sávio Garcia Marques, Péricles

Caracterização e Purificação de Quartzo para a Indústria Fotovoltaica/ Péricles Sávio Garcia Marques - Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

vi, 49 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra; João Alves Sampaio

Projeto de Graduação - UFRJ/POLI/ Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 46-49

1. Caracterização. 2. Purificação. 3. Quartzo.

I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot; Sampaio, João Alves Sampaio. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Caracterização e Purificação de Quartzo para Indústria Fotovoltaica.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheiro Metalúrgico.

Caracterização e Purificação de Quartzo para Indústria Fotovoltaica.

Péricles Sávio Garcia Marques

Abril/2013

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra; João Alves Sampaio

Curso: Engenharia Metalúrgica

O planeta necessita cada vez mais de energia elétrica, uma das fontes é a energia solar. Muitas pesquisas são feitas com o intuito de melhorar o desempenho ou reduzir os custos de geração de energia elétrica fotovoltaica por meio de células solares. Neste trabalho, é apresentado um processo para obtenção de pó de quartzo com maior pureza. O processo utiliza: britagem, aquecimento à 900°C seguido de resfriamento rápido em água, cominuição, peneiramento, lixiviação. Após a preparação as amostras foram analisadas utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado para identificar e quantificar elementos contidos no pó de quartzo tratado e comparar com as amostras sem tratamento.

Palavras-chave: Quartzo, Silício, Lixiviação, Têmpera.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

Characterization and Purification of Quartz for the Photovoltaic Industry

Péricles Sávio Garcia Marques

April/2013

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra; João Alves Sampaio

Course: Metallurgical Engineering

The planet needs each time more electrical energy, and one of its sources is the solar energy. A great number of researches are made with the purpose of improving the performance or reduce the cost of solar cells. In this paper, it's presented a process to obtain quartz powder with a higher grade of purity. The process uses: crushing, heating up to 900°C followed by quick cooling in water, comminution, screening and leaching. After ready, the samples were analyzed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry to identify and quantify the elements contained in the treated quartz powder and compare it to the samples non treated.

KEYWORDS: Quartz, Silicon, Leaching, Quenching

Sumário

1.	Introdução	2
2.	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1.	Energia Solar	3
a)	Painéis Fotovoltaicos.....	4
b)	Efeito Fotovoltaico	4
c)	Célula Fotovoltaica	7
d)	Eficiência	7
2.2.	Matéria-Prima para Produção de Silício	8
2.3.	Lixiviação	11
2.4.	Produção de Silício Grau Metalúrgico	12
2.5.	Produção de Silício Grau Solar	15
a)	Processo <i>Siemens</i>	16
b)	Union Carbide.....	18
c)	Processo Ethyl.....	19
d)	Rota Elkem.....	21
2.6.	Silício Monocristalino	22
a)	Processo Czochralski	22
b)	Processo Float Zone.....	25
2.7.	Silício Policristalino	26
a)	Solidificação Direcional.....	27
2.8.	Silício Amorfo.....	27
2.9.	Aspectos Econômicos.....	28
3.	Materiais e Métodos	30
3.1.	Aquecimento e resfriamento rápido.....	30
3.2.	Lixiviação	32
3.3.	Distribuição Granulométrica	32
4.	Resultados e Discussões	33
5.	Conclusão	41
6.	Referências Bibliográficas.....	42

1. Introdução

O quartzo é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO_2). Apesar de ser considerado um mineral de alta pureza, no quartzo natural são encontrados traços de alumínio, manganês, boro, molibdênio, cálcio, níquel, magnésio, zircônio, vanádio, ferro, titânio, cobre, fósforo, cromo e outros.

O quartzo é uma matéria-prima básica para diversos setores da indústria, cujo uso é função de sua impureza, defeitos ou outra especificação. O quartzo de melhor qualidade é empregado em seguimentos de alta tecnologia, dentre outras: eletrônica, indústria óptica, equipamentos de instrumentação, fibras ópticas. Aquele com qualidade inferior é utilizado como: abrasivos, cerâmicas, metalurgia, indústria civil e outras.

O quartzo pode ser cultivado pelo crescimento hidrotérmico em autoclaves, ocorrendo sua recristalização natural em solução aquosa a pressões e temperaturas elevadas. O Brasil detém as maiores e melhores reservas do mundo, porém sua participação nesse segmento é reduzida devida à falta de domínio de tecnologias avançadas nessa área.

O elemento de interesse contido no quartzo é o silício, que é extraído por meio da redução carbotérmica, obtendo- o silício grau metalúrgico (SiGM) ou silício metálico que depois passa por diversos de estágios purificação até atingir elevada pureza (silício grau solar).

O objetivo deste trabalho é analisar e purificar quartzo para obtenção de um silício grau metalúrgico com baixo nível de impurezas para posteriormente, produzir um silício grau solar, reduzindo os custos de fabricação de painéis fotovoltaicos. O foco do trabalho é aquecer amostras de quartzo à 900°C e resfria-las rapidamente com o objetivo de remover impurezas presentes nos contornos de grão. Em seguida lixiviar as amostras para aumentar a pureza do material.

2. Revisão Bibliográfica

De início, faz-se necessária uma breve explicação de conceitos relacionados à energia solar e às células fotovoltaicas; conceitos relativos à produção de silício metálico, sua purificação até o grau solar e na produção de células fotovoltaicas dos tipos: monocristalina, policristalina e amorfo; e os fatores econômicos em suas diversas etapas.

2.1. Energia Solar

Energia solar é qualquer energia proveniente do sol que pode ser transformada e utilizada pelo homem, basicamente utilizamos o sol como fonte de energia térmica e como fonte de energia elétrica. Durante um dia a Terra recebe 1410 W/m^2 de energia (medição feita numa superfície normal com o Sol sendo que 19% é absorvido pela atmosfera e 35% é refletida pelas nuvens. (LANDIN *et al*, 2010)

Há duas formas de conversão da energia solar em elétrica: a energia termosolar por meio do aquecimento de um líquido e produção de vapor seguida da conversão em energia elétrica, que não é objeto deste estudo. A segunda consiste na incidência da radiação solar sobre uma placa fotovoltaica na qual ocorre a conversão da radiação solar em energia elétrica.

A conversão direta da energia solar em energia elétrica é feita com auxílio de células solares agrupadas em módulo ou painéis solares. Essas células são feitas de silício, um material semicondutor. Diversas são as vantagens da energia elétrica obtida com base na energia solar fotovoltaica, dentre outras, destacam-se (LANDIN *et al*, 2010):

- (i) é uma energia limpa durante o seu uso, a captação e transformação não agride o meio ambiente, além de utilizar uma fonte inesgotável;
- (ii) boa alternativa para uso em localidades distantes dos centros urbanos, onde há dificuldade ao acesso à energia elétrica convencional, em especial nos países tropicais e durante o ano todo;
- (iii) as células fotovoltaicas são produzidas em módulos, o que facilita tanto a manutenção, como a expansão do sistema;

- (iv) os módulos fotovoltaicos são resistentes as intempéries;
- (v) possui fácil instalação e manutenção, pois, não há partes móveis, vida útil prolongada e pode ser utilizada em todo território nacional por ser um país tropical. No Brasil existem instalações em funcionamento há mais de 25 anos.

Apesar de muitas vantagens possui algumas limitações:

- (i) apesar de todo o avanço tecnológico as células hoje ainda possuem baixa eficiência na conversão de energia solar em energia elétrica;
- (ii) a produção dos painéis solares, considerando todos os estágios, consome muita energia;
- (iii) falta de competitividade econômica comparado com outras formas de geração de energia elétrica;
- (iv) baixa eficiência no processo de armazenamento da energia elétrica obtida;
- (v) necessidade de boa incidência da radiação solar durante todo o ano.

a) Painéis Fotovoltaicos

O painel fotovoltaico é um conjunto de células fotovoltaicas que podem ser arranjadas em série e/ou paralelo e estas convertem a energia solar em energia elétrica pelo efeito fotovoltaico.

b) Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico decorre da excitação dos elétrons de materiais semicondutores, mediante a incidência da luz solar. Os semicondutores se caracterizam pela existência de faixas de energia (banda de valência) que permitem a ocorrência de elétrons e outra faixa de energia vazia (banda de condução) (Figura 2.1). A energia necessária para mover um elétron da banda de valência para a banda de condução é chamada de energia de *gap* ou *bandgap* (BRAGA, 2008; GHENSEV; 2006).

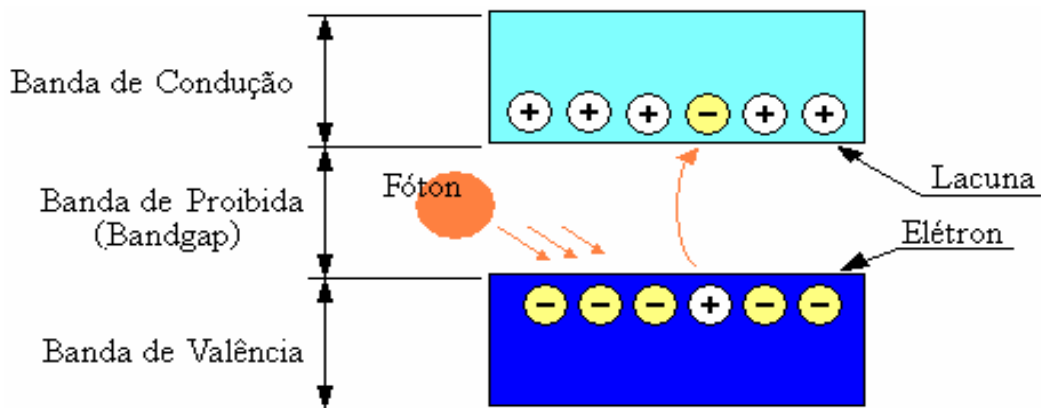


Figura 2.1. Representação ilustrativa das bandas de condução, proibida e valência de um átomo (GHENSEV; 2006).

O silício, utilizado na fabricação de células fotovoltaicas, possui quatro elétrons na última camada (camada de valência) e não possui elétrons livres, portanto não é um bom condutor elétrico. Para alterar essa configuração acrescentam-se outros elementos à rede cristalina do silício, esse processo é chamado dopagem eletrônica (BRAGA, 2008).

A dopagem é feita por meio de fósforo e boro. Com adição de fósforo, que possui cinco elétrons na camada de valência, altera-se a estrutura eletrônica do silício, que passa a ter um elétron livre, ou silício portador de cargas negativas (silício tipo **N**). Quando se utiliza o boro, que tem três elétrons obtém-se um silício com falta de elétrons ou receptor de elétrons, isto é, silício tipo **P** (Figura 2.2). O efeito de dopagem só resulta no efeito fotovoltaico quando a introdução dessas impurezas (fósforo e boro) ocorre de forma bem definida e controlada (BRAGA, 2008; GOMES, 2009).

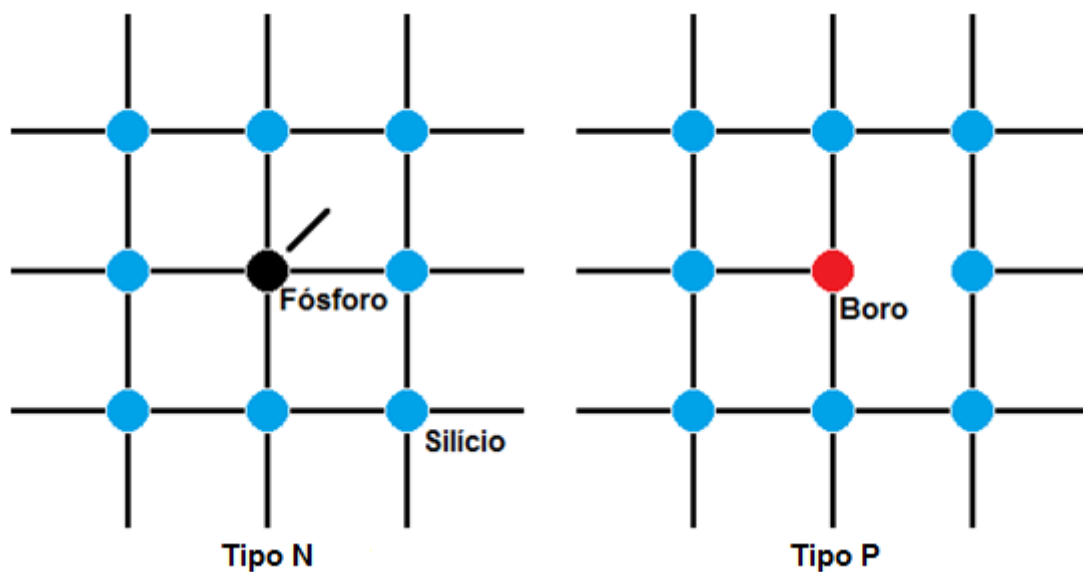


Figura 2.2. Semicondutor dopado tipo N à esquerda e tipo P à direita.

