



**CHRISTIANO PEREIRA GUERRA**

**Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em  
chama a partir de lascas de quartzo brasileiro  
visando aplicações de alta transmitância no  
médio UV**

92/2013

**CAMPINAS**

**2013**



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

**CHRISTIANO PEREIRA GUERRA**

**Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em  
chama a partir de lascas de quartzo brasileiro  
visando aplicações de alta transmitância no  
médio UV**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção de título de Doutor em Engenharia Mecânica na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA PELO ALUNO CHRISTIANO PEREIRA GUERRA,  
E ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS KENICHI SUZUKI.

.....  
ASSINATURA DO(A) ORIENTADOR(A)

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

G937d Guerra, Christiano Pereira, 1966-  
Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV / Christiano Pereira Guerra. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Sílica vítrea. 2. Cristais de quartzo. 3. Vidros ópticos. 4. Quartzo. I. Suzuki, Carlos Kenichi, 1945-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Development of silica glass by flame fusion from Brazilian quartz lascas aiming high transmittance applications in medium UV

**Palavras-chave em inglês:**

Silica glass

Quartz crystals

Optical glasses

Quartz

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Doutor em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Carlos Kenichi Suzuki [Orientador]

Rezende Gomes dos Santos

Armando Hideki Shinohara

Delson Torikai

Raul Fernando Cuevas Rojas

**Data de defesa:** 31-07-2013

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E PROCESSO DE FABRICAÇÃO**

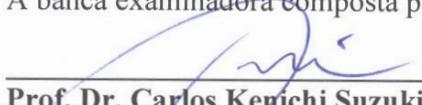
**TESE DE DOUTORADO**

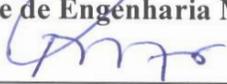
**Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**

Autor: **Christiano Pereira Guerra**

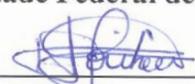
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

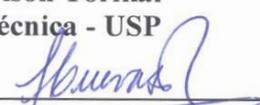
A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta tese:

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente**  
Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos**  
Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp

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

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Delson Torikai**  
Escola Politécnica - USP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Raul Fernando Cuevas Rojas**  
Universidade Federal de Uberlândia

Campinas 31 de julho de 2013

Aos meus pais,

Alfredo e Ligia Pulchéria

## Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki pela orientação deste trabalho de tese.

Ao Dr. Eduardo Ono pelas sugestões e acompanhamento durante o período de desenvolvimento do trabalho de tese.

Ao Dr. Ernesto Y. Nagai pelas sugestões e colaboração técnica.

À empresa Optron Micromecânica Óptica Ltda. pelo apoio técnico, disponibilidade do local para operação do forno de Verneuil, e apoio financeiro.

Ao técnico de laboratório Cláudio Roberto da Silveira pelo apoio técnico e polimento das amostras.

À Prof. Dra. Jacinta Enzweiler, coordenadora do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp, pelas análises de ICP-MS.

À empresa BMRC Beneficiamento de Minérios Rio Claro Ltda, pelo apoio financeiro na etapa inicial do projeto.

Ao Eng. Antônio Costa do IFGW-UNICAMP pelo apoio técnico na área de espectroscopia e medidas de índice de refração.

Às técnicas de laboratório do Instituto de Química da Unicamp Cláudia e Márcia pelo apoio técnico na área de espectroscopia.

À Capes pela bolsa de doutorado.

*"Sonhar o sonho impossível,  
sofrer a angústia implacável,  
pisar onde os bravos não ousam,  
reparar o mal irreparável,  
amar um amor casto à distância,  
enfrentar o inimigo invencível,  
tentar quando as forças se esvaem,  
alcançar a estrela inatingível,  
essa é minha busca"*

*Miguel de Cervantes*

## Resumo

A sílica vítrea é um material fundamental para a indústria de alta tecnologia devido as suas propriedades únicas. Dentre estas podemos destacar a sua alta pureza aliada ao elevado ponto de fusão e alta transmitância no ultravioleta. É um material muito usado na indústria de semicondutores e em fotônica. Para aplicações na indústria óptica e de lâmpadas especiais, é necessário que a sílica vítrea tenha alta transmitância na região do ultravioleta médio (200 nm – 300 nm) e do visível e contenha um reduzido teor de bolhas.

Tarugos de sílica vítrea foram produzidas pelo método de Verneuil a partir da fusão em chama com gás GLP e O<sub>2</sub>. Foram utilizados pós de quartzo natural brasileiro de diferentes regiões com variados teores de impurezas e pós de quartzo comerciais nacionais e importados. Foi introduzida uma etapa de lixiviação ácida em um dos pós de quartzo comercial brasileiro com o objetivo de diminuir o teor de bolhas na sílica vítrea. As impurezas nos pós de quartzo foram determinadas através da técnica de ICP-MS. A transmitância óptica entre 190-3200 nm foi determinada por espectroscopia óptica. O teor de OH presente nas amostras de sílica foi determinado através da banda de absorção em 2730 nm na região do infravermelho do espectro. O teor de bolhas foi determinado através de microscopia óptica, considerando bolhas maiores que 0,01 mm.

Foi avaliada a relação entre a transmitância das amostras de sílica vítrea e os teores de impurezas presentes nos pós de quartzo. Os resultados de transmitância na região do médio UV das amostras de sílica vítrea produzida com pós de quartzo feitos a partir das lascas de quartzo brasileiro foram comparados com a sílica vítrea produzida com pó de quartzo comercial importado. Os teores de bolhas foram avaliados em relação às condições de processo de fusão e temperatura de fusão do tarugo. Os resultados mostram a excelente viabilidade do quartzo brasileiro para a fabricação de sílica vítrea de elevado valor agregado.

## **Abstract**

Due to their unique thermal and optical properties, silica glasses are highly demanded for use in the high technology industry. They are widely used in the semiconductor and optics industries. For most of the applications in optical industry it is necessary to present high optical transmittance in the medium ultraviolet region (200 nm - 300 nm) and visible and low content of bubbles.

Silica glass rods were produced by the Verneuil method from flame fusion with LPG and O<sub>2</sub> gases by using Brazilian natural quartz from various regions of the country and also imported and national commercial quartz powders. An acid leaching procedure in a commercial Brazilian powder quartz was tested with the purpose of reducing the bubbles content in silica glass. The measurements of impurities concentration in the quartz powders were determined by ICP-MS technique. The optical transmittance from 190-3200 nm was determined by optical spectroscopy. The OH content was determined by the absorption band at 2730 nm in the infrared region of the spectrum. The content of bubbles larger than 0.01 mm was determined by optical microscopy.

The relationship between the optical transmittance of the silica glass samples and the level of impurities in the quartz powders was evaluated. The results of the average transmittance in the UV region of the silica glass samples produced from Brazilian quartz lascas were correlated with the silica glass produced using imported commercial quartz powders. The concentration of bubbles was evaluated with respect to the process conditions of fusion and ingot melting temperature. The results show an excellent feasibility of application of Brazilian natural quartz to produce high value added silica glass.

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1- Depósitos de quartzo brasileiro.....	4
Figura 2.2- Quartzo da região do Médio Rio das Velhas MG: a) Lasca de quartzo de primeira e b) Lascas de quartzo de terceira ou leitoso.....	6
Figura 2.3- Rede tridimensional da estrutura do quartzo.....	7
Figura 2.4- Diagrama de fases do quartzo.....	8
Figura 2.5- Célula unitária do quartzo $\alpha$ .....	8
Figura 2.6- a) Estrutura do quartzo $\alpha$ projetada ao longo de [001], e b) Defeitos pontuais mais comuns.....	9
Figura 2.7- Esquema da estrutura mostrando as configurações de impurezas na rede.....	11
Figura 2.8- Configuração teórica de micro aglomerados de íons alcalinos.....	12
Figura 2.9- a) Tetraedros SiO <sub>4</sub> mostrando a distância interatômica b)- ligação entre os tetraedros na rede estrutural da sílica vítrea.....	15
Figura 2.10- Definição dos ângulos $\alpha$ de ligação Si-O-Si e dos ângulos de torção $\beta$ de um tetraedro de sílica vítrea em relação ao adjacente.....	16
Figura 2.11- Variação de índice de refração em relação ao comprimento de onda.....	19
Figura 2.12- Fotomicroscopia a) bolhas em sílica vítrea e b) bolhas e defeitos (SG.RC).....	21

