

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
TESE DEFENDIDA POR RAQUEL
ARGONZ E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 14/02/2001

ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Purificação de Rejeitos de Lascas de Quartzo das Indústrias de Silício

Autor : **Raquel Argonz**

Orientador: **Carlos K. Suzuki**

Co-Orientador: *Delson Tonikai*

14/01

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

UNIDADE	30
Nº CHAMADA T/UNI CAMP	Ar38p
V.	EX
TOMPO	48879
PREÇO	16.837102
DATA	R\$11,00
Nº CPD	08105102

CM0016712B-4

BIB ID 239288

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ar38p Argonz, Raquel
Purificação de rejeitos de lascas de quartzo das
indústrias de silício / Raquel Argonz. --Campinas, SP:
[s.n.], 2001.

Orientador: Carlos K. Suzuki.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Quartzo - Purificação. 2. Silício. 3. Quartzo -
Reaproveitamento. 4. Recursos minerais - Conservação.
5. Proteção ambiental. I. Suzuki, Carlos K. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

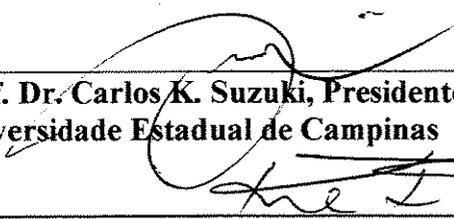
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

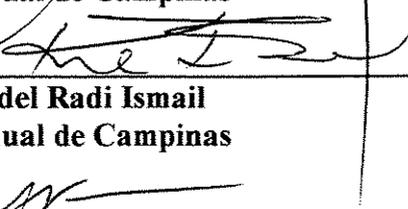
**Purificação de Rejeitos de Lascas de Quartzo das
Indústrias de Silício**

Autor : **Raquel Argonz**

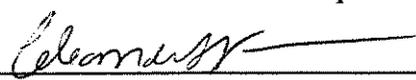
Orientador: **Carlos K. Suzuki**



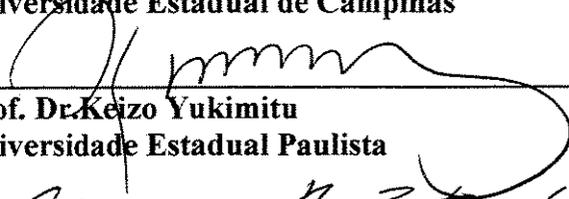
**Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, Presidente
Universidade Estadual de Campinas**



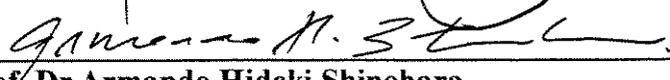
**Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail
Universidade Estadual de Campinas**



**Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas**



**Prof. Dr. Keizo Yukimitu
Universidade Estadual Paulista**



**Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara
Universidade Federal de Pernambuco**

Campinas, 14 de Fevereiro de 2001

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos K. Suzuki pela visão na escolha do tema e pela orientação ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Delson Torikai pela co-orientação no desenvolvimento deste trabalho e sincera amizade.

Ao Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail pelo seu apoio e estímulo.

Ao Prof. Dr. Armando H. Shinohara pela assistência no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Raul F. Cuevas e a Dra. Elvira Zeballos Velásquez pelo incentivo e discussões técnicas.

Ao Dr. Antonio Carvalho de Avila Jacintho, pela compreensão e apoio, especialmente na hora mais crítica.

Aos colegas do Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo, MSc. Daniela Yuri Ogata, MSc. Edson Haruhico Sekiya, MSc. Masahiro Tomiyama, MSc. Paulo Henrique de Godoy, MSc. Rone César Morales, MSc. Wanderley Mendes, BSc. Alberto Yassushi Shimahara, BSc. Carlos Quioshi Hiramatsu, BSc. Edmilton Gusken, BSc. Eduardo Ono, Sra. Eico Hashiba, e Sr. Cláudio Roberto da Silveira, pela assistência técnica e companheirismo. Em especial, agradeço ao Bacharel. Eduardo Ono, pela valiosa ajuda na montagem e editoração finais da Tese.

À Sra. Rita Jacon pela assistência técnica nos trabalhos experimentais.

Ao Prof. Dr. Celso Davanzo e à Sra. Márcia Q. Antonelli do Laboratório de Infravermelho do Instituto de Química da UNICAMP, pelas medidas do espectro infravermelho.

Aos professores do DEMA pelo incentivo e apoio.

Ao DEMA e a FEM pelas facilidades e instalações de infra-estrutura onde o trabalho foi realizado.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Agradeço também pelo suporte financeiro a esta pesquisa à FAPESP, CNPq e CAPES.

Resumo

ARGONZ, Raquel, *Purificação de Rejeitos de Lascas de Quartzo das Indústrias de Silício*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 114 p. Tese (Doutorado)

O Brasil é na atualidade um dos principais produtores de silício para o mundo, sendo que a quantidade de quartzo extraído para a sua produção incluindo o ferro-silício, é da ordem de 2 milhões de toneladas/ano. Para a obtenção do quartzo destinado à redução carbotérmica em silício, nos diversos estágios de extração, britagem, seleção, transporte, e lavagem, cerca de 300.000 toneladas/ano de lascas de quartzo tornam-se rejeitos. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia ambientalmente correta, denominada “quench-leaching” e “crush-leaching”, que se utiliza da lixiviação aquosa para a purificação deste material. Os resultados mostram que ocorre uma remoção efetiva de impurezas majoritárias nas lascas de quartzo, tais como, Al, Fe, Na, K, Ca, Mn, ..., dando-lhe uma pureza de 99,9% de SiO₂. Uma comparação com diversos insumos de quartzo produzidos no exterior para uso em tecnologia avançada, como para produção de sílica vítrea translúcida e “fillers” de “micro-chips”, revela que este material purificado com esta tecnologia torna-se de qualidade equivalente ao pó de quartzo internacional.

Palavras Chave

rejeitos de quartzo; silício metálico, purificação ambientalmente correta, reaproveitamento, exaustão das reservas.

Abstract

ARGONZ, Raquel, *Purification of Quartz Lascas Rejected by Silicon Industries*, Campinas, College o Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2001, Thesis (Doctorate).

Nowadays, Brazil is one of the main silicon metal and iron-silicon producer in the world. But on the other hand, the amount of natural quartz that has been extracted for this purpose is up to 2 million tons/year. The key-point is the large quantity of rejected quartz lascas, approximately 300,000 tons/year, generated during the various stages of extraction, crushing, selection, transportation, and washing. A new environmentally friendly purification methodology denominated “quench-leaching” and “crush-leaching, that only uses aqueous leaching, has been developed. The result shows an effective elimination of major quartz impurities, such as Al, Fe, Na, K, Ca, Mn, ... , that transforms this rejected material into a 99.9% purity SiO₂. The quality of this material is as high as the quartz powder commercially available in the international market for use as “fillers” and translucent silica glass raw material for semiconductor industries.

Key Words

rejected quartz lascas; metal silicon; environmentally friendly purification method; recycling; exhaustion of quartz reserve.

Índice

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	v
Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	5
Capítulo 3. Sustentabilidade do Quartzo Brasileiro	29
Capítulo 4. Materiais e Métodos	33
Capítulo 5. Resultados e Discussões	59
Capítulo 6. Conclusões	93
Referências Bibliográficas	95

Lista de Figuras

Figura 1. Jazida típica de quartzo a céu aberto na região de Ibipetum, Bahia.	11
Figura 2. Áreas de influência do retrabalhamento desenvolvido sobre unidades arqueanas e proterozóicas pelos diversos eventos tectônicos que afetaram a plataforma Sul-Americana [29].	12
Figura 3. Ocorrência do quartzo no Brasil [31].	13
Figura 4. Modificações polimórficas do quartzo [34].	14
Figura 5. Processo de classificação de lascas de quartzo de acordo com o tamanho e grau de transparência.	18
Figura 6. Densidade de lascas de diversas jazidas como função da graduação das lascas. [40]	20
Figura 7. Densidade de lascas de Cristalândia antes e depois do quenching como função da graduação das lascas [40].	20
Figura 8. Atenuação das ondas longitudinais de ultra-som como função da densidade [43]	22
Figura 9. Atenuação das ondas longitudinais de ultra-som como função do número de microcavidades/cm ³ [43].	23
Figura 10. Sistema topográfico de dupla reflexão, arranjo não paralelo [47]	24
Figura 11. Perfis de difração de raios-X de lasca de segunda, mista e quartzo sintético [47].	25
Figura 12. Relação entre largura a meia altura e graduação das lascas de Batatal. [47]	26
Figura 13. Esquema do espectrofotômetro de AAS.	34
Figura 14. Exemplo de uma curva de calibração de AAS.	36
Figura 15. Excitação dos raios-X característicos.	41
Figura 16. Diagrama de blocos do espectrômetro de raios-X.	42
Figura 17. Fluxograma do método dos parâmetros fundamentais	45

Figura 18. Componentes de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.	50
Figura 19. Esquema do equipamento de eletrodifusão.	57
Figura 20. Diagrama da metodologia ambientalmente correta para o reaproveitamento dos rejeitos de quartzo das indústrias de silício.	60
Figura 21. Conteúdo de Al em lascas graduadas de 1 ^a a 3 ^a , das jazidas de Ouro Fino, Bicas e Cristalândia.	62
Figura 22. Concentração de Fe em lascas das jazidas de Ouro Fino, Bicas e Cristalândia.	62
Figura 23. Concentração de Li em lascas das jazidas de Ouro Fino, Bicas e Cristalândia.	63
Figura 24. Concentração de Al como função da graduação das lascas nas jazidas de Ouro Fino e Cristalândia.	64
Figura 25. Concentração de impurezas de Al, Fe, Na, Li e K como função da graduação das lascas da jazida de Cristalândia.	64
Figura 26. Concentração do Al em função da soma dos alcalinos (Li + Na + K) para o quartzo de Cristalândia.	66
Figura 27. Dependência da concentração de impurezas de Na e K com a quantidade de inclusões fluidas para lascas de Cristalândia de maior graduação.	66
Figura 28. Curva de eletrodifusão de lasca de 1 ^a de Cristalândia..	69
Figura 29. Curva de eletrodifusão representativa das amostras de Cristalândia de 2 ^a .	70
Figura 30. Curva de eletrodifusão representativa das amostras de Cristalândia de 3 ^a .	71
Figura 31. Curva de eletrodifusão da amostra de Bicas de 2 ^a . A mobilidade dos íons ocorre a uma temperatura de ~200°C.	72
Figura 32. Espectro infravermelho de lascas de Bicas antes e após a eletrodifusão.	74
Figura 33. Espectro infravermelho de lascas de Cristalândia de 1 ^a antes e após o processo de eletrodifusão	77
Figura 34. Espectro infravermelho de lascas de Cristalândia de 2 ^a antes e após a eletrodifusão.	78
Figura 35. Variação da transmitância com a graduação das lascas para o Li.	79
Figura 36. Variação da transmitância com a graduação das lascas para o centro Al-OH ⁻ .	80
Figura 37. Efeito do processo de purificação de Al nos rejeitos das lascas das jazidas de Ouro Fino e Cristalândia.	83

Figura 38. Efeito de purificação de Fe nos rejeitos de lascas de Ouro Fino e Cristalândia.	84
Figura 39. Purificação de K + Na nos rejeitos de lascas de Ouro Fino e Cristalândia.	84
Figura 40. Observação de geração de bolhas a partir de inclusões fluidas.	89
Figura 41. Lingotes de sílica vítrea fundidos por método Verneuil a partir de rejeitos (a), e lasca de 1a. graduação (b).	89
Figura 42. Concentração de impurezas em quartzito de Atibaia, São Paulo. SPL.	91
Figura 43. Concentração de impurezas em quartzito da jazidã de Edmundo, Bahia.	92

Lista de Tabelas

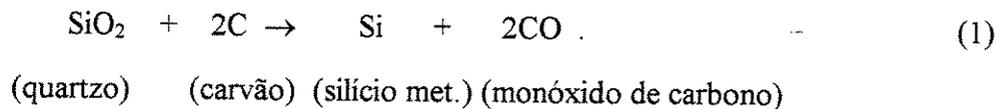
Tabela 1. Características das principais jazidas de quartzo do Brasil	10
Tabela 2. Especificações básicas das lascas graduadas [38]	17
Tabela 3. Tempo de exaustão das reservas quartzíferas no Brasil para três cenários [61].	32
Tabela 4. Limite de detecção por AAS (ppm) [62]	40
Tabela 5. Condições experimentais de eletrodifusão e as grandezas obtidas em lascas de Cristalândia de 1 ^ª .	68
Tabela 6. Dados experimentais de eletrodifusão em lascas de 2 ^a (Cristalândia).	70
Tabela 7. Dados experimentais de eletrodifusão em lascas de 3 ^ª .	71
Tabela 8. Dados experimentais de eletrodifusão em lascas de Bicas de 2 ^ª .	72
Tabela 9. Impurezas movimentadas durante o processo de eletrodifusão	73
Tabela 10. Valores de transmitância relativos para as amostras de Bicas antes e após a eletrodifusão.	75
Tabela 11. Valores de transmitância relativos para as amostras de Cristalândia de 1 ^a , antes e após a eletrodifusão.	76
Tabela 12. Valores de transmitância relativos para as amostras de Cristalândia de 2 ^a antes e após da eletrodifusão.	77
Tabela 13. Valores de transmitância relativos para as amostras de Cristalândia de 3 ^a antes e após da eletrodifusão.	78
Tabela 14. Fator de purificação dos rejeitos das lascas de Ouro Fino e Cristalândia por processos de “quench-leach” e “crush-leach”.	85
Tabela 15. Concentração de impurezas (em ppm) na solução aquosa de lascas de quartzo de 6 ^a de Ouro Fino.	86

Tabela 16. Concentrações de impurezas (ppm) dos rejeitos purificados em comparação com o quartzo comercial.	87
Tabela 17. Parâmetros de funcionamento do forno Verneuil para pós de Quartz α P. Alegre	88
Tabela 18. Concentração de impurezas em silício grau metalúrgico [75]	91

Capítulo 1. Introdução

É bastante conhecido o elevado potencial de recursos quartzíferos do Brasil, que possui uma das maiores e melhores reservas de quartzo (dióxido de silício, SiO_2), matéria prima básica para a revolucionária atividade de tecnologia da informação. E durante as últimas décadas, tem se constituído no principal fornecedor mundial do sistema quartzo-silício [1]. De um total de 1 milhão de toneladas/ano de silício metálico produzido em todo o mundo, o país contribui com cerca de 200.000 toneladas/ano. Juntamente com a China e os Estados Unidos, suprem aproximadamente 75% de toda a produção mundial de silício grau metalúrgico [2]. De acordo com o seu grau de pureza, o silício pode ser classificado em quatro categorias: silício grau eletrônico (SiGE) [3], silício grau solar (SiGS) [4], silício grau químico (SiGQ) [5], e silício grau metalúrgico (SiGM) [6]. O SiGE é empregado na produção de “micro-chips”, e o SiGS, é destinado a produção de células solares para produção de energia elétrica por conversão fotovoltaica. Ambos, o SiGE e o SiGS são produzidos a partir do SiGM, refinado através de processos químicos e físicos. O SiGQ é obtido a partir do refino do SiGM, e é matéria-prima para a produção de silanos, de onde deriva a família dos silicones, cuja aplicação vem crescendo na última década. No caso de aplicação em fibras ópticas, o SiGM é transformado em tetraclore silício (SiCl_4) em nível de ultra-alta pureza, retornando novamente à forma de sílica (SiO_2) para a produção de preformas para fibras ópticas [7]. A atual demanda do SiGM no mundo vem crescendo a uma razão de aproximadamente 7% ao ano [8]. Novos fatores surgidos nos últimos anos, como por exemplo, a previsão de uma verdadeira explosão no consumo de silício para a produção de energia alternativa (solar) [9] tende a aumentar ainda mais o consumo deste material. Neste cenário, o Brasil é um dos poucos países em condições de atender a esta crescente demanda.

O silício de grau metalúrgico é obtido convencionalmente a partir de uma reação carbotérmica do quartzo num forno de arco elétrico submerso. A mistura do quartzo natural (SiO_2) com o carvão vegetal ou mineral (Carbono), submetido a uma temperatura de $\sim 1800^\circ\text{C}$, propicia a redução do quartzo em silício. Dentre um conjunto de diversas reações simultâneas que ocorrem neste processo de redução, a reação básica pode ser expressa como:



Este processo apresenta baixa eficiência, sendo que para a produção de 1 kg de silício, são necessários cerca de 3 kg de quartzo, 2 kg de carvão, 1 kg de madeira, e 14 kWh de energia elétrica. A maior parte é perdida em forma de emissões: $\sim 4,2$ kg de CO_2 e $\sim 0,5$ kg de finas partículas de sílica [1].

Além do impacto ambiental que incorre a atividade de processamento primário de produção do silício, um outro problema decorrente é o elevado volume de quartzo natural consumido. Atualmente no Brasil, a quantidade de quartzo extraído é da ordem de 2 milhões de toneladas/ano (para a produção de silício e ferro-silício). Desse total extraído, cerca de 15% são descartados na forma de rejeitos de lascas de quartzo durante o processo de extração, “crushing”, seleção, transporte, e lavagem [10]. Além da questão ambiental e de desperdício de um material com elevado potencial econômico, existe também a preocupação de exaustão das reservas quartzíferas brasileiras, consideradas as de melhor qualidade em todo o mundo, num período de somente algumas décadas.

O objetivo deste trabalho é estudar esta problemática, traçar estratégias, e desenvolver tecnologias ambientalmente corretas para o reaproveitamento industrial destes rejeitos de quartzo. Da mesma forma, é também de grande interesse, propor a utilização de fontes alternativas de quartzo para a crescente demanda das indústrias de silício no país.

Este trabalho forma parte do projeto QITS (Quartz Industrial Trade System) que examina a nova estruturação do ecossistema para conseguir um desenvolvimento sustentável através do estudo de casos. Este projeto une os aspectos científicos, ambientais, econômicos, tecnológicos e sociais, relativos à produção de fibras ópticas e outros materiais estratégicos de alta tecnologia nas indústrias de comunicação e computadores. Isto representa um sistema comercial e industrial com importantes ramificações internacionais. O estudo de casos do projeto QITS começa com o mapeamento dos recursos naturais de quartzo e descreve o fluxo desses insumos através de um processo de manufatura de produtos finais de alta tecnologia. O processo inclui a queima de madeira para a fabricação de charcoal, a mineração de quartzo e sua industrialização em silício. Neste processo são gerados rejeitos, cujo estudo é o tema principal desta tese, além dos produtos de alto valor agregado comercializados nos mercados internacionais [11].

A pergunta central deste trabalho é “o que fazer com os rejeitos de quartzo?”. No Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo (LIQC), Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, e particularmente centrado neste trabalho, tem-se desenvolvido uma metodologia para dar resposta a esta pergunta. A utilização de metodologias ambientalmente amigáveis é fundamental em todo o ciclo de processamento desde a extração do quartzo, passando por sua industrialização até a comercialização final. No referente à extração do quartzo, a sua mineração tem sido conduzida de forma indiscriminada e contrária ao conceito de desenvolvimento sustentável desde o período da Segunda Guerra Mundial, perdurando esta situação até os dias de hoje. Na atualidade, há alguns poucos projetos isolados para preservar a paisagem ambiental pós-extração [12], mas muito pouco tem sido realizado, mesmo estando em vigor uma legislação nacional rigorosa de preservação do meio ambiente, que não é efetivamente colocada em prática [13]. Para desenvolver uma metodologia de aproveitamento dos rejeitos de quartzo é necessário conhecer as propriedades físicas e químicas do quartzo, que têm sido largamente estudadas no LIQC por diferentes técnicas, tais como, a espectrofotometria de absorção atômica (AAS) [14], espectroscopia infravermelho (IV) [15], e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) [16], entre outras técnicas.

Para estudar o comportamento fundamental das impurezas de lascas de quartzo foi realizada uma pesquisa utilizando a técnica de eletrodifusão (“sweeping”), que consiste em

aplicar nas amostras de quartzo um campo elétrico da ordem de 1000 V/cm a uma temperatura de 500°C [17]. Nestas condições as impurezas alcalinas são movimentadas, e o material assim purificado adquire novas propriedades como resistência a radiação [18], e eliminação de “etch-channels” [19], que melhora as condições de funcionamento dos dispositivos eletrônicos de alta frequência fabricados com quartzo.

Para a purificação dos rejeitos de quartzo foram utilizadas as técnicas de “crush-leach” e “quench-leach”, com o qual são eliminadas grande parte das impurezas, convertendo-se num material com grande potencial econômico, voltado para aplicações tecnológicas de vanguarda. O procedimento destas técnicas consiste em liberar o fluído das inclusões fluidas por aquecimento em forno elétrico e posterior deciptação das inclusões pelo efeito de “quenching” em água. A seguir o material é moído e granulado “crushing” e submetido a um processo de lixiviação em água. Mesmo sem a utilização de soluções ácidas para o processo de purificação, o material obtido atende as especificações para uso em tecnologia avançada, como por exemplo, “fillers” para circuitos integrados, e para a fabricação de quartzo fundido. [20][21][22].

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Recursos quartzíferos do Brasil

O principal produtor mundial de quartzo é o Brasil, embora existam reservas quartzíferas em outras regiões do mundo como, por exemplo, Austrália, Guatemala, Colômbia, Madagascar, Índia e os EUA. Os principais depósitos de quartzo no Brasil encontram-se nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia. Também são encontrados nos estados de Santa Catarina, Paraíba, Mato Grosso, Maranhão, Amazonas, Pernambuco e Ceará entre outros. De acordo com os dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia (DNPM-MME) [23], a produção de quartzo dos estados brasileiros tem sido estimada na seguinte proporção: Minas Gerais 35%, Bahia 30%, Goiás 20%, Espírito Santo 5% e outros estados 10%. O 75% da produção de Minas Gerais provem da região ao norte de Belo Horizonte e mais ao norte ainda da Serra de Minas e da Serra do Cabral, que fazem parte da Cordilheira do Espinhaço, que é a espinha dorsal do Cinturão de Quartzo Minas-Bahia. Aproximadamente a metade da produção de Goiás vem da região de Pium, e 25% da região de Cristalina. O distrito produtor mais importante de Bahia encontra-se na parte norte central e oeste do estado, como é o caso das regiões Mimoso-Alegre-Batateiras[24].

Durante várias décadas, desde a época da Segunda Guerra Mundial, o Brasil foi o principal e praticamente o único fornecedor internacional de quartzo para fins industriais em tecnologia avançada. Entretanto, na década de 70, em virtude de uma decisão impensada das autoridades brasileiras em majorar repentinamente o valor das lascas de quartzo para exportação por um fator n-vezes superior ao valor praticado até então, precipitou uma busca desenfreada por fontes

alternativas de quartzo e no desenvolvimento de tecnologias de purificação em todo o mundo. Como resultado, diversos países são produtores hoje deste material estratégico. E para o seu melhor aproveitamento, tendo em vista sua qualidade em média inferior ao quartzo brasileiro, desenvolveram-se tecnologias para o seu processamento e purificação. Por exemplo, o quartzo de origem pegmatítica da Carolina do Norte nos EUA, é hoje processado em larga escala para a produção do pó de quartzo IOTA, que é um dos mais utilizados em todo o mundo na indústria de sílica vítrea para semicondutores.

Na Austrália os depósitos produtores encontram-se na região norte do país, sendo que na atualidade, o governo australiano tem-se empenhado no desenvolvimento de um plano de aproveitamento desses recursos quartzíferos [25]; em que já está sendo promovida a atividade de fabricação de sílica vítrea usando tecnologia japonesa. Na Colômbia os depósitos estão perto da cidade de Boyaca e apresentam-se em forma de veios. É produzido quartzo de aspecto leitoso, mas também quartzo com boa transparência em fragmentos de peso entre 200 e 500 gramas.

Durante a Segunda Guerra Mundial os americanos empenharam-se incessantemente na busca por cristais de quartzo de qualidade piezelétrica [26] atendendo a crescente necessidade de produzir ressonadores utilizados em comunicações. Eles realizaram prospecções dentro de seu território e encontraram quartzo em Arkansas, em Carolina do Norte e Virgínia. Em Arkansas encontraram quartzos de boa qualidade em termos de transparência, mas de tamanho reduzido, com o agravante de conter grandes concentrações de defeitos de tipo geminados elétricos [27], que comprometem a sua propriedade piezelétrica. Os quartzos de Virgínia e Carolina do Norte não foram encontrados em forma de veios, mas dispersos a céu aberto e com reduzido aproveitamento para aplicações piezelétricas. Como resultado, os americanos recorreram ao Brasil, e foram responsáveis pela frenética corrida ao precioso mineral, ocasionando uma verdadeira “febre do quartzo” durante a Segunda Guerra. Este acontecimento precipitou o país a tornar-se o maior produtor de quartzo do mundo. Ainda hoje, o Brasil é o único produtor de lascas de primeira graduação e de blocos de quartzo gigantes de qualidade piezelétrica para sementes de quartzo sintético.

2.2. Ocorrência e formação geológica

No continente sul-americano são reconhecidas três grandes regiões tectônicas de primeira grandeza que distinguem-se por sua diversidade de origens, idades e evolução estrutural: a plataforma sul-americana, a plataforma Patagônica e a faixa de dobramentos representada pela cordilheira dos Andes e pelo sistema montanhoso do Caribe [28].

O Brasil está contido na plataforma sul-americana cujo embasamento, de história geológica muito complexa, e origem que se remonta ao Arqueano teve sua consolidação completada entre o Proterozóico Superior e o início do Paleozóico com o encerramento do ciclo Brasileiro. O embasamento da plataforma sul-americana acha-se essencialmente estruturado sobre rochas metamórficas como granulitos e granitóides de idade arqueana, associado a unidades proterozóicas que são representadas por faixas de dobramento normalmente de faces xisto-verde e coberturas sedimentares e vulcânicas pouco ou nada metamorfizadas e diversos granitóides. Esse embasamento acha-se extensamente exposto em três grandes escudos (Guianas, Brasil – Central, e Atlântico) separados entre si por coberturas fanerozóicas, cujos limites se estendem aos países vizinhos. O escudo das Guianas compreende a região ao norte da bacia do Amazonas. O escudo Brasil-Central estende-se pelo interior do Brasil e ao sul da bacia Amazônica, enquanto que o escudo Atlântico expõe-se na porção oriental atingindo a borda atlântica.

Pela importância na constituição e consolidação da plataforma Sul-americana podem ser destacados os seguintes ciclos: Jequié ou Aroense (2600-2700 Ma), Transamazônico (\pm 2000 Ma) e Brasileiro (450-700 Ma). Entre aqueles de interesse mais local, pelo menos a nível atual dos conhecimentos, são referidos aos ciclos Espinhaço (1000-1300 Ma) e Uruçuano (\pm 1150Ma), no escudo Atlântico, e os eventos ou episódios Uatumã (1700-1900 Ma), Parguazense (1500-1600 Ma) e Rondoniense (1000-1300 Ma) nos escudos Guianense e Brasil Central. Localmente, foram registradas datações radiométricas em rochas que podem ser relacionadas ao evento Guriense (3000-3400 Ma). Uma última e importante reativação tectono-magmática foi desencadeada sobre a plataforma sul-americana, do Mesozóico ao início do Terciário, já bem posteriormente a sua consolidação total (evento Sul-Atlântico), como pode-se ver na Figura 2 [29].

A evolução geológica da plataforma Sul-americana, em tempos pré-cambrianos, é ainda pouco conhecida. A reconstituição de sua história remonta com certa margem de segurança ao ciclo Brasileiro, no Proterozóico Superior e Paleozóico Inferior [30] e somente localmente aos ciclos ou eventos mais antigos.

Conhecendo as informações sobre a geologia brasileira podem-se correlacionar com o mapa de ocorrência de quartzo no Brasil (Figura 3) [31], para saber quais são as características de cada região quartzífera. O Brasil tem regiões produtoras de quartzo conhecidas como cinturões do quartzo, sendo os principais o Cinturão Norte-Tocantins; Cinturão Sul-Goiás; Cinturão Minas-Bahia e Cinturão Costeiro [32]. Em Minas Gerais encontram-se cerca de 44% das reservas medidas do Brasil, localizadas principalmente nos municípios de Açuceria, Curvelo, Ibitinga, Jequitai, Araçuaí, Buenópolis e Inconfidentes. A maior parte das reservas encontradas em Minas Gerais é derivada de corpos pegmatíticos. Santa Catarina detêm cerca de 20% das reservas medidas do país, em decorrência das imensas reservas aprovadas no município de Urussanga, da ordem de cinco milhões de toneladas, além das reservas aprovadas em Laguna e Braço do Norte. O restante das reservas medidas está distribuído nos estados da Bahia, Goiás, Paraíba, Ceará, São Paulo, Espírito Santo, Paraná, Pará, Amazonas, entre outros [32].