As células fotovoltaicas consistem de duas camadas justapostas, uma camada do tipo **P** e outra do tipo **N**, formando uma estrutura de duas regiões, chamada de junção **PN**, que produz um campo elétrico interno. Esse campo advém da passagem dos elétrons livres da banda **N** à banda **P**, na qual encontram-se as lacunas (vazios) que os capturam e provocam um acúmulo de elétrons, tornando-a eletricamente negativa. O campo elétrico criado entre os diferentes materiais estabelece uma diferença de potencial e uma corrente elétrica, na forma contínua, e cada tipo de material, tem uma diferença de potencial específica, para a qual o silício proporciona um valor em torno de 0,5 V. O deslocamento de cargas provoca uma diferença de potencial chamada de efeito voltaico, que é o evento responsável pelo funcionamento das células fotovoltaicas (BRAGA, 2008; GHENSEV; 2006; GOMES, 2009).

Quando a luz incide a célula interage com os elétrons da estrutura do silício dando-lhes energia e estes se descolam da camada **n** para a camada **P**, conectando condutores elétricos. Ao ligar o lado positivo com o negativo gera-se uma corrente elétrica enquanto houver incidência de luz. Assim a célula fotovoltaica não armazena energia elétrica, apenas mantém um fluxo de elétrons estabelecidos num circuito elétrico, enquanto houver incidência de luz solar sobre a mesma, conforme esquematizado na Figura 2.3. A corrente é contínua e sua intensidade gerada é proporcional à intensidade da luz incidente (MAGALDI, 2009).

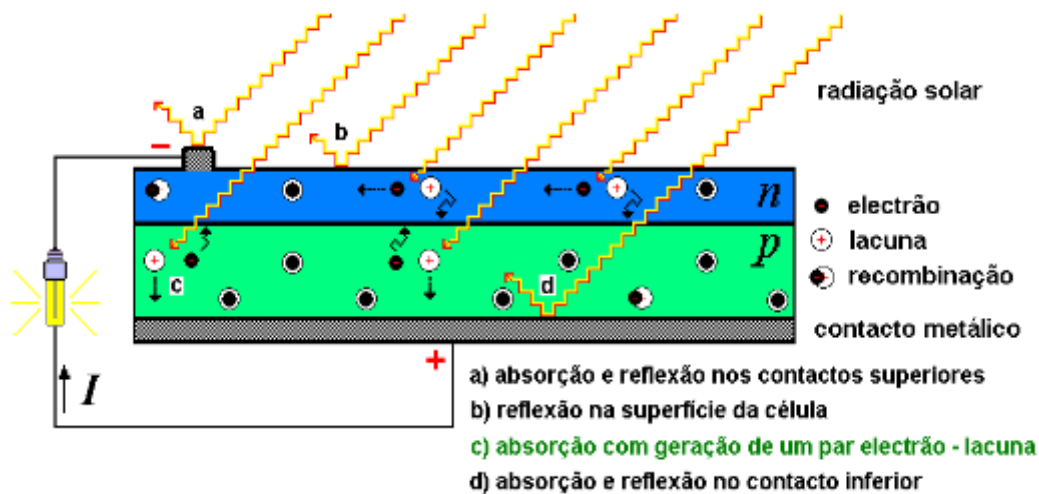


Figura 2.3. Diagrama representativo da junção **PN** em uma célula fotovoltaica (RODRIGUES; 2008).

c) Célula Fotovoltaica

A célula fotovoltaica é a unidade básica na conversão de energia solar em energia elétrica. Geralmente uma célula produz uma corrente de 3,0 A e uma tensão de 0,5 V, necessitando agrupar várias células em séries e/ou paralelo para aumentar a potência gerada (CRESEB, 2006).

As células podem ser feitas de silício monocristalino, policristalino ou amorfo, nas quais deve conter (Figura 2.4):

- (i) uma camada transparente que proteja a célula da radiação e intempéries;
- (ii) uma camada antirreflexiva, aumentando a absorção de luz incidente;
- (iii) condutores elétricos para que a energia convertida seja recolhida e enviada para algum dispositivo elétrico ou para armazenamento.

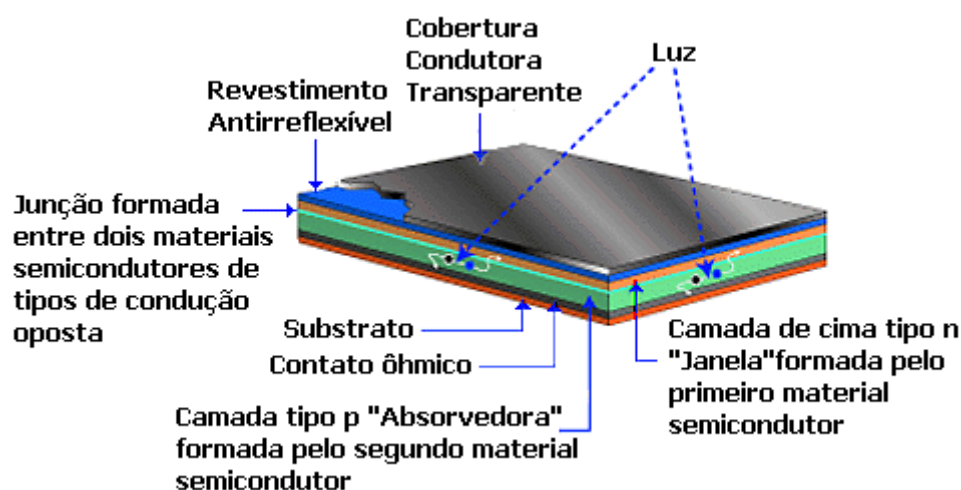


Figura 2.4. Diagrama ilustrativo do formato de uma célula fotovoltaica (MAGALDI, 2009).

d) Eficiência

Nem toda luz incidente na célula é transformada em energia elétrica, apenas aproximadamente 45% da luz é convertida, isso ocorre principalmente porque apenas parte da luz emitida pelo Sol tem energia suficiente para vencer o *bandgap* (cerca de 25%), que é a energia necessária para livrar um elétron de sua estrutura, criando o par elétron-lacuna e produzindo corrente elétrica. Uma parcela da luz incidente tem energia em excesso e acaba transformada em calor. Na Figura 2.5 relacionam-se percentuais de luz incidente e luz não aproveitada na superfície de uma célula fotovoltaica.

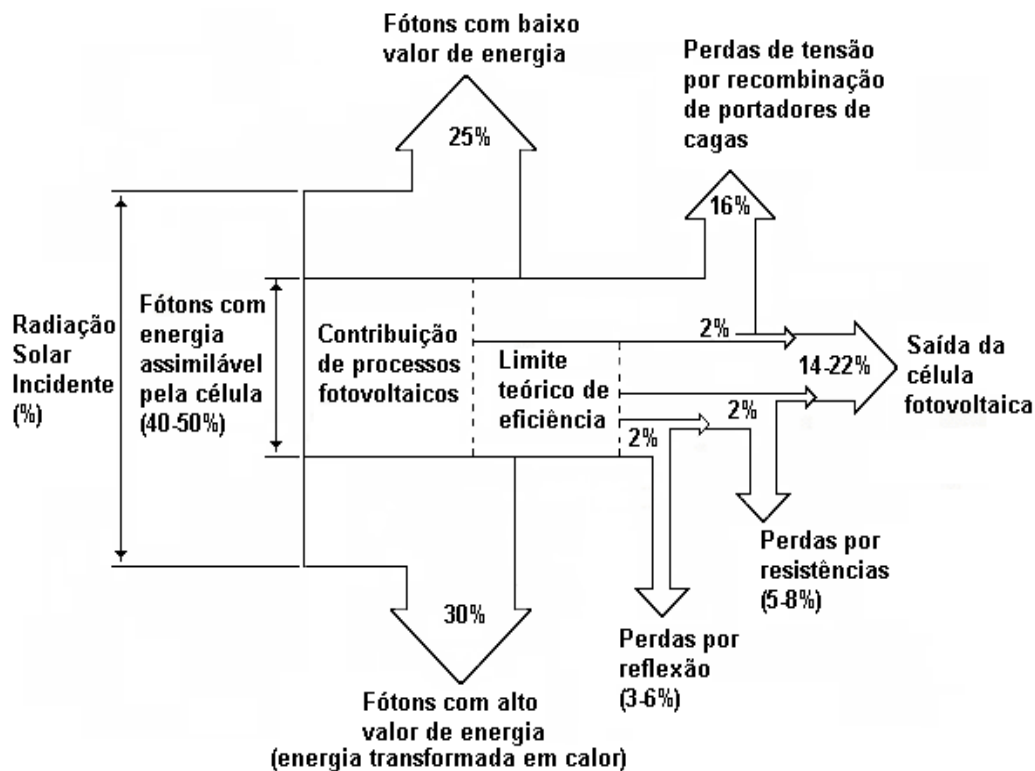


Figura 2.5. Ilustração dos percentuais de energia incidente e assimilada pela célula fotovoltaica (GHENSEV; 2006).

A luz incidente na célula solar transforma-se em calor, aumentando sua temperatura que provoca perda de eficiência na conversão de energia solar em energia elétrica, Figura 2.5 (GHENSEV; 2006).

2.2. Matéria-Prima para Produção de Silício

O quartzo é a principal matéria-prima para produção de silício, este é obtido por meio da redução carbotérmica, conhecido como silício grau metalúrgico. O quartzo é um mineral cuja composição química consiste de dois átomos de oxigênio e um átomo de silício (SiO_2). É bastante resistente a ataques químicos e físicos.

O elemento silício ocorre de forma combinada na natureza, além disso, é bastante disseminado na crosta terrestre ocorrendo praticamente em todas as rochas, areias, barros e solos, em alguns casos, é encontrado sob a forma de blocos de cristal. (MORI, 2007)

O quartzo recebe denominação específica, em função da sua mudança de fase com a temperatura. Em temperatura ambiente sua fase é o quartzo- α , pode

transformar-se em quartzo- β a 573°C, em tridimita a 870°C e em cristobalita a 1470°C até atingir o ponto de fusão a 1713°C, Figura 2.6.

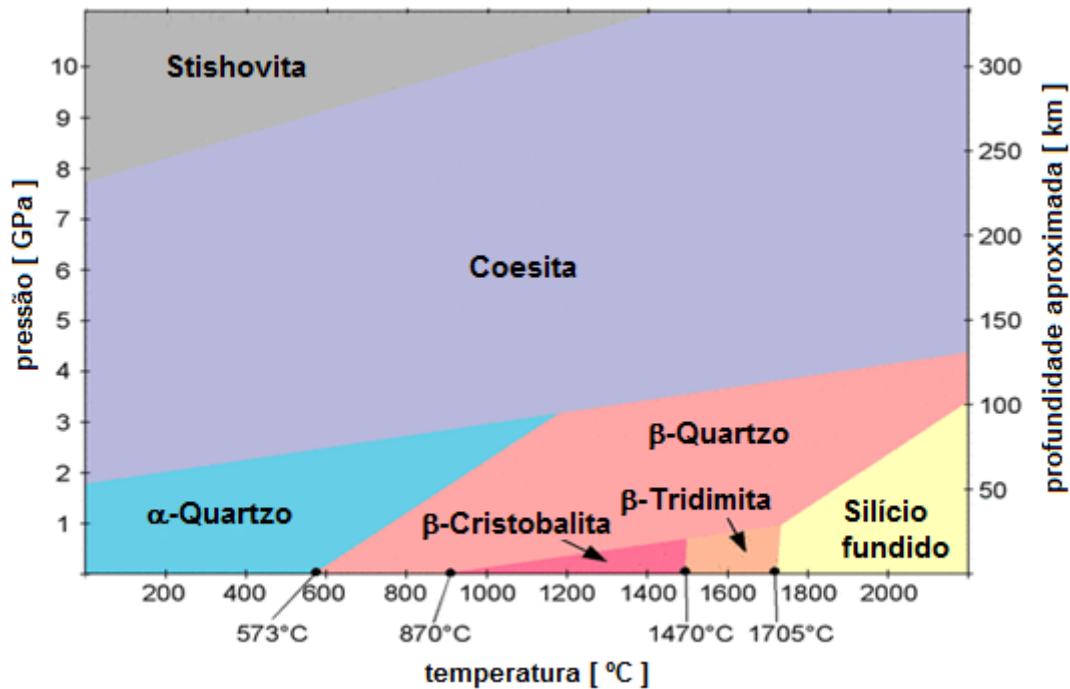


Figura 2.6. Diagrama de fase do quartzo (THE QUARTZ PAGE)

Além de natural o quartzo pode ser cultivado em autoclaves com base no crescimento hidrotérmico que se fundamenta na sua recristalização natural em solução aquosa à pressão e temperatura elevadas, semelhante à cristalização hidrotermal dos minerais quando são formados no interior da crosta terrestre (BARBOSA, 1995; MME, 2009).

A lavra, geralmente, por meios artesanais, é feita a céu aberto ou poços com pouca profundidade. Em torno de um afloramento, são iniciadas escavações utilizando pás e picaretas ou, quando muito, carregadeiras frontais de pequeno porte (MME, 2009). Pode também ser feita com utilização de explosivos, para obter-se maior quantidade de lascas para exportação, uma prática predatória, pois provoca grande fragmentação dos blocos de cristal de quartzo (MORI, 2007).