Figura 2.13- Espectro de emissão de lâmpada germicida TUV Dynapower Amalgam XPT Philips.....	27
Figura 3.1- Diagrama de análise de dispersão utilizado para planejamento experimental.....	28
Figura 3.2- Sequencia de procedimentos para a produção de sílica vítrea por fusão em chama a partir de pós de quartzo natural.....	29
Figura 3.3- Fluxograma do processo de produção de pós de quartzo.....	35
Figura 3.4- Fotomicrografia de pós de quartzo QP.SR #80/120, antes e após a lixiviação. Microscópio Nikon Labophoto, Objetiva: 10X / 0,25.....	37
Figura 3.5- Esquema simplificado do forno de Verneuil.....	39
Figura 3.6- Diagrama simplificado da medida de bolhas nas amostras de sílica vítrea, com varredura na espessura das amostras de sílica vítrea.....	45
Figura 3.7- Esquema simplificado das medidas de bolhas nas amostras de sílica vítrea, mostrando a metodologia adotada para aquisição de medidas.....	46
Figura 4.1- Amostras de sílica vítrea obtidas por fusão com pós de quartzo de diversas origens.....	53
Figura 4.2- Amostras de sílica vítrea fabricadas com pós de quartzo .....	56
Figura 4.3- Aspecto leitoso do tarugo fabricado a partir de lascas de quartzo QP.PB devido ao alto teor de bolhas.....	57

Figura 4.4 – Fotografia com iluminação lateral para dar contraste para observação de bolhas nas amostras (a)- SGSR3 e (b)- SG.SR11.....	61
Figura 4.5 – Efeito da lixiviação do pó de quartzo QP.SR no teor de bolhas em sílica vítrea obtida com temperaturas de processo diferentes.....	61
Figura 4.6 – Gráfico da relação das bolhas com a transmitância média no visível de amostras de sílica vítrea.....	63
Figura 4.7 – Espectro de transmitância no médio UV de amostras de sílica vítrea fabricadas com pós de quartzo de diversas origens. ....	64
Figura 4.8- Espectro de transmitância na região do visível 400 a 800 nm normalizado para 10 mm de espessura de amostras de sílica vítrea. ....	66
Figura 4.9- Comparação entre os espectros de transmissão entre 200 nm e 300 nm das sílicas obtidas com as lascas de Santa Rosa SG.SR , e lascas de SR com lixiviação SG.SR2. (Espectros normalizados para 10 mm).....	67
Figura 4.10- Comparação entre os espectros de transmissão entre 200 nm e 300 nm das sílicas obtidas com as lascas de primeira SG.RV1 e lascas de terceira SG.RV2.....	69
Figura 4.11 -Transmitância em 254nm em função dos teores de ferro e titânio dos pós de quartzo utilizados na fabricação das amostras de sílica vítrea.....	71
Figura 4.12 -Transmitância em 200nm em função do teor de titânio dos pós de quartzo utilizados na fabricação das amostras de sílica vítrea.....	72
Figura 4.13- Espectro de transmitância na região do infravermelho médio entre 2500 e 3000 nm, das amostras de sílica vítrea fabricadas a partir de pós de quartzo de diversas origens.....	73

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Classificação de bolhas e inclusões (LENTES, 2004).....	22
Tabela 2.2- Tolerância para bolhas e inclusões em vidros ópticos .....	23
Tabela 2.3-.. Defeitos intrínsecos relacionados ao processo e centros de cores em sílica vítrea.....	25
Tabela 3.1- Lista de variáveis relacionadas à matéria prima do processo de produção de sílica vítrea por fusão em chama.....	30
Tabela 3.2- Lista de variáveis relacionadas ao processo de fusão da produção de sílica vítrea por fusão em chama.....	31
Tabela 3.3- Ruídos típicos do processo de produção de sílica vítrea por fusão em chama, das etapas de processo e de caracterização das amostras.....	32
Tabela 3.4- Lascas de quartzo e pós de quartzo utilizados como matéria prima para fusão.....	33
Tabela 3.5- Padrão Mesh de malhas em relação ao tamanho em milímetros.....	36
Tabela 3.6- Origem geológica das lascas de quartzo utilizados na fabricação de pós de quartzo.....	38
Tabela 3.7- Estimativa de erro de medida de temperatura dos tarugos devido à emissividade da sílica.....	43

Tabela 4.1- Principais traços de impurezas dos pós de quartzo em ppm (partes por milhão) obtidos por ICP-MS.....	50
Tabela 4.2 Impurezas dos pós de quartzo comercial Kyucera em ppm.....	51
Tabela 4.3- Parâmetros de processo de formação dos tarugos de sílica vítrea fabricados com pós de quartzo de lascas de várias origens.....	52
Tabela 4.4- Parâmetros de processo de formação dos tarugos de sílica vítrea com pós de quartzo QP.SR.....	54
Tabela 4.5- Sílica vítrea obtida de lascas de quartzo e pós de quartzo comerciais de várias origens.....	58
Tabela 4.6- Sílica vítrea obtida com pó de quartzo QP.SR (EMSR).....	59
Tabela 4.7- Teores de bolhas ( $\text{mm}^{-3}$ ) de sílica vítrea produzida a partir de pó de quartzo SR lixiviado, em relação à variação da temperatura de fusão e da estequiometria da chama.....	60
Tabela 4.8- Teores de bolhas em relação à transmitância média no visível.....	63
Tabela 4.9- Transmitância óptica na região espectral do visível e UV, para amostras de sílica vítrea fundidas com pós produzidos a partir de lascas de quartzo de diversas origens e pós de quartzo comerciais.....	65
Tabela 4.10- Valores de transmitância no UV-Vis de amostras de sílica produzido com pós QP.SR. (Espectros normalizados para 5mm).....	68
Tabela 4.11- Valores de transmitância no UV-Vis de amostras de sílica fabricadas com lascas de quartzo do Médio Rio das Velhas .....	70
Tabela 4.12- Teores de OH estimados a partir do espectro de infravermelho ( $\lambda = 2,73 \mu\text{m}$ ) para amostras de sílica vítrea fabricadas com pós de quartzo de diversas origens.....	73
Tabela 4.13– Índice de refração das amostras de sílica vítrea observada com refratômetro de Abbé.....	74

# SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO .....	1
2- REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Quartzo.....	5
2.1.1 Classificação do quartzo.....	5
2.1.2 Estrutura do quartzo.....	6
2.1.3 Defeitos no quartzo.....	9
2.1.4- Impurezas do quartzo.....	10
2.1.5- Lixiviação ácida dos pós de quartzo.....	12
2.2 Sílica vítrea.....	13
2.2.1- Classificação da Sílica Vítrea.....	13
2.2.2- Propriedades estruturais da Sílica Vítrea.....	15
2.2.3- Temperatura Fictiva.....	17
2.2.4- Propriedades ópticas da sílica vítrea.....	18
2.3- Manufatura e caracterização da sílica vítrea.....	19
2.3.1- Processo de fusão por Verneuil.....	20
2.3.2- Formação de Bolhas.....	21
2.3.3- Espectroscopia óptica.....	24
2.4- Aplicação da sílica vítrea em lâmpadas especiais.....	26
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1- Processo.....	33
3.1.1- Obtenção dos pós de Quartzo.....	33
3.1.2- Forno de Verneuil.....	38
3.1.3- Pirômetro óptico.....	41
3.2- Caracterização.....	43
3.2.1- Espectroscopia de massa ICP-MS.....	43
3.2.2- Teor de bolhas.....	44
3.2.3- Espectroscopia UV-Vis.....	46

3.2.4-	Teor de OH.....	48
3.2.5-	Medida de índice de refração .....	48
4-	RESULTADOS.....	49
4.1	Caracterização dos pós de quartzo.....	49
4.2-	Processo de fusão do quartzo.....	51
4.3-	Análise do teor de Bolhas.....	57
4.3.1-	Estudo de eliminação de bolhas por lixiviação ácida.....	60
4.3.2 –	Relação do teor de bolhas com a transmitância média no visível.....	62
4.4-	Espectroscopia UV-VIS-NIR das amostras de sílica vítrea.....	64
4.4.1-	Espectroscopia da sílica produzida a partir dos pós de quartzo SR lixiviado.....	66
4.4.2-	Espectroscopia da sílica produzida a partir das lascas de primeira e terceira de quartzo da região do Médio Rio das Velhas MG.....	68
4.5-	Relação de impurezas com a transmitância UV.....	70
4.6-	Estimativa do teor de OH.....	72
4.8-	Medida de índice de refração.....	74
5-	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77
	ANEXO A – Dados espectroscópicos de sílicas vítreas comerciais.....	86

# 1 INTRODUÇÃO

Os produtos feitos a partir do quartzo fundido representam uma parte do ciclo do quartzo, e estão relacionados diretamente com a indústria de alta tecnologia. Um dos aspectos críticos da tecnologia de produção da sílica vítrea a partir da fusão do quartzo natural é a purificação da matéria prima. Apesar de ser um dos minerais mais abundantes da natureza, somente poucas regiões no mundo possuem reservas suficientes para fornecer o quartzo que possa minimizar o uso de processos químicos de purificação visando aplicações que exija alta pureza (HAUS, 2012).