As principais fontes naturais de quartzo são os veios hidrotermais monominerálicos, os pegmatitos, os quartzitos, arenitos, areias quartzosas, cherts, alaskitos e rochas graníticas. Os primeiros ocorrem em diferentes formas: únicos e maciços, na forma de filões compostos, chaminés e bolsões ou ainda em camadas estratiformes. Nos pegmatitos, o quartzo ocorre associado ao feldspato, mica e outros minerais. Outras importantes fontes são os depósitos secundários de quartzo, transportados da fonte primária para aluviões nas margens dos rios [33].

Em sua forma nobre de cristalização, como cristal hialino grau óptico ou eletrônico (cristal de rocha) o quartzo de grau piezelétrico é encontrado apenas em depósitos de pegmatitos e em veios com condições geológicas raras e peculiares; mesmo assim em reduzida proporção em relação ao todo da jazida (1:1,000 a 1:1,000,000). Depósitos com grandes cristais comercializáveis ocorrem quase que exclusivamente no Brasil. Cristais menores e lascas de 3^a

também são encontrados em depósitos nos EUA (Arkansas), Madagascar, ex União Soviética, África do Sul, Namíbia e Angola [32].

Na Tabela 1 são apresentadas as características geológicas dos minerais de quartzo utilizados nesta pesquisa e das principais jazidas de quartzo do Brasil, informações completas sobre todas as ocorrências de quartzo no Brasil podem ser encontradas no livro “Geologia do Brasil” [29]. As Tabelas consistem de vários itens geológicos tais como ocorrência de estrutura, rochas circunvizinhas da mina, minerais produzidos, tempo geológico e outros, estes dados servem para determinar as características que levam a individualizar posteriormente as propriedades físicas e químicas dos minerais quartzíferos em estudo.

Tabela 1. Características das principais jazidas de quartzo do Brasil

Jazida	Material	Substância mineral nas minas vizinhas	U.F.	Morfologia	Rochas encaixantes natureza	Rochas encaixantes unidade estratigráfica	Idade
Ouro Fino	Quartzo	Feldspato Quartzo Caulim	MG	Filonar, Alterita	Migmatitos	G. Amparo	PI (U-B)
Quartzito SPL	Quartzito	Desconhecido	SP	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido
Edmundo	Quartzito	Quartzo	BA	Filonar	Quartzitos	-	PM
Cristalândia	Quartzo	Cr, Ni, Co	TO	Lenticular	Serpentinos Dunitos Peridotinos	Ultra-básicos	PM
Batatal	Quartzo	Quartzo Diamante Caulim Calcário	MG	Pláceres	Quartzitos Metaconglomerados	S. Espinhaço G.	PM
Limoeiro	Quartzo	Diamante Ouro Ferro	MG	Pláceres	Sedimentos		PM
Bicas	Quartzo	Caulim Quartzo	MG	Alterita	Quartzito	S. Espinhaço G.	A (T-B)
Curvelo	Quartzo	Caulim Quartzo	MG	Alterita	Quartzitos	S. Espinhaço G.	PM
Urussanga	Quartzo	Quartzo Argila Caulim	GO	Filonar	Quartzitos	G. Metamórfico de SC	PM
Cristalina	Quartzo	Quartzo	GO	Filonar	Quartzitos	G. Paranda	PM
Pium	Quartzo	Dolomita	TO	Lenticular	-	G. Tocantins	PM
Oliveira dos Brejinhos	Quartzo	Quartzo	BA	Filonar	Quartzitos	S. Espinhaço G. E. Médio + E. Inferior (G. St Onofre pro parte)	PM

A Figura 1 ilustra uma jazida típica de quartzo a céu aberto na região de Ibipetum, Bahia. Nesta imagem podemos observar em primeiro plano a atividade de extração de quartzo, que posteriormente é classificada em “lascas graduadas” (referir-se ao item 2.3.1, Definição de lascas graduadas); este trabalho é realizado sob um abrigo de sapé, na imagem ao fundo. Também é interessante observar a grande quantidade de rejeitos de lascas que são descartadas neste processo manual de seleção.



Figura 1. Jazida típica de quartzo a céu aberto na região de Ibipetum, Bahia.

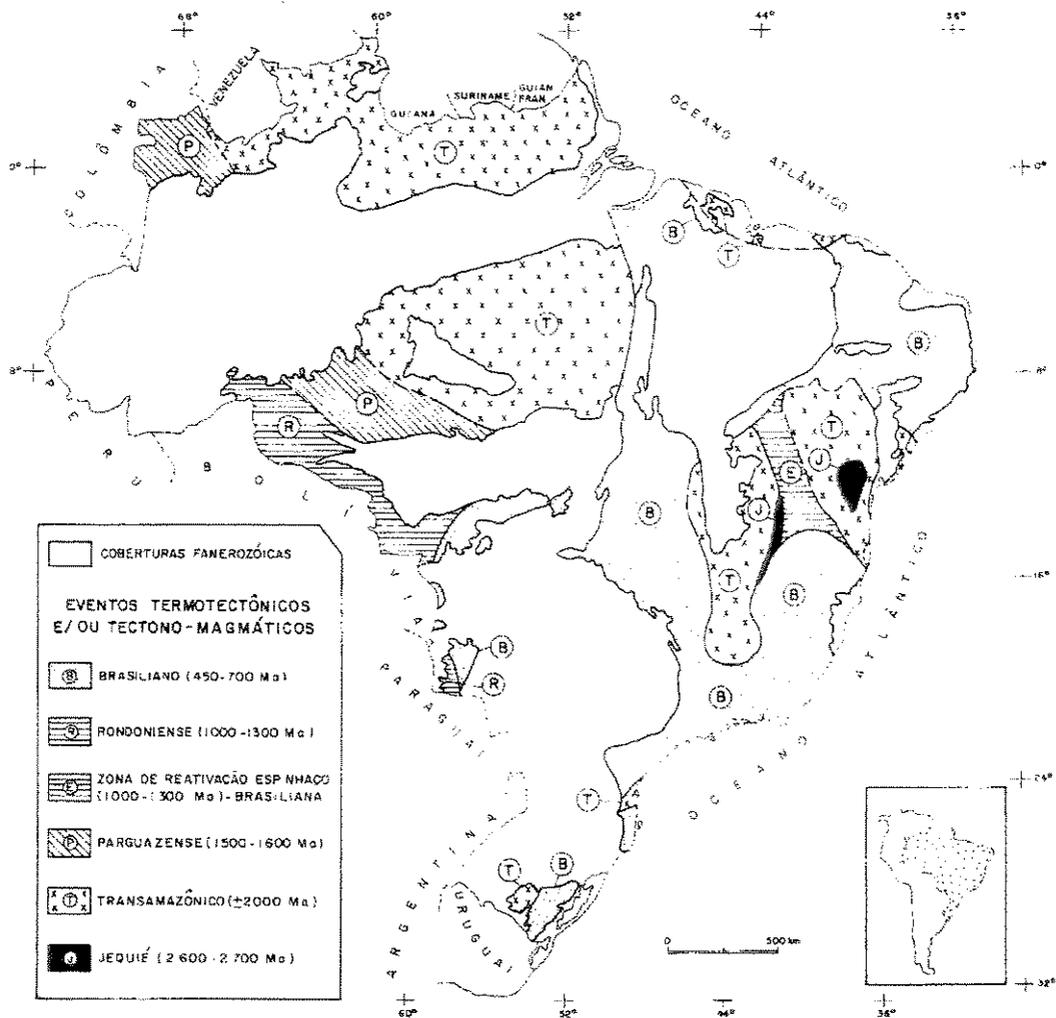


Figura 2. Áreas de influência do retrabalhamento desenvolvido sobre unidades arqueanas e proterozóicas pelos diversos eventos tectônicos que afetaram a plataforma Sul-Americana [29].

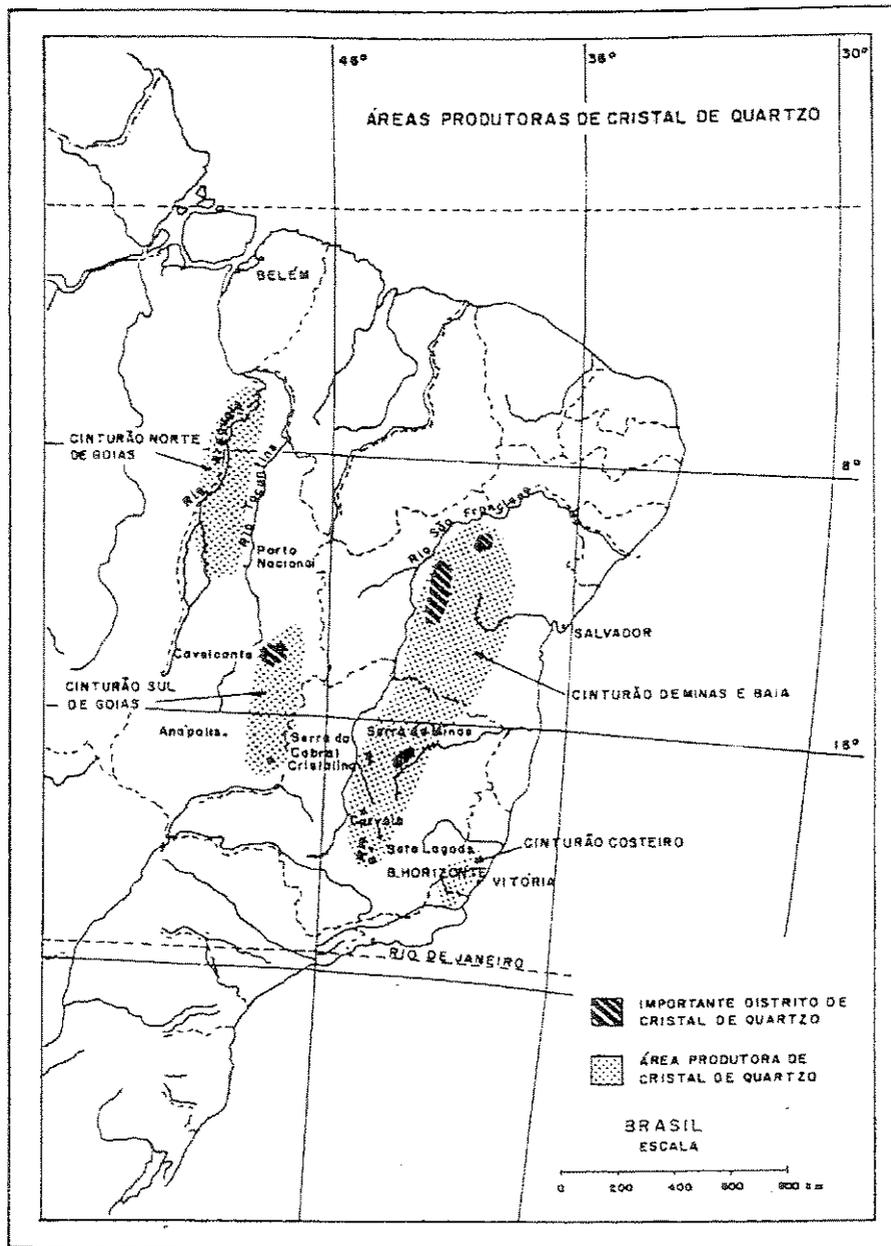


Figura 3. Ocorrência do quartzo no Brasil [31].

2.3 Propriedades e aplicações do quartzo

O quartzo é um composto mineral formado por átomos de silício e oxigênio, dióxido de silício (SiO_2), integrante do grupo da sílica e cristaliza no sistema romboédrico. Na natureza o

quartzo ocorre como uma das formas polimórficas da sílica, coexistindo de maneira metaestável com a cristobalita (α tetragonal e β cúbica) e tridimíta (hexagonal) às temperaturas mostradas na Figura 4[34]. O quartzo ocorre abaixo da temperatura de 870 °C apresentando duas modificações conhecidas como quartzo α e quartzo β . O quartzo α de simetria trigonal e estável à temperatura inferior a 573 °C é encontrado em abundância na natureza, enquanto que o quartzo β apresenta simetria hexagonal formando-se à temperatura acima de 573 °C.

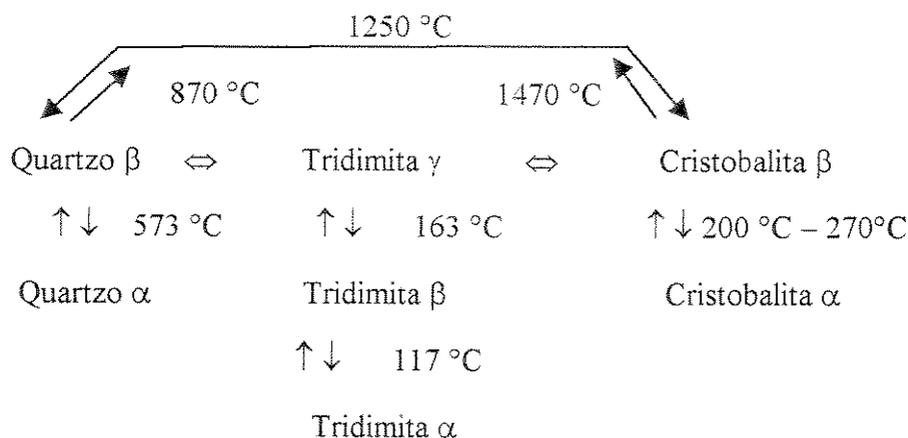


Figura 4. Modificações polimórficas do quartzo [34].

As propriedades físico-químicas que caracterizam o mineral quartzo são: dureza 7.0 na escala de Mohs, ponto de fusão 1775 °C, densidade 2.65 g/cm³, índice de refração de 1.54 a 1.55, solúvel apenas em ácido fluorídrico à temperatura e pressão ambiente, possui baixo coeficiente de dilatação e é mal condutor de eletricidade [35]. A composição química é de 46.7 % Si e 53.3 % O. Apesar de ser considerado um composto químico de alta pureza, no quartzo natural são encontrados elementos traços de Al, Na, K, Fe, Ca, Mn, Mg, Li, Cu, Cr e Ti [31][36][37]. Além destas, o quartzo apresenta ainda, o efeito piezelétrico: ao ser comprimido, gera cargas elétricas em sua superfície e vice-versa. Em razão desta propriedade placas de cristal de quartzo foram empregadas, na Segunda Guerra, em sonares na detecção de submarinos [32].

O quartzo tem uma gama de aplicações nas quais têm incidência fundamental as propriedades listadas anteriormente. As aplicações e os processos envolvidos para chegar a elas constituem a denominada matriz do quartzo, que vamos a estudar partindo da matéria prima natural, isto é, do dióxido de silício encontrado sob as formas de:

Blocos de cristal de rocha natural

Lascas de quartzo

Quartzitos

Areias de quartzo

Para os blocos de cristal de quartzo natural podem-se considerar dois processos de beneficiamento primário:

- 1) Processo de redução (quebra) para obter lascas como produto primário;
- 2) Limpeza mecânica, decapagem química, inspeção para obter cristais naturais como produto primário.

Para aplicação em alta tecnologia, os blocos de cristais naturais são submetidos a um processo de inspeção, corte, e caracterização para atender as especificações de qualidade para uso piezelétrico ou em sementes no crescimento de quartzo sintético. O crescimento de quartzo sintético, realizado pelo método hidrotérmico em autoclaves de aço, utiliza as lascas de quartzo natural como nutriente. As barras de quartzo sintético assim obtidas são então aplicadas para a fabricação de componentes eletrônicos tais como: cristais osciladores, ressonadores, filtros, superfícies de retardo, filtros monolíticos e transdutores, que vão ser utilizados nas indústrias eletrônica, de telecomunicações e de eletrodomésticos [32].

As lascas naturais, de peso menor que 200 gramas, além de serem utilizadas como nutriente do processo hidrotérmico e como matéria-prima nos processos de moagem, para o beneficiamento mecânico, tratamento químico e granulação, e para obter-se como produto intermediário o pó granulado que é usado como matéria prima para várias aplicações, como por exemplo, obtenção de quartzo fundido em forma de tubos, barras, brutos de fusão e vidrarias

especiais de laboratórios. A sílica também é intensamente utilizada na indústria de semicondutores e óptica, na fabricação de bulbos de lâmpadas especiais e equipamentos de laboratório [20][21][22].

Outra aplicação das lascas de quartzo é a obtenção de silício metálico, que, em reação carbotérmica com o carvão, fornece o silício grau metalúrgico de pureza entre 98 e 99,5% que constitui-se após diversos estágios de purificação, no material estratégico básico para a fantástica área de Tecnologia de Informação, em aplicações tais como “microchips”, fibras ópticas, e na fabricação de células solares para geração de energia elétrica por fotoconversão de energia solar [1]. Também encontram aplicações de grande interesse em ligas metálicas de silício alumínio, e produtos intermediários, como a família dos silicones.

A exigência de extrema pureza é necessária para permitir que as propriedades eletrônicas do material se evidenciem a ponto de permitir um adequado desempenho do dispositivo a ser fabricado. O silício purificado tem um grau de pureza que varia entre 7 noves (99.9999999%), silício grau solar, para fabricação de células solares, até 9 noves ou mais, que é silício de grau eletrônico destinado a produção de “microchips”.

Outra matéria prima de dióxido de silício são os quartzitos, que sofrem um beneficiamento primário que consiste em moagem, separação granulométrica e limpeza, para obter-se como produto primário o pó, que é fundido obtendo-se a sílica vítrea e como produto final lâminas, sílica em forma de tubos, barras etc. Também a partir do pó de quartzito, pode-se obter silício em todas as suas variedades aplicando-se os mesmos métodos usados com o pó de lascas. O pó de quartzitos pode ser moldado para a obtenção de abrasivos e refratários. Com a adição de Fe e/ou Al pode-se fabricar ferro-silício e ligas especiais, para obter-se como produto final industrializado, aços especiais e ligas de alumínio que são usados na indústria metalúrgica e de construção civil. A sílica fundida, obtida a partir dos quartzitos, sofre um processo de cloração para a obtenção de silicones, que dão como produto final óleo lubrificante, graxa e diversos produtos para a indústria química e produtos medicinais [32].

2.3.1 Definição de lascas graduadas

No Brasil, a extração de quartzo natural para uso em fabricação de quartzo sintético e “sílica glass” é normalmente realizado manualmente, e posteriormente selecionado em lascas graduadas usando tão somente o critério visual. Assim sendo, estas são classificadas de acordo com o seu grau de transparência em lascas de 1ª, mista, 2ª, 3ª, As lascas de 1ª são materiais totalmente transparentes e livres de bolhas, sendo que na seqüência mista, 2ª, ... , estas vão se tornando cada vez menos transparentes em função do aumento da concentração de micro-bolhas (inclusões fluidas) e micro-trincas.

Este processo bastante subjetivo de controle de qualidade foi adotado no Brasil há mais de 50 anos, e ainda hoje é largamente utilizado no país. A Tabela 2 mostra as especificações básicas do processo de classificação do quartzo em lascas graduadas [38].

Tabela 2. Especificações básicas das lascas graduadas [38]

	Lascas 1ª	Lascas 2ª	Lascas 3ª
Propriedades em comum	Fragmentos de quartzo hialino, incolor, abaixo de 200 g, normalmente entre 30 e 40 g, não apresentando faces cristalinas naturais		
Jaças e bolhas	Não apresenta	Apresenta poucas	Aparência leitosa, grande número de jaças
Impurezas perceptíveis a olho nu	Não apresenta	Não apresenta	Não apresenta
Transparência	90-100	30-60	10-30

A atividade de um garimpeiro na seleção de lascas graduadas é ilustrada na Figura 5. De um mesmo bloco de quartzo grande são quebrados pequenos fragmentos e selecionados em 1ª, mista, 2ª, Além da ausência de uma metodologia científica de análise, a grande problemática deste método, que ainda hoje é largamente utilizado no país, é a grande quantidade de rejeitos de quartzo.



Figura 5. Processo de classificação de lascas de quartzo de acordo com o tamanho e grau de transparência.

2.3.2 Estudos de lascas de algumas regiões representativas

Como exemplo foram escolhidas lascas das jazidas de Bicas, Batatal, Limoeiro e Ouro Fino no estado de Minas Gerais e de Cristalândia no estado de Tocantins. Como foi visto no item 2.1, as lascas das jazidas de Bicas e Ouro Fino são provenientes de jazidas cujas rochas encaixantes são granitos, migmatitos, gnaisses e pegmatitos, contendo relativamente alta concentração de Al. Próximo destas minas encontram-se minerais tais como caulim, mica e feldspato, por tanto as jazidas de Bicas e Ouro Fino são consideradas de origem pegmatítica. As jazidas de Cristalândia, Limoeiro, Batatal, Pium têm outros minerais nas minas vizinhas como diamantes, ferro, ouro etc. e são de origem hidrotermal, e suas lascas apresentam conteúdos de Al muito menores que as lascas pegmatíticas.

Durante o projeto de cooperação do LIQC com a JICA do Japão, foi realizada a coleta de matéria prima de quartzo de diversas características, desde lascas até blocos de significativo tamanho. Nas viagens, obteve-se grande quantidade de amostras de quartzo, que foram estudadas

por diversas técnicas de caracterização. A maioria das amostras foi coletada diretamente nos lugares de produção e em algumas ocasiões em boca de mina, principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia, tendo-se coletado também material, principalmente quartzitos, no estado de São Paulo.

No LIQC foram realizadas séries de estudos para caracterizar as lascas com um critério científico com base nas suas propriedades intrínsecas, visando aplicações em tecnologias de alto valor agregado, como por exemplo, análise de traços de impurezas, estudos de densidade, ultrassom, topografia e goniometria de raios X, entre outros. No referente à densidade o procedimento de avaliação dela através do princípio de Arquimedes é extremamente simples, prático e de boa sensibilidade. O método não requer preparação especial de amostras, apenas uma limpeza superficial. A precisão dos resultados é estabelecida pelo instrumento de medida, no caso foi utilizada uma balança analítica com uma sensibilidade da ordem de 10^{-4} g. A Figura 6 apresenta os resultados experimentais de densidade de três jazidas diferentes: Batatal, Limoeiro e Cristalândia. Observa-se que os valores médios de densidade para cada graduação apresentam um comportamento decrescente de primeira a quarta. Os valores médios de densidade sofrem um decréscimo na lasca de graduação terceira e quarta, onde a concentração de defeitos é visualmente acentuada por fraturas e inclusões [39][40][41]. A influência de defeitos como os “cracks” (fraturas) nos valores de densidade foi verificada através da introdução de fraturas artificiais através de choque térmico e posteriores medidas. As lascas foram aquecidas a 450 °C em forno elétrico e mergulhadas rapidamente em água a 10 °C. Nos resultados que são apresentados na Figura 7, verifica-se que os valores de densidade de modo geral sofrem uma redução com a introdução de fraturas artificiais nas lascas. As observações anteriores levam à determinação de um método quantitativo científico, baseado numa propriedade física do quartzo, como é a densidade, para classificar as lascas de quartzo e não ficar com critérios qualitativos totalmente subjetivos [40].

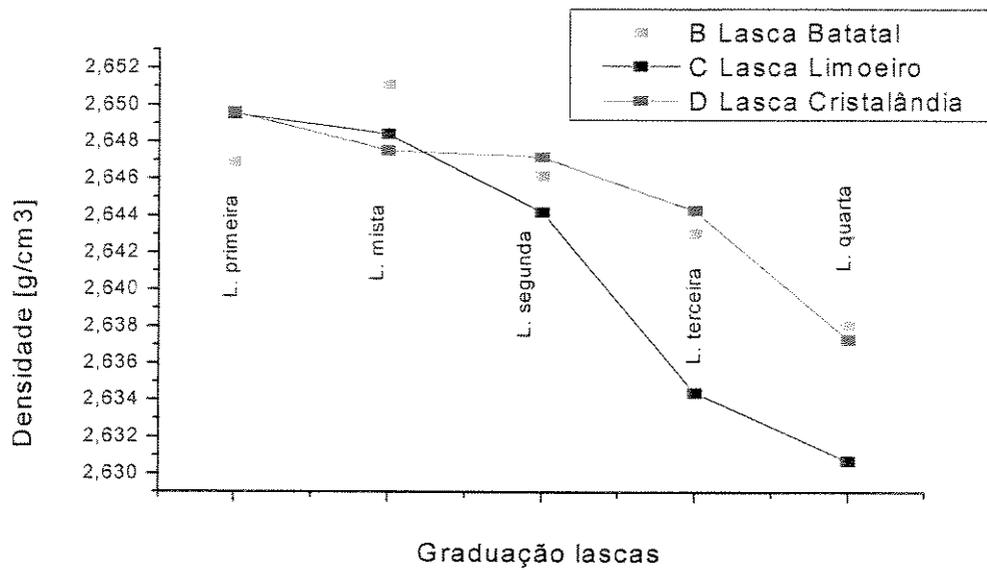


Figura 6. Densidade de lascas de diversas jazidas como função da graduação das lascas. [40]

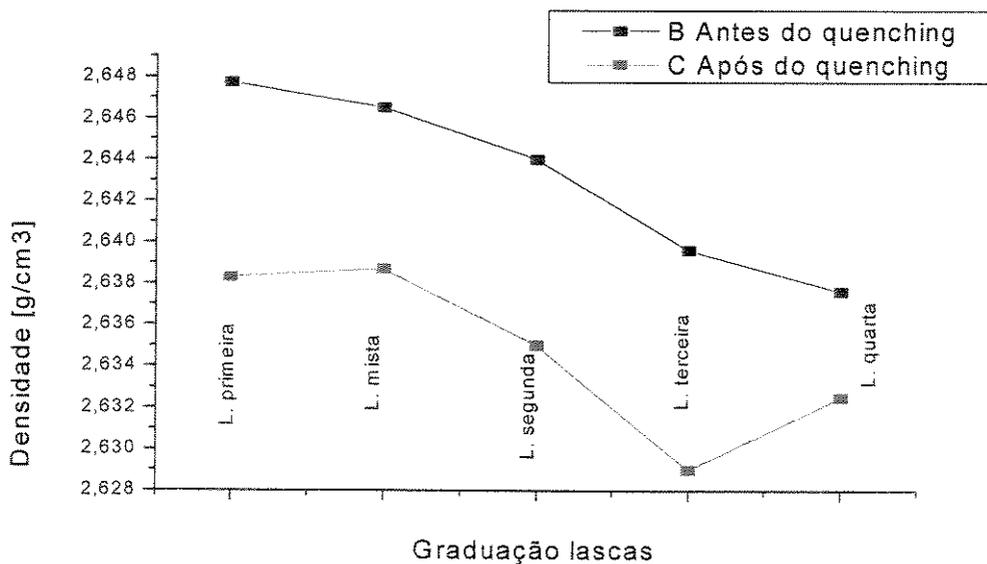


Figura 7. Densidade de lascas de Cristalândia antes e depois do “quenching” como função da graduação das lascas [40].

No referente ao método de ultra-som a propagação de ondas elásticas de alta frequência (ordem de MHz) nos sólidos é um meio de examinar os defeitos do material pela atenuação da velocidade das ondas elásticas. O ultra-som é uma onda elástica na faixa de 20 kHz a 500 MHz, estando as ondas contínuas entre 20 kHz e 1000 kHz e as ondas pulsantes entre 1 MHz e 500 MHz) [42].