O quartzo natural é processado em função do tamanho, transparência visual e da existência de faces naturais. O processamento tem por propósito separar o quartzo de acordo com a indústria em que será utilizada. Quanto à indústria de dispositivos eletrônicos e ópticos o seu processamento tem por fim dois propósitos: produção de lascas de quartzo e processamento dos monocristais de grandes dimensões (SILVA *et al*, 2009).

As lascas de quartzo são classificadas em função de sua transparência visual, associada ao teor de inclusões fluidas e fissuras contidas na lasca. Esta classificação é meramente subjetiva. As lascas estão classificadas em seis classes: primeira, mista, segunda, terceira, quarta e quinta. Na Figura 2.7 pode ser observadas algumas classes (GUZZO, 2008).

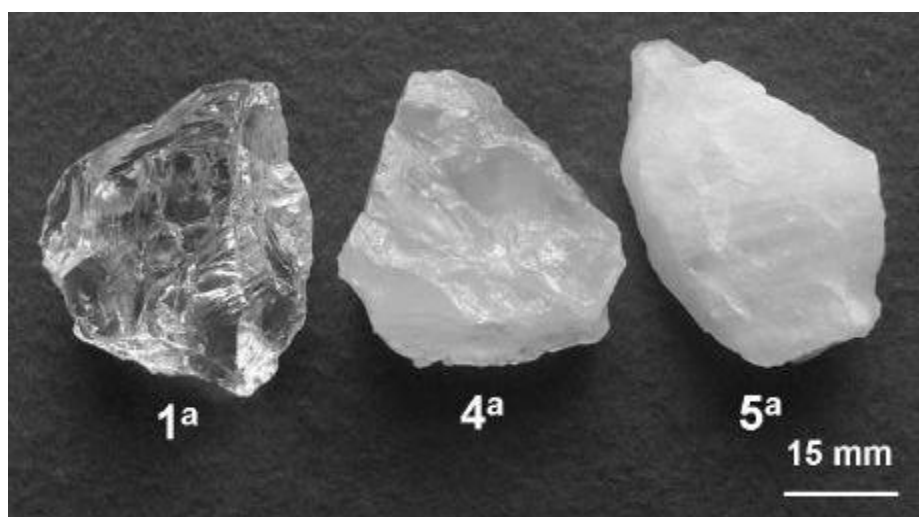


Figura 2.7. Fotografia contendo exemplos de lascas de quartzo (GUZZO, 2008).

As lascas da primeira classe são totalmente transparentes e para classes subsequentes a transparência visual diminui. O critério visual não leva em consideração o teor de impurezas no material que pode ou não influenciar sua transparência. (GUZZO, 2008)

Quanto aos blocos de quartzo natural de alta transparência com pelo menos uma das faces naturais identificada são destinados como sementes para a produção das barras-mãe de quartzo cultivado e ressonadores destinados à produção de sensores de pressão que atuam em ambientes severos. (GUZZO, 2008)

Para a produção de silício metálico utiliza-se pó de quartzo de alta pureza, obtido, com base em lascas de diversas qualidades. Esta moagem deve passar por um rigoroso controle para obter um pó de quartzo com alto grau de pureza e de granulometria adequada (MORI, 2007).

Segundo IWASAKI e TORIKAI (1993 *apud* GUZZO, 1998) um procedimento para contribuir com o aumento da pureza do SiGM, seria efetuar a lixiviação das lascas de quartzo com uma solução de água destilada e HF para remoção de impurezas nos contornos de grãos. Aplicar um choque térmico das lascas em água destilada, aquecidas à acima da transição α - β , contribui também para a purificação do material

pela crepitação das inclusões fluidas e, conseqüentemente, remoção das impurezas ali existentes.

2.3. Lixiviação

A Lixiviação é o processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos através da sua dissolução num líquido, sofre a influência de parâmetros como temperatura, concentração e natureza do solvente, tempo e tamanho das partículas (AGUIAR, 1989; HECK, 2010).

A lixiviação é capaz de tratar minérios com baixos teores que se fundamenta na especificidade do agente de lixiviação empregado. de maneira geral, o agente lixivante deve ser (HECK, 2010):

- (i) barato;
- (ii) não deve reagir com a massa de minerais da ganga e assim dissolver elementos indesejados
- (iii) solúvel em água;
- (iv) reciclável, para não elevar os custos do procedimento extrativo.

Na lixiviação, os reagentes mais comuns são (Tabela 2.1): ácido sulfúrico, sulfeto férrico, amônia e carbonato de amônia (HECK, 2010).

Tabela 2.1. Agentes lixiviantes mais utilizados.

Mineral / Metal	Reagente
Óxidos	H ₂ SO ₄
Sulfatos	H ₂ O, H ₂ SO ₄
Sulfetos	Fe ₂ (SO ₄)
Cu, Ni	Ni NH ₃ , NH ₄ CO ₃
Al(OH) ₃	NaOH
Au, Ag	NaCN

A lixiviação se baseia na capacidade de extrair seletivamente o metal de interesse, é necessário que ocorra um distanciamento do equilíbrio e a força motriz para o fenômeno de difusão é um gradiente de difusão (AGUIAR, 1989).

Se o soluto estiver disperso no sólido, a substância perto da superfície será a primeira a ser dissolvida, deixando uma estrutura porosa. Nesta estrutura o solvente terá que penetrar para poder alcançar mais soluto. Se o soluto estiver em quantidades muito elevadas, esta estrutura porosa poderá quebrar-se formando um depósito fino de resíduo insolúvel. O processo pode ser dividido em três partes (AGUIAR, 1989):

- (i) mudança de fase do soluto quando se dissolve no solvente;
- (ii) difusão do soluto através do solvente nos poros do sólido para fora da partícula;
- (iii) transferência do soluto em da solução em contato com a partícula para o volume principal da solução.

Alguns fatores podem influenciar a velocidade e eficiência de extração do soluto como: tamanho da partícula, solvente; agitação do banho e tempo (AGUIAR, 1989).

2.4. Produção de Silício Grau Metalúrgico

O silício pode ser categorizado em quatro tipos: silício grau metalúrgico, químico, solar e eletrônico, sua classificação é em função de seu nível de pureza (Figura 2.8).

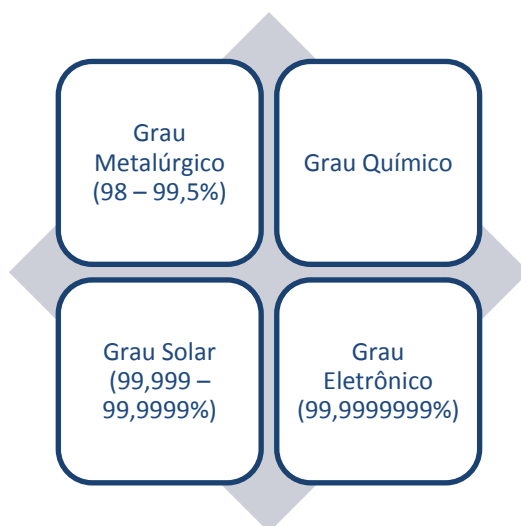


Figura 2.8. Figura com os tipos de silício e sua pureza.

O silício grau metalúrgico (SiGM) é obtido pela redução carbotérmica do quartzo em fornos elétricos de larga escala com eletrodos submersos como mostra a Figura

2.9. O Silício grau metalúrgico também conhecido como silício metálico possui um teor de pureza em torno de 98%. O termo silício grau metalúrgico é usado em referência ao emprego na indústria que é utilizado (ERGÜL, 2010).

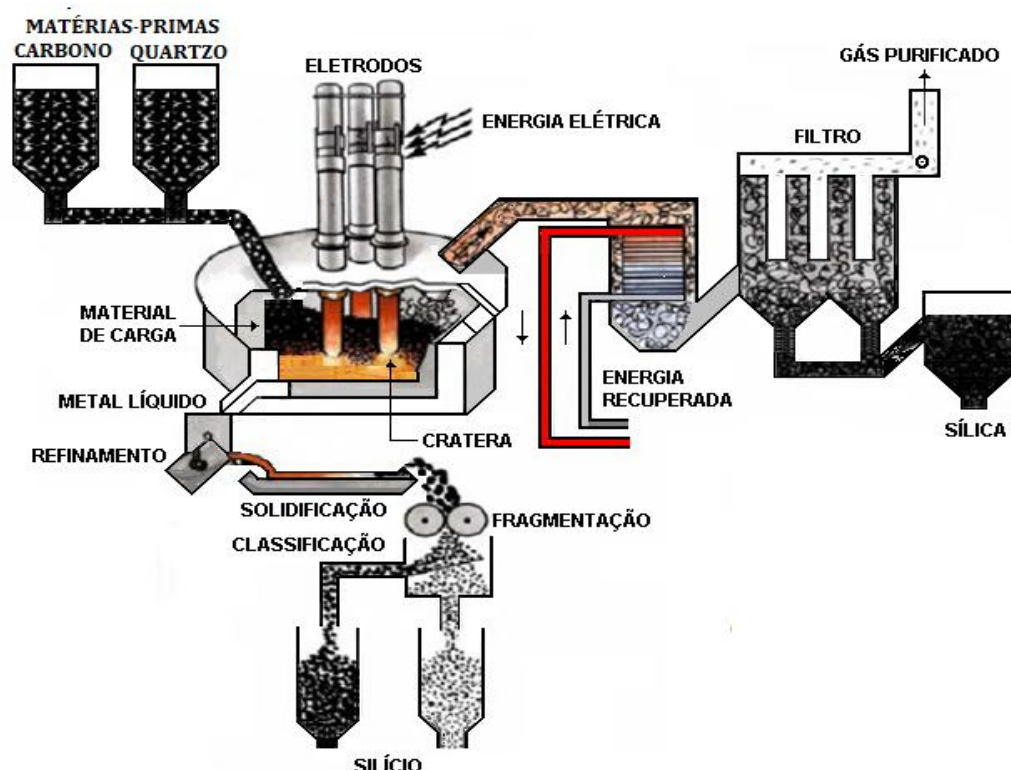


Figura 2.9. Esquema ilustrativo de um processo de obtenção de silício metalúrgico (MYRVAGNES, 2008).

O SiGM é obtido do quartzo, quartzitos ou areias silicosas adicionando redutores como coque metalúrgico, carvão vegetal além de lascas de madeira (para manter a carga com boa ventilação) em fornos de arco elétrico. A pureza das matérias-primas é importante para a qualidade final do SiGM Na Tabela 2.1 estão relacionadas as impurezas mais comuns contidas no produto final (CECCAROLI, 2011).

Tabela 2.2. Principais impurezas do SiGM (CECCAROLI, 2011)

Elemento	Baixo (ppm)	Alto (ppm)	Elemento	Baixo (ppm)	Alto (ppm)
O	100	5000	V	1	300
Fe	300	25000	B	5	70
Al	300	5000	P	5	100
Ca	20	2000	Cu	5	100
C	50	1500	Cr	5	150
Mg	5	200	Ni	10	100
Ti	100	1000	Zr	5	300
Mn	10	300	Mo	1	10

A redução carbotérmica do quartzo ocorre em fornos a arco elétrico (Figura 2.10) com topo aberto, em geral, com diâmetro duas vezes maior que a profundidade. Uma corrente alternada passa pelos três eletrodos de grafita que são posicionados verticalmente e submerso na carga, sendo 90-95% da energia fornecida é dissipada na forma de calor que é absorvido pela carga. Este aquecimento promove a fusão de toda a carga a uma temperatura que pode atingir o valor de 1.800°C (MYRHUAG *et al*, 2010).

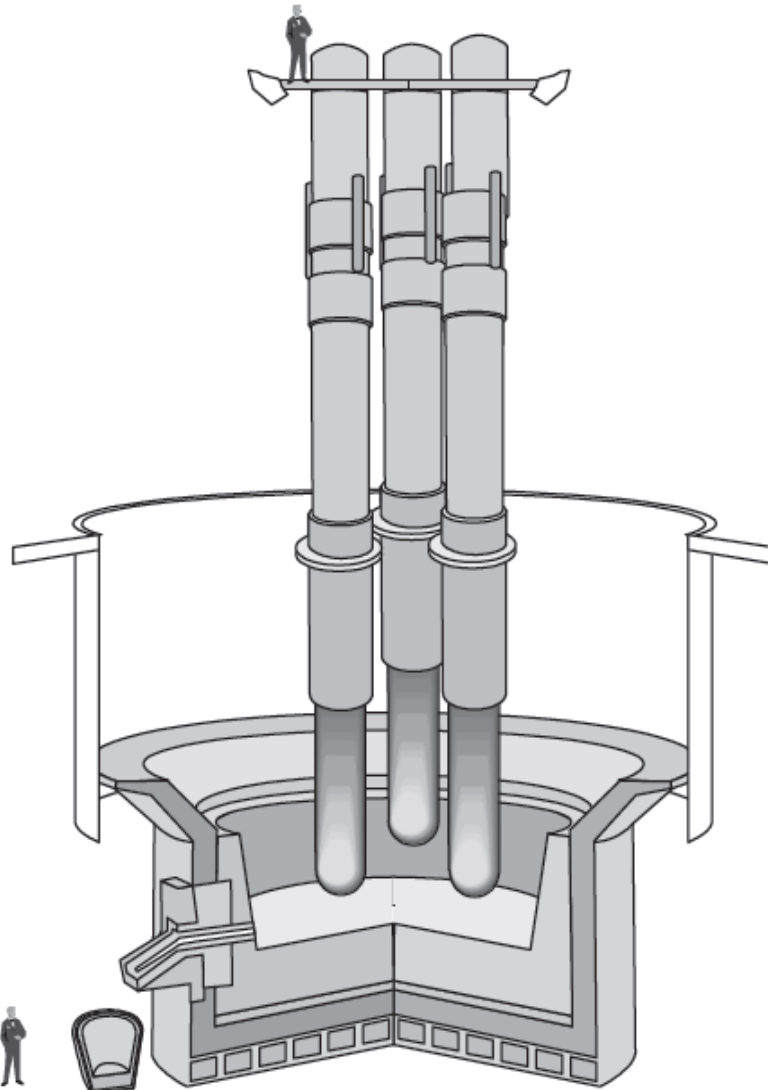


Figura 2.10. Esquema ilustrativo de um forno para produção de silício metálico com seus três eletrodos de grafite (CECCAROLI *et al*, 2011).