Este projeto tem como objetivo avaliar a qualidade da sílica vítrea produzida a partir de lascas de quartzo natural e de pós de quartzo comerciais de origem nacional e estrangeira, pelo método de Verneuil, com a utilização de maçaricos com chama de GLP (gás liquefeito de petróleo) e O<sub>2</sub>. Este tipo de vidro é classificado como sílica vítrea do tipo II, de acordo com o processo de fabricação. Foram relacionados os teores de impurezas com as propriedades ópticas da sílica produzida. Os critérios de qualidade para avaliação da sílica serão a transmitância óptica na região espectral do médio UV e o teor de bolhas no vidro de sílica.

Etapas de lixiviação química foram empregadas para a purificação dos pós de quartzo. Foram avaliadas as seguintes variáveis de processo temperatura de fusão do quartzo e a estequiometria da chama dos maçaricos, que pudessem contribuir com a diminuição do teor de bolhas, sem que fossem alteradas as outras variáveis do processo de fusão, tais como posição dos maçaricos, rotação do tarugo e velocidade de descida.

O Brasil não desenvolveu de forma significativa a produção de pós de quartzo de alta pureza, insumo estratégico para a fabricação de sílica vítrea, sendo hoje totalmente dependente da importação de produtos fundidos de quartzo [LEITE, 1992; ROCHA, 2012]. A fusão do quartzo exige uma tecnologia bem elaborada de fabricação em relação aos outros vidros, sendo feita a uma temperatura mais elevada e exige também uma relativa homogeneidade de temperatura. A temperatura de fabricação entre 1600 °C e 1800 °C oferece risco de contaminação da sílica durante o processo de fusão, devido ao contato com os materiais presentes no ambiente do forno.

A sílica vítrea tem excelentes propriedades físicas para aplicações específicas na área de alta tecnologia. À elevadas temperaturas, o seu uso é vital em função da sua baixa expansão térmica e resistência ao choque térmico. A alta transmitância óptica desde a região do ultravioleta até o infravermelho, faz da sílica vítrea um material essencial para fotolitografia (JAIN, 2008), para a fabricação de microchips, displays LCDs e a indústria de lâmpadas especiais (SCHREIBER, 2005). Devido à alta pureza, é um dos materiais mais importantes no processamento de materiais de grau eletrônico (ZULEHNER, 2000) e fabricação de dispositivos semicondutores (BRAUNECKER, 2008). Para o uso em eletrônica tem uma alta constante dielétrica, baixa condutividade elétrica e boa transmitância na faixa de micro-ondas, mesmo em altas temperaturas (COHEN, 1957; ILMASIL, 2003). Na área química o seu uso se deve a sua resistência a ácidos e soluções salinas (ILMASIL, 2003). A sílica vítrea também oferece a vantagem de não ser higroscópica.

Na área de semicondutores a sílica vítrea é utilizada para o processamento de silício para aplicações eletrônicas e fotovoltaicas (YAMAHARA, 2001). Durante o processo de purificação e crescimento de cristais de silício é necessário que as autoclaves, cadinhos e tubos produzidos de quartzo fundidos, tenham um elevado grau de pureza. Qualquer material que esteja em contato com o silício a uma temperatura maior que 1000° C, se torna uma fonte provável de contaminação. O quartzo fundido além de suportar às altas temperaturas necessárias para a fusão do silício é um material altamente puro, composto de átomos de oxigênio e silício (SAINT-GOBAIN, 2012).

O Brasil é o país que detém as maiores reservas mundiais de quartzo de alta qualidade, porém a extração no país está pulverizada em garimpos muitas vezes informais. Os depósitos de quartzo no Brasil podem ser divididos em primários e secundários de acordo com a formação. Nos depósitos primários ocorrem os veios hidrotermais e os pegmatíticos. Os depósitos secundários são residuais e localizam-se na proximidade de veios hidrotermais e pegmatíticos, dando origem a aluviões, colúvios e elúvios (BARBOSA, 1995).

O quartzo pode ocorrer também em quantidades menores em Madagascar, Namíbia, China, África do Sul, Canadá e Venezuela. Os Estados Unidos fornecem quartzo para a produção de sílica vítrea, o Iota Quartz, resultante do beneficiamento de rochas ígneas nos estados do Arkansas e Carolina do Norte (ROCHA, 2012). Em anos recentes estas reservas tem mostrado declínio de produção e de homogeneidade.

O Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos (LIQC) da Unicamp atuou no desenvolvimento do processo de produção de sílica vítrea tipo II, utilizando quartzo natural e sintético com fusão em forno de Verneuil (TORIKAI, 1994; SEKIYA, 1998). O LIQC atuou também no processo de produção da sílica VAD (Vapor-phase Axial Deposition) de alta pureza para fabricação de preformas de fibras ópticas a partir de tetracloreto de silício (SUZUKI, 1998). Em ambos os projetos houve a cooperação de instituições do Japão para a cooperação científica e tecnológica, através da agência JICA (Japan International Cooperation Agency) e AIST/METI (Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of Economy, Trade and Industry).

Na etapa inicial do projeto de tese foram realizadas fusões de pós de quartzo nacional de diversas origens, para verificação da qualidade do vidro óptico obtido. As diferentes origens das lascas de quartzo utilizadas nos experimentos com uma grande variação de teores de impurezas possibilitou avaliar as propriedades ópticas, principalmente na região do ultravioleta, em relação aos teores de impurezas presentes nestes pós de quartzo. Em uma segunda etapa foram produzidos tarugos, a partir de lascas de quartzo e pós de quartzo comerciais de alta pureza, com o objetivo de avaliar as variáveis do processo na qualidade da sílica vítrea produzida. Foram concentrados esforços relacionados à eliminação de bolhas formadas durante o processo de fusão dos pós de quartzo.

O mercado para a sílica do tipo II tem tido um crescimento acentuado nos últimos anos, devido ao fato de que este tipo de sílica está entre aquelas com menor custo de produção. Aliado a isto a alta transmitância alcançada no comprimento de onda 254nm permite seu uso na fabricação de lâmpadas germicidas, sendo usada em larga escala, tanto como matéria prima para a fabricação do bulbo, como também do tubo protetor para lâmpadas aplicadas a sistemas de tratamento de água potável (DAS, 2001).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A atual produção brasileira de quartzo é principalmente direcionada para o silício de grau metalúrgico (SUZUKI, 2003), ligas de ferro-silício e insumos para a indústria de vidros (SCHOLZ, 2012). As principais regiões detentoras de quartzo no Brasil são Cinturão Costeiro (*Coast Belt*) no leste de Minas Gerais até o Espírito Santo, Cinturão Bahia Minas (*Minas Baia Belt*) na região central de Minas Gerais estendendo-se até a região central do estado da Bahia, Cinturão do Sul de Goiás (*Southern Goiás Belt*) no estado de Goiás, Cinturão Norte de Goiás (*Northern Goiás Belt*) no estado de Tocantins (JICA, 1984), como representados na Figura 2.1. O quartzo é extraído também em jazidas no sul do país e no estado do Pará (SCHOLZ, 2012).

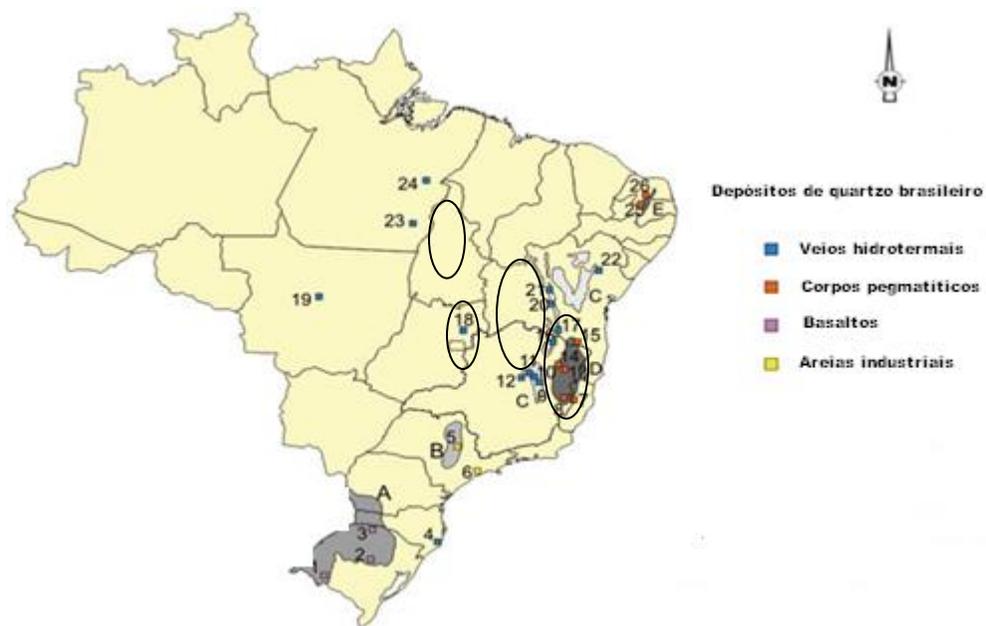


Fig. 2.1– Depósitos de quartzo brasileiro (GOTZE, 2012).