O método de ultra-som utilizado na pesquisa de Torikai et al. [43] é o de pulso eco, que usa ondas elásticas longitudinais e transversais polarizadas, usando transdutores de quartzo de tipo X-cut e Y-cut, respectivamente. As medidas são realizadas em função da frequência. Resumidamente o método do pulso eco [44][45][46] consiste em aplicar um pulso de ultra-som na frequência fundamental (ou num de seus harmônicos) do transdutor, de um a dois microssegundos de duração na amostra por meio de um transdutor piezelétrico colado na mesma. O pulso de ultra-som se propaga na amostra refletindo na face oposta e voltando ao transdutor que detectará a intensidade desse eco, assim como dos ecos subseqüentes. Os ecos são analisados num tubo de raios catódicos e duas medidas podem ser obtidas: a atenuação e o tempo de propagação do pulso de ultra-som entre dois ou mais ecos consecutivos. Com o tempo de propagação e a espessura da amostra obtém-se a velocidade de propagação da onda elástica. Durante a propagação do ultra-som uma parte da energia é absorvida devido ao movimento de deslocamento e outra é espalhada devido à presença de fronteiras e obstáculos da estrutura cristalina. Isto faz com que cada eco sucessivo apresente uma menor amplitude, cujo decaimento tem um comportamento logarítmico. A atenuação pode ser obtida diretamente através de um medidor automático de atenuação entre dois ecos selecionados de um trem de ondas por comparação logarítmica diferencial (processo utilizado no estudo de Torikai et al [43]). Nesse trabalho, foram feitos estudos de atenuação ultra-sônica para ondas longitudinais pelo método do pulso-eco em lascas de quartzo da jazida de Batatal graduadas por inspeção visual em 1ª, mista, 2ª, 3ª e 4ª. Os resultados de atenuações ultra-sônicas foram correlacionados com a graduação (grau de transparência das lascas, principalmente devido aos cracks e microcavidades) e também com os resultados já obtidos com outras técnicas, como as medidas de densidade.

Na Figura 8 mostra-se a relação entre a densidade das lascas de 1^a, mista, etc, e a atenuação ultra-sônicas para ondas longitudinais e transversais respectivamente, onde pode ver-se que a atenuação é inversamente proporcional à densidade.

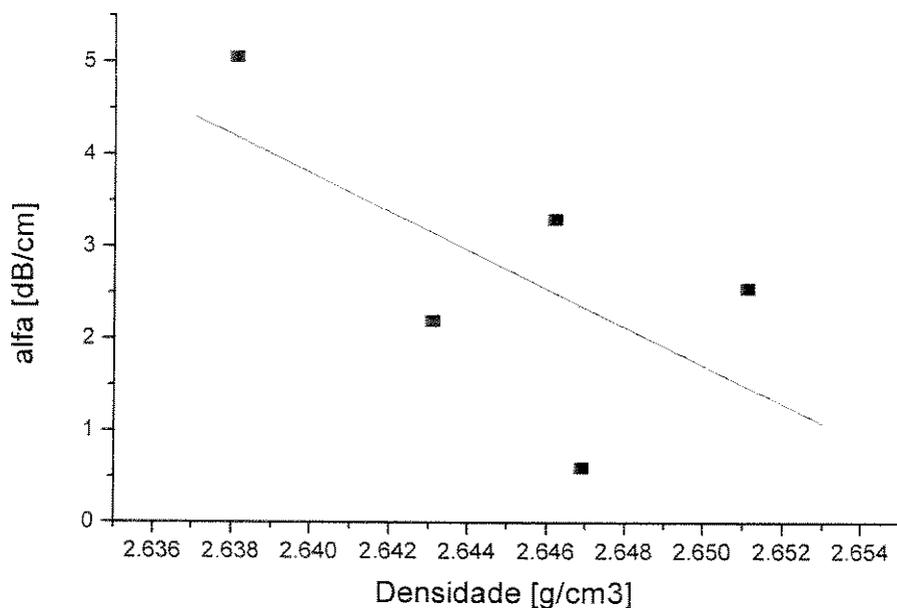


Figura 8. Atenuação das ondas longitudinais de ultra-som como função da densidade [43]

Na Figura 9 está representada a atenuação ultra-sônica para as ondas longitudinais como função do número de micro-cavidades que apresentam as lascas, e pode ver-se que tem uma relação direta.

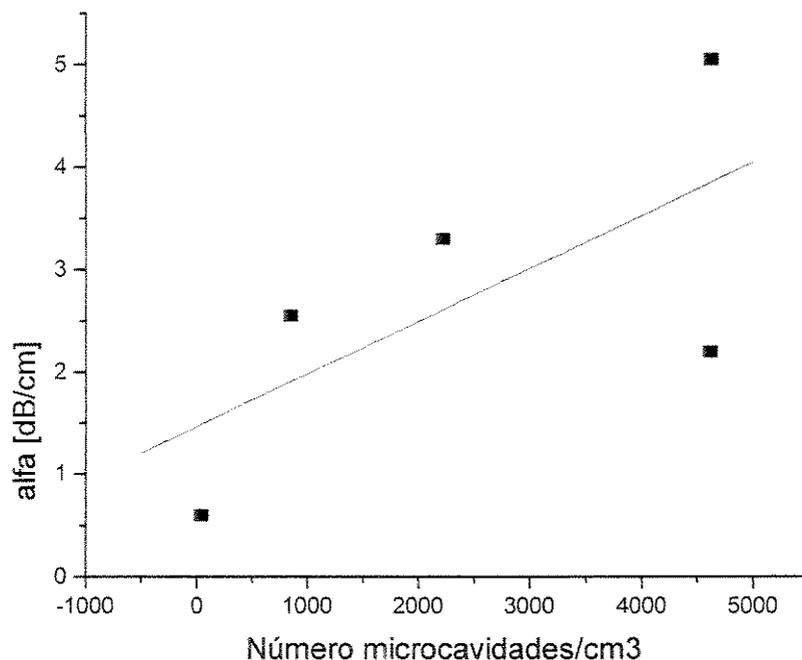


Figura 9. Atenuação das ondas longitudinais de ultra-som como função do número de microcavidades/cm³ [43].

Uma técnica complementar com as anteriores e o estudo de cristais por topografia de difração de raios-X que está relacionado com os planos de difração no cristal. Esta técnica é utilizada para observar discordâncias registrando o contraste de intensidade dos raios-X difratados a partir de regiões de baixa tensão em relação ao cristal perfeito, formando uma imagem localizada do defeito [47][48]. Ao fazer a topografia se pode fazer também um estudo de goniometria. O sistema topográfico/goniométrico de raios-X usado na experiência realizada no LIQC [47] foi o de dupla reflexão no arranjo não-paralelo [48] na geometria de reflexão (caso Bragg) como apresentado na Figura 10. Nesta montagem a primeira reflexão ocorre num cristal de silício assimétrico, de maneira que a largura do foco efetivo de raios-X é ampliada de modo a abranger toda a amostra evitando-se efetuar varredura. A difração assimétrica também torna o feixe de raios-X altamente paralelo; no presente arranjo a divergência do feixe incidente é de 1,5 segundos de arco. Nestas condições, torna-se possível obter-se imagens topográficas de alta resolução. A sensibilidade para detectar-se tensões na estrutura cristalina é de $\Delta d/d \cong 10^{-5}$. A

grande vantagem deste método é podermos obter o perfil de difração (“rocking curve”), que corresponde a própria imagem topográfica. O “rocking curve” está diretamente relacionado à quantidade de tensão gerada pelos diversos tipos de defeitos estruturais na amostra cristalina.

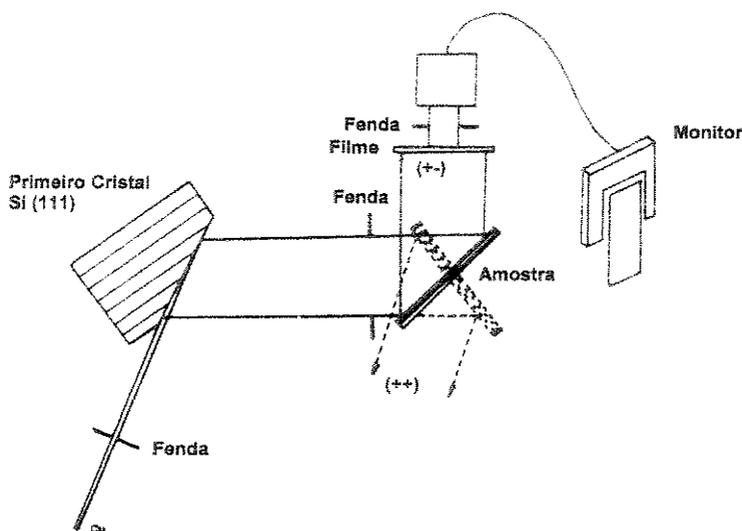


Figura 10. Sistema topográfico de dupla reflexão, arranjo não paralelo [47]

As topografias por reflexão de cristal duplo (arranjo não-paralelo) e as “rocking curves” em lascas mistas e de segunda da mina de Batatal, MG, foram observadas para comparar os defeitos estruturais tais como distorção da rede.

As “rocking curve” mostradas na Figura 11 correspondentes a lasca de segunda (linha preta) e mista (linha vermelha) contrastam com a que corresponde um quartzo sintético (linha verde). A medida que a graduação das lascas decresce de mista, segunda, terceira e quarta aumenta o número de “boundaries” e mosaicos nas imagens topográficas acompanhadas de um alargamento dos picos de difração. É comprovado [48] para as lascas de terceira e quarta os perfis devidos as raias $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ não estão resolvidos em virtude do acúmulo de tensão correspondentes a alta concentração de defeitos nas lascas. As três curvas foram construídas na mesma escala de ângulo θ de Bragg e nelas pode ver-se que a largura a meia altura no pico

correspondente à radiação $K\alpha_1$, é muito maior na lasca de segunda do que na lasca mista, a ponto dos perfis, devido a $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, não serem mais resolvidos.

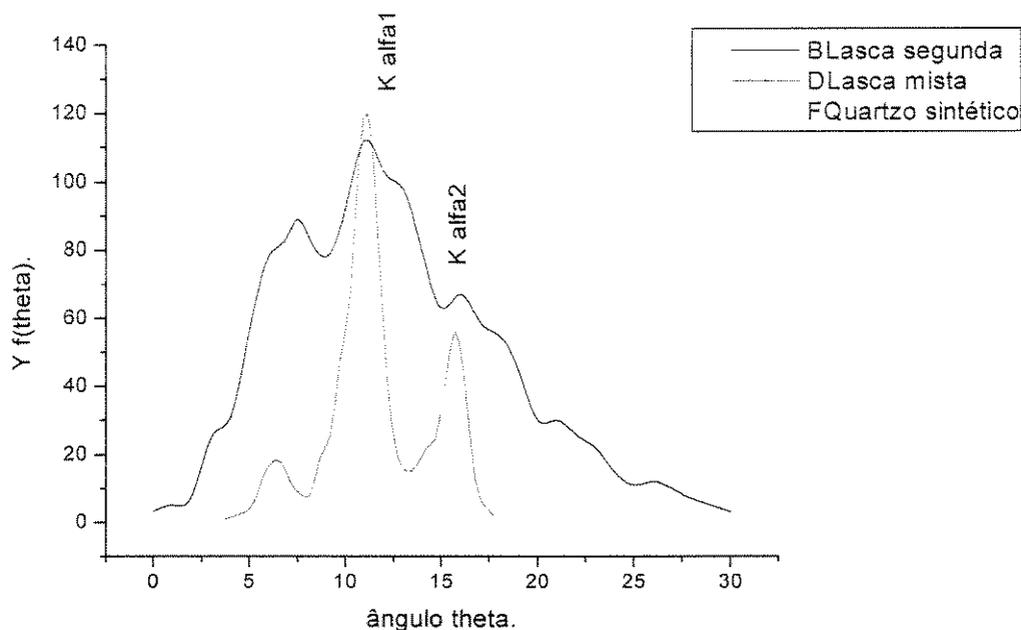


Figura 11. Perfis de difração de raios-X de lasca de segunda, mista e quartzo sintético [47].

Utilizando o arranjo do duplo cristal não paralelo, estudaram-se as larguras à meia altura das rocking curves para diferentes graduações de lascas. Na Figura 12, a largura meia altura observada no quartzo sintético é também mostrada como referência, pode-se ver que para as lascas de Batatal de primeira e mista ela é comparável com a de quartzo sintético, por outro lado, a lasca de segunda mostra uma relação largura a meia altura muito grande, que é interpretada como resultado da grande concentração de micro-trincas.

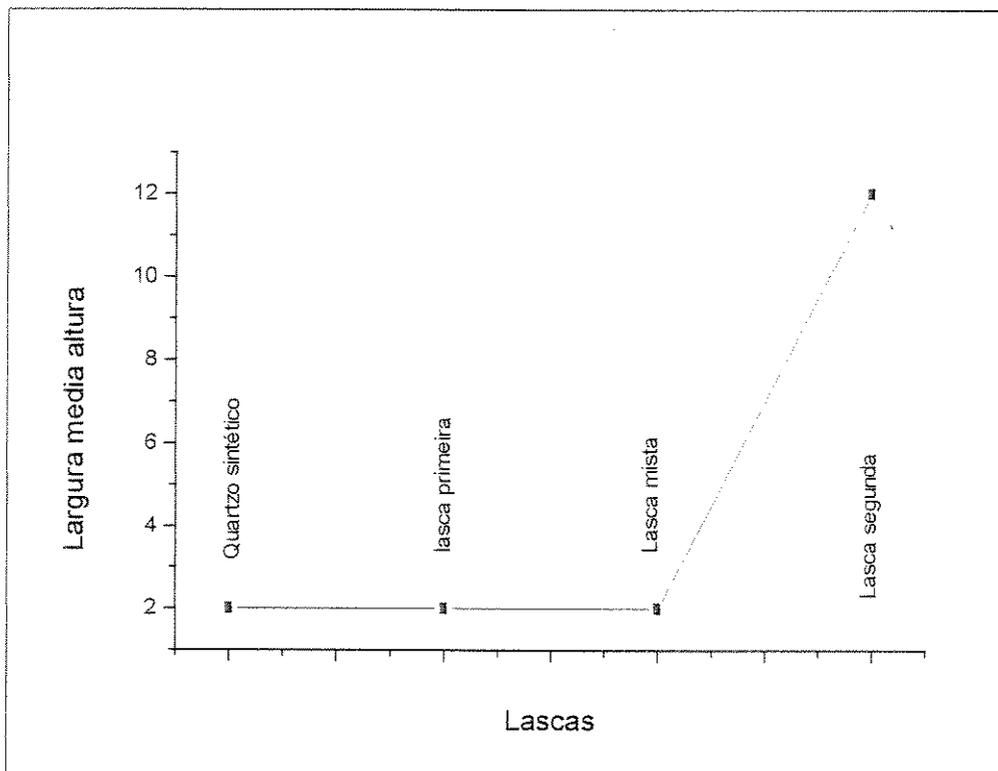


Figura 12. Relação entre largura a meia altura e graduação das lascas de Batatal. [47]

No LIQC, também têm sido conduzidos estudos e desenvolvimento de metodologias para determinação de impurezas em quartzo natural e sintético, utilizando-se técnicas de espectrofotometria de absorção atômica, AAS, espectrofotometria de fluorescência de raios-X e FRX. Nessas metodologias incluem-se as técnicas de aberturas de amostras (dissolução, concentração ou diluição sem contaminação) e método de análise de alta confiabilidade denominado Processo Auto Consistente, que, através de um tratamento estatístico por meio de análise de variância, é possível diferenciar-se os conteúdos de impurezas presentes em lascas graduadas como 1^a, 2^a e 3^a [14] [49]. Foram realizados estudos sistemáticos por AAS de vários elementos como Al, Ti, Fe, Na, K, Ca, Mn, Cr, Cu, Mg e Li em lascas de quartzo classificadas por inspeção visual como de 1^a, 2^a etc. provenientes da mesma jazida, assim como de lascas de quartzo coletadas de dezenas de jazidas diferentes, espalhadas pelos principais cinturões de quartzo do Brasil [14][41][49][50]. Este estudo permitiu correlacionar os níveis de impurezas com a localização geográfica e características geológicas das jazidas de onde foi obtido o quartzo [15], assim como, para contribuir ao melhor conhecimento das propriedades deste material.

Na década de 80, o LIQC/FEM/UNICAMP desenvolveu uma metodologia de classificação de lascas graduadas baseando-se em propriedades físicas e químicas (análise de impurezas, análise de atenuação ultra-sônica, medidas de densidade e análise por topografia e goniometria de raios-X). Muito embora contando com o aval e interesse do Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia (DNPM-MME), a implantação desta metodologia não chegou a ser utilizada pelos exportadores, que alegaram falta de recursos.

Uma vasta gama de aplicações do quartzo, com alto valor de agregação utilizam o pó de quartzo de alta pureza como matéria-prima. Em geral, os pós de quartzo comerciais são oriundos das lascas de quartzo brasileiro ou quartzos de complexos pegmatíticos, como os da Índia ou alaskitos da Carolina do Norte. A partir dos alaskitos foi fabricado, no final da década do 60, e com maior intensidade na década de 70 e 80, o quartzo IOTA, beneficiado por um método desenvolvido pela GE Quartz Inc. dos EUA e Toshiba Ceramics do Japão. A sua utilização para a fabricação de sílica vítrea foi fundamental para a tecnologia do silício e semicondutores para microeletrônica nos EUA e Japão [51]. As etapas geralmente empregadas no processo de purificação destes minerais são flotação, separação magnética e posteriores lixiviações com variados solventes, como ácidos [52], organo fosfato [53] ou bifluoreto de amônia (HN_4HF_2), indicado na substituição de HF, pelo baixo custo e menor toxicidade [54] entre outros. Trabalhos mais recentes utilizam etapas iniciais de calcinação do pó de quartzo à temperatura de 750 °C [55] ou 1400 °C [56] com posterior moagem, separação magnética de Fe_2O_3 ou por decantação, e ainda, etapas de lixiviação ácida (15-20% HCl a razão 1:1 quartzo/HCl).

2.3.3. Processo de eletrodifusão (“sweeping”) em quartzo.

O processo de eletrodifusão (“sweeping”) consiste em difundir íons de impurezas numa direção preferencial através da aplicação de um campo elétrico intenso paralelo ao eixo Z, direção cristalográfica [0001], do cristal de quartzo, à temperaturas elevadas na faixa de 400 a 550 °C. A eletrodifusão em quartzo tem como finalidades principais tornar o quartzo resistente à radiação e minimizar a formação de “etch channels”, que são canais cavados ao longo das linhas de discordância, que surgem quando o material é submetido ao ataque químico [17]. O

“sweeping” pode também ser utilizado como uma técnica alternativa para a eliminação de íons alcalinos no quartzo.

A aplicação mais antiga da eletrodifusão é tornar o quartzo resistente à radiação para a utilização em osciladores e filtros de alta precisão aplicados em dispositivos aeroespaciais. Neste caso, a eletrodifusão pode ser realizada em atmosfera de ar, hidrogênio, nitrogênio ou no vácuo, ocorrendo a eliminação das impurezas alcalinas intersticiais Na, Li, K, que estão associadas com o Al substitucional. No caso da eletrodifusão ser realizada no ar, os alcalinos originais na amostra serão substituídos por prótons provenientes do vapor de água da atmosfera [57]. O movimento dos íons através das amostras de quartzo está diretamente relacionado à condutividade iônica, que no caso de um único tipo de íons mobilizado, a condutividade σ , pode ser expressa como $\sigma = ne\mu$ (onde n é a densidade de íons, e é a carga do elétron e μ é sua mobilidade). A mobilidade está diretamente relacionada ao coeficiente de difusão [58].

Capítulo 3. Problemática do Quartzo Brasileiro

3.1. Economia do quartzo no Brasil

O consumo interno brasileiro foi de cerca de 27 toneladas de lascas, em 1987, e de 206 toneladas de lascas em 1990. As exportações de lascas e quartzo em bruto, em 1987, foram de 3.674 ton e em 1990, de 1.347 ton. As importações brasileiras da cadeia produtiva do quartzo são quase totalmente constituídas por produtos manufaturados e totalizaram em 1990 cerca de US\$ 10 milhões. Em 1998, foram produzidas 1.594,2 ton de minérios de cristal de quartzo, com um valor estimado, valor FOB de US\$ 1.250.474 contra 2.168,5 ton e US\$ 1.585.400 em 1997, registrando uma queda 98/97 de 26.5% em volume físico e 21% em valor [32][59].

Em relação ao quartzo grau metalúrgico, destinado a fabricação do silício metálico e de ferro-ligas a base de silício, a sua extração anual hoje é de aproximadamente 2 milhões de toneladas e os preços variam de US\$ 10 por tonelada nos garimpos e até US\$ 20 por tonelada colocada nas empresas fabricantes de silício.

Cerca de 5 mil toneladas constituem a produção de lascas e cristais de quartzo hialinos e semi-hialinos destinados à indústria do quartzo cultivado e “sílica glass”. A lasca de terceira é tradicionalmente matéria prima para a indústria do quartzo sintético é exportada a US\$ 1 por kg e a lasca de primeira, para sílica glass de alta transparência a US\$ 4 por kg.

A produção de silício e ferro-ligas à base de silício no Brasil, cresceu de 196,3 mil toneladas em 1978 para 492,9 mil toneladas em 1987 e 650,9 mil toneladas em 1996, exigindo a

expansão da atividade de extração do quartzo de 600 toneladas para 1,5 milhão de toneladas, e 1,9 milhão de toneladas nos respectivos anos de 1978, 1987 e 1996. Atualmente, 7 empresas produzem silício metálico e 12 produzem ferro-silício no país. Em 1996, as exportações alcançaram 307 mil toneladas correspondendo a um valor de 344 milhões de dólares [59].

3.2. Geração de rejeitos de quartzo das indústrias de silício

Tradicionalmente, a indústria de extração e processamento mineral é uma das atividades que mais contribuem em causar grandes impactos, tanto ambientais, quanto sociais. A atividade de mineração usualmente ocasiona uma remoção significativa de vegetação, rochas e solos, além de contaminar rios e particularmente o lençol de água subterrânea, sendo este último pouco visível, mas que representa uma crescente ameaça para a humanidade. Em termos sociais, é flagrante a sua influência em termos de qualidade de vida dos mineradores e dos moradores próximos à área de atuação. Em grande parte dos países do hemisfério norte existe uma preocupação crescente em minimizar os aspectos ambientais da indústria de mineração através do desenvolvimento de modelos com contornos bastante abrangentes [60].

No caso da mineração do quartzo, basicamente, pode-se classificar as atividades de extração e classificação em duas categorias distintas:

- (1) Lascas de quartzo de graduação 1^a a 3^a, que se processa de forma manual através de garimpeiros autônomos e seus familiares, ou de pequenas empresas. A quantidade de lascas produzidas é da ordem de 10.000 a 20.000 toneladas/ano, sendo que a quantidade de rejeitos gerada na classificação das lascas é da mesma ordem (cerca de 15.000 toneladas/ano).
- (2) Lascas de 5^a e 6^a, para a indústria de silício e ferro-silício, por outro lado envolve um volume muito maior, aproximadamente 2 milhões de toneladas/ano. Usualmente são empregadas máquinas pesadas e dinamite, sob a administração de empresas de porte médio. Pela ordem de magnitude em relação à atividade manual do garimpeiro das lascas de 1^a a 3^a, os danos ambientais neste caso são mais significativos. A quantidade de

rejeitos de lascas de quartzo geradas nos diversos estágios de extração, “crushing”, transporte, lavagem e seleção é de aproximadamente 15% do total extraído, o que equivale a ~300.000 toneladas/ano.

Como foi discutido no Capítulo 2 deste trabalho, o processo manual das lascas graduadas é puramente baseado no princípio de transparência visual das lascas, de modo que a preparação e a classificação de uma lasca de primeira se processa martelando-se um bloco maior em pequenos fragmentos (“lascas”), excluindo os defeitos visuais, tais como, inclusões sólidas e fluidas, fraturas, e colorações. Somente as lascas totalmente transparentes e sem nenhuma imperfeição visual são consideradas de primeira, sendo o restante descartado, caso este garimpeiro não esteja interessado em lascas de outras graduações. Outro fator limitante é o tamanho das lascas, cuja massa normalmente situa-se no intervalo de 10 – 50 gramas. Lascas menores que o limite inferior também são rejeitadas.

No caso das lascas de 5^a ou 6^a para a fabricação de silício ou ferro-silício, a dimensão média considerada é de 5-7.5 cm de diâmetro (da ordem da dimensão de uma bola de tênis). As lascas de pequenas dimensões são descartadas. A principal razão se prende a porosidade da carga no forno de redução, em vista da necessidade de permeabilidade dos gases gerados na reação carbotérmica (parte inferior do forno de redução).

3.3. Exaustão das reservas de quartzo

De acordo com os dados do Departamento Nacional de Produção Mineral [32], a quantidade total das reservas conhecidas de quartzo no Brasil chega a ordem de 60 milhões de toneladas. Assim sendo, se não for estabelecida nenhuma distinção entre as reservas de quartzo de alta qualidade e o quartzo mais abundante, como é o caso do quartzo de origem pegmatítica, e outras fontes alternativas (tais como o quartzito), as reservas brasileiras de quartzo, consideradas a de melhor qualidade do mundo, poderão ser exauridas em poucas décadas. Uma estimativa de

exaustão do quartzo brasileiro em função da sua utilização para silício é apresentada considerando-se três cenários [61]:

Cenário 1: mantendo-se *stricto sensu* o ritmo da atual produção de 0,2 e 0,5 milhão de toneladas/ano de silício metálico e ferro-silício, respectivamente;

Cenário 2: aumentando-se a produção para 0,4 e 0,5 milhão de toneladas/ano de silício e ferro-silício;

Cenário 3: aumentando-se ainda mais para 0,4 e 1 milhão de toneladas/ano de silício e ferro-silício.

O tempo de exaustão dos recursos quartzíferos do Brasil é representado na Tabela 3 para os três cenários.

Tabela 3. Tempo de exaustão das reservas quartzíferas no Brasil para três cenários [61].

Razão de produção	Tempo para exaustão (anos)
cenário 1	30
cenário 2	25
cenário 3	15

Capítulo 4. Materiais e Métodos

As técnicas de caracterização desenvolvidas no LIQC, descritas no Capítulo 2, deram as bases para a classificação científica das lascas utilizadas nesta tese, servindo de “background” na caracterização das mesmas, cujos resultados são desenvolvidos a seguir. Participam da metodologia as técnicas de análise: Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX), Espectroscopia Infravermelho (IV), as técnicas de purificação “quench-leach” e “crush-leach” e eletrodifusão (“sweeping”), cujas metodologias e finalidades são explicadas no presente capítulo.

4.1. Técnicas de análise

4.1.1 Análise química das lascas de quartzo por espectrofotometria de absorção atômica

A caracterização das impurezas em lascas de quartzo para aplicação em alta tecnologia necessita de um controle de qualidade rígido e de análises bastante confiáveis. Uma das técnicas que se adaptam a estes requerimentos é a espectrofotometria de absorção atômica (AAS) que é largamente usada na determinação de impurezas nos mais diversos materiais, sendo também indicada para análises de materiais geológicos incluindo o quartzo, com precisão e confiabilidade [62].

A técnica de AAS é um método analítico baseado na absorção da luz ultravioleta ou visível por átomos no estado de vapor. O elemento a ser determinado é dissociado na chama através da

evaporação do solvente, deixando um resíduo sólido; sucessivamente ocorre a vaporização do sólido com dissociação dos átomos componentes, que inicialmente estarão no estado fundamental. Alguns átomos podem ser excitados pela energia térmica da chama a níveis de energia mais elevados, atingindo uma condição em que a matéria irradia. A extensão desta energia de absorção de uma fonte de radiação é medida fotometricamente e comparada com a solução padrão contendo uma quantia conhecida do elemento que se deseja analisar. Para serem feitos estes estudos é utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica que consta de uma fonte de luz (lâmpada de cátodo oco), um atomizador, um monocromador e um detector. O instrumento consta também, de um sistema óptico que acopla os componentes principais a um sistema de processamento que converte os sinais detectados dentro de uma forma que pode ser facilmente quantificada e a energia suprida. (Figura 13).

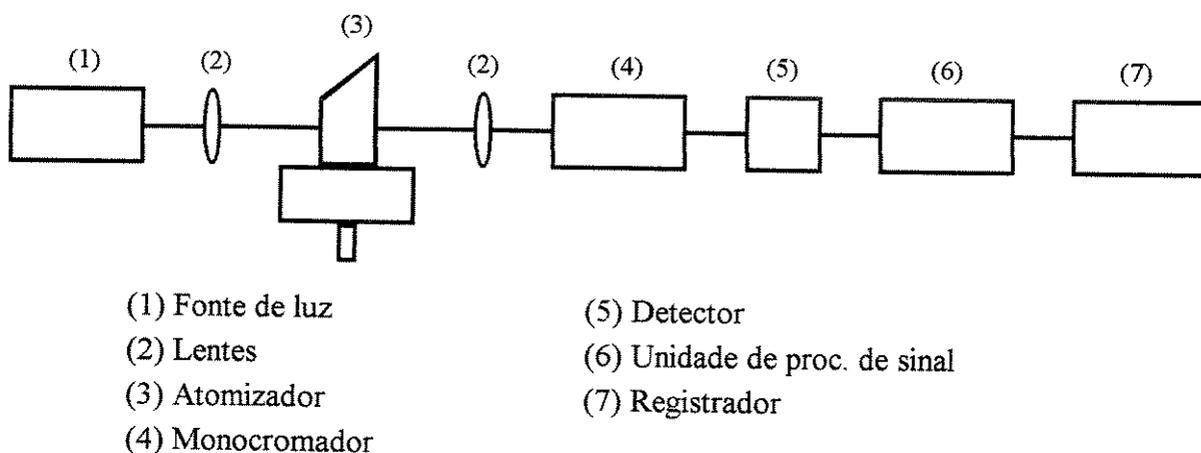


Figura 13. Esquema do espectrofotômetro de AAS.