Os fornos, em geral, são divididos em zonas de temperatura alta e baixa, que também são indicadas como as zonas de interior e exterior de reações, respectivamente. Na produção do silício metálico ocorrem reações químicas na zona de alta temperatura do forno, próximas aos eletrodos (MYRVAGNES, 2008).

De modo simplificado o óxido de silício é convertido em silício de acordo com a Equação 1.



O silício produzido é removido do forno através de canais na base dos fornos (MYRVAGNES, 2008). A redução do silício é um processo associado a várias reações que exigem condições especiais de operação, como o correto balanço de carbono, porosidade suficiente da carga no forno, boas condições de vazamento (sangria), inclusive matéria-prima de qualidade. (QUEIROZ DA SILVA, 1999).

Para produzir uma tonelada de SiGM são necessários aproximadamente três toneladas de quartzo ou quartzito, 1,2-1,4 t de coque, 1,7-2,5 t de carvão vegetal e madeira. Durante o processo os eletrodos de grafita são consumidos entre 120-140 kg/t de silício e a energia consumida é de 12,5 a 14 MWh por tonelada de silício (ERGÜL, 2010).

Segundo BATHEY e CRETELLA (1982 *apud* GUZZO, 1998) as impurezas se encontram nos contornos de grão de Si formando compostos complexos. Parte das impurezas metálicas como Al, Fe, Ti e V podem ser removidas por meio de uma cominuição do SiGM até uma granulometria de 50 a 70 μm e em seguida promover a lixiviação do material com vários tipos de ácidos (HCl, HF, H₂SO₄ e HNO₃). Com este processo, mais de 90% em peso das impurezas são eliminadas. Porém, a lixiviação ácida mostra-se ineficiente para a remoção de P, B e Cu. Uma vez que teores acima de 20 ppm de P e B tornam o Si inadequado para as aplicações como células solares e semicondutores, a lixiviação ácida, por si só, não é suficiente para purificar o SGM.

2.5. Produção de Silício Grau Solar

O silício obtido na redução carbotérmica é impuro para aplicações na indústria fotovoltaica ou eletrônica. A purificação do silício em grau solar/eletrônico normalmente é feita pela rota química, convertendo o silício em silanos. O processo *Siemens*, majoritariamente, é utilizado para converter o SiGM em SiGS, outros processos foram desenvolvidos para corrigir limitações desse processo como o *Union Carbide* e o *Ethyl*. Além da rota química uma rota metalúrgica foi desenvolvida pela empresa norueguesa *Elkem* que converte o quartzo em SiGS sem uso de silanos.

a) Processo Siemens

O processo *Siemens* é um processo muito utilizado para purificação de silício grau metalúrgico em silício grau solar. Esse processo foi desenvolvido na Alemanha na década de 1950. A purificação segue as seguintes etapas: gaseificação do SiGM, destilação, e deposição de silício extremamente puro (Figura 2.11)

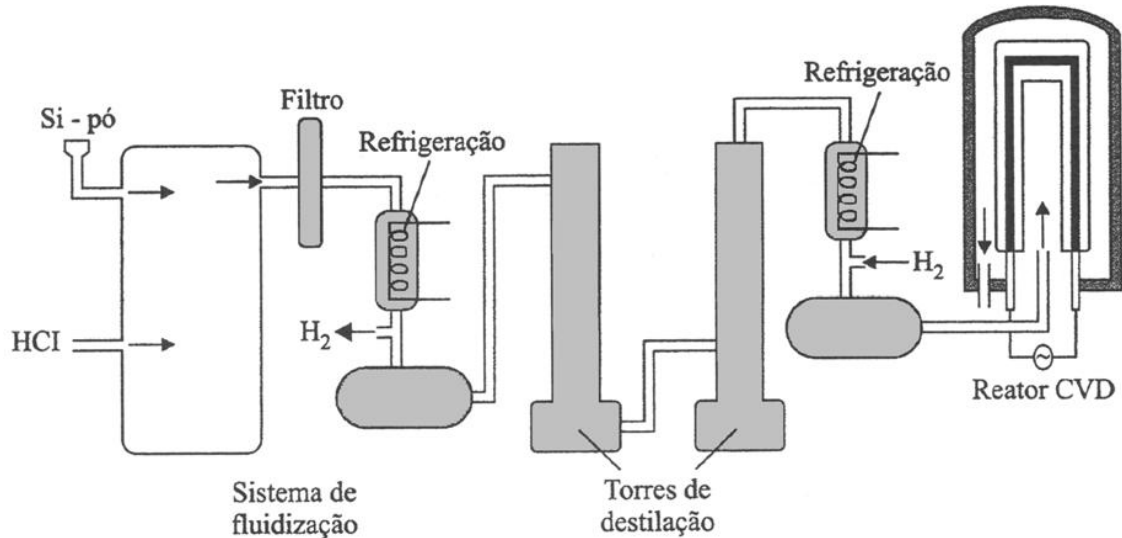


Figura 2.11. Diagrama ilustrativo do processo Siemens (Moreira, 2009).

A gaseificação inicia-se pela hidrogenação do silício cominuído com ácido clorídrico em um leito fluidizado à aproximadamente 350°C, ocorrendo a reação 2 (CECCAROLI *et al*, 2011).



O triclorossilano é escolhido devido à sua elevada taxa de deposição, seu baixo ponto de ebulição (31,8°C) e a sua volatilidade relativamente elevada e, portanto, a facilidade de purificação no que diz respeito ao boro e fósforo reduzindo à nível de ppb (CIFTJA *et al*, 2008). A reação produz vários silanos indesejados como, AlCl_3 e BCl_3 . O triclorossilano pode ser purificado utilizando destilação fracionada, utilizando o fato das impurezas possuírem diferentes pontos de ebulição.

O triclorossilano de alta pureza é vaporizado e diluído com hidrogênio em um reator de deposição contendo barras de silício ultrapuro em forma de U invertido (Figura 2.12) que são submetidos a uma corrente elétrica durante o processo (CIFTJA *et al*, 2008). No reator o triclorossilano entra em contato com as barras à temperatura

de 1100°C, dissocia e se deposita lentamente na mesma conforme a reação simplificada 3 (O'MARA *et al*, 1990).

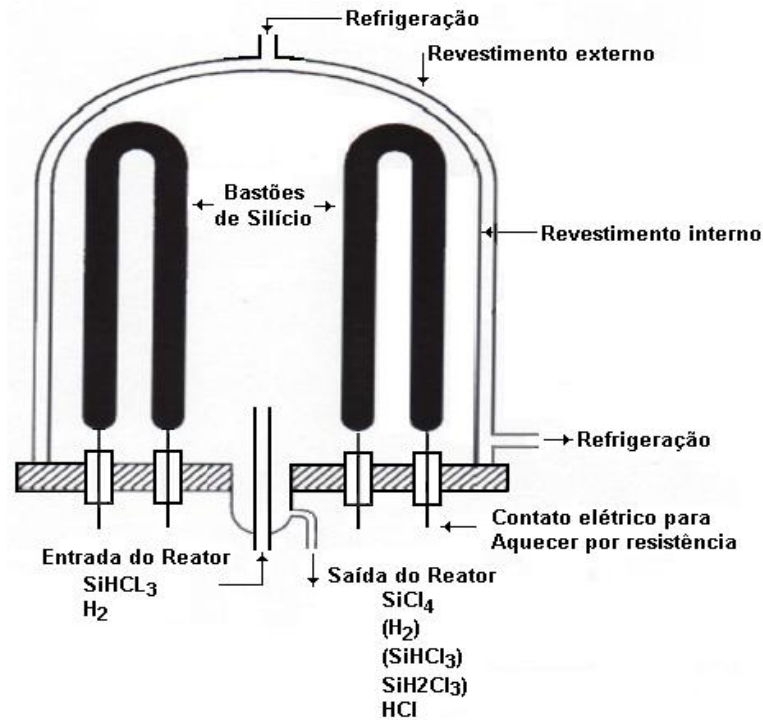


Figura 2.12. Diagrama ilustrativo de um reator, modelo em U, para deposição de silício policristalino (CECCAROLI *et al*, 2011).

Ao final do processo após as barras de silício atingirem tamanho desejado, podendo crescer até nove polegadas de diâmetro (O'MARA *et al*, 1990), são removidas e desfeitas em pequenos pedaços de silício policristalino (PINTO, 2008).

O processo *Siemens* produz silício com altíssima pureza, muito maior que a necessária para utilização de células fotovoltaicas, podendo ser utilizado na indústria eletrônica. Entretanto apresenta algumas limitações (CIFTJA, 2008; CECCAROLI *et al*, 2011):

- (i) os clorossilanos, assim como o ácido clorídrico resultantes do processo, são compostos tóxicos e corrosivos;
- (ii) duas fontes de alimentação e de pré-aquecimento das barras de silício são normalmente necessários devido a alta resistividade;
- (iii) contactos elétricos para hastes de semente são feitas de grafite, que é uma fonte de contaminação;

- (iv) falha de energia (sobretudo quando se inicia o processo) provoca paralização no processo;
- (v) grande parte dos subprodutos deve ser tratada ou reciclada;
- (vi) silício (SiGM) deve ser convertido em compostos e, em seguida, convertido em silício elementar (SiGS) à temperaturas relativamente elevadas, por isso, eles são caros e são necessárias diferentes instalações.

b) Union Carbide

O processo *Union Carbide* é um processo que utiliza silano como fonte de silício. O processo foi desenvolvido entre 1970 e 1980 pela empresa *Union Carbide Corporation*, e financiado pelo governo dos EUA por meio do projeto *Low Cost Solar Array*. A finalidade do projeto foi desenvolver um novo processo de purificação de silício capaz de superar as principais limitações do processo Siemens (RECAMÁN PAYO, 2008). O processo começa com a hidrogenação de tetraclorossilano e SiGM em um reator de leito fluidizado (Figura 2.13) promovendo a reação 4.

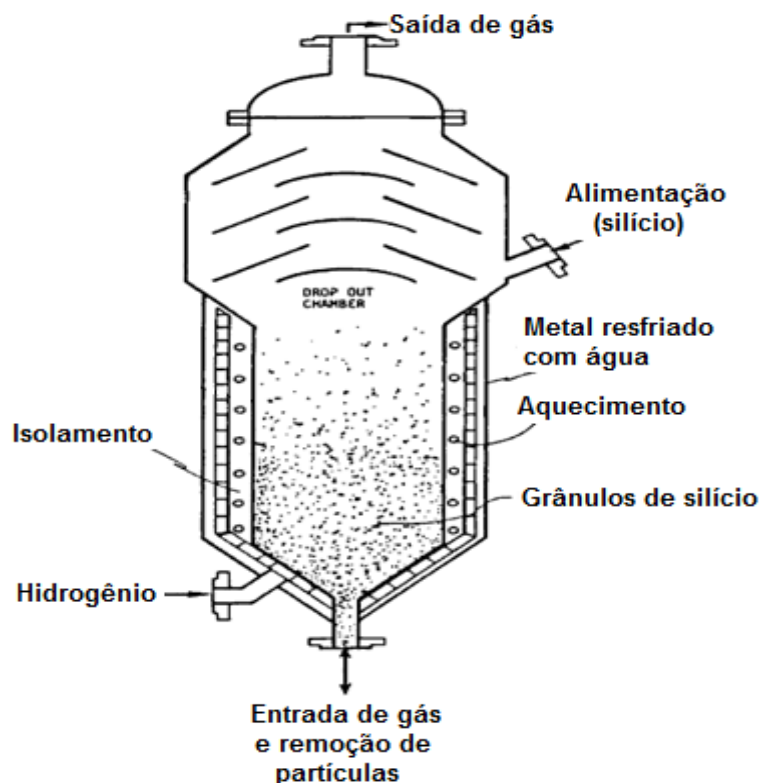


Figura 2.13. Diagrama simplificado de um reator de leito fluidizado (O'MARA *et al*, 1990).



A taxa de injeção do gás deve ser o suficiente apenas para promover a suspensão das partículas de silício, formando o leito fluidizado (CECCAROLI *et al*, 2011).