Devido ao aumento de produção da indústria fotovoltaica baseada no silício (SUZUKI, 2003; GOTZE, 2012) e da necessidade de vidros de sílica para fabricação de semicondutores e vidros ópticos (HAUS, 2012), a demanda mundial por quartzo tem apresentado um crescimento marcante. A utilização de lascas de quartzo de alta pureza para a fabricação de sílica vítrea possibilita a eliminação de etapas adicionais de purificação química, o que traz grandes vantagens econômicas em termos de dispêndio de energia e infraestrutura, mas principalmente em termos ambientais por minimizar o uso de ácidos e reagentes químicos usados em processos de lixiviação (SUZUKI, 2012).

## **2.1 – Quartzo**

As fontes primárias do quartzo no Brasil se apresentam de duas formas de ocorrência: quartzo hidrotermal e quartzo pegmatítico. As fontes secundárias são originadas de erosão de quartzo e de outras rochas, sendo armazenados como areias (ARCOVERDE, 1997). Grande parte destas ocorrências é formada por quartzo translúcente e em menor proporção o quartzo hialino ou transparente (HAUS, 2012). O quartzo hidrotermal é caracterizado pela pureza superior ao quartzo pegmatítico, que normalmente contém inclusões de outros minerais, como por exemplo, feldspato e mica (GÖETZE, 2012).

### **2.1.1- Classificação do quartzo em lascas graduadas**

A transparência visual do quartzo natural depende em grande parte da concentração de inclusões fluidas e da quantidade de micro-fraturas. Por outro lado, quanto maior o número de inclusões fluidas contidas na matéria-prima, maior a concentração de bolhas no material pós-fusão ou sílica vítrea. Assim sendo, é importante a seleção e a classificação do quartzo *in natura* em termos de lascas graduadas antes do seu processamento. As lascas de quartzo são definidas como fragmentos menores que 150 gramas. Muito embora bastante subjetivas as lascas são classificadas (BARBOSA, 1995) como:

**lascas de primeira:** fragmentos perfeitamente transparentes e não opalescentes;

**lascas de segunda:** fragmentos com grau médio de opalescência e imperfeições visíveis;

**lascas de terceira:** fragmentos opalescentes de aspecto leitoso e maior concentração de imperfeições.

Outras formas de classificação das lascas de quartzo usando medidas precisas de densidade, ultrassonografia, e análise química de impurezas foram desenvolvidas (SUZUKI, 1986). As lascas de quartzo podem também ser classificadas como lascas de primeira, mista, segunda, terceira e quarta. A título de ilustração, lascas de primeira e de terceira são apresentadas na figura 2.2.



(a)



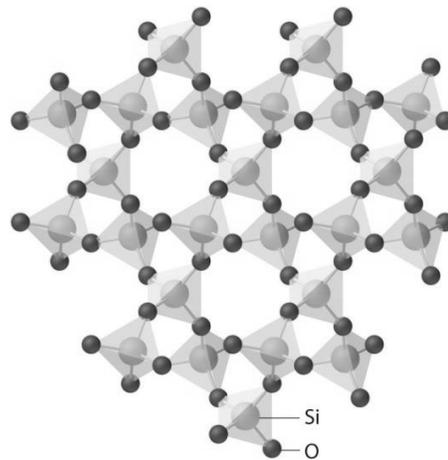
(b)

**Figura 2.2** Quartzo da região do Médio Rio das Velhas MG: (a) lasca de quartzo de primeira e (b) lascas de quartzo de terceira ou leitoso.

### 2.1.2- Estrutura do quartzo

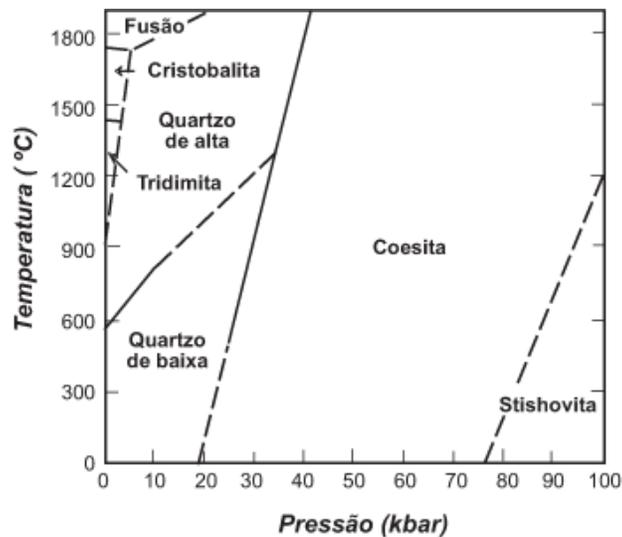
A estrutura do quartzo cristalino consiste de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligados nas extremidades a outros tetraedros, de tal forma que cada átomo de silício é ligado a quatro oxigênios, e cada oxigênio é ligado a outros dois átomos de silício como representado na Figura 2.3. A estrutura é

formada por uma rede tridimensional aberta. O ângulo de ligação Si-O-Si em estruturas cristalinas a baixa pressão, varia entre  $134^\circ$  e  $150^\circ$ . No quartzo  $\alpha$  e na cristobalita  $\alpha$ , o ângulo Si-O-Si está perto de  $144^\circ$ , com comprimento de ligação Si-O médio de  $1,61 \text{ \AA}$ . O ângulo chega a  $147\text{-}151^\circ$  no quartzo  $\beta$  e na cristobalita  $\beta$ , sem a troca do comprimento de ligação Si-O. (YUAN, 2003).



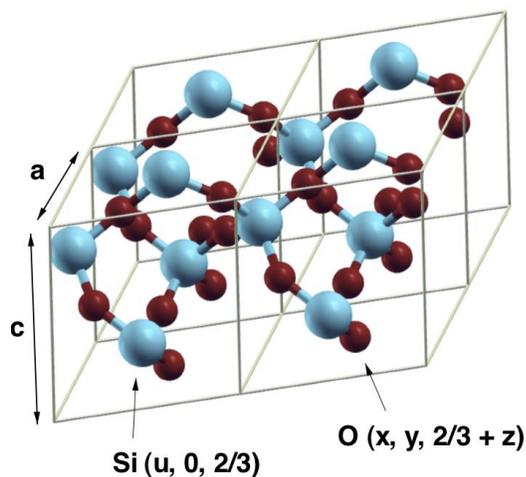
**Figura 2.3 – Rede tridimensional da estrutura do quartzo (SCHMITZ, 2012).**

O quartzo, a tridimita e a cristobalita apresentam cada um deles um polimorfo de alta temperatura, designado por  $\beta$  ou então o de baixa temperatura  $\alpha$ . O processo de transformação que relaciona as fases de alta e baixa temperatura (Figura 2.4) é denominado polimorfismo de deslocamento e corresponde à orientação espacial das ligações químicas e das unidades tetraédricas, não envolvendo rompimento de qualquer ligação química na estrutura do cristal (VLACK, 2002).



**Figura 2.4– Diagrama de fases do quartzo (VLACH, 2002).**

A estrutura trigonal do quartzo  $\alpha$  (*low quartz*) mostrado na figura 2.5 é estável à temperatura ambiente. Transforma-se na estrutura hexagonal do quartzo  $\beta$  (*high quartz*) em 573 °C, e em tridimita em 870 °C. Em 1470 °C ocorre a transformação para cristobalita, atingindo o ponto de fusão em 1713 °C, como pode ser observado no diagrama de fase do quartzo mostrado na Figura 2.4.

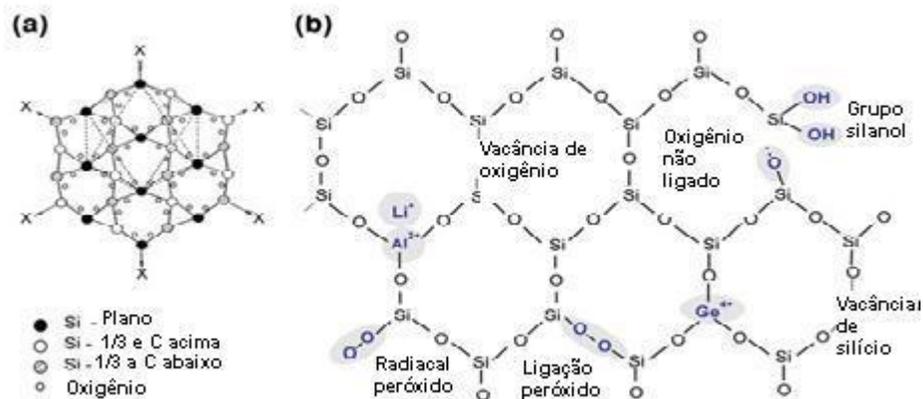


**Figura 2.5- Célula unitária do quartzo  $\alpha$ . Parâmetros da célula unitária:  $a = 4,1937 \text{ \AA}$  e  $c = 5,4047 \text{ \AA}$  (KERMODE, 2011).**

### 2.1.3 - Defeitos no quartzo

Defeitos pontuais no quartzo são em geral relacionados à incorporação de íons externos na rede ou em posições intersticiais, também chamados de defeitos extrínsecos e defeitos associados a vacâncias de átomos de silício ou oxigênio denominados defeitos intrínsecos. O tipo mais comum de defeitos relacionados a elementos é o centro  $\text{AlO}_4$ , causado pela substituição do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$ , com uma lacuna de elétrons nos íons  $\text{O}^{2-}$ , como mostrado na figura 2.6. Outros defeitos substitucionais são Ti, Fe e Ge. Muitos defeitos pontuais são atribuídos às vacâncias de oxigênio e silício ou excesso de oxigênio. Os grupos de centros deficientes de oxigênio (ODC) consistem na vacância neutra de oxigênio ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ). Centros O- representam diferentes tipos de defeitos eletrônicos do oxigênio no tetraedro com vacâncias de silício, como os centros de lacuna de oxigênio não ligados (NBOHC:  $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ). Centros de excesso de oxigênio no quartzo incluem ligação peróxido e radical peróxido, onde o oxigênio em excesso resulta na formação de centro  $\text{OH}^-$  no quartzo.