A absorção atômica ocorre somente para um determinado comprimento de onda, o qual é estritamente específico para o elemento em estudo. Portanto é necessário o uso de uma fonte de luz que emita o comprimento de onda que coincida com o do elemento em estudo. Esta fonte de luz é denominada de lâmpada de cátodo oco.

Conforme a concentração do elemento da amostra, haverá uma absorção maior ou menor da radiação de ressonância, esta sofre uma atenuação em sua intensidade ao atravessar a chama. O

monocromador é ajustado para isolar a radiação de ressonância e eliminar as demais radiações adjacentes. O fotodetector mede a intensidade da radiação de ressonância que atravessa a chama. A absorção atômica obedece a lei de Beer: a absorvância A (Equação 4.1) é dada pela razão do logaritmo da intensidade do sinal de luz incidente I_0 pela luz transmitida I_t .

$$A = \log (I_0/I_t) = K \cdot L \cdot N = a_1 \cdot \text{Conc. (ppm)} \quad (4.1)$$

Onde,

K é a constante relacionada ao coeficiente de absorção,

N é a concentração de impurezas na chama (número de átomos por cm^3),

L é o comprimento do percurso através da chama (cm),

A_1 é o fator determinado pela calibração.

Conc. (ppm) é a concentração de impurezas na solução amostra.

Para pequenos valores de absorvância, esta é função linear. Quando as absorvâncias das soluções padrão (às quais são tidas como por exemplo: 1, 2 e 3 ppm) são representadas em função das concentrações, será obtida uma curva como mostrado na Figura 14. Procura-se sempre trabalhar numa faixa em que exista linearidade, e assim sendo, esta reta é denominada curva de calibração para cada elemento particular. A concentração do elemento em uma amostra não conhecida pode ser determinada pela absorvância de cada concentração da solução padrão da curva de calibração.

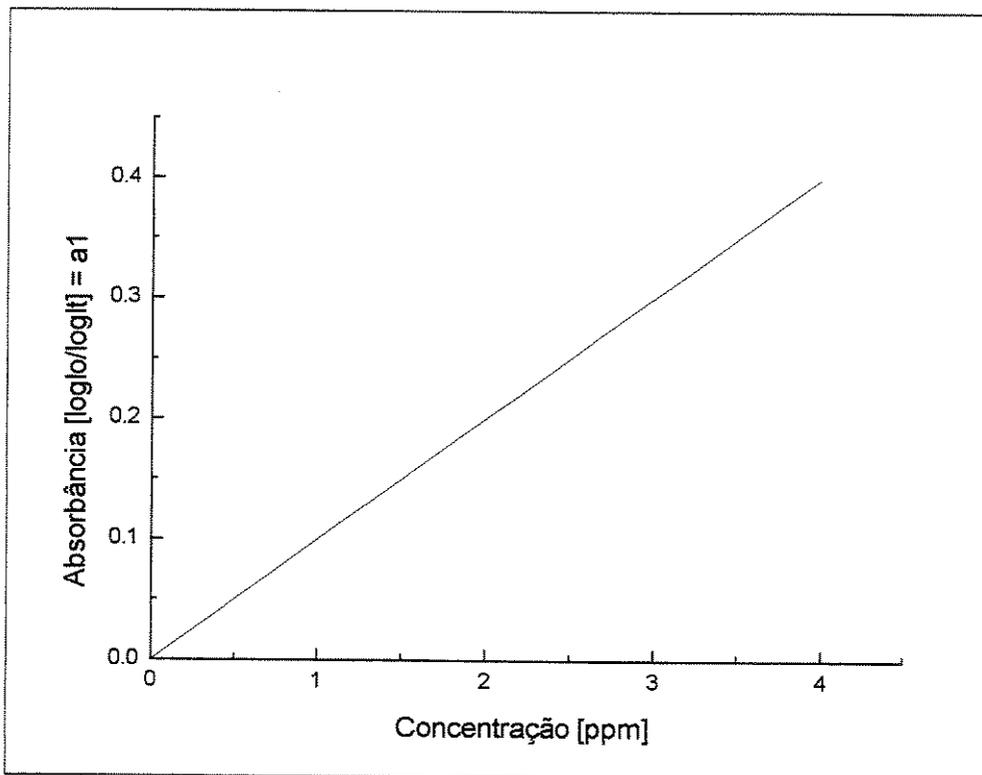


Figura 14. Exemplo de uma curva de calibração de AAS.

A AAS é um método que produz resultados quantitativos através de comparação com soluções conhecidas (soluções padrão). Portanto, é de suma importância a exatidão no preparo de soluções padrão. No caso de soluções muito diluídas, as concentrações são expressas em partes por milhão (Equação 4.2)

$$\text{Ppm} = (\text{massa do soluto}) / (\text{massa da solução} \times 10^6) \quad (4.2)$$

Usualmente as soluções padrão encontram-se preparadas em concentração de 1000 ppm. Portanto, torna-se fácil a diluição para outras diferentes concentrações desejáveis. A precisão, exatidão e sensibilidade obtidos pela AAS depende da atenção dada à coleta da amostra, preparação e apresentação. Um dos problemas que seriamente perdura nas análises de quartzo é a contaminação. Imaginação e discernimento são requeridos para evitar ou detectar e contabilizar a

contaminação a qual pode ocorrer para todos os estágios, desde lavagem dos materiais até completar a análise da amostra.

Para a preparação do pó de quartzo devem ser seguidos os seguintes passos:

- 1) Moer as lascas de quartzo em pedaços pequenos.
- 2) Colocar em bequer de teflon ou polietileno.
- 3) Adicionar HF (46 %) – (1:1) – H₂O por 30 minutos. Com um volume suficiente para cobrir as lascas.
- 4) Descartar o HF.
- 5) Lavar as lascas com água deionizada (4 ~ 5 vezes).
- 6) Lavar com C₂H₂OH.
- 7) Secar a quente (temperatura ~ 120 °C).
- 8) Esfriar.
- 9) Colocar em cadinho de porcelana.
- 10) Levar ao forno (500 °C ~ 600 °C).
- 11) Quenching (Retirar as lascas do forno colocando-as em um bequer de 500 ml contendo água deionizada).
- 12) Secar (~120 °C).
- 13) Preparar o pó utilizando almofariz de “quartz glass”.
- 14) Levar para granulação de 100 mesh.
- 15) Guardar em saco plástico, ou pote plástico, previamente esterilizado.
- 16) Etiquetar.

Para a preparação da solução amostra devem seguir-se os seguintes passos:

- 1) Utilizar 1gr. de pó de SiO₂.
- 2) Num bequer de teflon ou platina adicionar 30 ml de HF ao 46 %.
- 3) Aquecer (~ 120 °C).
- 4) Diluir.

- 5) Adicionar (HNO_3 (65 %) 10 ml + H_2O deionizada 10 ml).
- 6) Aquecer ($\sim 120^\circ\text{C}$) até volatilizar de 20ml para 2ml.
- 7) Transferir para balão volumétrico de 50 ml.
- 8) Completar o volume com água deionizada.

A limpeza dos materiais utilizados na preparação das amostras e preparação da solução padrão é o primeiro passo para evitarmos a contaminação. Por isto é de fundamental importância a lavagem de alguns materiais específicos como béqueres de teflon, balões volumétricos, pipetas, almofarizes, béqueres de pyrex, cada um dos quais têm uma técnica especial de manuseio.

Em trabalhos de análises por AAS as condições para manter a confiabilidade e reprodutibilidade de dados envolvem três fatores que influenciam as ambigüidades ou erros:

1) Processo de preparação da solução padrão.

Soluções padrão para elementos a serem analisados deverão ser preparadas com as mesmas séries de concentrações. Os erros podem estar relacionados ao preparo da solução padrão que envolve a calibração do aparelho volumétrico, por exemplo: pipetas e balões podendo não livrar ou conter o volume líquido indicado por suas graduações, aqui também se pode envolver o erro do analista para efetuar a operação com exatidão.

2) Processo de preparação da solução amostra.

As soluções amostra deverão ser preparadas, no primeiro estágio, a partir de uma quantidade padrão da amostra em pó e do volume de solução. Isto é necessário para manter a boa confiabilidade nas medidas das concentrações de impurezas. O processo de preparação da solução amostra pode também estar envolvendo erros relacionados com contaminação no seu preparo. Deve-se levar em consideração a lavagem do material utilizado. Também deve ser considerada a pureza dos reagentes usados na abertura das amostras que podem conter impurezas prejudiciais. Na pesagem da amostra utilizando balança analítica podem também ser introduzidos erros internos onde as resultantes de pesos mal calibrados podem ser acrescidas ao produto final somando-se os erros. Fatores intrínsecos à instrumentação e modos de operação, como por exemplo, a flutuação da chama, ajuste do queimador e instabilidade do sistema eletrônico no equipamento do "AAS", podem influenciar na reprodutibilidade dos dados das análises.

No LIQC foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica da Shimazu modelo AA-670 que foi operado de duas maneiras denominadas “Modo Regular” e “Modo Auto Consistente”.

O Modo Regular é o modo simplificado de operação do AAS que permite realizar análises mais rápidas de modo a serem mais econômicas em termos de combustível. Porém, os dados obtidos não são úteis para serem analisados por manipulação estatística. Para operação no Modo Regular, primeiramente preparamos, a partir de uma mesma amostra, duas soluções independentes e para cada solução são feitas duas leituras, obtendo-se assim a média do valor de cada solução. Desta forma os resultados das duas soluções são comparados chegando-se à média entre os valores.

O Modo Auto Consistente de operação foi proposto com o objetivo essencial de realizar medidas repetidas de uma mesma amostra a fim de estimar a exatidão da concentração, sendo esta analisada por tratamento estatístico. Por outro lado, isto é necessário para confirmarem-se as condições operacionais do equipamento durante o processo de medida das soluções amostra.. Portanto, considerando-se a probabilidade de variações devido a erros indeterminados, utilizamos o Tratamento Estatístico dos Dados Analíticos [14]. Na prática, para cada amostra analisada (pó), foram preparadas duas soluções da amostra e feitas três medidas (mínimo) para cada solução. Em vista disto, se for desejado manter-se a confiabilidade nos dados das análises, especialmente, nos casos de baixas concentrações de impurezas, deverá ser aplicado o Modo Auto Consistente na operação do AAS. Entretanto, no caso de análises em que não se requeira alta confiabilidade, usualmente poderá ser aplicado o Modo Regular de operação do AAS.

Os limites de detecção de concentrações de impurezas em soluções amostra são determinados essencialmente por dois fatores como “sensibilidade” e “ruído” no instrumento AAS. As relações entre absorvância medida, (Abs.), e concentração de impurezas, [conc (ppm)], na solução amostra são representadas usualmente segundo a Equação 4.3.

$$\text{Abs.} = a_1 \cdot \text{conc (ppm)}, \quad (4.3)$$

O fator a_1 é definido como “sensibilidade” dependendo da performance do instrumento, da condição de chamas, das características de solução, e das propriedades do elemento a ser detectado. Os valores medidos de a_1 são evoluídos como “ a_{1s} ”. No instrumento AAS, tipo Shimadzu AA-670, o limite de detecção do valor de Abs é limitado a um valor igual ou maior que 0.0001 ppm. Logo, a determinação mínima de concentração de impurezas, C_m , pode ser estimada pela Equação 4.4.

$$C_m = 0.0001 / a_{1s}. \quad (4.4)$$

Os valores estimados do limite de detecção obtidos no LIQC aparecem listados na Tabela 4 [61]

Tabela 4. Limite de detecção por AAS (ppm) [62]

Al	Ca	Fe	Li	Mg	Mn	K	Na
0.05	0.002	0.01	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001

4.1.2. Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é um método instrumental não destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas, baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas. Isto é, quando o feixe de raios-X primário irradiar a amostra, as análises quantitativas e qualitativas podem ser realizadas pela excitação secundária dos elementos (ou seja pela emissão dos raios-X secundários também chamados raios-X fluorescentes) através do espectrômetro e pela medida das linhas espectrais secundárias que têm comprimentos de onda característicos para cada elemento e intensidades relativas à sua concentração, [63].

Além da emissão dos raios-X fluorescentes característicos dos elementos contidos na substância. Também são emitidos raios-X espalhados Thompson (elásticos) e raios-X espalhados Compton (inelásticos). Estes raios-X espalhados são a causa do “background” do espectro dos raios-X fluorescentes e são também convertidos em energia térmica ou fotoelétrica. Os raios-X fluorescentes são originados da seguinte maneira: quando os raios-X incidentes ou o feixe de elétrons colide com um elétron da camada K e retira-o de sua órbita, um outro elétron move-se para a camada K, vindo de uma camada mais externa, e origina os raios-X característicos correspondentes à diferença de energia entre a camada externa e a camada K. Os raios-X característicos que são gerados quando o elétron move-se da camada L para a camada K, são chamados linha $K\alpha$ (raios-X característicos excitados pelos raios-X incidentes são chamados raios-X fluorescentes) (Figura 15).

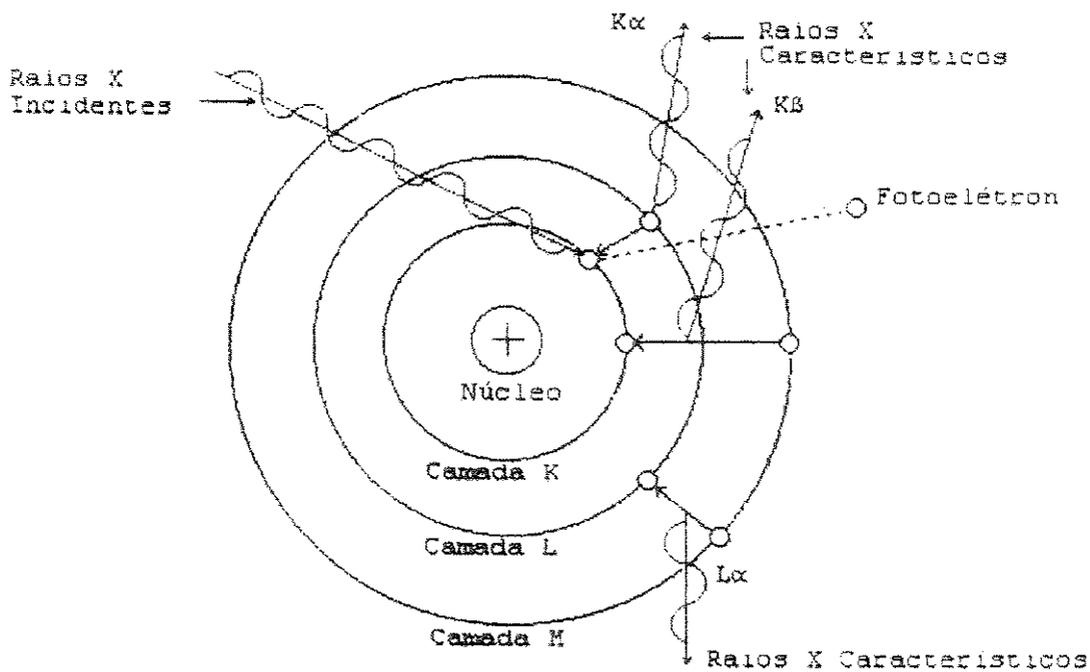


Figura 15. Excitação dos raios-X característicos.

Para medir os raios-X fluorescentes é utilizado um equipamento que conta basicamente com os seguintes dispositivos:

i) Gerador de raios-X: uma unidade projetada para gerar alta voltagem estável (10 a 100 kV) com potência máxima de 4 kW a ser aplicada no tubo de raios-X.

ii) espectrômetro: uma unidade projetada para realizar a detecção com alta resolução espectral dos raios-X fluorescentes emitidos pela amostra.

iii) Painel do circuito eletrônico: uma unidade projetada para controle e automação das medidas para aquisição dos dados e análises, (Figura 16).

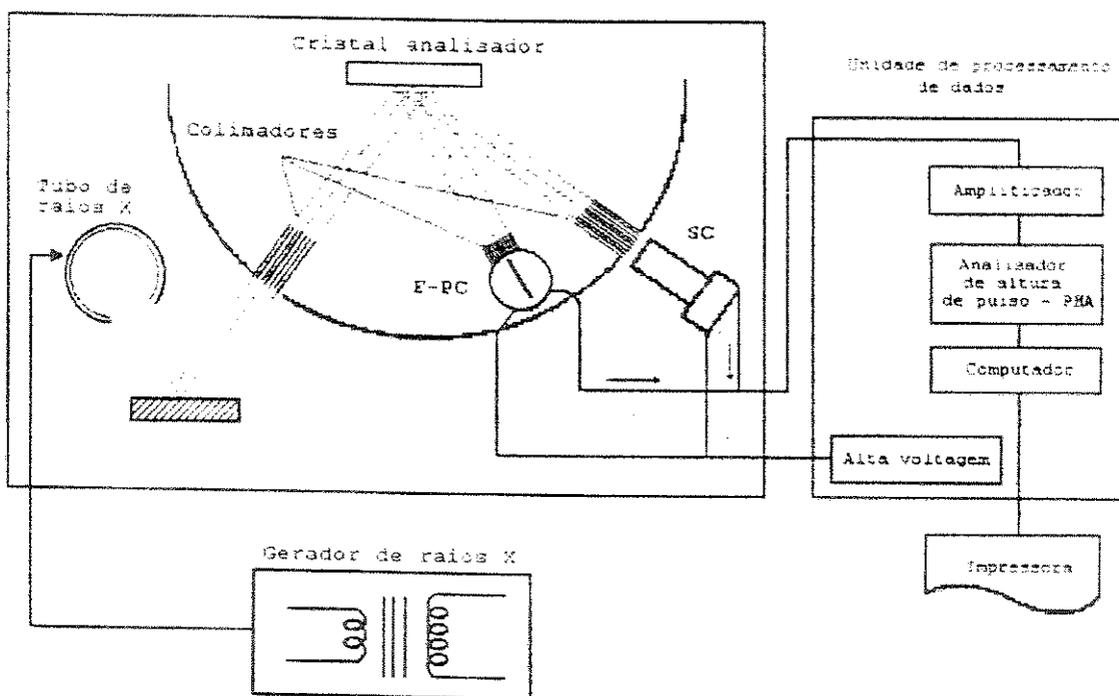


Figura 16. Diagrama de blocos do espectrômetro de raios-X.

Neste trabalho foi utilizado o espectrômetro RIX-3100 da Rigaku International Corporation [63]. No RIX-3100, a fonte de radiação utilizada é um tubo de raios-X de 4 kW com um alvo de Rh. O sistema de monocromadores possui 8 cristais analisadores que possibilitam realizar análises de elementos leves e pesados. O espectrômetro possui dois detectores, contador de

cintilação (SC) com linearidade de contagem até 1,000,000 cps para análise de elementos pesados e contador proporcional com fluxo de gás (F-PC) P-10, com linearidade de contagem até 2,000,000 cps, para análise de elementos leves ($Z \leq 23$). A aquisição de dados, controle do goniômetro, condições de operação do espectrômetro são controlados por um computador tipo PC. Outras características do moderno espectrômetro RIX 3100 são:

- i) A potência de 4 kW permite aumentar a sensibilidade em 1.5 e 2 vezes para analisar elementos pesados e leves, respectivamente, comparado a um espectrômetro convencional de 3 kW.
- ii) Permite analisar áreas a partir de 1 mm de diâmetro.
- iii) Possui uma excelente resolução angular que permite analisar elementos leves a partir de berílio e na ordem de parte por milhão.

Para realizar uma análise quantitativa, há vários métodos, tais como, a calibração linear, padrão interno, medidas de radiações espalhadas, cálculo do coeficiente de absorção de composição medida; sendo que todos estes métodos necessitam de correções do “background” e da absorção de fluorescência de raios-X pela matriz. O RIX 3100 possui um software para realizar cálculos quantitativos pelo método dos parâmetros fundamentais. Este software dispõe de uma biblioteca de sensibilidade para cada elemento. Utilizando esta biblioteca pode-se comparar as intensidades medidas em uma escala de intensidades teóricas e determinar o possível valor da concentração. Com o advento de microcomputadores de alta performance e um avanço importante no algoritmo computacional tornou-se possível calcular teoricamente as intensidades de raios-X fluorescentes de uma determinada amostra utilizando-se os parâmetros fundamentais, os quais dependem da composição química, das constantes físicas e dos fatores instrumentais.

O método dos parâmetros fundamentais [65] permite determinar a composição analítica de uma amostra a partir da intensidade da linha do analito (elemento a ser analisado) e valores tabelados de três parâmetros fundamentais: a distribuição espectral primária, o coeficiente de absorção e o campo fluorescente. A característica principal deste método consiste na realização da análise da composição de uma amostra com um número mínimo de amostras padrões, no mínimo uma, quando disponíveis, ou ainda, sem nenhum padrão quando não se dispõe destes.

No método dos parâmetros fundamentais assume-se que a amostra é homogênea, de espessura infinita e a superfície plana. Além disso, ao invés de assumir que o espectro incidente primário é descrito por valores médios do comprimento de onda efetivo, o método utiliza a distribuição espectral do feixe primário. Esta distribuição pode ser estudada teoricamente ou pode ser medida para um tubo de raios-X com um determinado alvo, potencial e tipo de fonte de alimentação. O procedimento básico de análise pelo método dos parâmetros fundamentais, consiste em supor, inicialmente, uma determinada composição da amostra. Usualmente, isto se faz comparando-se a intensidade da linha do elemento analisado à intensidade da linha dos outros elementos da amostra e ajustando-se esses valores relativos da concentração, até que a soma das concentrações de todos os elementos na amostra seja igual a 100%. A seguir, o software calcula as intensidades teóricas que estão associadas a essas concentrações e as compara aos valores de intensidades medidas na amostra. Interativamente, o software ajusta o valor da concentração até que as intensidades teóricas e as intensidades medidas sejam iguais. Quando isto ocorrer o processo finaliza-se e o valor da concentração associada à intensidade teórica será aquele que corresponde à concentração do elemento analisado.

Na Figura 17 mostra-se um diagrama de fluxo que ilustra o procedimento usado pelo software dos parâmetros fundamentais para determinar a composição analítica de uma amostra desconhecida.

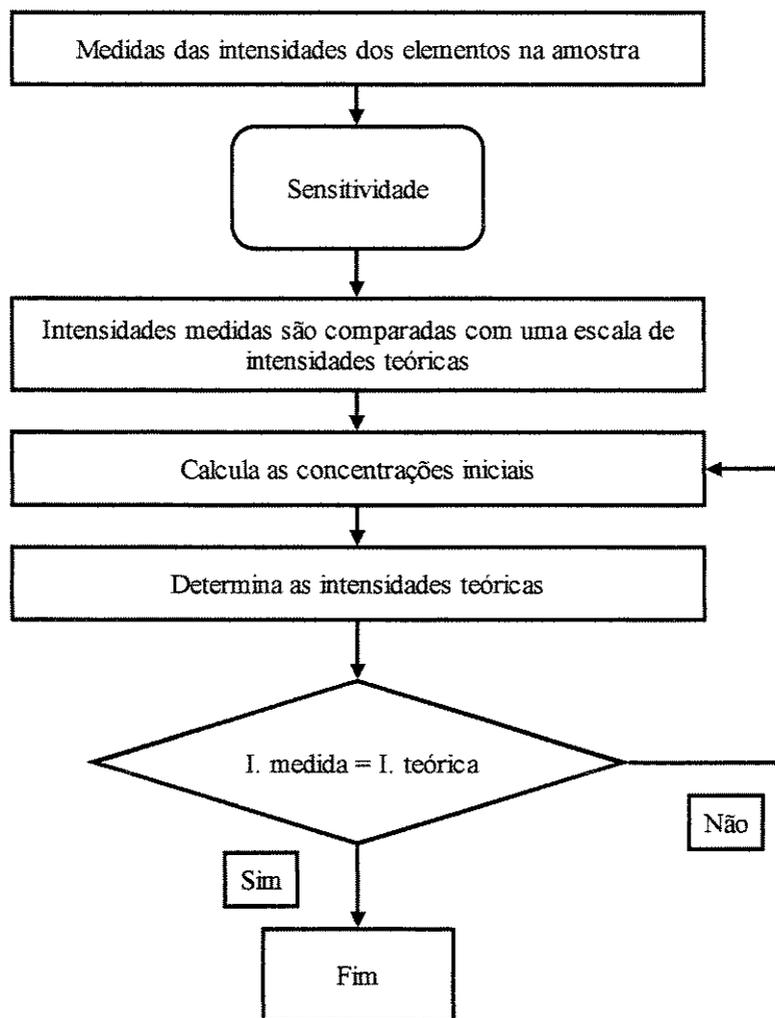


Figura 17. Fluxograma do método dos parâmetros fundamentais

A seguir é descrito o procedimento operacional na análise quantitativa utilizando-se do método dos parâmetros fundamentais

a) Seleção das condições de medida

Consiste em determinar a relação voltagem-corrente, características da ótica, condições de background, etc, para cada elemento durante uma medida. Para iniciar a aplicação do método dos

parâmetros fundamentais, deve-se criar condições de medida para cada um dos elementos a serem analisados.

b) Seleção das condições de grupo

Deve-se cuidar que os elementos a serem analisados formem parte de um mesmo grupo. Para esse grupo deverão ser especificadas determinadas condições, isto é, tipo de amostra (“bulk” ou filme fino), método de análise (Parâmetros Fundamentais), diâmetro de diafragma, biblioteca para análise, etc.

Para serem definidas as condições do grupo, também deve ser especificada a condição de medida definida no passo anterior, as unidades em que serão expressos os resultados e o modo como cada elemento é definido para a análise (UNK, BAL, FLUX, etc.). Uma vez definidas as condições de grupo, estas deverão ser guardadas com um nome que identifique o grupo.

c) Registro de amostras padrões

No método dos parâmetros fundamentais são necessárias uma ou mais amostras para cada um dos elementos a serem analisados.

Quando no grupo de elementos (definido no item anterior) não existe nenhum elemento definido como balance (BAL), as concentrações (valores padrões) de cada elemento na amostra padrão devem ser ajustadas para que a concentração total varie entre 99 e 101%.

d) Medida da amostra padrão

Deve-se seguir o procedimento operacional especificado para a análise de uma amostra desconhecida, isto é, na janela de análise deverá especificar-se a condição de análise STD

“Standard Sample”, o nome do grupo e a localização da amostra no porta amostra. Com isto, dá-se início ao programa, e a medida é executada pelo RIX-3100.

Uma vez concluída a medida com a amostra padrão, as intensidades dos raios-X para cada elemento são guardadas no arquivo das amostras padrões.

e) Cálculo das constantes de sensibilidade

As medidas com amostras padrões permitem determinar as constantes de sensibilidade dos elementos que estão sendo realizados. No método dos parâmetros fundamentais as constantes de sensibilidades correspondem aos coeficientes das curvas de calibração utilizadas no método empírico. O cálculo das intensidades teóricas pode ser observado operando-se adequadamente no menu “data processing”.

No ambiente “sensitivity calibration” existem várias opções para modelar-se a curva de sensibilidade, por exemplo, é possível fazer-se correções de até três espectros superpostos. Em geral, a curva de sensibilidade é modelada em base a uma regressão linear, mas, quando a faixa de concentrações for demasiado grande e a curva de sensibilidade mostrar tendência a se curvar, então, o ajuste deve ser feito utilizando-se uma regressão do tipo quadrática. No caso de utilizar-se uma amostra só como padrão, deve ser tomada a condição “ratio” como condição de fórmula para obter a curva de sensibilidade.