Triclorossilano é separado por destilação fracionada enquanto o tetraclorossilano não reagido é reciclado e retorna ao reator (Reações 5 e 6).



Os produtos das reações 5 e 6 são separados por destilação, o tetraclorossilano retorna ao reator enquanto o triclorossilano é purificado e depositado em barras de silício montadas em um reator de acordo com a Reação 7, semelhante ao processo Siemens.

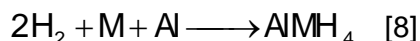


O processo da *Union Carbide* produz silício policristalino com pureza inferior ao processo *Siemens*, entretanto possui algumas vantagens. As perdas de energia e, conseqüentemente, o consumo de energia são consideravelmente reduzidos porque a decomposição opera a uma temperatura mais baixa, e o arrefecimento da campânula não é necessário. Outra vantagem é que os reatores grandes podem ser construídos e operados de forma contínua, reduzindo ainda mais o capital e os custos operacionais. Os produtos finais são pequenos grânulos de polissilício que é uniforme, denso e livre de vazios, que o torna vantajoso à produção de monocristais de silício pelo processo de fusão zonal (CECCAROLI *et al*, 2011, FISHMAN, 2008).

c) Processo Ethyl

O processo *Ethyl*, desenvolvido pela empresa *Ethyl Corporation*, é similar ao *Siemens* e *Union Carbide*, porém produz silício com menor pureza. Esse processo não usa SiGM como fonte de silano e sim tetrafluoreto de silício que é um subproduto da indústria de fertilizantes. Dezenas de milhares de toneladas de tetrafluoreto de silício a cada ano estão disponíveis, isto é, potencialmente, um material de muito baixo custo de partida (CECCAROLI *et al*, 2011).

O tetrafluoreto de silício é hidrogenado à silano por hidretos metálicos tais como hidreto de alumínio e lítio ou hidreto de alumínio e sódio (Reações 8 e 9)



nas quais: M pode ser Na ou Li.

Após a destilação, SiH_4 é termicamente decomposto para silício, como descrito anteriormente pela Reação 9. No entanto, a *Ethyl Corporation* introduziu uma segunda mudança, não utilizando barras de silício estáticas em um reator como no processo *Union Carbide*, mas esferas dinâmicas de silício em um leito fluidizado sustentada por uma corrente gasosa de silano e hidrogênio como mostra a Figura 2.14.

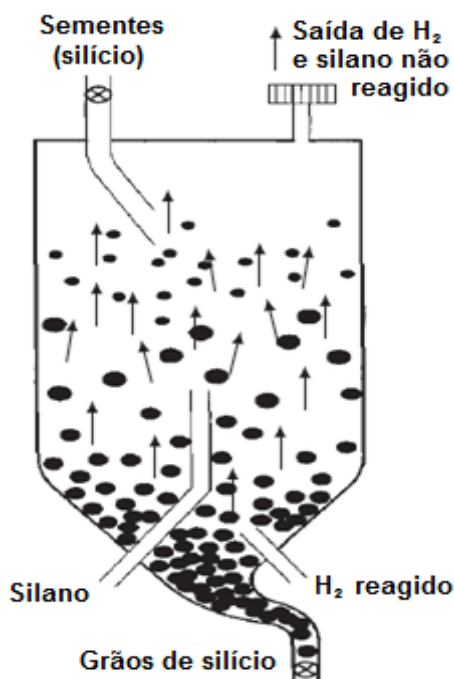


Figura 2.14. Diagrama simplificado de um reator de leito fluidizado (CECCAROLI *et al*, 2011).

O processo *Ethyl* oferece algumas vantagens se comparado ao *Siemens* ou *Union Carbide*, deficiências do processo *Siemens* foram eliminadas, as perdas de energia e, conseqüentemente, o consumo de energia é consideravelmente reduzido porque a decomposição opera a uma temperatura mais baixa e por não haver arrefecimento da campânula.

Os produtos finais são pequenos grânulos de silício policristalino, que podem incluir algumas vantagens, por exemplo, quando a alimentação contínua no processo

é solicitada, ou desvantagens, por exemplo, não utilizável para a cristalização utilizando a técnica de fusão zonal (CECCAROLI *et al*, 2011).

Além disso, durante a decomposição de silano ao silício, que ocorre com frequência, há contaminação por adsorção de hidrogênio sobre silício depositado, como também geração de pós dentro do leito fluidizado devido à decomposição do silano (CECCAROLI *et al*, 2011 e RECAMÁN PAYO, 2008).

d) Rota Elkem

A *Elkem* é uma empresa norueguesa que tem como principais produtos o silício grau solar, silício para: ligas especiais, indústria de fundição de carbono, e microsilica (ELKEM).

A empresa desenvolveu uma rota metalúrgica para produção de silício grau solar como mostra a Figura 2.15. Essa rota caracteriza-se por (VITENSKAPSAKADEMI, 2007):

- (i) baixo consumo de energia;
- (ii) baixo custo em escala;
- (iii) não há passagem de gás silano;
- (iv) cada etapa do processo foi comprovada em escala piloto ou industrial.

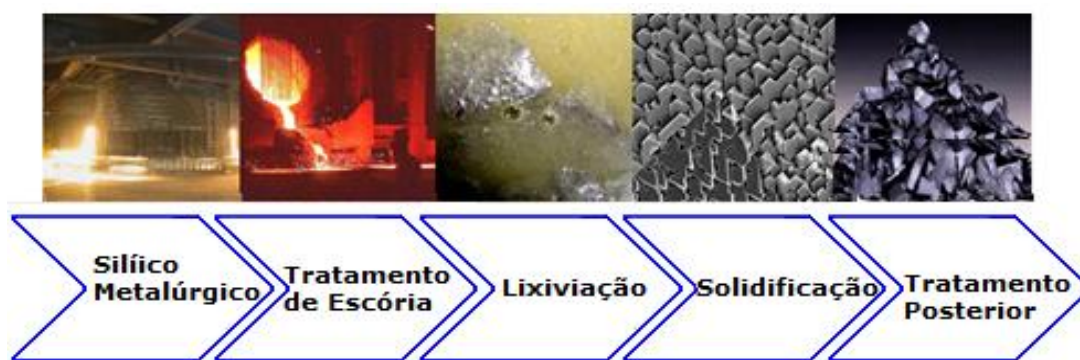


Figura 2.15. Esquema ilustrativo das etapas relacionadas ao processo Elkem (VITENSKAPSAKADEMI, 2007).

O silício metálico é produzido pela própria empresa em um forno a arco elétrico onde o quartzo é reduzido pelo carbono.

O silício grau metalúrgico, quando líquido, realiza um tratamento da escória com CaO-SiO₂, contendo 5-30% de SiO₂ para remover boro e fósforo com índice de pureza entre 0,2 e 10 ppm, assim como outras impurezas (ENEBAKK, 2007).

O silício metalúrgico cominuído é tratado com soluções de HCl e HF a 2,5%. Durante a lixiviação ocorre borbulhamento de H₂ à temperatura de 80°C por 2,0 h. A lixiviação serve para diminuir as impurezas que ficam nos contornos de grão do silício. (CECCAROLI *et al*, 2011; ENEBAKK, 2007; SERODIO, 2009)

O silício é solidificado de forma direcional para que as impurezas, com baixo coeficiente de segregação, permaneçam nos contornos de grão. Essa etapa diminui em uma ordem de grandeza a maior parte das impurezas menos fósforo e boro (SERODIO, 2009).

Uma etapa adicional de fusão e ressolidificação pelo método Czochralski, CZ aumentam ainda mais o grau de pureza, além de transformar um silício policristalino em monocristalino, permitindo a construção de células fotovoltaicas com eficiência elevada (ENEBAKK, 2007; SERODIO, 2009).

A rota desenvolvida pela Elkem tem como motivação a redução do custo de produção do silício grau solar comparado com outras rotas; a redução do consumo de energia e produzir células solares em suas instalações com a mesma eficiência produzidas pelos meios tradicionais (AZANANO, 2010).

2.6. Silício Monocristalino

O silício monocristalino é o mais usado comercialmente e produz células solares com a maior eficiência dentre os tipos de células. O silício com estrutura monocristalina é crescido, na maioria dos casos, pelo processo *Czochralski* sendo também possível, em menor escala, o crescimento utilizando o processo *Float Zone*.

a) Processo Czochralski

O processo onde o silício é crescido com estrutura monocristalina é o processo *Czochralski*, também conhecido pela abreviação CZ, que foi desenvolvido pelo polonês *Jan Czochralski* em 1918 e aperfeiçoado na década de 1950. Esta técnica é

muito mais utilizada que o processo *Float Zone*, que será descrito posteriormente (SWART, 2010).

No processo *Czochralski* utiliza-se um cristal semente de silício com orientação cristalográfica específica, geralmente $\langle 100 \rangle$ (CECCAROLI *et al*, 2011) preso em uma haste e mergulhado em silício fundido em um cadinho de quartzo. Quando a amostra de silício (semente) toca o silício fundido no interior do cadinho, ocorre um resfriamento na superfície do silício fundido, iniciando-se o processo de cristalização. O cristal é puxado e rodado muito lentamente pela haste e ocorre a formação de um lingote de monocristalino com a mesma orientação do cristal semente, como mostra a Figura 2.16 (ALMEIDA, 2009; SWART, 2010).

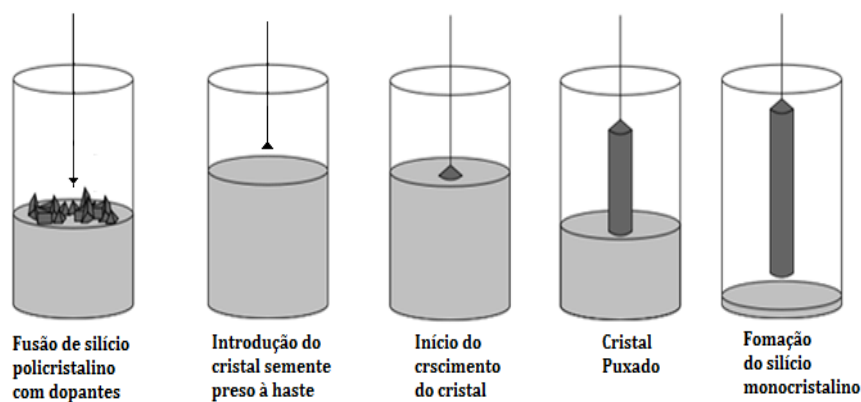


Figura 2.16. Diagrama ilustrativo das etapas de formação do tarugo monocristalino durante o processo *Czochralski*

Se o gradiente de temperatura for gradual e bem controlado, teremos uma solidificação na interface, com os átomos seguindo o mesmo arranjo atômico do cristal original (Figura 2.17) (SWART, 2010).

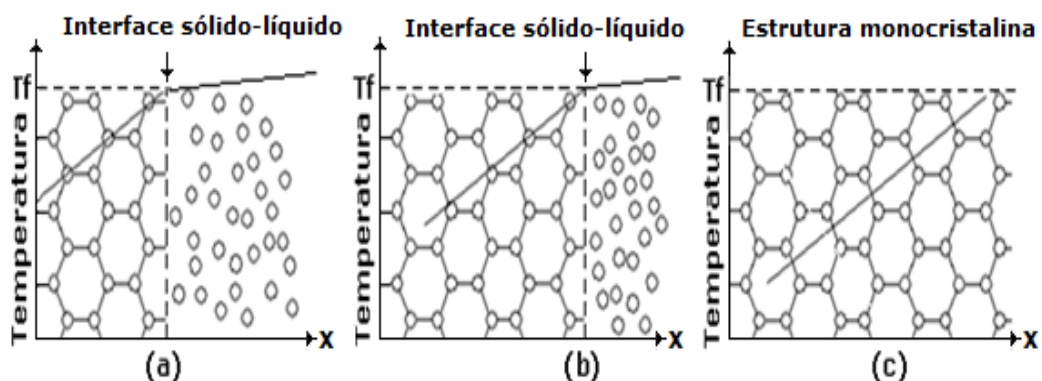


Figura 2.17. Ilustração esquemática do crescimento de cristal, processo CZ, no qual ocorre a transformação da estrutura policristalina do silício fundido em uma estrutura (SWART, 2010).

Todo o processo ocorre em atmosfera de argônio. No silício fundido são adicionados elementos dopantes para formação de um material tipo N ou tipo P. É possível obter lingotes monocristalinos com diâmetros de 30 cm e comprimento superior a 2 m. O diâmetro é influenciado pela temperatura, pela velocidade de elevação e da rotação, a qualidade do material também depende da taxa de resfriamento. Após a produção dos lingotes estes são cortados em finos discos, formando os *wafers* que serão processados posteriormente de acordo com sua aplicação (ALMEIDA, 2009; GHENSEV, 2006; RANJAN *et al*, 2011).

O processo CZ é muito utilizado e entre outras vantagens destacam-se (PROENÇA, 2007; SWART, 2010):

- (i) produz lâminas com alta concentração de oxigênio, fornecendo maior rigidez e evitando discordâncias no cristal e consequente deformação plástica;
- (ii) produz um material com elevada pureza, adequado ao uso na indústria solar e eletrônica;
- (iii) maior simplicidade do processo;
- (iv) lingotes com diâmetro maior que o processo *Float Zone*.