A análise dos defeitos pontuais no quartzo é fundamental para evitar que os defeitos do quartzo possam induzir defeitos na sílica vítrea (KENDALL, 1989). Os defeitos pontuais alteram fortemente as propriedades estruturais, elétricas e ópticas, podendo causar a diminuição de qualidade dos materiais ópticos devido a efeitos de dispersão e absorção (GOTZE, 2012).



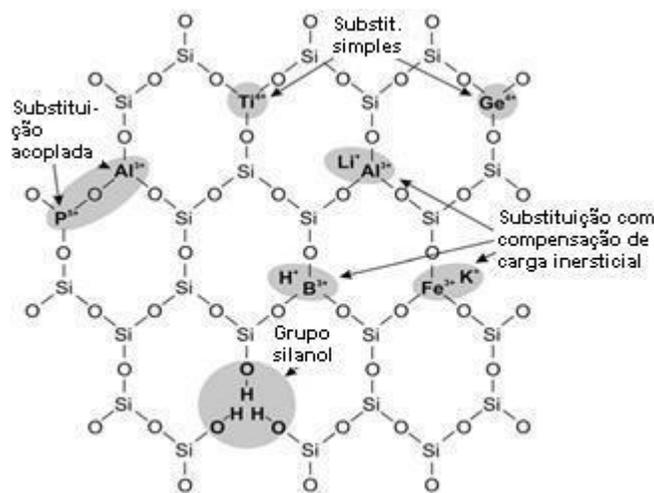
**Figura 2.6-** (a)- Estrutura do quartzo  $\alpha$  projetada ao longo de [001] e (b)- defeitos pontuais mais comuns no quartzo (GOTZE, 2012).

### 2.1.4 – Impurezas no quartzo

O quartzo de alta pureza é caracterizado como sendo o quartzo que apresenta o teor total de impurezas menor que 50 ppm. As impurezas no quartzo podem estar presentes na matriz cristalina do quartzo nas formas intersticiais ou substitucionais. As inclusões fluidas ou sólidas, originadas durante a formação do cristal, introduzem também impurezas no quartzo.

Alguns elementos tais como o  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ , entram como impurezas substitucionais no quartzo substituindo o  $\text{Si}^{4+}$ . O alumínio entra como impureza substitucional, com o balanço de carga sendo mantido pela introdução de íons de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  (HAUS, 2012), como pode ser visto na figura 2.7. Pode ocorrer também a presença de impurezas em posições intersticiais, sendo as impurezas mais comuns os íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . O hidrogênio quando reage com o oxigênio são acomodados na estrutura do quartzo sem distorcer a rede, assim também como os íons de  $\text{Li}^+$ .

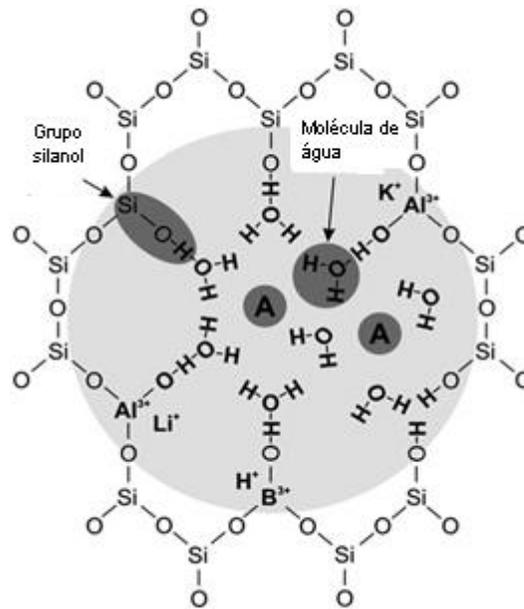
A presença de metais alcalinos, cálcio e metais pesados são críticos em aplicações na indústria de lâmpadas e de semicondutores podendo vir a contribuir para a geração de bolhas e defeitos durante a formação da sílica vítrea, vindo a formar bandas de absorção e aumento do teor de OH (GOETZE, 2012). Os íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  são comprimidos nos canais da estrutura ideal causando distorção da rede. Como o quartzo alfa é uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligados e com uma estrutura compacta, ele tem somente dois locais na rede para os íons intersticiais que não fazem parte da rede (SAHA, 1978).



**Figura 2.7- Esquema da estrutura mostrando as configurações de impurezas na rede (GOTZE, 2012).**

As inclusões sólidas são formadas por cristais pequenos aciculares, os rutilos, assim também como pequenos cristais com vários outros minerais. As inclusões fluidas podem favorecer a formação de bolhas na sílica vítrea durante o processo de fusão. As inclusões fluidas contribuem basicamente com a introdução dos elementos Na, K, Ca, Cl, SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (HUMMEL, 1989). Apesar de haver variação da composição química de inclusões fluidas de acordo com a origem do quartzo, medidas de inclusões em quartzo de um depósito da Bulgária por LA-ICP-MS (*laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy*) revelaram a presença principalmente dos elementos Na, K e Ca (KOTZEVA, 2011).

Ocorre elevação do teor de Na e K nas lascas leitosas, em relação às lascas de primeira (HAUS, 2012). As impurezas alcalinas podem contribuir com a formação de grupos OH e incorporação de moléculas de água na rede cristalina de acordo com a figura 2.8. Grande parte do quartzo explorado consiste em lascas de terceira ou leitosa, que é um material mais rico em inclusões fluidas. Portanto a determinação da composição química do quartzo leitoso e seu impacto nas propriedades de fusão e nas propriedades ópticas da sílica obtida têm de ser avaliados.



**Figura 2.8- Configuração teórica de micro aglomerados de íons alcalinos, Al e H para formarem OH- e água. As posições são ocupadas por P<sup>5+</sup>, B<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (GOTZE, 2012).**

### 2.1.5 – Lixiviação ácida dos pós de quartzo

O tratamento químico de lascas de quartzo permite reduzir os teores de impurezas de lascas de quartzo menos puro, ao remover impurezas superficiais. Os processos químicos usados podem ser classificados em lavagem ácida, lixiviação ácida e cloração a quente (GOTZE, 2012). Enquanto a lavagem ácida usa ácidos menos agressivos como ácidos sulfúricos e clorídricos, a lixiviação usa ácido fluorídrico muitas vezes em temperaturas elevadas para remover mais efetivamente as impurezas superficiais. As impurezas localizadas em microfissuras ao longo dos deslocamentos são removidas pela lixiviação promovida pelo aumento da taxa de dissolução do quartzo nas regiões onde as impurezas estão concentradas. Nos processos de cloração a quente o quartzo é aquecido às temperaturas entre 1000 °C e 1200 °C em atmosfera de cloreto de hidrogênio. Este processo é específico para a redução do nível de impurezas de metais alcalinos.

Utilizando quartzo de baixa qualidade que existe em abundância no mundo, e desenvolvendo processos de purificação sofisticados, é possível a obtenção de pós de quartzo

com teores de impurezas similares aos pós de quartzo produzidos sem tratamento a partir de lascas de alta pureza. Geralmente são utilizados quartzo leitoso ou alaskitos como os minerais extraídos da Carolina do Norte, EUA, e quartzos pegmatíticos que são menos puros que as lascas de quartzo hidrotermais (HUMMEL, 1989). Mas todo o processo tecnológico em escala industrial causa um custo e impacto ambiental que podem ser evitados ao se usarem matérias primas com menor teor de impurezas.