No método dos parâmetros fundamentais as curvas de sensibilidade são graficadas correlacionando-se as intensidades medidas às intensidades teóricas. Para a observação da curva de sensibilidade, deve selecionar-se a linha do espectro que seja de interesse, executando-se o comando indicado para esse efeito.

Uma vez obtida a curva, o arquivo com os dados das constantes da curva de sensibilidade deve ser guardado e a seguir proceder-se à medida da amostra com concentração desconhecida.

f) Registro, execução e atualização da biblioteca de amostras para a análise quantitativa:

Uma das principais características do método dos parâmetros fundamentais é o uso de bibliotecas de sensibilidade, obtidas a partir de amostras padrões, onde se registra a sensibilidade de cada elemento. Quando forem usadas amostras padrões com concentrações similares a da amostra desconhecida, é possível obter-se os melhores resultados. O software do RIX-3100 tem registrado uma biblioteca de sensibilidade de todos os elementos que são utilizados quando não se dispõe de uma amostra padrão. O registro de amostras para a análise quantitativa se faz criando-se um grupo com todos os elementos a serem analisados, seguindo-se o procedimento da condição do grupo no item respectivo. Uma vez montado o grupo, executa-se a biblioteca a partir da janela de análise. Nesta, deve indicar-se a operação LIB (“Library Sample”), o tipo de análise que se realiza e a livraria de referência onde ficarão guardados os dados da sensibilidade. Depois de realizada esta operação, com os dados de sensibilidade obtidos, constrói-se uma curva de sensibilidade característica para os elementos que são analisados.

g) Medidas de amostra com concentração desconhecida

No campo “job” deve indicar-se a operação a realizar no caso GRP (“Group Analysis”), também devem ser especificadas a condição de grupo definida nos itens anteriores e a localização da amostra a ser analisada no porta amostras.

Nesta tese, para fazer o estudo por FRX, foram utilizadas amostras classificadas como rejeitos das indústrias de silício, quartzitos pegmatíticos e lascas de 6^a graduação. Para retirar-se os resíduos superficiais provenientes do lugar de coleta, as amostras foram submetidas a tratamento de limpeza com água deionizada por 5 minutos em ultra-som. Após a secagem, as amostras foram moídas em almofariz de sílica até que o tamanho médio do grão fosse menor que 300 mesh. A seguir, o pó foi prensado, transformando-se num disco com 30 mm de diâmetro. Na análise química composicional, foi utilizada como técnica de análise, a técnica dos parâmetros fundamentais.

4.1.3 Espectrometria infravermelha

A espectrometria infravermelha é uma das técnicas analíticas mais importantes da atualidade. Os espectrômetros infravermelhos encontram-se no mercado desde 1940. Nesta época os instrumentos possuíam um prisma para atuar como elemento dispersivo, mas a partir de 1950 têm sido introduzidas grades de difração nos aparelhos dispersivos. Os avanços mais significativos na espectroscopia infravermelha têm vindo com a introdução de espectrômetros e com a transformada de Fourier. Este tipo de instrumento utiliza um interferômetro e processos matemáticos da transformada de Fourier. Esta última técnica, tem melhorado a qualidade dos espectros infravermelhos e minimizado o tempo requerido para a obtenção de dados.

Uma das grandes vantagens da espectroscopia infravermelha é a de que qualquer amostra em qualquer estado sólido, líquido ou gasoso, pode ser estudada utilizando-se de técnicas apropriadas para a preparação de amostras.

A espectroscopia infravermelha é uma técnica baseada na vibração de átomos ou moléculas. Um espectro infravermelho é obtido incidindo-se radiação através de uma amostra e determinando-se que fração da radiação incidente é absorvida. A energia na qual aparece um pico de absorção corresponde à frequência de vibração das amostras.

Antigamente os aparelhos de infravermelho registravam a percentagem de transmitância versus uma faixa de comprimento de onda linear. Na atualidade, é usada a escala de número de onda expressada em cm^{-1} . O espectro infravermelho pode ser dividido em três regiões: o infravermelho longínquo ($400-0 \text{ cm}^{-1}$), o infravermelho médio ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) e o infravermelho próximo ($14285-4000 \text{ cm}^{-1}$). A maior parte das aplicações de infravermelho usa a região do infravermelho médio, mas o infravermelho próximo e longínquo podem, também, fornecer informações sobre certos materiais (por exemplo, vibrações de rede).

Nos últimos anos, tem aumentado a utilização de aparelhos de infravermelho com transformada de Fourier nos laboratórios. O método mais recente é baseado na idéia da

interferência de radiação de dois feixes que produzem um interferograma. O componente óptico básico dos instrumentos de infravermelho com transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson, que somente foi possível ser aplicado nos aparelhos mais modernos com o advento dos micro-computadores. Os componentes básicos do espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier são mostrado esquematicamente na Figura 18. A radiação emerge da fonte e chega a amostra através de um interferômetro e depois passa por um detector, seguindo para um amplificador de sinal, no qual as altas frequências são eliminadas por um filtro. Os dados são convertidos da forma analógica para digital e logo transferidos para o computador para que a transformação de Fourier seja levada a cabo [66].

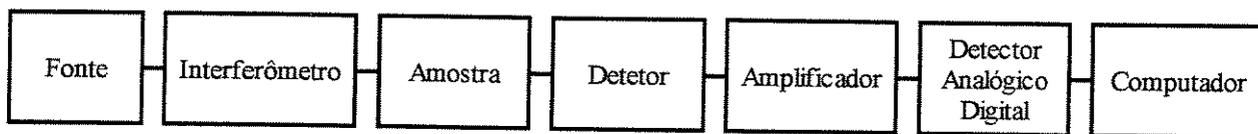


Figura 18. Componentes de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

[66]

O quartzo é um material que absorve no infravermelho. Na região de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ o espectro mostra várias bandas que estão relacionadas ao OH, que não tem sido bem identificadas, exceto o centro Al-OH, formado por um íon intersticial H (+) ligado a um oxigênio adjacente e a um Al (3+) substitucional [58].

As amostras para o estudo de infravermelho têm uma espessura de 7 mm e foram polidas com diferentes pós até chegarem a um grau de transparência. A direção de aplicação da radiação infravermelho nas amostras de quartzo, com e sem eletrodifusão, é paralela à direção Z [0001]. Já que têm sido feitos testes de infravermelho em amostras de quartzo com e sem eletrodifusão na direção Y [20-20], os espectros mostram diferenças no aparecimento de algumas bandas e fundamentalmente na intensidade das mesmas, tendo uma melhor resolução na direção Z [66]. Na presente tese foi utilizado um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier Bomem da Hartmann & Braun com resolução de 4 cm^{-1} (Instituto de Química da UNICAMP).

4.2. Purificação de lascas de quartzo

Um capítulo importante na tecnologia de quartzo é sua purificação, e principalmente, usando-se técnicas ambientalmente amigáveis.

Neste trabalho serão consideradas as técnicas de:

- a) “Quench-leach” e “Crush-leach”.
- b) Eletrodifusão (“sweeping”).

Estas técnicas, aplicadas às lascas de quartzo, tendem a eliminar ou minimizar os conteúdos de impurezas químicas prejudiciais a suas aplicações tecnológicas, tais como: os metais alcalinos, os metais de transição, e em alguns casos, o alumínio.

4.2.1 “Quench leach” e “Crush leach”

Antes de falar das técnicas de “quench-leach” e “crush-leach” é conveniente fazer algumas considerações sobre as inclusões fluidas.

As inclusões fluidas em minerais são sistemas químicos muito pequenos e isolados, aprisionados dentro de uma matriz cristalina. As inclusões fluídas têm sido estudadas e são consideradas como um dos melhores meios para se conhecer as características de formação dos minerais; tais como: temperatura, densidade e pressão, de acordo com a composição química do fluido contido no mineral [68].

As inclusões fluidas são classificadas em três grupos, de acordo com a relação genética entre o fluido aprisionado nas inclusões e a cristalização do mineral hospedeiro.

1) Inclusões primárias: são formadas no crescimento da superfície do cristal e são representativas do fluido que formou o cristal hospedeiro.

2) Inclusões secundárias: estão aprisionadas ao longo de uma fratura que corta o cristal hospedeiro depois da cristalização.

3) Inclusões pseudo-secundárias: são inclusões aprisionadas ao longo de uma fratura que cortam o material hospedeiro num certo período durante o crescimento do cristal.

As inclusões fluidas são classificadas em vários tipos, de acordo com as fases constitutivas observadas à temperatura ambiente.

i) Inclusões gasosas: consistem de uma grande bolha relativamente a uma pequena quantidade de solução à temperatura ambiente.

ii) Inclusões líquidas: consistem numa grande quantidade de solução com bolhas de tamanho pequeno ou intermediário representando uma alta densidade de fluido.

iii) Inclusões polifásicas: contendo um ou mais sólidos (“daughter mineral”) entre a bolha e a solução. Quando os halitos e silvitas aparecem como sólidos, a inclusão polifásica é denominada inclusão de alta salinidade.

iv) CO₂: algumas inclusões fluidas contêm uma grande quantidade de CO₂, que é observável em microscopia óptica como CO₂ líquido à temperatura ambiente ou CO₂ gasoso, quando a inclusão for resfriada.

As pequenas dimensões das inclusões fluidas inviabilizam qualquer método de análise química direta do fluido incluso. Portanto, desde Sorby [69], há alguns métodos clássicos de análise em que o fluido é liberado num solvente através da decriptação das inclusões pelo esmagamento das amostras e posterior análise do solvente, como por exemplo, o método “crush leach” [70][71].

Neste trabalho, é também utilizado o método “quench-leach”, como um método simplificado para análise da composição de inclusões em lascas de quartzo, complementando o processo usual de “crush leach”.

O método “quench leach” foi baseado na primeira etapa do procedimento rotineiro de preparação de soluções amostras para a análise química por AAS, citada na seção 4.1, onde parte do fluido das inclusões é liberado na água através da decriptação das inclusões durante o aquecimento em forno elétrico a aproximadamente 450 °C. As análises químicas da água, e também nas lascas utilizadas, foram realizadas por AAS para os elementos Na, K, Fe, Ca, Al, Mg, Mn e Li.

As lascas tratadas pelo procedimento de “quench-leach” foram moídas e granuladas (“crushing”) num almofariz de sílica e as amostras granuladas foram submetidas a processos de lixiviação em água destilada e deionizada (30 ml) por 30 min. Finalmente, a amostra lixiviada foi secada num dessecador de vidro. Este processo, “crush-leach” e lixiviação, foi repetido 3 vezes. Em cada estágio de sucessivo “crush-leach”, a concentração de elementos na água foi avaliada usando AAS.

O efeito de purificação foi avaliado através do Fator de Purificação F. P. (Equação 4.5), determinado para cada elemento definido por:

$$\text{Fator de purificação F. P. (\%)} = \{[\text{Conc.}_{iI} \text{ (ppm)} - \text{Conc.}_{iF} \text{ (ppm)}] / \text{Conc.}_{iI} \text{ (ppm)}\} \times 100, \text{ (4.5)}$$

Onde,

Conc. _{iI}, é a concentração inicial do elemento i no pó antes da lixiviação,

Conc. _{iF}, é a concentração final do elemento i após a lixiviação,

I, é o elemento de interesse.

Todas as análises químicas de pós de quartzo antes ou após os processos de lixiviação foram realizadas empregando-se a técnica de AAS. As medidas foram obtidas através do “Método Auto Consistente” desenvolvido no LIQC através de métodos estatísticos [14].

4.2.2. Metodologia da eletrodifusão (“sweeping”)

Como foi dito na revisão de literatura, a eletrodifusão ou “sweeping” pode ser considerada como uma técnica de purificação do quartzo, porque substitui íons alcalinos por hidrogênio, quando for realizada no ar. O processo é ambientalmente amigável, já que só se produz uma transformação física sem qualquer consequência para o meio ambiente. Na seqüência é listada a forma em que são preparadas as amostras para o processo de eletrodifusão, o equipamento utilizado e as condições em que é realizada a eletrodifusão

4.2.2.1. Preparação das amostras para eletrodifusão (“sweeping”)

Os cristais de quartzo natural usado no presente estudo foram selecionados de maneira a contarmos tanto com concentrações de Al elevadas, quanto baixas, para ver-se os efeitos na eletrodifusão deste elemento e dos alcalinos associados, principalmente Li, Na e K. Por isto foram utilizadas lascas da jazida de Cristalândia, no estado de Goiás, com baixo conteúdo de Al e lascas da jazida de Bicas, no estado de Minas Gerais, com alto conteúdo de Al, cujos níveis de impurezas foram determinados anteriormente num estudo por AAS.

As lascas foram inicialmente orientadas opticamente com a finalidade de encontrar o eixo óptico, correspondente ao eixo Z[0001] do cristal. A determinação deste eixo é fundamental porque, dentro de canais que o quartzo apresenta na direção Z, vão se movimentar as impurezas alcalinas. Geralmente, a determinação desta orientação axial é realizada por métodos de raios-X que seguem o padrão de Laue, porém, o método de raios-X pode ser aplicado somente no caso em que a orientação axial é aproximadamente estimada. Portanto, um método de orientação óptica usando luz polarizada foi utilizado para estimar a direção do eixo Z em lascas. A montagem para determinar a direção Z das lascas consiste num par de polarizadores, uma fonte de luz intensa e colimada, e um recipiente contendo líquido com um índice de refração próximo ao quartzo. Os polarizadores são colocados perpendicularmente à direção do feixe de luz. Mergulha-se a amostra no líquido entre os polarizadores para buscar o eixo Z, fazendo-se sucessivas rotações da amostra até encontrar-se uma posição em que se visualiza a transmissão da luz através da amostra (eixo Z). O fenômeno baseia-se nas propriedades ópticas da refração do quartzo.

Depois de orientadas as lascas foram cortadas com serra diamantada em forma de paralelepípedos utilizando-se um goniômetro acoplado à serra. As amostras foram preparadas com as seguintes dimensões em três direções triortogonais: X[2-1-10], Y[20-20] e Z[0001], 10mm, 7mm e 8 mm, respectivamente.

A seguir as amostras foram polidas na seguinte seqüência:

i) Polimento com SiC seqüencialmente nas granulométricas #320, #800, #2000 procurando-se obter o paralelismo nas faces.

ii) Polimento com óxido de cério de 3 μm até alcançar-se o grau de transparência. O grau de transparência fez-se necessário para realizar as medidas de infravermelho.

4.2.2.2 Equipamento de eletrodifusão

O equipamento da eletrodifusão inclui:

- um forno elétrico Superséries SF-3 que atinge uma temperatura máxima de 800 °C
- uma fonte de tensão contínua 246 High Voltage Supply da Keitley Instruments, fornecendo uma tensão variável entre 0-3100 volts e 10 mA de corrente;
- dois multímetros digitais Minipa ET 2002, um para medir a tensão do termopar e outro para monitorar a corrente de eletrodifusão.
- um porta amostras como o do esquema da Figura 19, onde a amostra é montada de tal forma a se manter isolada eletricamente. Utiliza-se isolante de alumina em contato com o eletrodo e uma placa de sílica vítrea na base.

O porta amostras foi construído em aço inox e conta com um elemento de pressão através de uma mola, o que permite que sejam ajustados diferentes tamanhos de amostras. O campo elétrico é criado por dois eletrodos de aço inox de dimensões suficientes para assegurar a formação de um campo elétrico uniforme em toda a amostra sob teste. O isolamento dos eletrodos foi feito com um separador de sílica vítrea, de forma a evitar, também, o contato das amostras com os eletrodos de aço inox, o que poderia produzir contaminação.

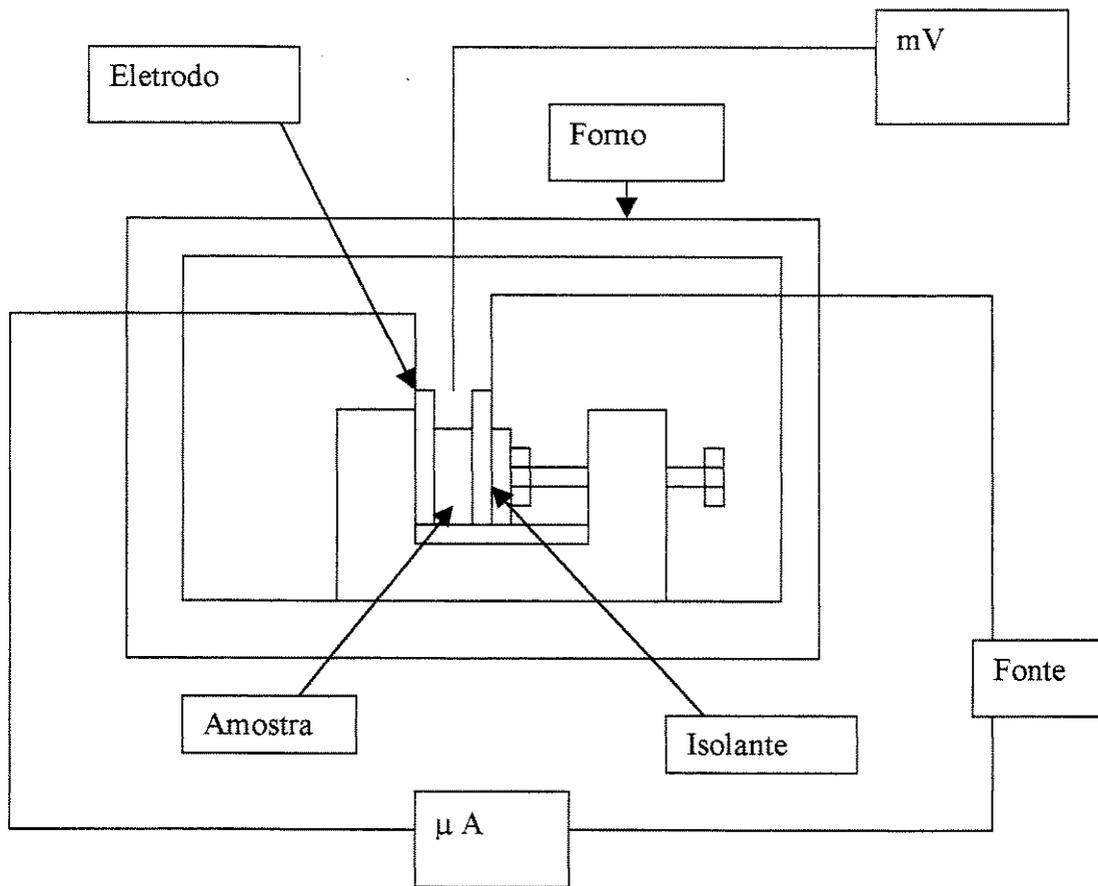


Figura 19. Esquema do equipamento de eletrodifusão.

4.2.2.3 Condições de eletrodifusão

O experimento foi conduzido nas seguintes condições:

Temperatura: $\cong 500$ °C.

Campo elétrico de 1000 V/cm na direção do eixo Z, em atmosfera normal (ar).

O tempo de eletrodifusão foi monitorado pelo comportamento da corrente de eletrodifusão até esta alcançar um valor constante durante aproximadamente uma hora. Assim sendo, o tempo de eletrodifusão foi de aproximadamente 9 horas.

O campo elétrico dentro do dielétrico foi calculado pela equação (4.6)

$$E = \frac{2\varepsilon + 2}{3\varepsilon + 1} E_0 \quad (4.6)$$

onde, E_0 é o campo elétrico externo,

$\varepsilon = 4.5$, é a constante elétrica do quartzo

Assim sendo, a equação 4.6 pode ser expressa como $E = 0.79 E_0$ [72]

Tendo a diferença de potencial ΔV foi calculado $E_0 = \Delta V/d$ onde d é a distância entre as placas.

A temperatura foi elevada a uma razão de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de eletrodifusão, para evitar que as amostras fossem fraturadas por efeito do gradiente térmico.

No processo de resfriamento para retorno à temperatura ambiente adotou-se a mesma taxa de variação de temperatura, sendo a corrente registrada em intervalos regulares.

Capítulo 5. Resultados e Discussões

Tendo sido estudado o atual cenário de geração de rejeitos de lascas de quartzo no Brasil e a tendência crescente desta problemática, desenvolveu-se uma metodologia experimental visando o seu reaproveitamento com a agregação de tecnologia a este material. O diagrama geral desta metodologia é representado na Figura 20, sendo que: (i) os rejeitos de lasca de quartzo são caracterizados por técnicas de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), eletrodifusão, e espectrometria infravermelho (IV); estes rejeitos são submetidos a processos de purificação por “quench-leach” e “crush-leach”, cujos resultados são novamente avaliados por técnicas de AAS e IV e correlacionados com suas propriedades fundamentais; (iii) as especificações do material purificado são comparadas a produtos comercialmente conhecidos no mercado internacional para definir a sua aplicação tecnológica.

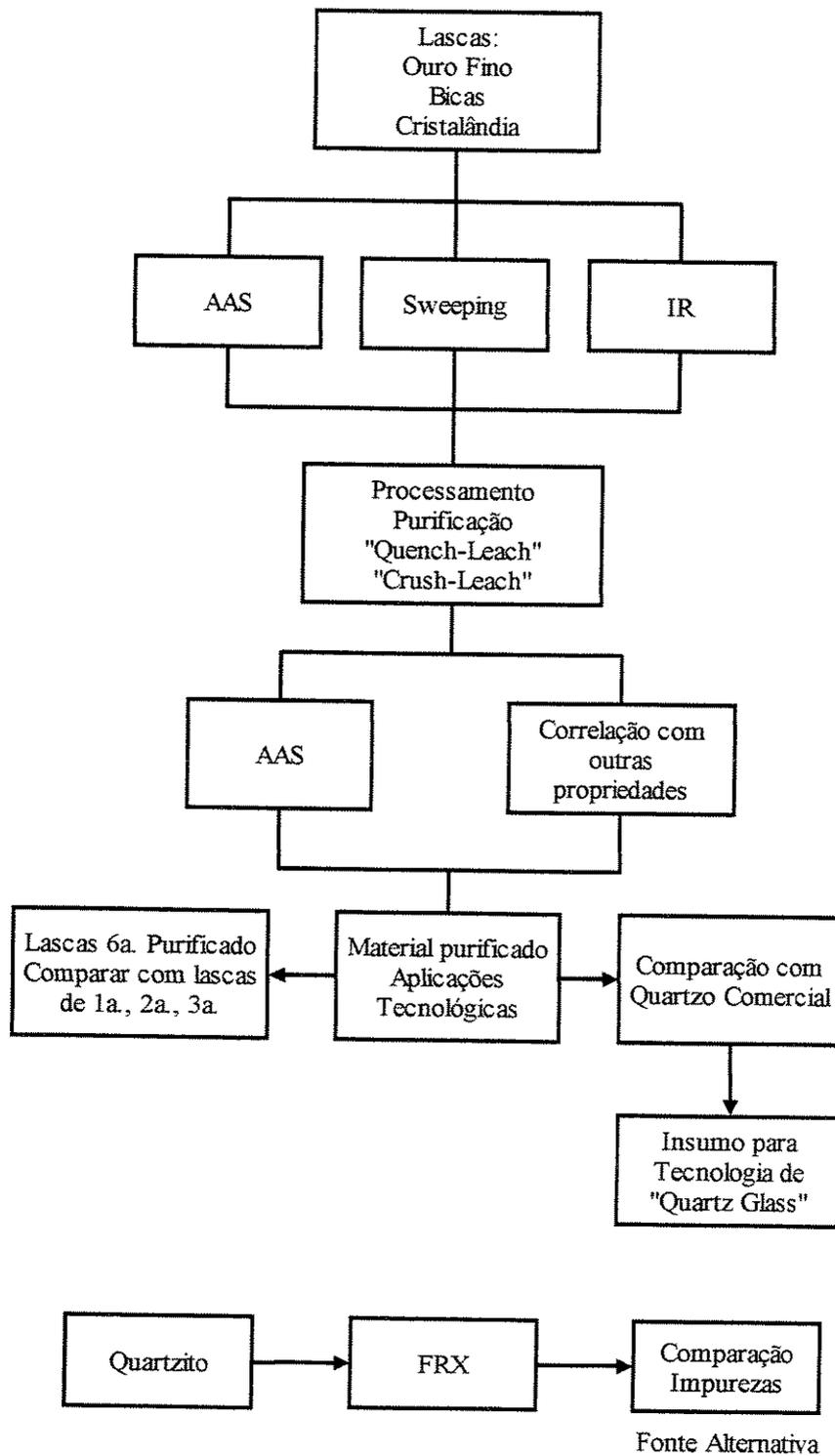


Figura 20. Diagrama da metodologia ambientalmente correta para o reaproveitamento dos rejeitos de quartzo das indústrias de silício.

5.1 Estudo das lascas de quartzo

5.1.1 Caracterização das impurezas em lascas de quartzo por análise química

A técnica de espectrofotometria de absorção atômica (AAS) é uma das mais úteis para a determinação de valores de impurezas muito pequenos em lascas de quartzo em nível de ppm. As aplicações do quartzo determinam quais elementos devem ser controlados e em que níveis. Nas lascas de quartzo, é importante que se controle o nível de impurezas de Al na fabricação de quartzo sintético, onde este não deve ser superior a 50 ppm, pois influencia o hábito do cristal no crescimento do quartzo. Outra aplicação importante das lascas de quartzo é a fabricação de quartzo fundido ou sílica vítrea, no qual, impurezas tais quais: Al, Fe, Na, K, Li, Cr, Cu, Mn e Mg são indesejáveis. As impurezas do quartzo dentro da rede cristalina podem ocupar posições substitucionais (por exemplo, Fe, Al, ...) ou intersticiais (tais como, Li, Na, K, ...). Um outro estado de impurezas são as inclusões, classificadas como sólidas e fluidas. Dentro das inclusões fluidas, encontramos as líquidas (como é o caso de NaCl, KCl, e CaCl₂), e as gasosas (CO₂) [15].

Com o objetivo de obter-se um melhor entendimento do processo de purificação, os rejeitos de quartzo foram classificados em função da sua origem (jazida onde foi extraída) e da sua transparência (lascas graduadas). Alguns dos resultados mais representativos da análise química realizados por AAS são ilustrados para as impurezas de Al (Figura 21), Fe (Figura 22), e Li (Figura 23).

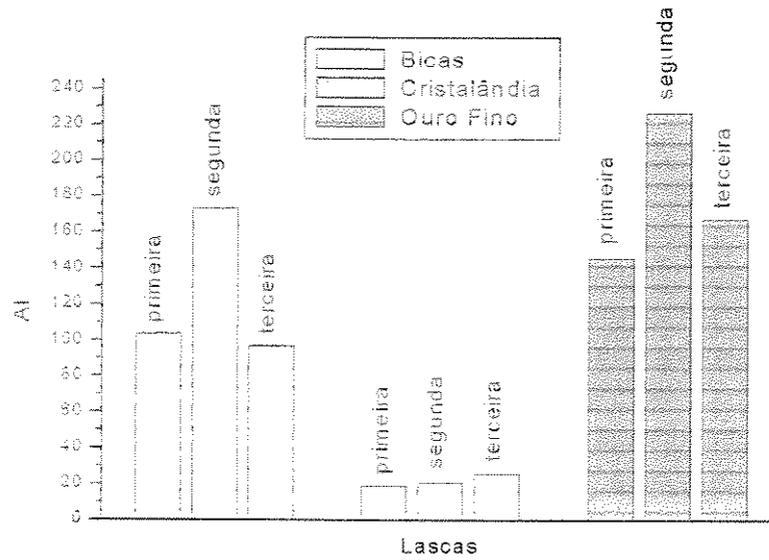


Figura 21. Conteúdo de Al em lascas graduadas de 1^a a 3^a, das jazidas de Ouro Fino, Bicas e Cristalândia.

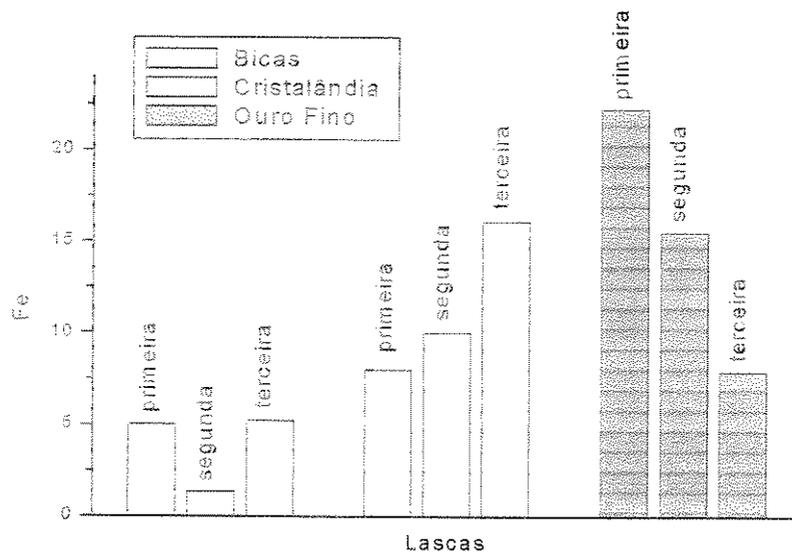


Figura 22. Concentração de Fe em lascas das jazidas de Ouro Fino, Bicas e Cristalândia.