Algumas limitações estão associadas ao processo CZ como baixa taxa de produção do lingote já que a velocidade do processo é da ordem de cm/hora e a necessidade de um cadinho de quartzo para minimizar a quantidade de impurezas no material (GHENSEV, 2006; PROENÇA, 2007; SWART, 2010).

Outra desvantagem é que os lingotes de silício devem ser cortados usando serras com fio para produzir bolachas (*wafers*) finas. Os fios utilizados no processo de corte podem ser tão espessos quanto às próprias bolachas e 50% ou mais do material é perdido como pó ou deve ser reciclado a um custo significativo. Muitos processos foram propostos para promover a cristalização do filme em estágio único, porém nenhum delas teve um impacto significativo sobre a produção de bolachas na indústria (RANJAN *et al*, 2011).

b) Processo Float Zone

O Processo *Float Zone* (FZ) ou Fusão Zonal é uma alternativa ao processo *Czochralski*. O termo “fusão zonal” se refere a uma família de métodos para controlar a distribuição de um soluto em um material cristalino, produzindo uma pequena zona líquida num material e movimentá-la, lentamente ao longo deste, produzindo uma redistribuição do soluto no material (MEI, 1979).

Para o processo utiliza-se tarugo de silício com dimensões aproximadas com que se deseja obter e em seguida conecta-se uma semente de silício monocristalino na extremidade do tarugo. O tarugo é montado num sistema onde se tem uma espira de radio frequência (RF). Ao ligar a fonte de sinal RF ocorre indução de corrente elétrica no sólido, fundindo localmente, como mostra a Figura 2.18 (PROENÇA, 2007; SWART, 2010).

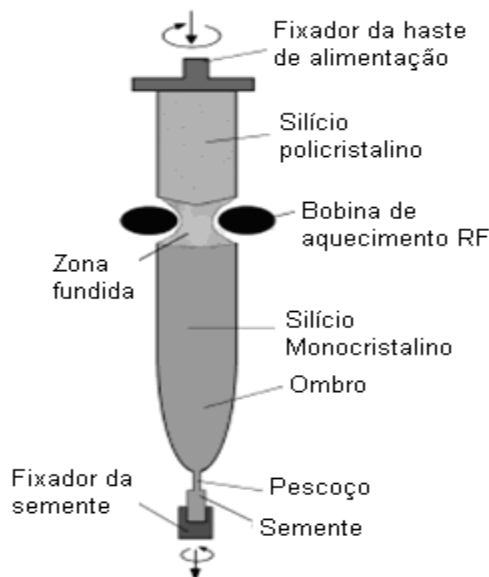


Figura 2.18. Diagrama ilustrativo do processo FZ (PROENÇA, 2007).

A zona fundida é deslocada ao longo do tarugo, promovendo solidificação do material de acordo com a orientação cristalográfica da semente e movimentação de soluto de acordo com o coeficiente de distribuição no equilíbrio (K_0) que é a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a correspondente concentração de soluto no líquido (C_L) de acordo com a Euação 8 (PROENÇA, 2007; SWART, 2010).

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad [8]$$

Visualizando a Figura 2.19, se a solubilidade do soluto no sólido for menor do que no líquido, $K_0 < 1$. Se ocorrer o oposto $K_0 > 1$. Isso provoca um acúmulo de soluto ou solvente na interface sólido-líquido. Analisando-se o resfriamento de um volume de líquido de composição nominal C_0 , verifica-se que, ao atingir-se a temperatura *liquidus*, o primeiro sólido a se formar deverá apresentar uma concentração menor do que a concentração do líquido que o rejeita, rejeitando conseqüentemente o soluto ($K_0 < 1$) ou uma concentração maior que a nominal, rejeitando o solvente ($K_0 > 1$) (GARCIA, 2001).

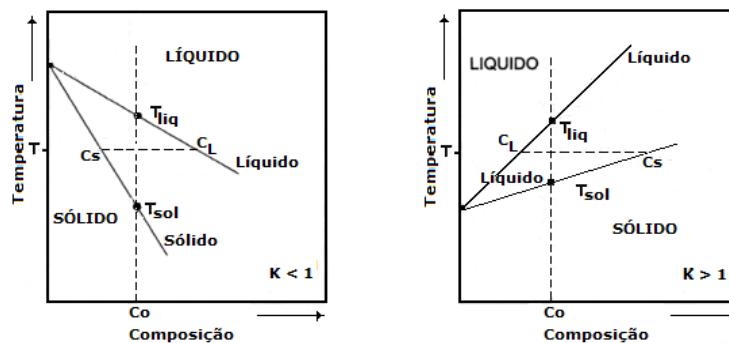


Figura 2.19. Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$. (GARCIA, 2001).

A técnica *Float Zone* permite produzir um material com elevada qualidade (melhor que o processo *Czochralski*), muito pelo fato que não existe contato entre o silício fundido e outros materiais, por este motivo a quantidade de impurezas é muito reduzida (ALMEIDA, 2009).

Entretanto esta técnica não é muito utilizada na indústria fotovoltaica devido ao alto custo e porque existe uma preferência pelas lâminas de silício feitas pelo processo *Czochralski* estas estão associadas a uma alta concentração de oxigênio, conferindo uma resistência mecânica maior além de que o processo CZ produz lâminas com maior diâmetro (ALMEIDA, 2009; SWART, 2010).

2.7. Silício Policristalino

O silício policristalino ou multicristalino é um material formado por vários grãos colunares com tamanhos que variam de milímetros a centímetros de largura e comprimento variado. Geralmente é produzido por fusão e solidificação em molde (solidificação direcional) e em menor escala pelo depósito de filme num substrato obtido com o método do transporte de vapor ou por imersão (GHENSEV, 2006).

Células produzidas com silício policristalino possuem menor custo embora a eficiência seja menor que células produzidas com silício monocristalino. (BRAGA, 2008).

a) Solidificação Direcional

No processo de Solidificação Direcional (SD) (*Directional Solidification* - DS) funde-se silício em um cadinho de quartzo por meio de indução magnética seguida de uma lenta solidificação sendo que essas duas etapas podem ser feitas num mesmo cadinho (GHENSEV, 2006).

A purificação baseia-se no coeficiente de segregação de solutos durante a solidificação, semelhante ao processo FZ descrito anteriormente (MOYSÉS *et al*, 2011).

Durante o processo de solidificação as impurezas são naturalmente segregadas no líquido residual, no DS as impurezas são segregadas para uma extremidade do lingote, que pode ser descartado posteriormente, deixando o material com menor teor de impurezas (OLIVEIRA, 2008).

Células produzidas por essa técnica possuem uma menor eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica por causa do elevado número de orientações cristalográficas no material (PINTO). O DS não reduz de forma eficiente o teor de B e P no silício porque possui um coeficiente de segregação muito elevado, comercialmente é possível encontrar células com eficiência entre 15 e 18% (BRAGA, 2008; OLIVEIRA, 2008).

2.8. Silício Amorfo

Silício amorfo é um material, no qual átomos de sua estrutura caracterizam-se por alto grau de desorganização. O silício amorfo puro não inclui propriedades adequadas em dispositivos ópticos e eletrônicos. Para conferir melhores propriedades ao silício amorfo é necessário adicionar hidrogênio (o silício com hidrogênio é chamado de silício amorfo hidrogenado ou a-Si:H), para compensar as ligações flutuantes e aliviar as tensões internas, permitindo uma melhor organização dos átomos de silício, originando uma diminuição de defeito, conseqüentemente melhorando suas propriedades (GOMES, 2009; NUNES 2010).

O silício amorfo hidrogenado é muito utilizado em dispositivos eletrônicos como calculadoras e relógios. Apesar de ter uma baixa eficiência (em torno de 8%) comparada com células de silício mono ou policristalino, e da degradação que sofre nos primeiros meses de operação. As células feitas com silício são baratas devido ao baixo consumo energético e há a possibilidade de se produzir células com grande área, utilizando diversos tipos de substratos como vidros e polímeros (GHENSEV, 2006; GOMES, 2009).

2.9. Aspectos Econômicos

O Brasil possui as maiores reserva de quartzo no mundo com 95%, o que equivale a 78 milhões de toneladas segundo o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). Igualmente, possui as maiores reservas de quartzo piezoelétrico (MME, 2009).

Apesar dessa vantagem, o país não dominou ainda o ciclo de capacitação tecnológica para manufaturar os produtos com qualidade e pureza desejadas, desse modo o país exporta o quartzo e o silício grau metalúrgico e importa o silício grau eletrônico (MME, 2009).

Na Tabela 2.2 estão relacionados os valores relativos à exportação, além do valor dessa matéria-prima de origem mineral.

Tabela 2.2. Valores relativos à exportação de quartzo e quantidade exportada (DNPM, 2012).

Discriminação			2005	2006	2007
Produção	Quartzo cristal	t	11.588	13.024	17.657
Importação	Bens primários (lascas e quartzo em bruto)	t	333	466	670
		10 ³ US\$ FOB	616,00	794,00	888,00
	Manufaturados (quartzo piezoelétrico)	kg	78,58	115,80	119,93
		10 ³ US\$ FOB	19	28	29
	Manufaturados: cristais piezo. mont. e partes	kg	78,58	115,80	119,93
		10 ³ US\$ FOB	21.760	27.451	34.000
Exportação	Bens primários (lascas e quartzo em bruto)	t	11.588	13.024	17.657
		10 ³ US\$ FOB	3.424	4.135	7.479
	Manufaturados (cristais piezoelétricos)	t	1	5	2
		10 ³ US\$ FOB	593	485	731
Consumo Aparente	Quartzo cristal	t	333	466	670
	Cristal cultivado	t	89	124	145
Preço	Lascas de quartzo em bruto	US\$-FOB/t	295	317	423
	Cristal cultivado barra bruta	US\$-FOB/t	241	212	210
	Cristal cultivado barra usinada	US\$-FOB/kg	199	144-900	20-900

Em 2011 os principais países exportadores de manufaturados de quartzo para o Brasil foram: China (51%), Coréia do Sul (16%), Japão (8%) e Malásia (3%). Quase totalidade das importações de manufaturados (99,9%) foi de cristais piezoelétricos para a indústria eletroeletrônica (DNPM, 2012).

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho utilizou-se uma amostra de 500 kg de quartzo do município de Tanhaçu no estado da Bahia, para realização dos estudos em escala de laboratório. De início foi realizada a etapa de preparação da amostra, que consistiu da britagem a uma granulometria abaixo de 25 mm. Em seguida tomaram-se amostra de 2,0 kg para os estudos de laboratório.

3.1. Aquecimento e resfriamento rápido

Uma amostra foi aquecida até 900°C em um forno de mufla por 1,0 h. Em seguida a amostra foi retirada do forno e imediatamente resfriada em um recipiente com água. Após a amostra atingir a temperatura ambiente, procedeu-se a secagem da mesma em estufa à temperatura de 50°C, seguida de moagem conforme descrito no diagrama de blocos da Figura 3.1. Enquanto isso outra amostra que não passou pelo processo de aquecimento a 900°C e resfriamento rápido, foi enviada para análise química para efeito de comparação com a amostra que sofreu aquecimento e resfriamento.

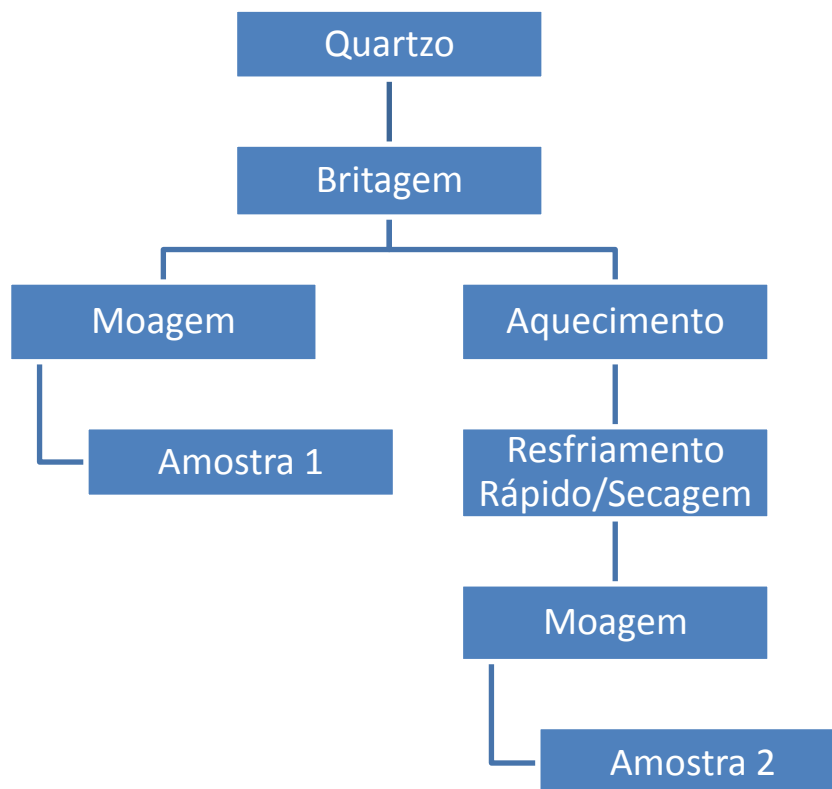


Figura 3.1 - Diagrama de blocos descritivos relativos às etapas de preparação de amostra.