## 2.2- Sílica vítrea

A sílica vítrea é um vidro feito com a fusão de quartzo com pureza maior que 99,9 % utilizado em aplicações que exijam temperaturas maiores que 1000 °C. É um material amorfo obtido por fusão do quartzo natural, areias de sílica pura ou de quartzo cultivado, podendo também ser obtida através de reações do  $\text{SiCl}_4$  ou de precursores livre de cloretos (SCHREIBER, 2005). Pode também ser produzida por fusão em cadinhos especiais em fornos elétricos. É usado também na fabricação de componentes ópticos que possuam alta transmitância na região espectral do UV e do visível, podendo estender até o infravermelho próximo.

### 2.2.1- Classificação da Sílica Vítrea

Os fabricantes de sílica vítrea classificam as sílicas comerciais de acordo com a matéria prima utilizada, processo de fabricação, conteúdo e tipos de impurezas, tais como íons metálicos ou metais alcalinos, teores de  $\text{OH}^-$  e de cloro (BOSCAINO, 2005, NASCIMENTO, 2007). Os tipos de sílica vítrea podem ser agrupados da seguinte forma:

**Tipo I:** Sílica produzida a partir da fusão de quartzo natural ou sintético em forno elétrico, em uma atmosfera de vácuo ou gás inerte. A ordem de grandeza do  $\text{OH}^-$  para este tipo de sílica fica em torno de 10 ppm (normalmente,  $[\text{OH}^-] < 30$  ppm). Não possui boas propriedades de transmitância no UV devido a menor volatilização de impurezas neste processo. Exemplos de produtos comerciais são: Infrasil I301, GE124, 125, 201 e 204A, KI, KS4V, Puropsil A e B, Pursil, Rotosil, T-2030 e IR Vitreosil. Aplicações: substratos para lasers, janelas para

infravermelho, lentes prismas, espelhos, elementos de guia de luz, etalons e divisores de feixe entre outros.

**Tipo II:** Sílica produzida a partir da fusão de quartzo natural, cultivado ou sintético em chama de  $H_2 + O_2$ ,  $CH_4$  (gás natural) +  $O_2$  ou GLP (gás liquefeito de petróleo) +  $O_2$ . Este tipo de sílica tem custo de produção menor em relação aos outros processos de fabricação, com médio teor de OH por volta de 100 ppm. Apresenta absorção na região espectral do UV em comprimentos de onda abaixo de 250 nm, devido a defeitos estruturais (SCHREIBER,2005). Exemplos: Ilmasil, Armesil T-08, Heralux, Herasil 1, 2 e 3, Homosil, KU-2, KV, OG Vitreosil, Optosil I, II e III, Ovisil 451, T-1030, T-08 e Ultrasil. Aplicações: processamento de semicondutores, janelas para alta temperatura, lâmpadas especiais, lâmpadas UV, tubos, aplicações industriais.

**Tipo III:** Sílica vítrea sintética produzida por hidrólise de  $SiCl_4$  quando é aspergido em chama de hidrogênio/oxigênio. Material praticamente livre de impurezas metálicas, mas com alto teor de OH, por volta de 1000 ppm e  $Cl^-$  da ordem de 200 ppm. Exemplos comerciais: Suprasil I, II e 311, Spectrosil H e V, Corning 7940 SF, Dynasil 4000, KU-1, GE151, Synsil e T-4040. Aplicações: lâmpadas UV, aplicações para *deep* UV, lentes prismas, espelhos, etalons, divisores de feixe, padrões ópticos, microlitografia UV, interferometria, células para espectrofotômetros.

**Tipo IV:** Sílica vítrea sintética produzida a partir de hidrólise de  $SiCl_4$  em chama de plasma ou oxidação em alta temperatura, com somente 0,4 ppm de OH, menos de 0,1 ppm de impurezas metálicas e 200 ppm de  $Cl^-$ . Exemplos: Corning 7943, KUVI, Spectrosil WF, Suprasil W, W1, W2, 300 e F300. Aplicações em fabricação de fibras óticas devido ao reduzido teor de OH e metais de transição.

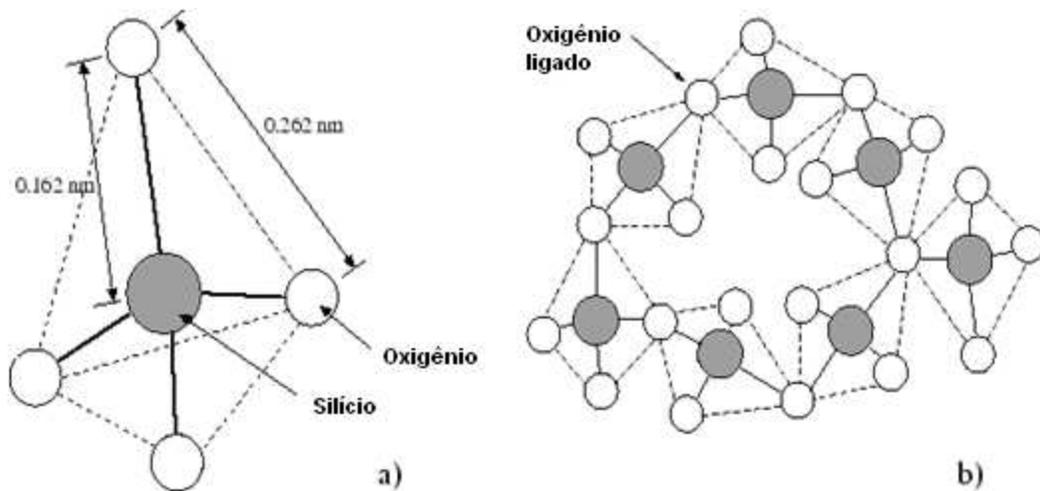
**Tipo V:** Sílica vítrea produzida através da rota aerogel, com densificação em torno de  $850^\circ C$ . Exemplo: Savosil. Aplicações: produtos moldados de sílica vítrea, lentes e concentradores.

Alguns autores introduzem outros tipos de sílica com algumas variações em relação aos processos já descritos, especificando até a sílica tipo VIII, produzida a partir da fusão de cristais de quartzo em tocha de arco de plasma (SCHREIBER, 2005)

### 2.2.2 Propriedades estruturais da sílica vítrea

Nas formas amorfas de  $\text{SiO}_2$ , existem muitos átomos de oxigênio não ligados, que representam defeitos eletrônicos no material. As várias fases cristalinas e amorfas do  $\text{SiO}_2$  surgem por causa da capacidade dos átomos de oxigênio ligados têm de girar, permitindo assim que a posição de um tetraedro possa se mover com respeito ao seu vizinho. Esta rotação faz com que o material perca a ordem de longo alcance tornando-se amorfo. A rotação e a capacidade de variação angular da ligação Si-O-Si entre  $120^\circ$  e  $180^\circ$ , com muito pouca troca de energia, permite a junção dos átomos da sílica vítrea amorfa com o quartzo cristalino, sem a quebra de ligações (HOLLAUER, 2007).

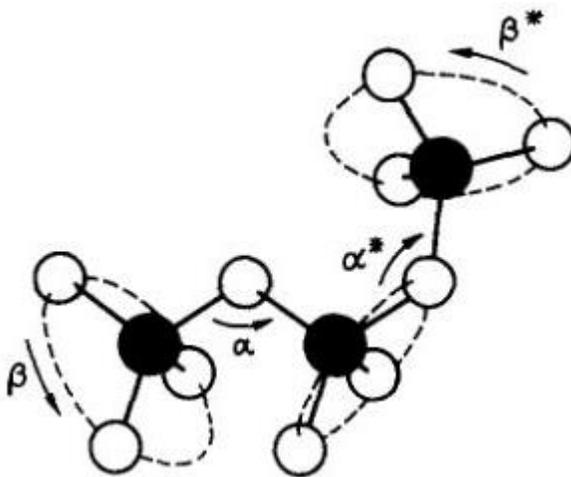
A sílica vítrea pode ser descrita como uma rede tridimensional de células tetraédricas, com quatro átomos de oxigênio em volta do átomo de silício. Nos tetraedros o comprimento de ligação do Si-O é de 0,162 nm e a distância entre os íons de oxigênio é 0,262 nm, de acordo com a figura 2.9 (HOLLAUER, 2007). A distância entre os átomos de silício depende da forma do  $\text{SiO}_2$ , sendo por volta de 0,31 nm (CLARK, 2004). Numa rede estrutural ideal os vértices dos tetraedros são ligados por um átomo de oxigênio comum denominado oxigênio ligado (YUAN, 2003).



**Figura 2.9 (a) Tetraedros  $\text{SiO}_4$  mostrando a distância interatômica, (b)- ligação entre os tetraedros na rede estrutural da sílica vítrea (HOLLAUER, 2007).**

A sílica vítrea provavelmente é um dos vidros mais extensivamente estudados, porém a sua estrutura ainda não é totalmente entendida, além das unidades de tetraedros básicos  $\text{SiO}_4$ . A interconexão entre dois tetraedros envolve o ângulo de ligação Si-O-Si e de dois ângulos de rotação como pode ser visto na Figura 2.10. A variação destes ângulos é a principal forma de desordem estrutural nos processos convencionais de fusão dos vidros de sílica (CLARK, 2002). Com novas técnicas de caracterização de materiais amorfos e ferramentas computacionais a estrutura da sílica vítrea e a variação do ângulo Si-O-Si, tem sido melhor avaliados (YUAN, 2003).