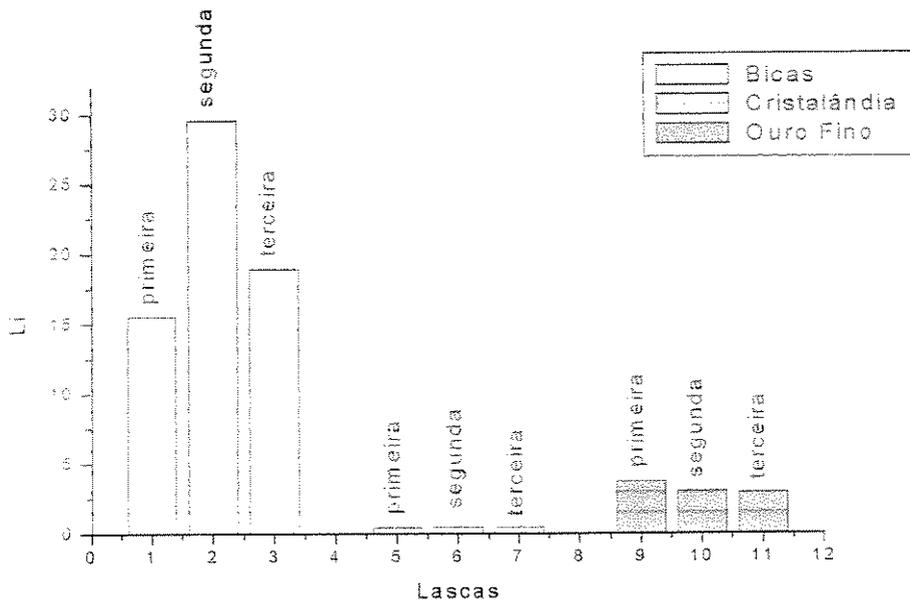


Figura 23. Concentração de Li em lascas das jazidas de Ouro Fino, Bicas e Cristalândia.

A quantidade elevada de Al no material proveniente de Bicas e Ouro Fino é típico do quartzo de origem pegmatítica, sendo que o quartzo de Cristalândia, com baixa concentração de Al é de origem hidrotermal. Este resultado pode também ser observado na Figura 24, para lascas de 1^a a 6^a, e está coerente com os dados obtidos na pesquisa realizada *in situ* para observação geológica e coleta de materiais. Por outro lado, a quantidade de Fe (Figura 22) não apresenta uma dependência clara com a jazida e a graduação. Usualmente, a maior parte da impureza de Fe está relacionada com a infiltração de óxido de ferro contido no solo com maior permeabilidade em função do aumento das micro-fraturas no quartzo. Com exceção da jazida de Bicas, a presença de Li é baixa, chegando à ordem de 0,4 ppm para o material de Cristalândia. O resultado das análises de impurezas de Al, Fe, Na, K, e Li em lascas graduadas de 1^a a 6^a de Cristalândia é representado na Figura 25.

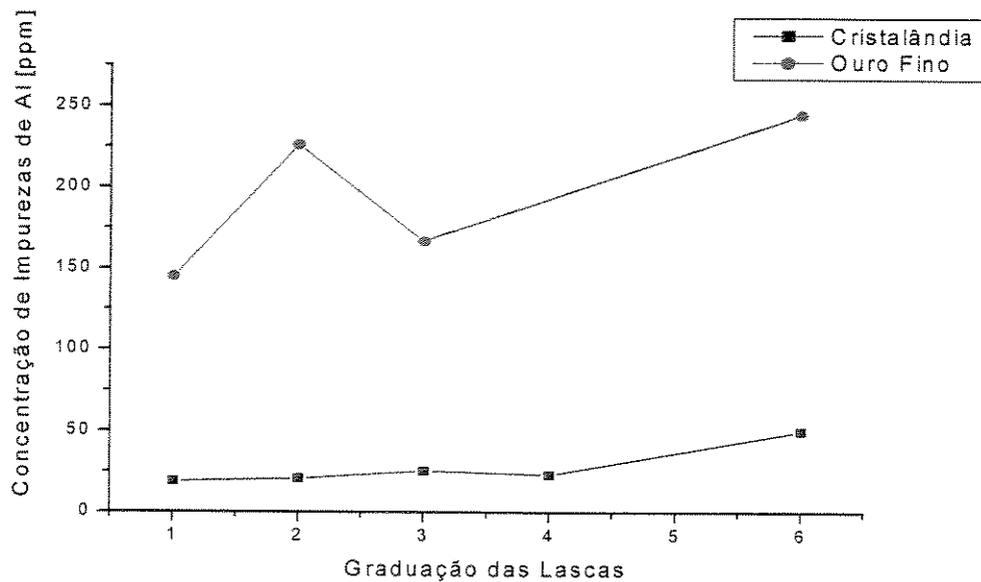


Figura 24. Concentração de Al como função da graduação das lascas nas jazidas de Ouro Fino e Cristalândia.



Figura 25. Concentração de impurezas de Al, Fe, Na, Li e K como função da graduação das lascas da jazida de Cristalândia.

A quantidade de metais alcalinos Na e K aumenta em função da graduação das lascas, o mesmo ocorrendo com o Fe. O aumento dos alcalinos é esperado em função do aumento na concentração de inclusões fluidas, enquanto o crescimento do Fe pode ser associado à infiltração da impureza através das micro-fraturas, pois quanto mais elevada a graduação, maior o número de micro-fraturas no material. O valor de Al aproximadamente constante com a graduação é bastante coerente com o fato de que a sua presença é substitucional ao átomo de Si na rede, e a matriz do quartzo é a mesma para todas as graduações. O aumento de Al para a lasca de 6ª na Figura 25 pode ser atribuído à contaminação na própria jazida. Pelo fato do Li estar associado ao centro do Al como balanceador de carga, é também de se esperar a sua constância com a graduação.

Os valores de concentração de Al como função da soma dos metais alcalinos (Li + Na + K) para amostras de graduação 1ª a 6ª da jazida de Cristalândia são apresentados na

Figura 26. O resultado é uma função linear, ou seja, pode se dizer que, o Li, Na e K atuam como compensadores de carga do Al. Este resultado é de grande interesse para explicar fenômenos como os da eletrodifusão e o mecanismo de purificação por lixiviação aquosa que serão apresentados nos itens subseqüentes. Outra importante característica é a dependência da quantidade de Na e K encontrado nas análises químicas com a concentração de inclusões fluidas, que se acentua para lascas com graduações mais elevadas.

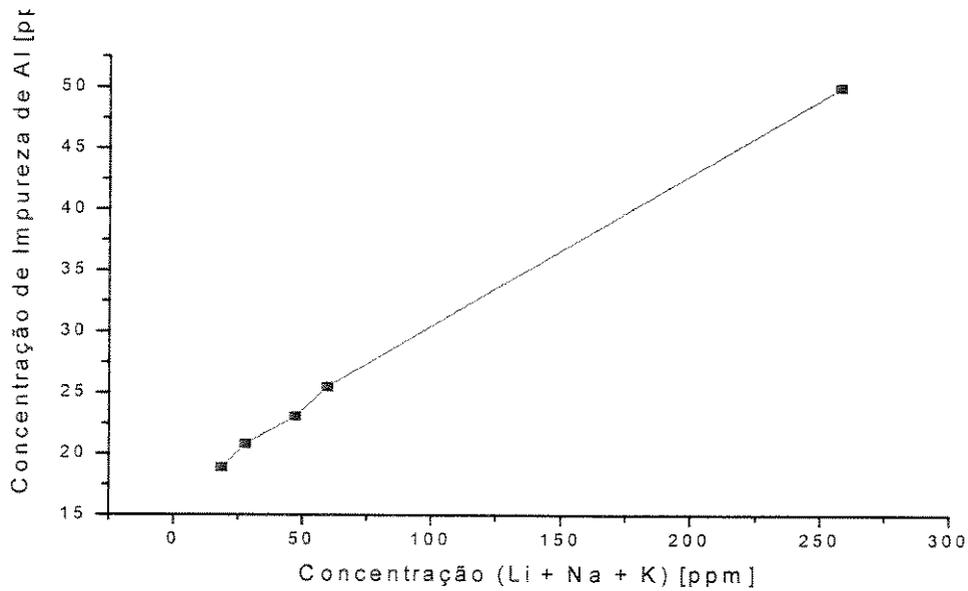


Figura 26. Concentração do Al em função da soma dos alcalinos (Li + Na + K) para o quartzo de Cristalândia.

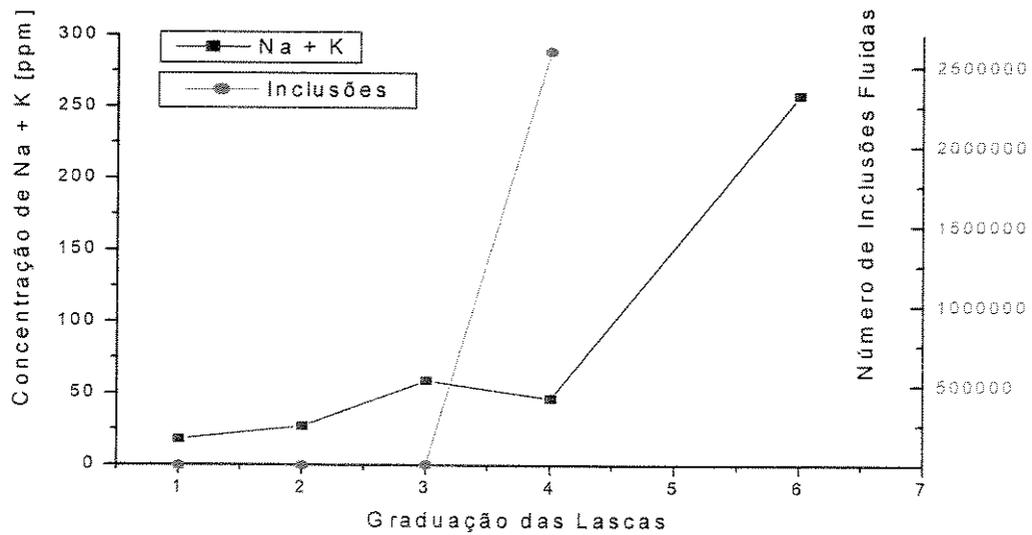


Figura 27. Dependência da concentração de impurezas de Na e K com a quantidade de inclusões fluidas para lascas de Cristalândia de maior graduação.

5.1.2. Estudos por eletrodifusão (“sweeping”)

O estudo da eletrodifusão em lascas de quartzo é um trabalho pioneiro que tem como finalidade conhecer os mecanismos de atuação das impurezas, em particular os alcalinos associados aos centros de Al, das quais se tem pouco conhecimento. Nesta pesquisa foram utilizadas lascas de histórico conhecido, que previamente foram analisadas pela técnica de AAS.

A eletrodifusão é um processo de purificação do quartzo onde íons alcalinos ligados ao Al substitucional são eliminados. Nesta pesquisa foi feito um estudo fundamental da influência dos parâmetros de funcionamento da eletrodifusão no comportamento dos alcalinos associados aos centros de Al. Para ver-se os efeitos da eletrodifusão foram escolhidos dois tipos de amostras, da jazida de Cristalândia no estado de Tocantins com baixo conteúdo de Al, que se encontra em forma substitucional (sendo um quartzo de origem hidrotérmica) e da jazida de Bicas no estado de Minas Gerais, com alto conteúdo de Al, que se apresenta em forma substitucional e intersticial (sendo este quartzo de origem pegmatítico). As lascas de Cristalândia utilizadas foram de graduações 1^a a 3^a, com conteúdos de Al muito similares e conteúdos de alcalinos crescentes com a graduação, foram escolhidas para ver o comportamento dos alcalinos na eletrodifusão

Tabela 5 apresenta uma relação das condições experimentais, em que os principais parâmetros avaliados foram:

- a) campo elétrico, que se manteve constante em 1000 V/cm, que supõem-se ser uma intensidade suficiente para varrer todos os íons alcalinos [17];
- b) a temperatura de eletrodifusão, em torno de 470 a 500 °C;
- c) o tempo de eletrodifusão, que é determinado pelo aparecimento de uma corrente de eletrodifusão constante durante aproximadamente uma hora;
- d) a densidade de corrente de eletrodifusão, é o quociente entre o valor de pico máximo da corrente de eletrodifusão e a área da amostra eletrodifundida em sua face Z; neste caso os valores são muito similares pelo que podem considerar-se como constantes;
- e) o número de íons transportados durante o processo de eletrodifusão, que é calculado por integração da curva de corrente de eletrodifusão;

f) a quantidade de impurezas determinadas por AAS.

Tabela 5. Condições experimentais de eletrodifusão e as grandezas obtidas em lascas de Cristalândia de 1^a.

Amostra	Jazida e graduação	Campo elect. [V/cm]	Tempo de eletrod. [min]	Temp. de eletro. [°C]	Dens. de corrente [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Íons transp. [$\times 10^{17}$]	Impur. [ppm]. Antes do sweeping
C ₁₁	Cristalândia 1 ^a	1000	420	470	2.7	1.1	Al = 18.9 Fe = 8.0 Na = 14.0 K = 4.1 Li = 0.39
C ₁₂	Cristalândia 1 ^a	1000	360	467	2.9	1.2	Al = 18.9 Fe = 8.0 Na = 14.0 K = 4.1 Li = 0.39
C ₁₃	Cristalândia 1 ^a	1000	420	488	3.1	1.0	Al = 18.9 Fe = 8.0 Na = 14.0 K = 4.1 Li = 0.39

A curva de eletrodifusão para a amostra C₁₁, que é representativa para todas as outras amostras de lascas de 1^a, é apresentada na Figura 28. A temperatura é elevada a uma razão constante ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$) até atingir a temperatura de “plateau”; por outro lado, observa-se que a eletrodifusão tem início a partir de ~ 170 min, atingindo uma razão máxima de íons transportados em $t \sim 250$ min a partir do início do experimento e decaindo, em seguida, até atingir um valor mínimo constante, situação em que não ocorre mais a eletrodifusão.

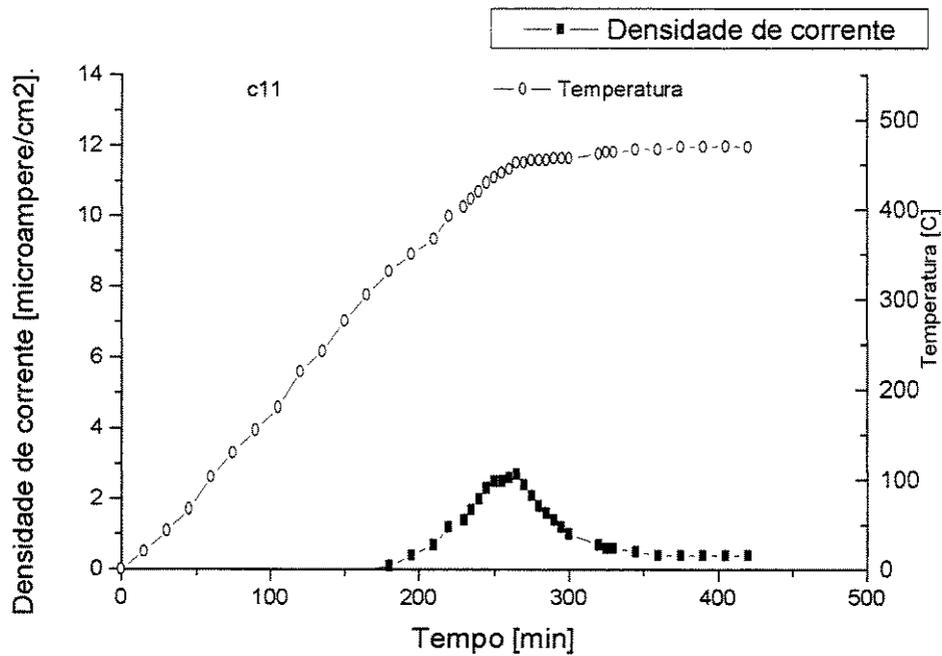


Figura 28. Curva de eletrodifusão de lasca de 1ª de Cristalândia..

Seguindo esta mesma sistemática, as lascas de Cristalândia de 2ª (Tabela 6 e Figura 29) e 3ª (Tabela 7 e Figura 30), também foram submetidos ao processo de eletrodifusão. Embora os comportamentos das curvas de eletrodifusão sejam bastante similares para as lascas de 1ª, 2ª, e 3ª, observa-se um aumento progressivo da quantidade de íons extraídos do material em função do aumento da graduação.

Tabela 6. Dados experimentais de eletrodifusão em lascas de 2^a (Cristalândia).

Amostra	Jazida e graduação	Campo elect. [V/cm]	Tempo de eletrod [min]	Temp. de eletrod [°C]	Dens.de corrente [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Íons transp. [$\times 10^{17}$]	Impur. [ppm]
C ₂₁	Cristalândia 2 ^a	1000	360	502	5.3	1.5	Al=20.8 Fe=10.0 Na=21.6 K=5.7 Li=0.45
C ₂₂	Cristalândia 2 ^a	1000	360	501	5.1	1.4	Al=20.8 Fe=10.0 Na=21.6 K=5.7 Li=0.45
C ₂₃	Cristalândia 2 ^a	1000	390	488	4.8	1.6	Al=20.8 Fe=10.0 Na=21.6 K=5.7 Li=0.45

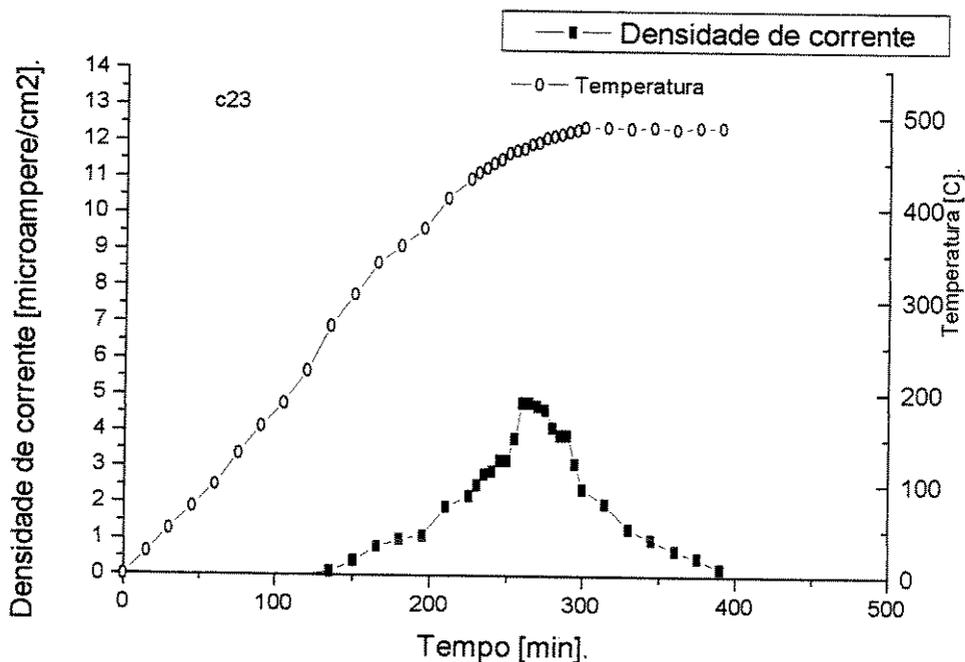


Figura 29. Curva de eletrodifusão representativa das amostras de Cristalândia de 2^a.

Tabela 7. Dados experimentais de eletrodifusão em lascas de 3^a.

Amostra	Jazida gradação	Campo elect. [V/cm]	Tempo eletrod [min]	Temp.de eletro [°C]	Dens. corrente [μA/cm ²]	Íons transp. [x 10 ¹⁷]	Imp. [ppm]
C ₃₁	Cristalândia 3 ^a	1000	420	485	6.3	1.9	Al=25.5 Fe=16.1 Na=49.5 K=9.6 Li=0.47
C ₃₂	Cristalândia 3 ^a	1000	390	488	7.1	2.5	Al=25.5 Fe=16.1 Na=49.5 K=9.6 Li=0.47

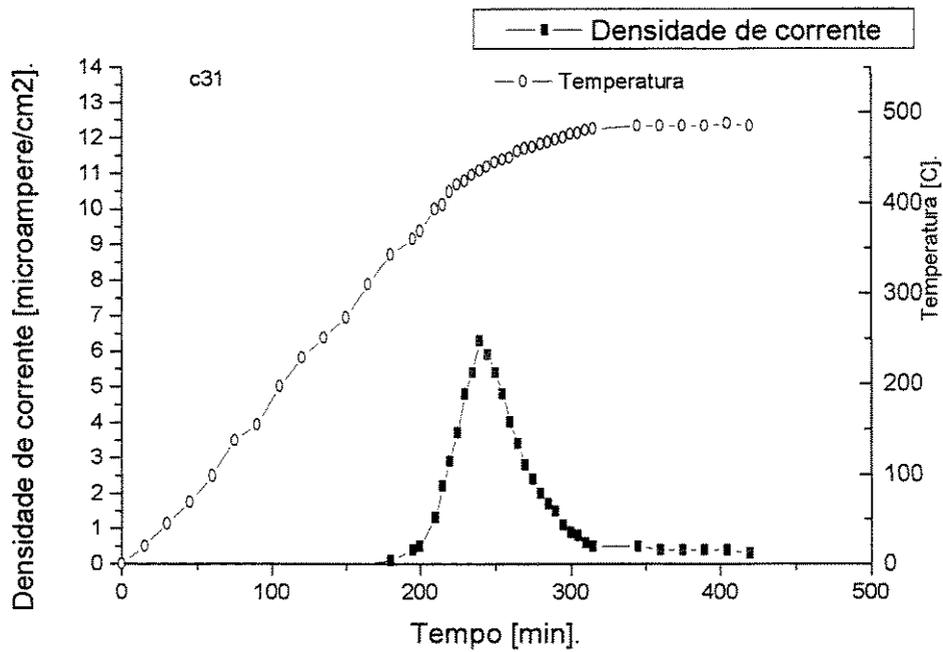


Figura 30. Curva de eletrodifusão representativa das amostras de Cristalândia de 3^a.

No caso de lascas de Bicas, que apresenta maior concentração de impurezas alcalinas, os valores dos íons transportados apresentam um aumento significativo (Tabela 8, Figura 31). Também, é interessante observar-se que a mobilidade dos íons se processa a uma temperatura menor que as lascas de Cristalândia, o que pode ser explicado por um excesso de íons alcalinos a ponto destes não estarem ligados a centros de Al.

Tabela 8. Dados experimentais de eletrodifusão em lascas de Bicas de 2^a.

Amostra	Jazida e graduação	Campo elect. [V/cm]	Tempo de eletrod [min]	Temp. de eletrod. [°C]	Dens. de corrente [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Íons transp. [$\times 10^{17}$]	Impur. [ppm]
B ₂₁	Bicas	1000	360	450	12.4	3.3	Al=241 Fe=8.2 Li=26 Na=1.5 K=0.5

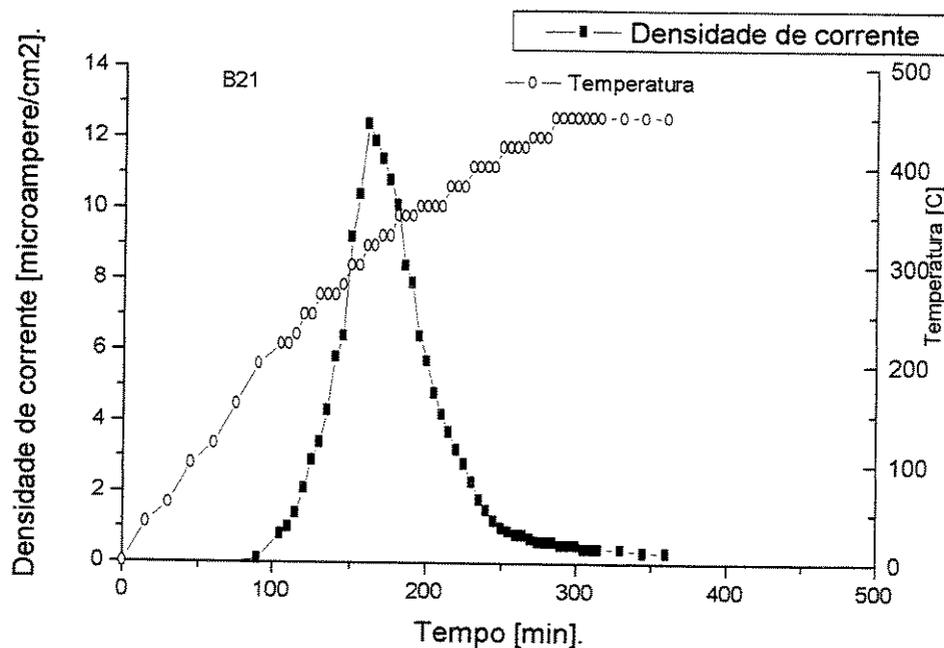


Figura 31. Curva de eletrodifusão da amostra de Bicas de 2^a. A mobilidade dos íons ocorre a uma temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$.

Considerando o número de íons transportados durante o processo de eletrodifusão, foi calculado o número total de impurezas movimentadas em ppm. Para tanto, foi estimado o número total de átomos na amostra de quartzo calculando-se o volume da cela unitária do quartzo e determinando-se o número total de celas unitárias no volume total da amostra submetida a eletrodifusão (~1 cm³). O número total de íons transportados em ppm foi então avaliado (Tabela 9). É interessante observar-se que estes valores apresentam boa correlação com as concentrações das impurezas alcalinas obtidas com AAS, o que demonstra que grande parte dessas impurezas encontra-se na forma de íons (Na, K e Li).

Tabela 9. Impurezas movimentadas durante o processo de eletrodifusão

Amostra Lascas de quartzo	Íons transportados por eletrodifusão [ppm]
C ₁₁	18
C ₁₂	19
C ₁₃	16
C ₂₁	25
C ₂₂	24
C ₂₃	27
C ₃₁	32
C ₃₂	42
B ₂₁	46

5.1.3 Espectroscopia infravermelha

Com o objetivo de avaliar o efeito da eletrodifusão em lascas de quartzo realizou-se medidas de transmitância da radiação infravermelha na região de 4000 e 2000 cm⁻¹. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar, ao longo da direção Z da amostra usando o equipamento Bomem da Hartman & Braun.

Figura 32 compara os espectros de transmissão infravermelho de lascas da jazida de Bicas, sem eletrodifusão (curva b_2) e com eletrodifusão (curva b_{21}). As lascas de Bicas têm alto conteúdo de Li, o que explica a forma destacada da banda de 3482 cm^{-1} . Caso a medida tivesse sido realizada à baixa temperatura, esta banda apareceria em 3476 cm^{-1} , [73]. As bandas relativamente largas em 3300 e 3200 cm^{-1} são bandas vibracionais de estreitamento intrínsecos do Si-O e estão presentes em todos os tipos de quartzo, sem exceção [58]. A banda em 3378 cm^{-1} (a temperatura de 77 K aparece em 3367 cm^{-1}) é devida a prótons aprisionados numa ligação de oxigênio ao redor do Al^{+3} , este centro, denominado Al-OH^- está identificado como característico da eletrodifusão e, é denominado também, e_2 [74]. Em contraste com o quartzo sintético onde os centros de Al-OH são produzidos por irradiação acima dos 200 K ou por eletrodifusão em atmosfera de ar ou H_2 , os centros Al-OH^- estão presentes no quartzo natural. Os centros de defeitos responsáveis por outras bandas de absorção OH^- não têm sido identificados em termos de um modelo específico. Estudos feitos por Bahadur [73] indicam que a maior parte das bandas não identificadas em quartzo natural são defeitos de crescimento de OH^- associados à presença de Li, o que modifica as posições das bandas quando o material for eletrodifundido exceto para o caso da banda Al-OH^- , em 3378 cm^{-1} .