Na etapa de moagem, foi utilizado um moinho (Figura 3.2b) com 24,5 cm de diâmetro externo e 18,5 cm de diâmetro interno, utilizando 1,5 kg de corpos moedores (Figura 3.2a) e preenchendo o moinho com 1,0 kg de quartzo. Para evitar contaminação da amostra optou-se pelo processo de moagem autógena em moinho de laboratório revestido, internamente, com camada de silicone.



Figura 3.2 – Corpos moedores utilizados na moagem (a) Moinho (b)

O meio moedor foi obtido por meio de moagem autógena do próprio minério por um período de 6 h. A velocidade de operação do moinho foi determinada com base na sua velocidade crítica, esta calculada por:

$$n_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{r}}$$

$$\text{ou } n_c = \frac{42,3}{\sqrt{2r}}$$

n: qual/em que

n_c = velocidade crítica do moinho (RPM)

g = aceleração da gravidade

r = raio do moinho (m)

A velocidade crítica do moinho utilizado é de 60 rpm. Optou-se por uma velocidade operacional do moinho igual a 75% da velocidade crítica, ou seja, 45 rpm e tempo de moagem de 2,0 h.

3.2. Lixiviação

Após a obtenção dessas duas amostras (amostra 1, sem choque térmico e 2, com choque térmico), as mesmas foram divididas em duas subamostras nas quais uma de cada foram analisadas utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), enquanto as outras foram utilizadas em ensaios de lixiviação, conforme ilustrado na Figura 3.3.

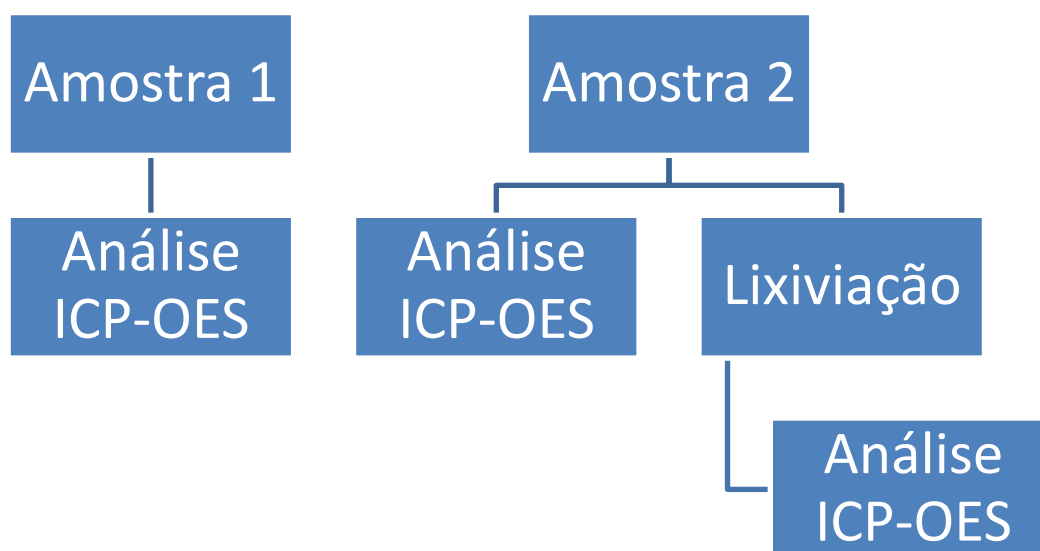


Figura 3.3 - Diagrama de blocos descritivos relativos às etapas de análise e lixiviação.

A duas amostras foram peneiradas em peneiras de 150 malhas, a fração passante da primeira amostra foi separada em amostras de 20 g cada com granulometria inferior a 106 μm . As amostras foram lixiviadas utilizando 200 ml de: H_2SO_4 em concentrações variadas (25, 50, 75, 100 v/v%) além de HNO_3 (16,25 e 32,5 v/v%) e HCl (25 v/v%) por 2,0 h com velocidade de agitação de 300 rpm e temperatura ambiente.

3.3. Distribuição Granulométrica

Os ensaios de moagem foram conduzidos com o objetivo de reduzir a granulometria das amostras a serem utilizadas nos ensaios de lixiviação das amostras que sofreram resfriamento rápido, cujos resultados foram comparados com aqueles obtidos com amostras que não foram aquecidas.

4. Resultados e Discussões

Os resultados apresentados aqui são referentes ao efeito do choque térmico e lixiviação. Alguns experimentos foram feitos mais de uma vez.

Tabela 4.1. Teores de elementos e sílica obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) comparando amostras sem choque térmico com amostras com choque térmico.

Itens	Amostra 1 (sem choque térmico)	Amostra 2 (com choque térmico)	Amostra 1 (sem choque térmico)	Amostra (com choque térmico)2
SiO ₂	99,1%	99,2%	98,9%	97,8%
Valores expressos em mg/kg				
Al	2600	2200	2100	1200
B	<1,0	<1,0	10,3	2,9
Ba	9,3	7,5	13,9	8,0
Ca	63,4	37,7	174	104
Co	<0,4	<0,4	< 0,6	< 0,6
Cr	27,5	7,0	53,4	3,1
Cu	<1,4	<1,4	2,1	1,6
Fe	159	136	793	322
K	285	350	402	485
Li	<1,4	<1,4	< 0,8	< 0,8
Mg	100	69,6	129	63,4
Mn	6,5	3,5	4,9	1,5
Na	22,7	27,8	130	200
P	42,1	29,9	91,3	28,7
Sn	<4,0	<4,0	< 0,6	< 0,6
Sr	<1,6	<1,6	16,5	1,3
V	<0,8	<0,8	1,6	1,2
Zr	<0,4	<0,4	40,8	43,2

Na Tabela 4.2 e Figura 4.1 estão ilustrados os resultados da distribuição granulométrica das amostras sem e com resfriamento rápido.

Tabela 4.2. Tabela com o passante e a massa retida em cada peneira.

Peneira (mm)	Amostra 1 (g) (Sem Ch. Térmico)	Passante (%)	Amostra 2 (g) (Com Ch. Térmico)	Passante (%)
3,35	618,00	39,09	350,00	63,87
0,850	99,3	29,30	117,90	51,69
0,212	36,4	25,71	46,86	46,85
0,150	16,1	24,13	42,30	42,48
0,106	22,7	21,89	127,32	29,33
Fundo	222,1	-	284,00	-
Total	1014,6	-	968,38	-

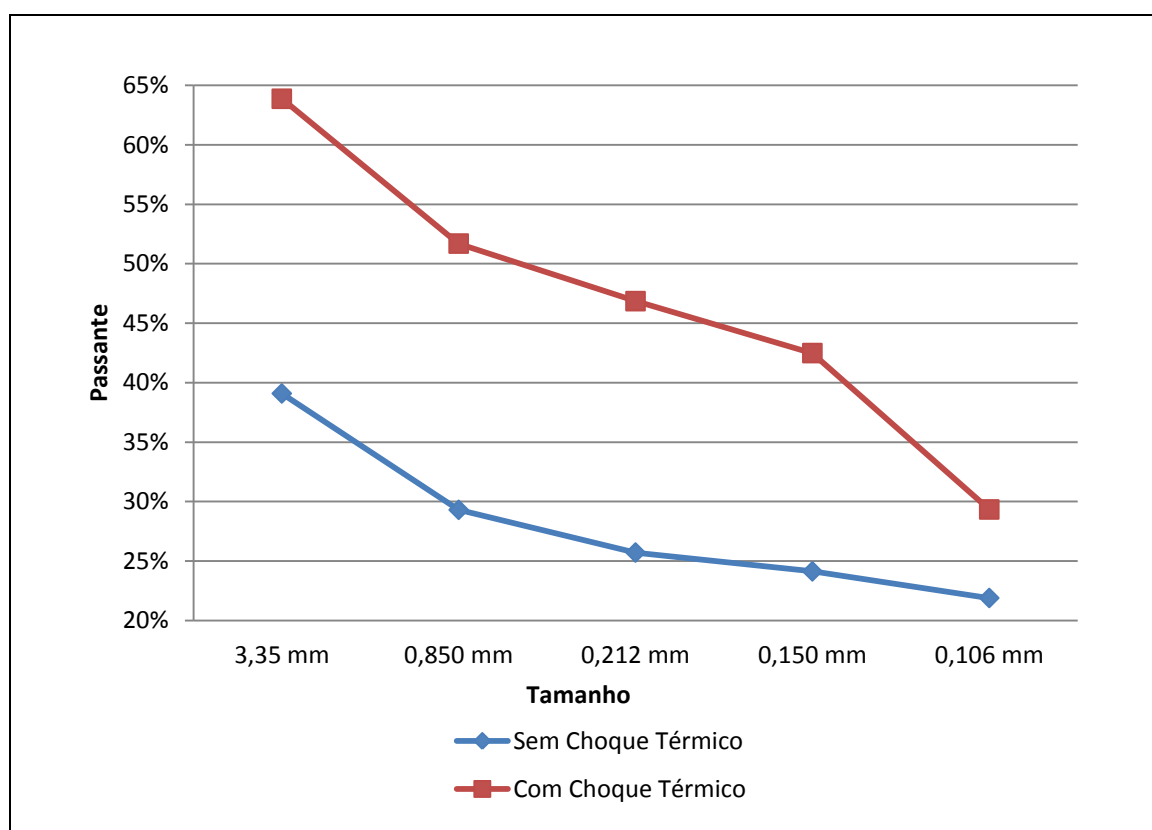


Figura 4.1. Gráfico da distribuição granulométrica, comparando o acumulado passante das amostras com choque térmico e sem choque térmico.

O objetivo do aquecimento do quartzo até a temperatura de 900° C por 1,0 h, seguido de resfriamento em água imediatamente é remover impurezas intersticiais e

inclusões fluidas além de minimizar o consumo energético associado à etapa de cominuição. Impurezas intersticiais são impurezas que ocorrem no contorno de grão e inclusões fluidas são fluidos como água, sais minerais dissolvidos e gases que são aprisionados em cavidades no interior dos cristais durante sua formação.

Com esta etapa foi possível reduzir, de forma significativa, o teor de vários os elementos analisados. Dentre outros, destacam-se: o fósforo, boro, cálcio, ferro, manganês, cromo, bário e magnésio, observou-se que a redução desses elementos foi bastante elevada.

O efeito do choque térmico no alumínio não foi tão efetivo como foi nos elementos citados anteriormente, a principal razão é o fato de que alumínio foi a impureza encontrada em maior quantidade nas amostras de quartzo, a única com teor acima de 1000 mg/kg, possivelmente o alumínio não se encontra apenas nos contornos de grão do quartzo, também encontra-se alojados no interior dos grãos de quartzo.

No caso do sódio e potássio houve um acréscimo no teor contido no quartzo, provavelmente oriundo da água usada no resfriamento rápido que não era destilada.

Dos elementos analisados, Co, Cu, Li, Sn, Sr, V, Zr não tiveram resposta satisfatórias ao aquecimento e resfriamento rápido em água, possivelmente, porque estão contidos em valores muito baixos, impossibilitando a quantificação exata pelo método de análise utilizado.

O gráfico da Figura 4.1 mostrou que o choque térmico além de contribuir para remoção de impurezas, tornou o material friável, minimizando o consumo energético associado à etapa de cominuição. O fato de o quartzo mudar de fase a 870°C e o aquecimento ter sido feito a 900°C contribuiu para a diminuição da granulometria do material.

Tabela 4.3. Teores de elementos e sílica obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para lixiviação usando H₂SO₄.

Itens	Amostra 2 (Choque Térmico)				
	Sem Lix.	25% H ₂ SO ₄	50% H ₂ SO ₄	75% H ₂ SO ₄	100% H ₂ SO ₄
SiO ₂	99,3 %	99,2 %	99,1 %	98,7 %	94,1 %
Valores expressos em mg/kg					
Al	1200	1100	1300	1100	1200
B	2,9	2,3	<1,4	<1,4	2,9
Ba	8,0	8,6	8,6	6,8	8,0
Ca	104	41,8	67,1	40,7	79,4
Co	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Cr	3,1	1,9	3,0	2,1	3,0
Cu	1,6	< 0,6	2,0	1,3	< 0,6
Fe	322	339	320	262	317
K	485	193	497	500	405
Li	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
Mg	63,4	56,8	65,7	56,2	64,0
Mn	1,5	< 0,4	0,47	< 0,4	0,6
Na	200	112	168	170	208
P	28,7	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Sn	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Sr	1,3	0,78	0,86	0,62	0,61
Ti	-	-	-	-	-
V	1,2	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Zr	43,2	43,8	39,2	42,0	42,7

Tabela 4.4 Teores de elementos e sílica obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para lixiviação usando H₂SO₄.