A sílica vítrea é geralmente definida como uma rede contínua randômica e quimicamente ordenada destes tetraedros. O que confere as propriedades distintas da sílica vítrea em relação ao quartzo cristalino é a variação do ângulo Si-O-Si deixando a estrutura tensionada (KAJIHARA, 2007). A distribuição angular Si-O-Si tem sido bastante estudados com técnicas experimentais e simulações numéricas (YUAN, 2003; GERBER, 1986). A densidade da sílica vítrea aumenta com a temperatura fictiva e é inversamente correlacionada com o ângulo de ligação Si-O-Si (TOMOZAWA, 2005).



**Fig. 2.10- Definição dos ângulos  $\alpha$  de ligação Si-O-Si e dos ângulos de torção  $\beta$  de um tetraedro de sílica vítrea em relação ao adjacente (GERBER, 1986).**

### 2.2.3- Temperatura fictiva

Os materiais vítreos quando resfriados a uma certa taxa de resfriamento, mantêm o estado líquido mesmo à temperaturas abaixo da temperatura de fusão. Este estado é chamado de líquido superesfriado, que é termodinamicamente metaestável. Neste estado, o rearranjo das moléculas devido à alteração súbita de temperatura gradualmente leva a um estado de equilíbrio (KAKIUCHIDA, 2003). Esta alteração é chamada relaxação estrutural e o processo causado pelo fluxo viscoso é chamado relaxação  $\alpha$ . Esfriando mais este líquido, a relaxação estrutural se torna mais lenta e conseqüentemente a estrutura congela. Esta temperatura de congelamento é chamada temperatura fictiva  $T_f$ . Desde que o vidro tem uma temperatura na qual a estrutura líquida (líquido superesfriado) congela, esta temperatura pode ser usada como indicador de quanto este vidro está desordenado. Enquanto que o OH e o Cl aumentam a relaxação estrutural  $\alpha$ , o Al suprime esta relaxação (IKUSHIMA, 2000).

Durante o processo de formação da sílica, a estrutura se aproxima do estado de equilíbrio térmico pelo aquecimento. A estrutura relaxa principalmente com a variação do ângulo de ligação Si-O-Si. Os modos vibracionais interatômicos do Si-O-Si dependem muito deste ângulo. Então a temperatura fictiva do vidro pode ser determinada avaliando as frequências características dos modos de vibração por absorção de infravermelho e Raman (KAKIUCHIDA, 2003; KAKIUCHIDA, 2003a).

A estrutura de formação dos vidros é muito dependente da sua história térmica. Quando resfriados com diferentes taxas de resfriamento resulta em vidros com propriedades e estruturas diferentes. Muitas propriedades físicas tais como o coeficiente de expansão térmica e o índice de refração da sílica vítrea dependem da temperatura fictiva. A intensidade do espalhamento de Rayleigh e a localização do degrau de absorção no ultravioleta na sílica vítrea estão relacionadas também com a temperatura fictiva.

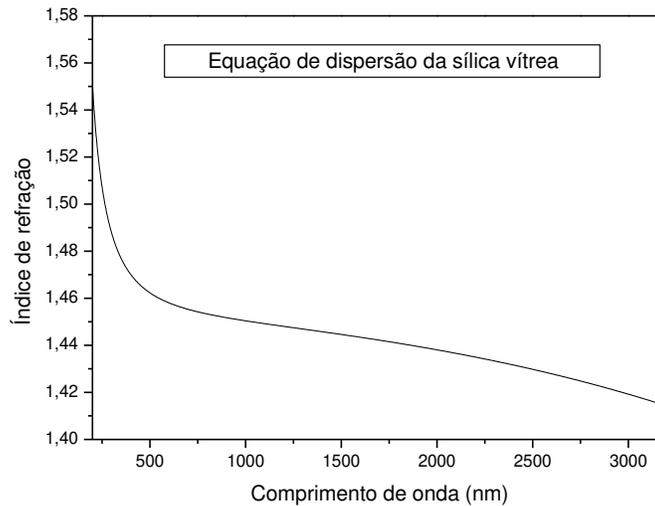
## 2.2.4- Propriedades ópticas da sílica vítrea

As propriedades ópticas da sílica vítrea são muito influenciadas pelo processo de fabricação utilizado, pelas impurezas presentes no quartzo e por imperfeições na rede (BRUKNER, 1970). Em contraste com outros vidros ópticos, na sílica vítrea ocorrem variações muito pequenas de índice de refração em diferentes processos de fusão (HERAEUS, 2013), podendo ocorrer alteração de índice também devido à variação da chama e da temperatura do processo. O aumento de índice de refração (também de densidade) ocorre na sílica produzida a partir de pós de quartzo natural em relação à sílica sintética (BRUKNER, 1970). Podem ocorrer também variações locais de índice de refração, denominado granularidade, que ocorre quando os pós de quartzo não são totalmente fundidos (BRUKNER, 1970).

A variação espectral do índice de refração em materiais ópticos é determinada experimentalmente. As constantes ópticas da sílica vítrea do tipo II podem ser avaliadas na região da banda de valência (ZOLOTAREV, 1970), com medidas do espectro de reflexão (POPOVA, 1972). No entanto também é possível expressar esta variação por uma aproximação analítica. O índice de refração da sílica vítrea na temperatura de 20 °C, pode ser dado pela relação (MALITSON, 1965):

$$n^2 - 1 = \frac{0,6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 0,0684043^2} + \frac{0,4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 0,1162414^2} + \frac{0,8974794\lambda^2}{\lambda^2 - 9,896161^2}, \quad (2.1)$$

Utilizando a equação 2.1, pode-se estimar o valor do índice de refração em diferentes comprimentos de onda como pode ser observado na Figura 2.11.



**Figura 2.11– Variação de índice de refração em relação ao comprimento de onda de acordo com a equação 2.1 (MALITSON, 1965).**

### 2.3- Manufatura e caracterização da sílica vítrea

O processo de fabricação de sílica vítrea a partir de quartzo natural, pode ser feito através da fusão em chama, plasma ou em forno elétrico, como foi abordado na seção 2.2.1. O processo de fusão da sílica vítrea é um processo dominado por poucas empresas localizadas nos países mais desenvolvidos. Muitas vezes a sílica vítrea é produzida por fusão em chama a partir de quartzo cultivado (*cultured quartz*) (HERAEUS, 1994; HERAEUS, 2013).

No Brasil poucos grupos desenvolveram o processo de fabricação de sílica vítrea a partir de quartzo natural. Sílica vítrea tipo I produzidas com pós de quartzo Santa Rosa em forno elétrico a vácuo (CARDOSO, 1999). Uma sílica vítrea equivalente à sílica tipo I, porém sem a absorção característica no infravermelho ( $\lambda = 2,73 \mu\text{m}$ ) referente a presença de OH foi produzida por *Spark Plasma Sintering* (TORIKAI, 2011). Sílica vítrea do tipo II foi fabricada com quartzo natural de origem estrangeira e sílica sintética de alta pureza (TORIKAI, 1994; TORIKAI, 1995; SEKIYA, 1998).

Com uma grande variação de teores de impurezas, os pós de quartzo possuem diferentes propriedades de fusões devido à variação da viscosidade e da densidade destes materiais com a

temperatura (SCHULTZ, 1974; SCHEREIBER, 2005), além das diferenças causadas pelos diferentes métodos de fusão.

### **2.3.1- Processo de fusão por Verneuil**

O processo de fusão por Verneuil oferece a vantagem de ser um processo de fusão diretamente na chama do maçarico, dispensando a utilização de cadinhos. Portanto este processo contribui para a redução de impurezas que se volatilizam durante o processo de fusão. O método de Verneuil foi criado para crescimento de cristais tais como rubis, safira e rutilo (ADAMSKI, 1971; UELTZEN, 1993). O crescimento do cristal é conseguido controlando a fusão e a recristalização do óxido em pó. Com esta técnica é possível a fusão de vários materiais óxidos com ponto de fusão maior que a temperatura alcançada pela chama. Este método permite a fabricação de placas e tarugos também com diâmetros maiores (SATO, 2009; NITSCHKE, 1967).

No processo original de Verneuil, os maçaricos são colocados em um forno cerâmico onde a semente do cristal é posicionada de tal forma que somente um filme fino fundido é formado no topo da superfície. O material em pó em alta temperatura após passar pela chama encontra a superfície do cristal também aquecido. Se o fluxo de pós e a retração do cristal estiverem balanceados, o cristal cresce no contorno da interface sólido líquido dado pelo comprimento constante da chama (UELZEN, 1993). O tarugo durante a fusão no forno de Verneuil possui o movimento de rotação e o movimento de descida, que permite acompanhar o crescimento do tarugo, mantendo uma distância constante até o maçarico (GOTOH, 2002; SAMPSON, 1971).