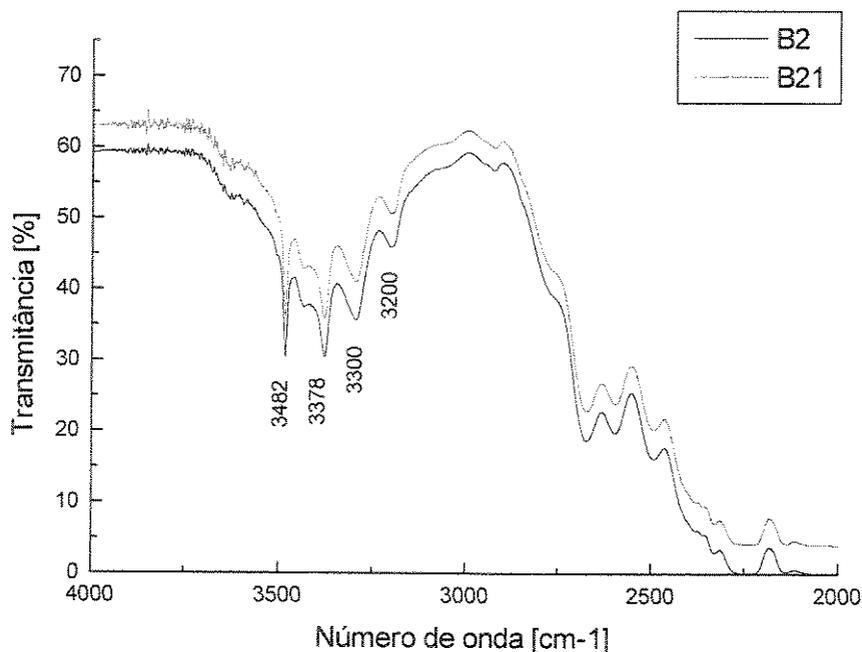


Figura 32. Espectro infravermelho de lascas de Bicas antes e após a eletrodifusão.

A partir do espectro infravermelho foram calculados os valores de transmitância relativos, considerando cada banda em relação a sua linha de base em 3800 cm^{-1} de acordo com a equação (5.1)

$$\alpha = 1/t \log_{10} (T_b/T), \quad (5.1)$$

onde t , é a espessura da amostra [mm],

T_b , é a transmitância óptica da linha de base (%),

T , é a transmitância óptica na banda considerada (%).

Estes valores são listados na Tabela 10 e deles pode-se inferir que, para a banda de 3482 cm^{-1} o valor de α permanece aproximadamente constante, assim como o α para a banda de 3378 cm^{-1} .

Tabela 10. Valores de transmitância relativos para as amostras de Bicas antes e após a eletrodifusão.

Amostra	α_{3482}	α_{3378}
B_2 (antes)	0.04639	0.04687
B_{21} (após)	0.04812	0.04871
ΔB_2	0,00173	0,00184

Duas explicações podem ser dadas para o aumento na intensidade da banda de 3378 cm^{-1} . A primeira pode ser que: uma troca de íons tem lugar entre a posição originariamente ocupada por um íon alcalino, mas ocupada depois da eletrodifusão por um íon de hidrogênio. Uma explicação alternativa, é que: um centro de impurezas, incluindo um alcalino e ao menos um íon hidrogênio, perde o primeiro íon, e que, o íon hidrogênio que permanece é responsável pela banda de absorção em 3378 cm^{-1} . No primeiro caso o íon hidrogênio e o íon alcalino poderiam mover-se, enquanto que no segundo caso, só o íon alcalino deveria migrar [58].

As amostras de Bicas têm um conteúdo de Al alto (260 ppm), em consequência, apresentam uma banda característica do Li em 3482 cm^{-1} [69] de grande amplitude. Depois da eletrodifusão a banda de 3482 cm^{-1} não demonstra grandes modificações: a concentração dos íons transportados pela eletrodifusão neste caso é de 46 ppm (Tabela 9), ou seja, podemos supor que, além do Li, ocorre também o transporte de outras impurezas como K e Na, que também são compensadores de carga do Al. As bandas de infravermelho correspondentes ao K e ao Na, somente aparecem nos espectros tirados a temperaturas de 77 K, sendo que, por limitações experimentais, as medidas deste trabalho foram tiradas à temperatura ambiente.

A Figura 33 compara os espectros de transmissão infravermelho de lascas de 1ª da jazida de Cristalândia, sem eletrodifusão (curva C_1) e com eletrodifusão (curva C_{11}). Nas lascas de Cristalândia foi detectado um baixo conteúdo de Li por espectrofotometria de absorção atômica, e por conseguinte, apresentam uma banda fraca em 3482 cm^{-1} . Usando um tratamento análogo aos dados anteriores, os resultados são listados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de transmitância relativos para as amostras de Cristalândia de 1ª, antes e após a eletrodifusão.

Amostra	α_{3482}	α_{3378}
C_1 (antes)	0.02415	0.08276
C_{11} (após)	0.02571	0.09981
ΔC_1	0,00155	0,01705

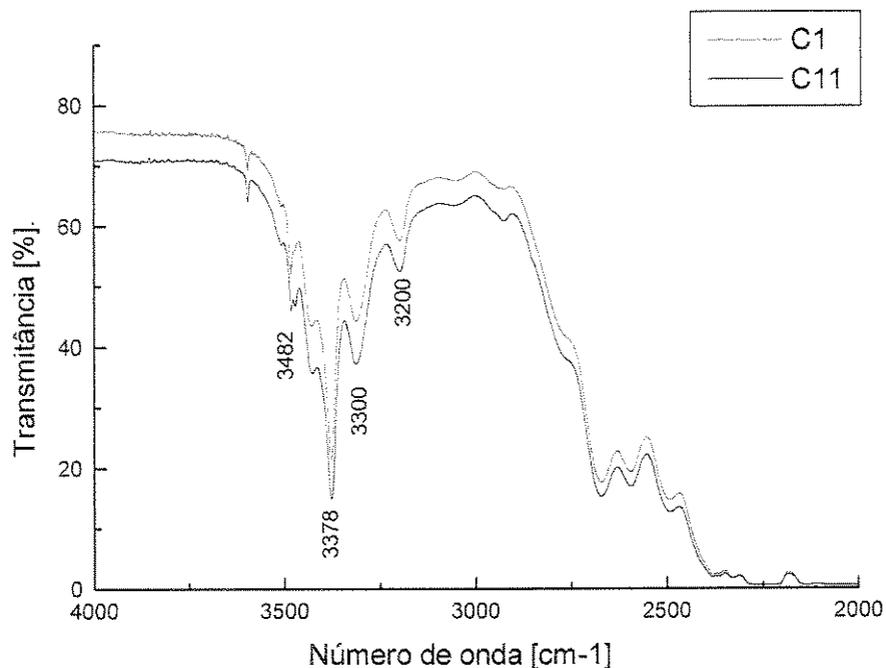


Figura 33. Espectro infravermelho de lascas de Cristalândia de 1ª antes e após o processo de eletrodifusão

A Figura 34 compara os espectros de transmissão infravermelho das lascas de 2ª da Jazida de Cristalândia sem eletrodifusão (curva C_2) e com eletrodifusão (curva C_{22}), e os respectivos valores de transmitância encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de transmitância relativos para as amostras de Cristalândia de 2ª antes e após da eletrodifusão.

Amostra	α_{3482}	α_{3378}
C_2 (antes)	0.01925	0.05367
C_{21} (após)	0.01961	0.05460
ΔC_2	0.00035	0.00092

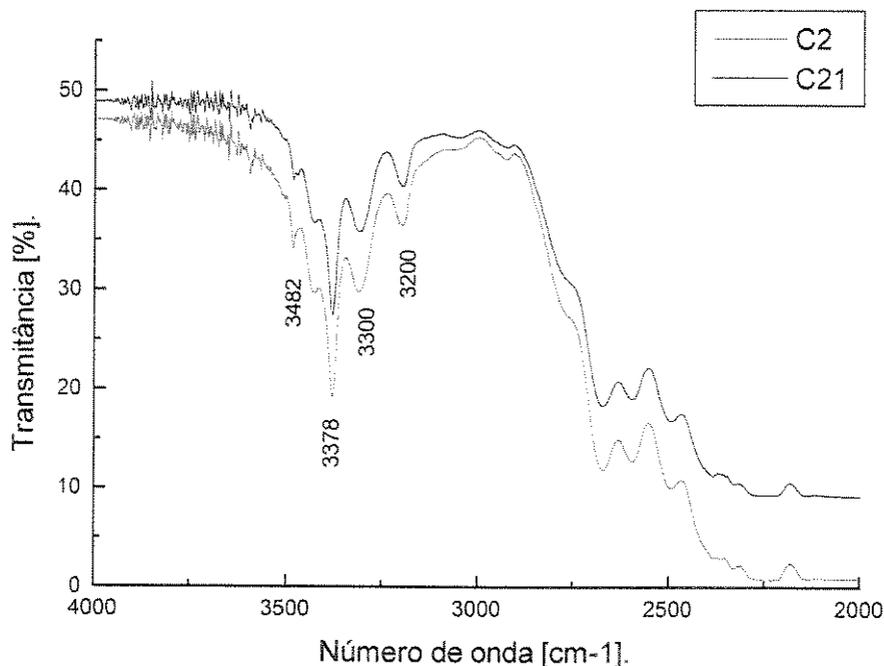


Figura 34. Espectro infravermelho de lascas de Cristalândia de 2ª antes e após a eletrodifusão.

Tabela 13. Valores de transmitância relativos para as amostras de Cristalândia de 3ª antes e após da eletrodifusão.

	α_{3482}	α_{3378}
C_3	0.0087532	0.0286658
C_{31}	0.0135357	0.0152413
ΔC_3	0.0047825	0.0152413

Na Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13 aparecem os valores de variação da transmitância para as bandas infravermelho de 3482 cm^{-1} e 3378 cm^{-1} , que são graficados nas Figura 35 e Figura 36. Na Figura 35 há uma tendência ao crescimento dos valores de Δ portanto a absorbância é menor ou seja que a medida que aumenta a graduação das lascas há uma menor eliminação de Li. Na Figura 36 pode ver-se o comportamento da banda de 3378 cm^{-1} , característica da eletrodifusão apresentando a mesma tendência a crescer que na Figura 35, ou seja um aumento da absorbância portanto a efetividade da eletrodifusão piora com o aumento da graduação da lasca.

absorvância e, conseqüentemente, a efetividade da eletrodifusão piora com o aumento da graduação da lasca.

As Figura 35 e Figura 36 representam os valores de transmitância relativa da banda do Li e do Al-OH, respectivamente, para as três graduações de lascas. Muito embora seja flagrante o efeito de arraste destes centros de impurezas antes e após a eletrodifusão, aparentemente não há uma tendência clara de aumento ou diminuição da transmitância em relação à graduação das lascas. Esta interpretação pode ser considerada coerente com a quantidade de Li obtida por AAS, que apresenta valores aproximadamente constantes independentemente da graduação (Referir-se as (Tabela 5 à Tabela 7)).

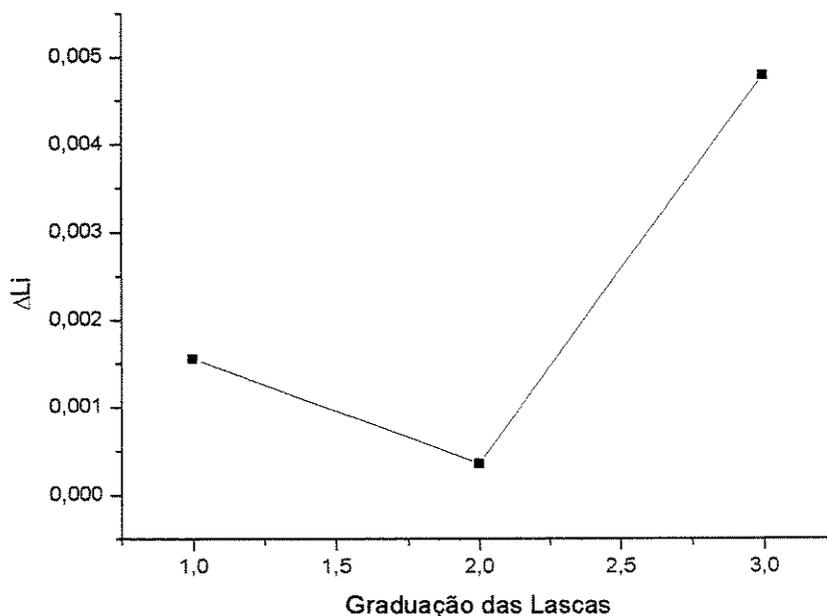


Figura 35. Variação da transmitância com a graduação das lascas para o Li.

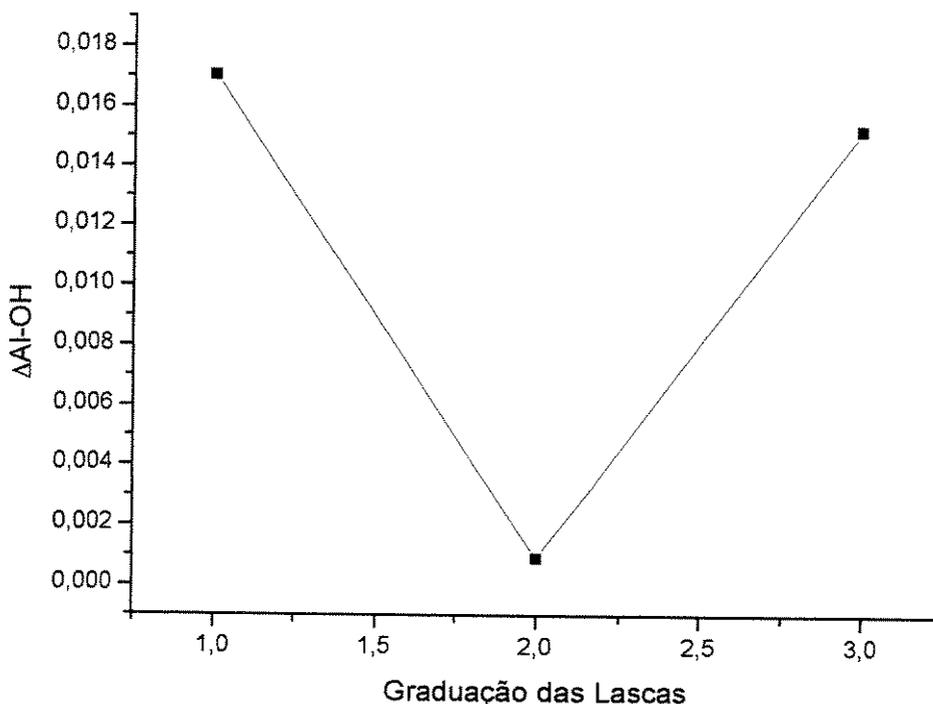


Figura 36. Variação da transmitância com a graduação das lascas para o centro Al-OH.

5.2.2. Metodologia de “Quench leach” e “Crush leach”

Há métodos clássicos de estudo de inclusões fluidas onde o fluido é liberado num solvente através da decratação de inclusões pelo esmagamento das amostras e posterior análise do solvente [68][69][70]. Assim sendo adotou-se esta técnica denominada “quench-leach”, para a análise da composição de inclusões fluidas em lascas de quartzo com a vantagem de tratar-se de um método simples e eficiente. Considerando ainda, o grande mérito de tratar-se de um método ambientalmente correto pelo fato de ele não utilizar soluções ácidas, mas tão somente água, o método “quench-leach” foi adotado para desenvolver um trabalho de purificação em rejeitos de lascas de quartzo. Como foi mencionado no Capítulo 4, procedimento desta técnica consiste em liberar o fluido das inclusões por aquecimento em forno elétrico e posterior decratação das micro-inclusões pelo efeito de “quenching” em água. Posteriormente este material é moído e granulado (“crushing”), e submetido a um processo de lixiviação em água destilada e deionizada,

processo denominado “crush-leach”. A metodologia detalhada dos processos de purificação “quench-leach” e “crush-leach” é abordada a seguir:

- 1) Limpeza superficial das lascas previamente selecionadas em fragmentos de 5-100 g com uma lavagem com água em ultra-som durante 15 min.
- 2) Aquecimento das lascas em forno elétrico a temperatura de aproximadamente 500 °C.
- 3) Choque térmico em água destilada a temperatura ambiente “quenching”, provocando fraturas em todo o volume do material.
- 4) Após a secagem, as lascas são introduzidas num moinho de quartzo fundido, obtendo-se o pó de quartzo [34], neste processo de “powdering” além da utilização de um moinho de quartzo fundido, as bolas foram preparadas a partir das próprias lascas para evitar possíveis contaminações durante a moagem. As lascas utilizadas como bolas foram arredondadas quebrando-se os cantos das mesmas e rodando-se durante algumas horas no moinho. A moagem, que tem como finalidade a eliminação de inclusões e facilitar o processo de purificação do quartzo por lixiviação aquosa aumentando a área superficial específica, assume uma etapa importante no processamento do quartzo natural, visando sua aplicação tecnológica.
- 5) Depois de peneirados, os pós foram submetidos ao processo de lixiviação aquosa que consiste numa operação de arraste das impurezas superficiais.
- 6) Este processo de lixiviação aquosa usando água destilada e deionizada é repetido três vezes.
- 7) Finalmente, o pó de quartzo é secado em estufa a 120 °C.

A análise por AAS, usando o método Auto Consistente, foi realizada antes e após os processos de “quench-leach” e “crush-leach”. O efeito da purificação foi avaliado através do Fator de Purificação (FP), determinada para cada elemento, e definida por:

$$FP (\%) = \{ [Con_{.Ii} (\text{ppm}) - Conc_{.Fi} (\text{ppm})] / Conc_{Ii} (\text{ppm}) \} \times 100, \quad (5.2)$$

onde,

Conc._I , é a concentração inicial do elemento I no pó antes da lixiviação,

Conc._{F_I} , é a concentração final do elemento I após a lixiviação,

I, é o elemento de interesse.

5.2.3. Resultados e discussões da purificação

Muito embora o estudo das propriedades das lascas tenha sido desenvolvido em lascas de diversas graduações, o trabalho de purificação foi aplicado em rejeitos lascas de quartzo das indústrias de silício, que são equivalente às lascas de 5ª e 6ª graduação. Os materiais pesquisados eram originários das jazidas de Ouro Fino e Cristalândia. Para verificar a efetividade desta técnica foram feitas medições de Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K e Na por AAS.

A aplicação da técnica de “quench-leach” e “crush-leach” mostra, que o efeito de purificação depende tanto do tipo de impureza, quanto da origem geológica do material. Para o caso da impureza de Al (Figura 37), observa-se que, embora haja um efeito significativo de purificação de ~46% para as lascas de Ouro Fino, no caso do material de Cristalândia, este efeito é nulo. De acordo com os estudos fundamentais realizados no item 5.1, este resultado é bastante previsível tendo em vista que a impureza de Al no quartzo de Cristalândia encontra-se de forma substitucional ao átomo de Si, portanto altamente estável, enquanto que, no caso de Ouro Fino, uma parte considerável do Al encontra-se sob a forma de micro-inclusões passíveis de serem removidas.

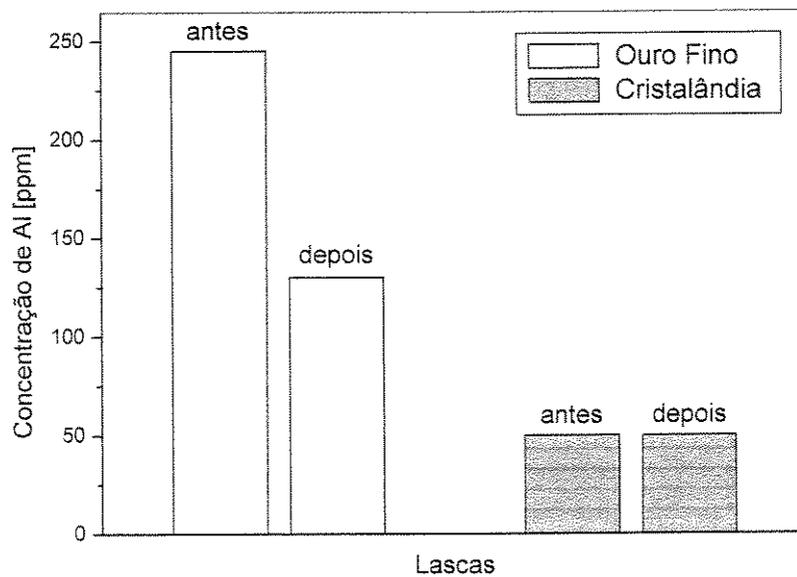


Figura 37. Efeito do processo de purificação de Al nos rejeitos das lascas das jazidas de Ouro Fino e Cristalândia.

Para o caso do Fe, o efeito de purificação é bastante efetivo. Nas lascas da jazida de Ouro Fino há uma diminuição do conteúdo de impurezas de 150 ppm para 4 ppm, e para as lascas da jazida de Cristalândia, de 100 ppm para 3 ppm, como representado na Figura 38. A extração de impurezas do Fe acontece com facilidade neste processo, fato que reforça a hipótese de que as impurezas de Fe encontram-se nas micro-trincas das lascas de quartzo.

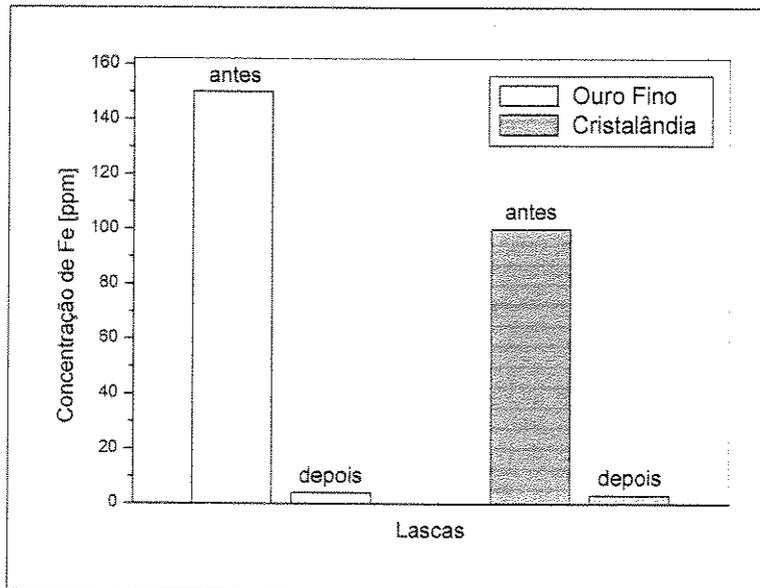


Figura 38. Efeito de purificação de Fe nos rejeitos de lascas de Ouro Fino e Cristalândia.

No caso das impurezas de K e Na (Figura 39), o efeito de purificação apresenta-se bastante efetivo tanto para as lascas de Cristalândia (258 ppm para 6,5 ppm), quanto para Ouro Fino (180 ppm para 8,2 ppm). É bem conhecido que os íons Na^+ e K^+ são rapidamente removidos por lixiviação aquosa devido a que a alta constante dielétrica da água a temperatura ambiente facilita a solubilidade dos compostos iônicos.

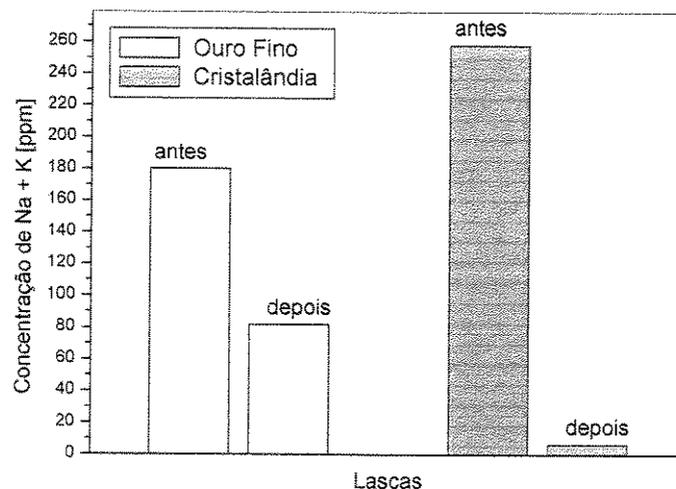


Figura 39. Purificação de K + Na nos rejeitos de lascas de Ouro Fino e Cristalândia.

A Tabela 14 lista o valor do fator de purificação para as impurezas analisadas. Para o material de Cristalândia, Fe, Mn, e Mg apresentam a maior eficiência de lixiviação, enquanto que no caso dos alcalinos Na e K, baseado nos estudos fundamentais de eletrodifusão, supõe-se que: íons ligados ao centro de Al, dificilmente poderiam ser removidos por lixiviação aquosa. Assim sendo, grande parte das impurezas eliminadas são provenientes das inclusões fluidas.

Tabela 14. Fator de purificação dos rejeitos das lascas de Ouro Fino e Cristalândia por processos de “quench-leach” e “crush-leach”.

	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	K	Na
FP % Cristalândia	0	97	98	74	99	61	41
FP % Ouro Fino	46	97	nd	96	nd	98.5	97

nd: o elemento não foi detectado.

As soluções de lixiviação nos diversos estágios de purificação foram analisadas por AAS com o objetivo principal de entender o mecanismo de “quench-leach” e “crush-leach”. Desta maneira, a solução aquosa pós-decriptação das inclusões fluidas (“quench-leach”) foi analisada, seguindo-se a análise das soluções após “crush-leaching”. Neste último, a adição de água destilada e deionizada foi retida quatro vezes, sendo que, em cada um desses estágios, a solução foi analisada. A Tabela 15 apresenta a concentração de impurezas nos diversos estágios de lixiviação aquosa dos rejeitos de lascas de Ouro Fino. O resultado é surpreendente no sentido de bem ilustrar a extração de impurezas, havendo um decréscimo gradual nos diversos estágios de lixiviação. No caso do Al, a sua presença começa a ser detectada somente no estágio de “crush-leaching”, fato que é coerente se considerarmos que ele está contido no material na forma de micro-inclusões sólidas.

Tabela 15. Concentração de impurezas (em ppm) na solução aquosa de lascas de quartzo de 6^a de Ouro Fino.

Elementos	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Al
Quench-leaching	1.438	0.198	0.008	0.973	nd	nd	nd
Crush-leaching	0.785	0.786	0.008	0.886	0.068	0.065	0.675
1	0.360	0.330	nd	0.178	0.025	0.065	0.360
2	0.295	0.298	0.008	0.495	0.030	nd	0.315
3	0.130	0.158	nd	0.213	0.013	nd	nd

5.2.4 Comparação do material pós-purificação com o quartzo comercial

Os resultados analisados revelam que a lixiviação aquosa utilizando o método de “quench-leaching” e “crush-leaching” é bastante eficiente para a purificação dos rejeitos de lascas de quartzo gerados na atividade de produção do silício. Para melhor ilustrar a qualidade de material, é apresentada uma comparação com diversos pós de quartzo produzidos no exterior. Tanto o pó de quartzo da IQRA [20], quanto o material da Technical Glass Products [21], são largamente utilizados em produtos de tecnologia avançada, tais como, “fillers” para circuitos integrados (servem para dar estabilidade térmica e mecânica aos circuitos eletrônicos de alta integração) e para a fabricação de sílica vítrea.

A especificação do material purificado neste trabalho, mostra que as principais impurezas estão abaixo das especificações desses pós comercializados no mercado internacional (Tabela 16), e atende perfeitamente aos requisitos para os diversos tipos de aplicações tecnológicas. Apesar de ser um processo simples e de baixo custo, o método de purificação de rejeitos de lascas de quartzo proposto neste trabalho, é capaz de agregar economia a um produto tido como resíduo. Outra contribuição de grande importância, é a utilização de uma metodologia ambientalmente correta. A implicação de se colocar em prática esta técnica, poderá implicar na perspectiva de

reaproveitamento de 300.000 toneladas/ano de rejeitos com conseqüências altamente positivas em termos de preservação dos recursos quartzíferos do país.

Tabela 16. Concentrações de impurezas (ppm) dos rejeitos purificados em comparação com o quartzo comercial.