Itens	Amostra 2 (Choque Térmico)		
	Sem Lixiviação	25% H ₂ SO ₄	50% H ₂ SO ₄
SiO ₂	99,2%	99,3%	97,8%
Valores expressos em mg/kg			
Al	2200	1000	1200
B	<1,0	<1,0	<1,0
Ba	7,5	5,9	6,0
Ca	37,7	27,9	<12,0
Co	<0,4	<0,4	<0,4
Cr	7,0	6,2	6,0
Cu	<1,4	<1,4	<1,4
Fe	136	113	116
K	350	152	173
Li	<1,4	<1,4	<1,4
Mg	69,6	55,2	57,0
Mn	3,5	2,8	2,3
Na	27,8	17,9	14,1
P	29,9	<4,0	<4,0
Sn	<4,0	<4,0	<4,0
Sr	<1,6	<1,6	<1,6
Ti	2,3	1,4	1,3
V	<0,8	<0,8	<0,8
Zr	<0,4	<0,4	<0,4

A lixiviação do mineral em ácido sulfúrico em concentrações variadas (25, 50, 75, 100 v/v%) permitiu a obtenção de produtos finais com reduções significativas em oito dos 18 elementos analisados (Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, P, Sr, V). Destaca-se neste caso a remoção do fósforo que foi mais eficiente. Foram obtidos produtos com valores abaixo do limite de detecção do método, o ácido sulfúrico reage com o fósforo formando ácido fosfórico que é bastante solúvel em água, como o choque térmico foi realizado utilizando água, foi possível reduzir bastante o teor de P contido na amostra.

Esperava-se que o teor da maioria dos elementos reduzisse, já que formariam sulfatos solúveis em água, exceto bário, cálcio e estrôncio.

A variação de concentração de ácido sulfúrico influenciou na remoção dos elementos, quando utilizado com 100% de concentração tornava-se inefetivo. Não há esse termo na língua portuguesa.

Tabela 4.5. Teores de elementos e sílica obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para lixiviação usando HNO₃.

Itens	Amostra 2 (Choque Térmico)		
	Sem Lixiviação	16,25% HNO ₃	32,5% HNO ₃
SiO ₂	99,2%	99,2%	99,2%
Valores expressos em mg/kg			
Al	2200	1700	1700
B	<1,0	<1,0	<1,0
Ba	7,5	6,5	5,7
Ca	37,7	<12,0	<12,0
Co	<0,4	<0,4	<0,4
Cr	7,0	7,0	6,3
Cu	<1,4	<1,4	<1,4
Fe	136	135	130
K	350	173	180
Li	<1,4	<1,4	<1,4
Mg	69,6	61,4	56,9
Mn	3,5	3,0	2,9
Na	27,8	18,1	19,5
P	29,9	<4,0	<4,0
Sn	<4,0	<4,0	<4,0
Sr	<1,6	<1,6	<1,6
Ti	1,3	1,8	2,0
V	<0,8	<0,8	<0,8
Zr	<0,4	<0,4	<0,4

Quando submetidos à lixiviação com ácido nítrico, elementos como cálcio e fósforo foram quase que totalmente removidos, a análise indica teores abaixo do limite de detecção. No caso do fósforo formou-se novamente ácido fosfórico, com o cálcio

formou-se nitrato de cálcio, ambos são bastante solúveis em água. O ácido nítrico também reduziu o teor do sódio, porém foi pouco eficiente. Quanto aos outros elementos os teores permaneceram praticamente constantes. A variação na concentração de HNO₃ não influenciou nos resultados.

Tabela 4.6. Teores de elementos e sílica obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para lixiviação usando mistura de H₂SO₄ e HNO₃.

Itens	Amostra 2 (Choque Térmico)	
	Sem Lixiviação	40% H ₂ SO ₄ - 40% HNO ₃
SiO ₂	99,2%	98,8%
Valores expressos em mg/kg		
Al	2200	1700
B	<1,0	<1,0
Ba	7,5	6,1
Ca	37,7	<12,0
Co	<0,4	<0,4
Cr	7,0	6,5
Cu	<1,4	<1,4
Fe	136	117
K	350	199
Li	<1,4	<1,4
Mg	69,6	57,9
Mn	3,5	2,4
Na	27,8	<4,0
P	29,9	<4,0
Sn	<4,0	<4,0
Sr	<1,6	<1,6
Ti	2,3	1,3
V	<0,8	<0,8
Zr	<0,4	<0,4

A lixiviação usando mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico permitiu diminuir o drasticamente o teor de fósforo, cálcio e fósforo. Quanto ao ferro, alumínio, bário, manganês e magnésio, estes tiveram seus teores ligeiramente reduzidos na amostra. A lixiviação com ácido sulfúrico e nítrico permitiu obter um material mais puro do que se fosse lixiviados usando apenas H₂SO₄ ou HNO₃.

Tabela 4.7. Teores de elementos e sílica obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para lixiviação usando HCl.

Itens	Amostra 2 (Choque Térmico)	
	Sem Lixiviação	25% HCl
SiO ₂	99,2%	98,4%
Valores expressos em mg/kg		
Al	2200	-
B	<1,0	<6,0
Ba	7,5	3,4
Ca	37,7	<12
Co	<0,4	<0,07
Cr	7,0	2,3
Cu	<1,4	<0,4
Fe	136	215
K	350	802
Li	<1,4	<0,8
Mg	69,6	63,8
Mn	3,5	1,1
Na	27,8	<4,0
P	29,9	20,0
Sn	<4,0	<0,6
Sr	<1,6	<0,16
Ti	2,3	4,8
V	<0,8	<2,0
Zr	<0,4	<0,4

A lixiviação com ácido clorídrico funcionou apenas na remoção de cálcio, sódio e em menor quantidade o bário. O cálcio e o sódio reage com o HCl formando cloreto de cálcio e sódio respectivamente, são dois sais bastante solúveis em água. Esperava-se o mesmo com o bário, já que seu cloreto possui solubilidade semelhante ao do cloreto de sódio.

5. Conclusão

Os ensaios realizados nos laboratórios do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM mostraram que o aquecimento rápido a 900° C seguido de resfriamento rápido em água possibilitou reduzir o teor de impurezas de praticamente todos os elementos e permitiu que o material fosse cominuído mais facilmente, o que economicamente é um aspecto interessante.

A etapa de lixiviação foi realizada utilizando três ácidos: sulfúrico, nítrico e clorídrico, além de mistura de ácido sulfúrico e nítrico. O melhor resultado obtido foi a mistura, que combinou a eficiência do ácido sulfúrico com a do ácido nítrico, deste modo foi possível reduzir o teor de um número maior de elementos. O ácido clorídrico foi o único a remover bário (parcialmente) e sódio.

Com o quartzo utilizado do município de Tanhaçu, foi possível obter um pó de quartzo com teor de impurezas inferior a 10 ppm para maioria dos elementos analisados, proporcionando uma melhora significativa na qualidade deste quartzo.

6. Referências Bibliográficas

ALMEIDA, S. J. **Dopagem de fitas de silício durante a cristalização a partir de uma zona fundida**. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.

AGUIAR, M. R. **Purificação de silício metalúrgico por lixiviação ácida**. Dissertação de M.Sc, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 1989.

AZANANO. **Elkem Solar's Production Methods Reduce Costs and Energy Consumption**. Disponível em <<http://www.azonano.com/news.aspx?newsID=17046>>. Acessado em agosto de 2012.

BARBOSA, M. I. M.; PORPHÍRIO, N. H. **Caracterização Tecnológica de Lascas de Quartzo**. Série Tecnologia Mineral, 69, CNPq/CETEM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

BRAGA, R. P. **Energia Solar Fotovoltaica: Fundamentos e Aplicações**. Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ, Brasil, 2008.

CECCAROLI, B.; Lohne, O. **Solar Grade Silicon Feedstock, in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Segunda Edição. (eds A. Luque and S. Hegedus), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, Reino Unido, 2011.

CIFTJA, A.; ENGH, T. A.; TANGSTAD, M. **Refining and Recycling of Silicon: A Review**. Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Noruega, 2008.

CRESEB, CEPEL. **Energia Solar: Princípios e Aplicações**. Disponível em <http://www.cresesb.cepel.br/tutorial/tutorial_solar.pdf>

DNPM. **Sumário Mineral 2012 – Quartzo. 2012**. Disponível em <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7405>.

ELKEM. **About Us**. Disponível em <www.elkem.com>. Acessado em agosto de 2012.

ENEBAKK, E.; Friestad, K.; Tronstad, R.; Zahedi, C.; Dethloff, D. **Silicon feedstock for solar cells**. US PAT 20070128099A1. 2007.

ERGÜL, E. **Reduction Of Silicon Dioxide By Electrochemical Deoxidation**. Dissertação de M.Sc., Department of Metallurgical and Materials Engineering, Middle East Technical University, Ancara, Turquia, 2010.

FISHMAN, O. S. **Solar Silicon Part II. Advaned Materials & Processes**. Estados Unidos, 2008.

GARCIA, A, **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas, SP, Brasil, Ed. Unicamp, 2001.

GHENSEV, A. **Materias e processos de fabricação de Células Fotovoltaicas**. Monografia de pós-graduação *Latu Sensu*, Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG, Brasil, 2006.

GOMES, L. I. P. **Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro/Nanocristalino**. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia , Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal, 2009.

GUZZO, P.L. **“Quartzo”**. In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, Luz, A.B. e Lins, F.F., CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2ª ed., p.681-721, 2008.

HECK, N. C. **Lixiviação**. ENG06631 - Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos I-A. UFRGS / DEMET, 2010.

LANDIN, E. P.; OLIVEIRA, M. B.; ALMEIDA, N. S.; SILVA, W. R. **Energia Solar Fotovoltaica**. Senai/Sesi. Niquelândia, 2010.

MAGALDI, I. C. S. **Sistema Fotovoltaico como fonte de energia para cercas elétricas**. Monografia de pós-graduação *Latu Sensu*. Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG, Brasil, 2009.

MEI, P.R. **Desenvolvimento de processo de purificação por fusão zonal horizontal para metais de baixo ponto de fusão e sua aplicação ao estanho**. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia de Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 1979.

MOREIRA, S. P. **Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons**. Tese de D.Sc., Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, Brasil, 2009.

MORI, V. ***Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais***. Série Tecnologia Mineral, 41, CETEM/MCT, Rio de Janeiro RJ, Brasil, 2007.

MOYSÉS, L. L.; Martorano, M. A.; Neto, J. B. F.; Albertin, E.; Pereira, R. V.; Cekinski, E. “**Refino de Silício Metalúrgico por Solidificação Direcional Transiente**”, ***ABM***, n. 66 (JUL), São Paulo, SP, Brasil, 2011.

MYRHUAG, E. H.; Tuset, J. K.; Tveit, H. ***Reaction Mechanisms Of Charcoal And Coke In The Silicon Process***. InfaconX Trondheim Noruega, 2004.

MYRVAGNES, V. ***Analyses and Characterization of Fossil Carbonaceous Materials for Silicon Production***. Tese de Ph.D, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, 2008.

NUNES, C. C. P. ***Deposição de Filmes Finos de Silício Amordo Hidrogenado Por Sputtring Reativo***. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.

O'MARA, W. C. O.; Herring, R. E.; Hunt, L. P. ***Handbook of Semiconductor Silicon Technology***. 1 ed, .Park Ridge, NJ, Ed. Noyes Publications, 1990.

OLIVEIRA, T. S. ***Refino de Silício por Solidificação Direcional***. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

PINTO, C. C. R. ***Estudo de um processo de formação de fitas de silício por CVD para aplicações fotovoltaicas***. Tese de D.Sc. Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal, 2008.

PROENÇA, F. P. ***Tecnologia para Texturização Hemisférica Suave de Células Solares Fotovoltaicas***. Dissertação de M.Sc., Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.

QUEIROZ DA SILVA, A. M. ***Redução de Silício por Hidrometalurgia***. Tese de Ph.D., Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto. Porto, Portugal, 1999.

RANJAN, S.; Balaji, S.; Rocco A.; Panella, B and Erik Ydstie, B. ***Silicon solar cell production***. Computers and Chemical Engineering 35 (2011) 1439–1453

RECAMÁN PAYO, M. J. **Purificación de triclorosilano por destilación en el proceso de obtención de silicio de grado solar**. Tese de Ph.D, Departamento de Ingeniería Química , Universidad Complutense de Madrid. Madrid, Espanha, 2008.

RODRIGUES, C. N. **Centrais Solares Fotovoltaicas Ligadas a Redes Eléctricas**. INETI. Lisboa, Portugal, 2009.

SERODIO, L. M. **Estado da Arte da Obtenção de Silício Solar**. Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ, Brasil, 2009.

SILVA, A. P.; Silva, D. M.; Ferreira, M. L. S.; Costa, M. C.; Corrêa, P. A. **Piezoelasticidade**. Departamento de Química da Universidade de Uberaba, Disciplina de Oficinas Integradas, Universidade de Uberaba. Uberaba, MG, Brasil, 2009.

SWART, J. W. **Materiais Eléctricos: Fundamentos e Semicondutores**, cap. 5. UNICAMP. Campinas, SP, Brasil, 2003.

THE QUARTZ PAGE. **Overview of Silica Polymorphs**. Disponível em <http://www.quartzpage.de/gen_mod.html>. Acessado em agosto 2012.

VITENSKAPSAKADEMI, N. T. **The Metallurgical Route to Solar Silicon**. Elkem Solar AS. Trondheim, 2007.