Material Impureza	Rejeito purificado Ouro Fino	Rejeito purificado Cristalândia	IQRA para fillers	IQRA Quartzo fundido	Technical Glass.
SiO ₂ %	99.98	99.999	99.9	99.9	99.8
Al	130	50	300-500	100	220
Na [ppm]	50	5	10	5	25
K [ppm]	60	1.5	10	-	50
Li [ppm]	-	-	-	-	7
Fe [ppm]	20	3	30-50	100	65
Ca [ppm]	5	0.5	10	-	50
Cl [ppm]	-	-	10	5	-
Mg [ppm]	-	-	10	-	-
P [ppm]	-	-	10	-	-
Ti [ppm]	-	-	-	-	110

5.3. Aplicações em sílica vítrea.

Com as técnicas de beneficiamento do pó de quartzo praticadas no LIQC [34], dois tipos de rejeitos de quartzo, de origem pegmatítico como da jazida de Ouro Fino e hidrotermal como de Cristalândia, foram processados, até a obtenção de pós numa granulometria média de 100 microns. Nesse processo consegue-se a eliminação de inclusões de dimensões maiores que 30 µm., reduzindo a possibilidade de geração de bolhas durante o processo de fusão. No entanto, testes de fusão em sílica vítrea utilizando o equipamento Verneuil construído no LIQC [34], revelaram uma grande quantidade de geração de bolhas durante o processo de fusão. Observou-se uma correlação entre a presença de inclusões no pó e a geração de bolhas no material fundido, cuja relação entre geração de bolhas e a presença de inclusões fluidas nesses pós é muito clara. A eficiência do processo de fusão está também muito relacionada aos parâmetros operacionais tais

como: a temperatura de fusão, mistura de chama, taxa de alimentação do pó durante a fusão, etc., (como os dados listados na Tabela 17).

Tabela 17. Parâmetros de funcionamento do forno Verneuil para pós de Quartz α P. Alegre

Amost.	Chama e mistura H ₂ /O ₂	Tempo de fusão [min]	Temper de fusão [°C]	Quant de pó usado [g]	Peso do lingote [g]	Eficiência [%]	Fluxo de pó [g/min]	Veloc. De cres. [g/min]
Quartz α P. Alegre	2.3/1.0	60	nd	74	17.6	23.8	1.2	0.29
Quartz α P. Alegre	2.3/1.0	90	1820	84	35.9	42.7	0.9	0.40

Micrografias ópticas e testes de fusão em pós foram feitos nas amostras para ver a presença de micro-inclusões dentro dos grãos e a relação dessas micro-inclusões à geração de bolhas dentro dos grãos (bolhas que não podem ser evitadas durante o processo de fusão). Um exemplo desta relação pode ser visto na Figura 40, onde observamos micrografias de pós da jazida de Pouso Alegre, Brasil., de origem pegmatítica.

Em razão da geração de bolhas o material fundido irá se apresentar com aspecto opaco, podendo chegar a translúcente no caso dos pós de melhor qualidade. O aspecto de um pequeno lingote de sílica obtido com pó de rejeito é mostrado na Figura 41, em comparação aos lingotes de sílica obtidos a partir de pó de lascas de quartzo cristalino livres de inclusões fluidas [34].

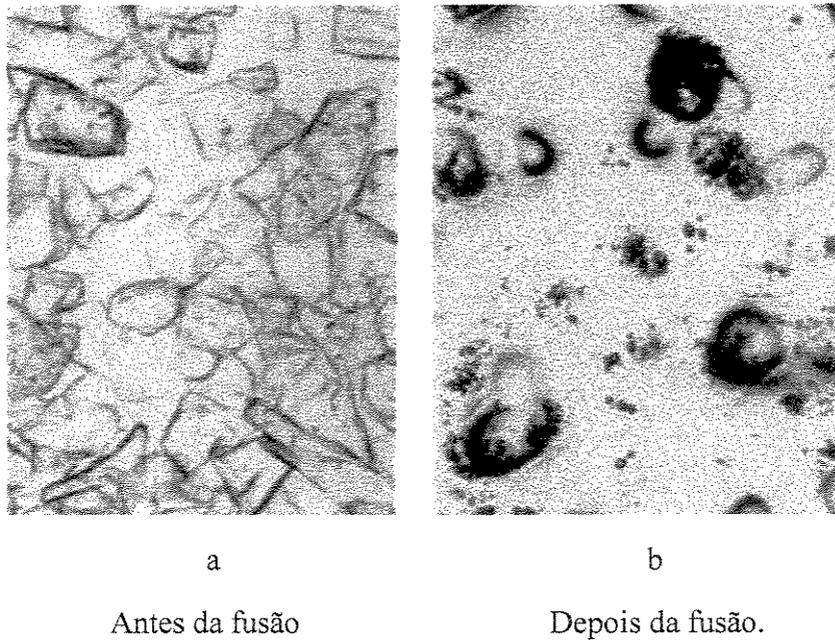


Figura 40. Observação de geração de bolhas a partir de inclusões fluidas.

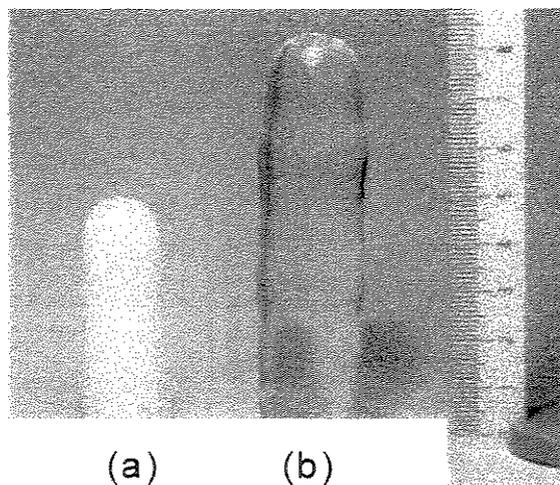


Figura 41. Lingotes de sílica vítrea fundidos por método Verneuil a partir de rejeitos (a), e lasca de 1a. graduação (b).

Os rejeitos de quartzo das indústrias de silício, que representam cerca de 95% do total de rejeitos, possuem aparência leitosa devido às altas concentrações de inclusões fluidas e cracks, sendo no entanto um material relativamente puro. Como verificado no item anterior, aplicando-se

se somente as técnicas de “crush-leaching” e “quench-leaching” nesses rejeitos, obtém-se um material de especificações equivalentes a pós de quartzo comerciais para uso em diversas aplicações_ como fusão de sílicas translúcidas, aplicações em “fillers”, etc._ que se constituem num mercado vasto e em atual expansão.

5.4 Fontes alternativas de insumos de quartzo

No Brasil existe grande abundância na ocorrência de jazidas de quartzito, que são rochas de quartzo policristalino. Embora exista quartzito de elevada pureza, esta característica de agregados de grãos cristalinos, muitas vezes pode ser suscetível a processos de contaminação por difusão de impurezas intergranulares. Entretanto, para efeito de pesquisa da viabilidade de utilização do quartzito como fonte alternativa do quartzo para redução em silício, foram analisadas as amostras originárias de Atibaia, no estado de São Paulo, e de Edmundo, no estado da Bahia. Considerando-se a maior concentração de impurezas em quartzito em comparação com o quartzo, preferiu-se realizar as análises químicas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), em virtude de uma série de vantagens para este caso específico_ tais como: (i) maior rapidez na preparação de amostras e nas medidas; (ii) natureza não-destrutiva das medidas; e (iii) metodologia ambientalmente favorável pelo fato de não fazer uso de ácidos para a preparação de amostras como é o caso do AAS.

Os resultados da análise qualitativa por FRX mostram a presença de elementos Al, P, Cl, K, Ca, Fe e Ni em todas as amostras analisadas. Para a análise quantitativa, a determinação das concentrações foi realizada utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais. O resultado da determinação quantitativa das impurezas no quartzito de Atibaia e Edmundo é representado na Figura 42 e Figura 43, respectivamente. É interessante observar que as duas jazidas apresentam níveis de impurezas muito próximas, sendo que a concentração de Al e Fe é inferior no material de Edmundo. Se os valores apresentados forem comparados à especificação do silício grau metalúrgico (Tabela 18), pode-se afirmar que em termos de impurezas químicas, o quartzito analisado atende às exigências para sua utilização como insumo na fabricação de silício. Para fornos convencionais de arco-voltáico a céu aberto, outros parâmetros, tais como, a decriptação

por choque térmico e a facilidade em britar a rocha em dimensões médias de diâmetro médio de 2-3 polegadas, ainda teriam que ser avaliados.

Tabela 18. Concentração de impurezas em silício grau metalúrgico [75]

Elemento	Concentração em massa [ppm]
Al	1000-4000
C	1000-3000
B	40-60
Fe	1500-6000
Ti	120-275
P	20-45
Cr	40-220
Cu	15-40
Mn	10-80
Ni	10-95
V	15-250
Ca	250-620
Zr	15-25

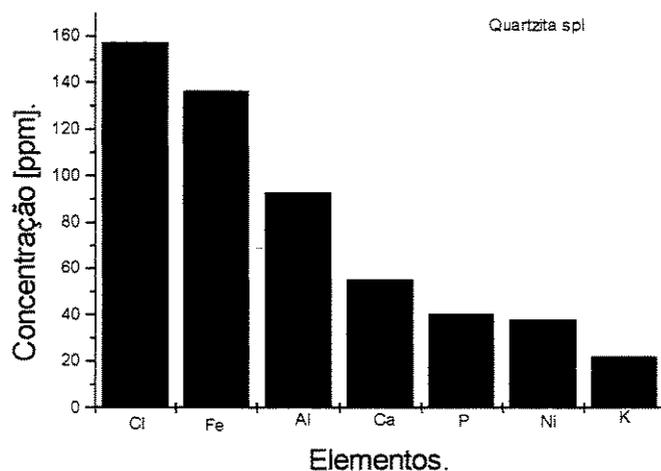


Figura 42. Concentração de impurezas em quartzito de Atibaia, São Paulo. SPL.

Tratamento semelhante ao material anterior, pode ser dado para o quartzito da jazida de Edmundo, na Bahia, que, devido ao seu baixo conteúdo de Al de 28 ppm, pode ser utilizado para a fabricação de produtos mais nobres como o quartzo fundido opaco. Figura 43.

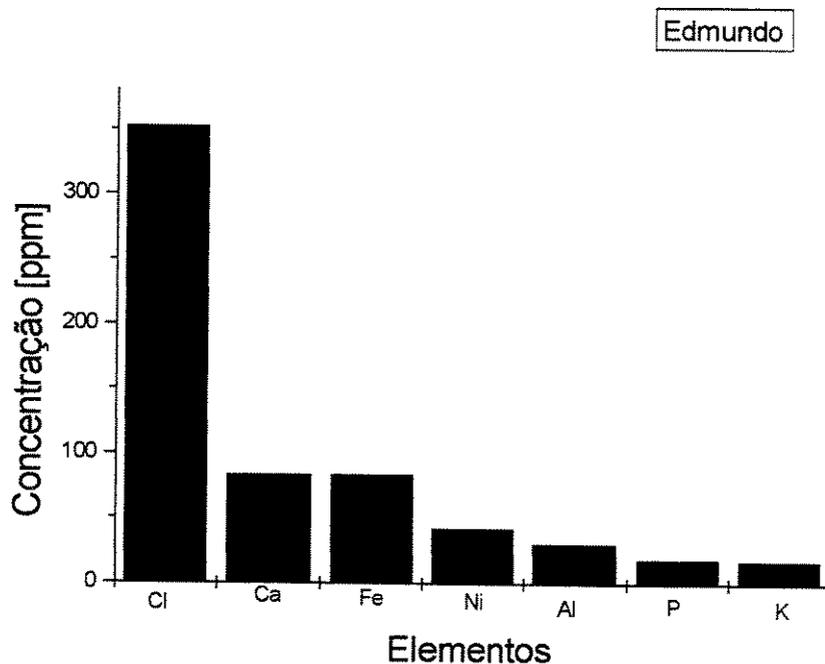


Figura 43. Concentração de impurezas em quartzito da jazida de Edmundo, Bahia.

O quartzo de baixa qualidade, com 98 % de pureza, pode ser utilizado para a fabricação de tubos para resistências de aquecedores [76]. Cumprem estas especificações os quartzitos analisados nesta pesquisa. (Figura 42, Figura 43).

Capítulo 6. Conclusões

Usando uma metodologia simples, econômica e ambientalmente correta denominada “quench-leach” e “crush-leach”, foi possível purificar rejeitos de lascas de quartzo das indústrias de silício, tornando-as de qualidade comparável aos insumos de quartzo produzidos no exterior para aplicação em tecnologia de vanguarda: (i) para aplicações em “fillers” de circuitos de alta integração, e (ii) para a fabricação de sílica vítrea.

Os estudos fundamentais das propriedades das lascas conduzidas paralelamente ao processo de purificação permitiram o domínio dos parâmetros de purificação do quartzo proveniente de diversas formações geológicas (quartzo de origem pegmatítica e quartzo hidrotermal), e para diferentes impurezas.

Considerando-se o elevado volume de rejeitos de quartzo de aproximadamente 300.000 toneladas/ano, a técnica de reaproveitamento desenvolvida no trabalho poderá trazer grandes contribuições econômicas e sociais ao país.

O estudo realizado em quartzito mostra a possibilidade de sua utilização como fonte alternativa ao quartzo para produção de silício. Caso se concretize, poderá reverter o cenário atual de exaustão das reservas quartzíferas do Brasil.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

1. Aplicar a técnica de purificação para um número maior de jazidas de quartzo visando o conhecimento de todo o espectro de rejeitos de lascas das indústrias de silício.
2. Aplicar o pó de quartzo purificado para a fabricação de silício de qualidade superior ao silício grau metalúrgico usando a tecnologia de plasma.
3. Projetar, construir e operar uma planta piloto para produção de pó de quartzo usando a metodologia desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] Suzuki, C. K. Integrated quartz cycle processing and sustainable development. In: First Workshop on QITS: Materials Life-Cycle and Sustainable Development, 1998, Campinas. *Proceedings...* 1998, p. 11-20.
- [2] Pauli, G. *Breakthroughs: What Business Can Offer Society?*. UK. Epsilon Press Limited, 1996, 481p.
- [3] Fragoso, D. Silicon, from semiconductor to silicone. *Brazil Mineral*, v. 54, p. 188-190, 1988.
- [4] Bathey, B. R., Cretella, M. C. Review: solar-grade silicon. *Journal of Material Science*, v. 17, p. 3077-3096, 1982.
- [5] PVPOWER, <http://www.pvpower.com>. (INTERNET), p. 1-2, 1996.
- [6] Truzzo, J. E. Silicon metal: changing times for consumers and suppliers. In: Ferroalloy Conference. Boca Raton, Florida, 1996.
- [7] Suzuki, C. K., Torikai, D., Vitreous silica processing by vapor phase deposition for optic fiber preform. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v.147, p. 55-63, 1998.
- [8] Nakayama, M. Metallurgical Silicon: World Production, International Market and Future Perspectives. In: 2nd Workshop on QITS: Sustainability and Ascent of high Tech Silicon based Industries, Planning & networking, United Nations University Institute of Advanced Studies, Tokyo, 1998.
- [9] Gravitis, J., Suzuki, C. K., Pereira, J. T. V., Morales, R. C., Zandersons, J., Kokorevics, A. and Bikovens, O. Energy and Materials Supply Perspectives Towards Zero Emissions. A case of the QITS (Quartz Industrial Trade System) Program. In: Second Biennial International

Workshop on Advances in Energy Studies Supplies, Constraints and Strategies, 2000, Porto Venere, Italy. *Proceedings ...* (In press).

- [10] Suzuki, C. K., Szente, R. N., Gravitis, J., Williams, E. and Della Senta, T. QITS project: a new model of sustainable development applied to mineral processing, In: The International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, 2000, Santiago, Chile. *Proceedings...* (In press).
- [11] United Nations University, Institute of Advanced Studies. Quartz Industrial – Trade System (QITS): An Integrated Study of Natural Resources and Environmentally Sustainable Development. <http://www.unu.edu/iaes/iaespublications/qits/qits.htm>
- [12] Deschamp, E. Alternativas tecnológicas. Mineração de Pedra São Tomé. http://www.atec_min.com.br
- [13] dnpm.gov.br. Mineração no Brasil. Informações básicas para o investidor MME/DNPM. <http://www.dnpm.gov.br/ingles/ingles.htm> (1995)
- [14] Oliveira, V. A. R., Iwasaki, H., Suzuki, C. K., Torikai, D. Caracterização de lascas de quartzo para industrias de alta tecnologia parte III: Analises de impurezas por AAS. *Cerâmica* v.32, n .202, p. 285-288, 1986.
- [15] Iwasaki, H., Iwasaki, F., Oliveira V. A. R., Hummel, D. C. A., Pasquali, M. A., Guzzo, P., Watanabe, N. and Suzuki, C. K. Impurity Content Characterization of Brazilian Quartz Lascas. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 7, p. 1489-1495, 1991.
- [16] Cuevas, R. F., Torikai, D., Gusken, E. and Suzuki, C. K. Utilization of Quartz Lascas Residue from Silicon Industries Using Clean Processing whit Zero Emission Target. In: International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, 2000, Santiago, Chile. *Proceedings ...* (In press).
- [17] Martin, J.J. Electrodiffusion (sweeping) of ions in quartz. A review *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, v 35, n. 3, p. 277-287, 1988.
- [18] King, J.C. Electrolysis of synthetic quartz effect upon resonator performance. In: *IEEE (London)* v B 1° Suppl 22, 1962, p. 295-310.

- [19] Argonz, R., Torikai, D., Suzuki, C.K., Nagai, Y.E. Etch channel elimination in synthetic quartz by electrodiffusion process. *Radiation Effect & Defect in Solids*, v. 147, p. 17-24, 1998.
- [20] Glassy quartz, granular quartz, <http://www.igra.com/igra/product.htm>
- [21] Página da Technical Glass Products. Opaque Fused Quartz
<http://www.technicalglass.com/Products/Products.asp?ID=1>
- [22] High purity quartz heaters and infrared panel heaters
<http://www.thermalquartz.com/>
- [23] dnpm.gov.br. Mineração no Brasil. Informações básicas para o investidor MME/DNPM.
<http://www.dnpm.gov.br/ingles/ingles.htm>, (1995).
- [24] Stoiber, R. E.; Tolman, C and Butler R. D. Geology of quartz crystal deposits. *American Mineralogists*, v. 30, n. 5 and 6 p. 245-268, 1945.
- [25] New South Wales Department of Minerals Resources. Prospects for Fused Silica Production in New South Wales, Australia.
<http://www.dmr.nsw.gov.au/Products/Products.asp?ID=1>
- [26] Cady, W. G. *Piezoelectricity. An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals*. New York, Dover Publications, Inc., 1964, 405 p.
- [27] Heising, R. A. *Quartz Crystals for Electrical Circuits. Their design and manufacture* Washington D.C. Electronic Industries Association, 1985. 563 p.
- [28] Almeida, F.F.M. *Tectonic map of South America 1: 500000 explanatory note*. Brasília: DNPM/ CGMW/UNESCO, 1978, 23p.
- [29] Schobbenhaus, C., Almeida Campos, D., Ruy Derze, G. e Erwin Asmus, H. *Geologia do Brasil*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1981, 501 p.
- [30] Ferreira, E.O. Carta tectônica do Brasil: notícia explicativa. *B. Dep. Nac. Prod. Mineral, Rio de Janeiro*, p 16-23, 1972.
- [31] Iwasaki, H; Iwasaki, F; Suzuki, C. K; Hummel D. C. A.; Shinohara, A. H. and Oliveira, V. A. R. Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic

- quartz growth Part I: Lasca Study. In: 40th Annual Symposium of Frequency Control US Army IEEE Philadelphia USA 1986. *Proceedings...* p 35-46.
- [32] Cerqueira Leite, R., Szulc, A., Ribeiro Lemos, C., Machado, E. e Lins Arcoverde, W. *Quartzo. Da magia às fibras óticas*. São Paulo: Duas cidades, 1992, 144 p.
- [33] Froés Abreu, S. *Recursos minerais do Brasil*. 2nd Edição. São Paulo: Edgard Blücher. Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973, 320 p.
- [34] Torikai, D. *Estudos Experimentais de um Processo de Moagem de Lascas de Quartzo e Moinho de Bolas Rotativo à Seco e as Características de Fusão em 'Quartz Glass'*. Campinas, FEM, Unicamp, 1990. 161 p. Dissertação (Mestrado)
- [35] Dana, J.D; Hurlbut, C.S. *Manual de Mineralogia*. Livros técnicos e científicos. Ed. S.A.R.J, 1984, 350p.
- [36] Aslanian, S. Characteristics of vein quartz in some occurrences in SE Bulgaria. *Rev. Bulgariam Geol. So*, v. 46, p 193-199, 1985.
- [37] Hummel, D. C. A. and Suzuki, C. K. Study of quartz lascas properties for technological applications. In: Anais 8 CBECIMAT. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campinas, SP, *Proceedings ...* 1988, p 432-435.
- [38] Boletim de Preços N° 68. Jan, Feb, Mar (1989)
- [39] Hummel, D. C. A., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C. K.. Caracterização de lascas de quatzo para indústrias de “Alta Tecnologia”; Parte II: Estudo por Medidas de Densidade e Micrografia Óptica. *Cerâmica*, v. 32, n. 202, p 281-284, 1986.
- [40] Hummel, D. C. A., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C. K. Determinação de Densidade de Lascas de Quartzo. *Cerâmica*, v. 32, n. 202, p. 269-272, 1986.
- [41] Hummel, D. C. A., C. Suzuki, C. K. Estimativa do Volume de Solução de Microcavidades e Concentração de Metais Alcalinos em Lascas de Quartzo. In: 32^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, 1987. *Proceedings ...*

- [42] Iwasaki, H., Shinohara, A. H., Torikai, D., Iwasaki, F., Suzuki, C. K. Synthetic Quartz Technology Part II, Ultrasonic Characterization, In: 8º. CBECIMAT, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campinas, S.P. *Proceedings ...* 1988, p. 443-450.
- [43] Torikai, D., Shinohara, A. H., Iwasaki, H., Suzuki, C. K. Estudo da Atenuação Ultra-sônica em Quartzos. *Cerâmica*, v. 33, n. 211, p. 167-172, 1987.
- [44] Truell, R; Elbaum, C and Chick, B. B. *Ultrasonic Method in Solid State Physics*. New York: Academic Press, 1969, 340 p.
- [45] Roderick, R.L. and Truell, R. The measurement of ultrasonic attenuation in solids by the pulse technique and some results in the steel. *J. Appl. Phys*, v..23, n. 2, 1952.
- [46] Tripathi, R. C. and Gupta, A. K. Improvement in the pulse echo technique for the ultrasonic attenuation measurements. *J. Acou. Soc. Am*, v. 53, n. 4, 1973.
- [47] Iwasaki, F., Hummel D. C. A., Suzuki, C. K. and Iwasaki, H. Caracterização de lascas de quartzos para indústrias de “Alta tecnologia”. Parte I: estudos por difração de raios-X. *Cerâmica*, v. 32, n. 202, p 277-280, 1986.
- [48] Hummel, D. C. A., Shinohara, A. H., Torikai, D., Suzuki, C. K. Study of Quartz Properties for Technological Applications. In: 8º. CBECIMAT, Congresso Brasileiro de Tecnologia e Ciência dos Materiais, Campinas, S.P. *Proceedings ...* p. 432-435, 1988.
- [49] Suzuki, C. K., Shinohara, A. H., Oliveira, V. A. R., Takiya, S. and Kiss, J. Characterization of Brazilian quartz lascas. In: 40th Ann. Symp. Freq. Control, Philadelphia, 1986, IEEE, NJ. *Proceedings* p 47, 1986
- [50] Oliveira, V. A. R., Iwasaki, H., Suzuki, C. K. Estudo de Impurezas em Lascas de Diversas Regiões. *Cerâmica*, v. 33, n. 211, p. 181-183, 1987
- [51] Página da Quartz Technology Publications. (1997).
- [52] Samoilov, Y. A.; Tashker, E. M.; Chirlakov, V. F. (1968). Removing solid mineral and film impurities from granulated quartz. *Issled. Khim. Gorn. Porod*, 94-8, Ed. By M.A.Menkovsky, Izd. “Nedra”, Moscow (C.A. 14623 v, 74, 1971).

- [53] Volkeva, E. M.; Yumatov, A. I.; Kalinin, N. A.; Rogozina, N. N. (1983). Purification of quartz raw material. Patent USSR SU 992431 (Cl C 03 B1/00) 30 Jan 1983, Appl 3, 312-323.
- [54] Komarova, L.A.; Timokin, A.R.. Use of ammonium bifluoride for the benefaction of quartz raw material. *Steclo Keram*, v. 6, p 13-15. (CA 107:159898 Y, 1987).
- [55] Cracium, M. Berna, S; Orascu, I.; Mitrea, C. Purification of quartz for optical glass (Institutii de Cercetari si Proiectari Tehnologii Sticla si Ceramica Fina) Rom. RO 92, 475 (Cl. C03C1/100), 30 Oct 1987, Appl. 119,232. 20 Jun 1985; 6p. (C.A. 109:97691f, 1988).
- [56] Togan, D; Orascu, I.; Doragomir, G. Preparation of the Uricani quartz utilized for producing optical glass. *Ind. Usoara*, v.28, n.3, p. 121-125, (Rom) (C.A. 96:73405c, 1981).
- [57] Gualtieri, J. G. Sweeping quartz crystals. In: IEEE 1989 Ultrasonic Symposium, *Proceedings ...* p 381-391, 1984.
- [58] Kats, A. Hidrogen in alpha quartz. *Phillips Research Reports*, v. 17, p. 201-278, 1962.
- [59] Arcoverde, W. L. Economia da matriz do quartzo e do silicio no Brasil. In: First Workshop on QITS. Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development (QITS Quartz Industrial Trade System), Campinas, São Paulo, Brazil, March 2-4, 1998. *Program and Abstracts*, p. 23-24.
- [60] Anderson, J. Mining industry of the future: Exploring new technologies paths, In: V International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, 2000, Santiago, Chile. (In press)
- [61] Suzuki, C. K., QITS project: a new model of sustainable development applied to mineral processing. In: V International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, 2000, Santiago, Chile. (In press).
- [62] Iwasaki, H. e Oliveira, V. A. R. Tecnologia para Análises de Impurezas em Quartzo do Brasil. Publicação Interna Unicamp. 1990. 123 p.
- [63] Müller, R. O. *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*. Translated from German by Klaus Keil. Plenum Press. New York. 1972, 326 p.

- [64] Rigaku. Fully Automated Sequential X-ray Spectrometer System RIX 3100. *The Rigaku Journal*, v. 14, n. 1, p. 37-45, 1997.
- [65] Kataooka, Y. Standarless X-ray Fluorescence Spectrometry.(Fundamental Parameter Method using Sensitivity Library). *The Rigaku Journal*, v. 6, n. 1, p. 33-39, 1998.
- [66] Stuart, B. *Modern Infrared Spetroscopy*. New York, John Willey & Sons, 1996. 180 p
- [67] Subramanian, B.; Halliburton, L. E and Martin, J. J. Radiation Effects in Crystalline SiO₂: infrared absorption from OH. Related defects. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 45, n. 5, p 575-579., 1984.
- [68] Roedder, E. *Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy*. Washington DC. Mineralogical Society of America. Copyright, 1984, 645p.
- [69] Sorby, H. C. Microscopical structure of crystals. *Quart. Jour. Geol. Soc. London*, v. 14, p. 453-500, 1858.
- [70] Roedder, E. Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals. *Econ. Geol*, v. 53, n. 3, p. 235-269, 1958.
- [71] Roedder, E. Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. *Econ. Geol*, v. 58, n. 2, p. 167-211, 1963.
- [72] Plata, J.; Breton, J. and Girardet, C. Theoretical model for the electrodiffusion of M⁺ (M= Li, Na, K) ions in alpha quartz crystal. *Physical Review B*, v. 38, n. 5, 1988.
- [73] Bahadur, H. Infrared characterization of natural and cultured quartz: the effect of electrodiffusion and irradiation. *J. Appl. Physc*, v. 66, n. 10, p 4973-4982, 1989.
- [74] Halliburton, L. E., Markes, M. E. and Martin J. J. Point defects in synthetic quartz a survey of spectroscopics results. In: 34th Ann. Freq. Control Symp; IEEE. *Proceedings ...* p. 1-8. 1980.
- [75] Bathey, B. R., Cretella, M. C., Review: solar grade silicon. *Journal of materials Science*, v 17, p 3077-3096, 1982.
- [76] High purity quartz heaters and infrared panel heaters