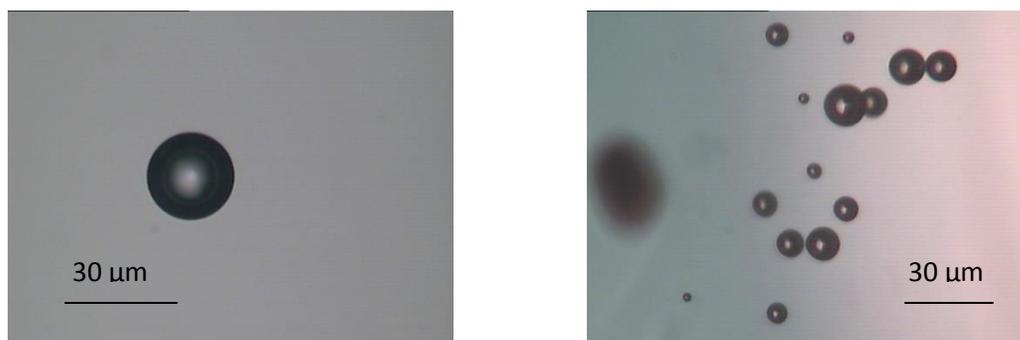
O processo de fusão e formação do vidro ocorre quando o líquido viscoso é transformado continuamente em material sólido por resfriamento, chamado de transição vítrea (JACHLE, 1987; AINSLIE, 1961). A viscosidade da sílica depende fortemente das impurezas presentes. Muitas das propriedades de fusão do quartzo para a formação da sílica, tal como a geração de bolhas está diretamente relacionada com a viscosidade. Quando a sílica durante a fusão está muito viscosa, dificulta a saída de gases durante o processo de fusão, sendo uma forma de geração de bolhas (SEKIYA, 1997). Outro efeito que pode estar relacionado com impurezas presentes no quartzo é a vaporização da sílica na temperatura de operação do forno. A atmosfera

reduzida da chama dos maçaricos poderá alterar a pressão de vapor da sílica, podendo abaixar a temperatura de vaporização. O fenômeno de vaporização ocorre através da principal reação de dissociação da sílica (SCHICK, 1960):



### 2.3.2 - Formação de bolhas

A formação de bolhas é um problema tecnológico na produção da sílica vítrea (SEKIYA, 1997). Por isso a quantificação do teor de bolhas na amostra de sílica vítrea é um parâmetro importante na classificação da qualidade do vidro óptico. As bolhas podem estar dispersas no vidro de sílica, como também podem estar altamente concentradas em algumas regiões específicas do vidro, como pode ser visto na Figura 2.12.



**Figura 2.12– Fotomicroscopia em sílica vítrea de: (a) bolhas na sílica SG.SR3; (b) bolhas diminutas em maior concentração e inclusões na amostra SG.RC.**

A indústria de vidro especifica em 5 classes a concentração de bolhas e inclusões nos vidros, em área projetada das bolhas num volume de 100 cm<sup>3</sup> (LENTES, 1998), de acordo com o padrão especificado pela norma ISO10110 (2007). A Schott considera bolhas e inclusões maiores que 30 µm, por inspeção visual ou utilizando microscópios quando for necessária a medida de

diâmetro das bolhas (SCHOTT, 2004). As classes de bolhas, a máxima quantidade permitida, e os diâmetros das bolhas e inclusões em um vidro óptico são especificados nas Tabelas 2.1 e 2.2. Se a seção transversal da inclusão não for esférica, o diâmetro é determinado pela média da maior e da menor distância através do campo de visão.

**Tabela 2.1- Classificação de bolhas e inclusões (LENTES, 2004).**

Classe	0	1	2	3	4
Área projetada/mm <sup>2</sup>	0-0,03	0,03-0,10	0,11-0,25	0,26-0,50	0,51-1,00

A quantidade de bolhas e inclusões é determinada da seguinte maneira. Uma amostra com dimensões de no mínimo 100 mm x 50 mm x 20 mm é polida na superfície maior, que representa melhor a qualidade de toda a peça selecionada. O bloco é então iluminado no lado menor e inspecionado na maior superfície. A seção transversal projetada de todos os defeitos maiores que 50 µm são contabilizados. A quantidade de bolhas e de inclusões é classificada então dependendo da área projetada de inclusões calculadas para um volume de amostra de 100 cm<sup>3</sup>.

Inclusões e impurezas presentes nos pós de quartzo podem vir a formar gases durante o processo de fusão da sílica. Estes gases produzidos poderão induzir a formação de bolhas no tarugo, vindo a prejudicar as propriedades ópticas e mecânicas do material produzido (TORIKAI, 1988). A qualidade da chama poderá influenciar também na geração de bolhas, pois é formado OH durante o processo de queima dos gases dos maçaricos, podendo vir a induzir a geração de bolhas e também a incorporação de hidroxilas pela sílica. Estes dois parâmetros são de grande importância para aplicações industriais da sílica vítrea, pois ambos atenuam a transmissão óptica, podendo também afetar a resistência mecânica (SEKIYA, 1998).

Tabela 2.2- Tolerância para bolhas e inclusões em vidros ópticos (SCHOTT, 1998).

Classe das bolhas de acordo com a especificação do vidro		B0			B1		
Qualidade			VB	EVB		VB	EVB
Seção transversal máxima permitida para todas as bolhas e inclusões em mm <sup>2</sup> por 100 cm <sup>3</sup> de volume de vidro		0,03	0,01	0,006	0,1	0,03	0,02
Quantidade máxima permitida por 100 cm <sup>3</sup>		10	4	2	30	10	4
Diâmetro máximo permitido de bolhas ou inclusões em mm	50	0,1	0,10	0,10	0,15	0,15	0,10
	100	0,15	0,15	0,10	0,20	0,15	0,10
	200	0,20	0,15	0,10	0,30	0,20	0,10
	300	0,25	0,20	-	0,40	0,25	-
	500	0,40	-	-	0,60	-	-
	800	0,55	-	-	0,80	-	-

Obs: VB- Seleção aumentada de bolhas (*increased bubble selection*).

EVB- Seleção extra aumentada de bolhas (*extra increased bubble selection*).

B0 e B1 são as classes do vidro em relação aos teores de bolhas.

### 2.3.3- Espectroscopia óptica

O espectro de transmissão das amostras de sílica vítrea tipo II, apresenta bandas de absorção na região do médio UV do espectro, devido a defeitos estruturais da sílica vítrea (BRUCKNER, 1970). As impurezas podem alterar também a borda de absorção da sílica vítrea, em comprimentos de onda menores que 240 nm, de acordo com o grau de desordem e estiramento das ligações Si-O (SKUJA, 2004). Existe grande mercado para aplicações da sílica com alta transmitância no comprimento de onda 254 nm, devido ao uso crescente deste tipo de vidro em lâmpadas germicidas UV (SCHREIBER, 2005).

A absorção óptica na região do médio UV pode estar relacionada com os defeitos estruturais devido a oxigênios não ligados na estrutura e átomos de silício com grau de coordenação 3 (SKUJA, 1998). A presença de titânio causa uma absorção muito forte em torno de 200 nm (ZHENAN, 1982; YANO, 2004). Ocorrem outras bandas em 243 nm, devido a oxigênios não ligados e a de 245 nm correspondentes à ligação entre dois oxigênios (SCHREIBER, 2005). Portanto para se obter uma alta transmitância no comprimento de onda 254 nm é necessária a utilização de lascas de quartzo com menor teor de impurezas metálicas.

O coeficiente de absorção  $\alpha$  é expresso pela relação:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{100}{T} \right), \quad (2.3)$$

sendo  $t$  a espessura da amostra em mm e  $T$  a transmitância.

O coeficiente de reflexão pode ser dado por:

$$R_s = R_p = \left[ \frac{(n-1)}{(n+1)} \right]^2, \quad (2.4)$$

onde:

$$n = \frac{n_2}{n_1}, \quad (2.5)$$

sendo  $n_1$  e  $n_2$  os índices de refração dos dois meios.

A absorção óptica na sílica vítrea é determinada pelas impurezas e defeitos no arranjo estrutural da sílica em conjunto com uma das transições eletrônicas dos oxigênios ligados em banda de condução (degrau UV) e ressonância de vibrações atômicas Si-O (KAJIHARA, 2007). Os efeitos das impurezas e imperfeições da rede na absorção luminosa são definidos como centro de cores.

**Tabela 2.3 – Defeitos intrínsecos e relacionados ao processo e centros de cores em sílica vítrea (SCHREIBER, 2005).**

<b>Defeito</b>	<b>Tipo de defeito</b>	<b>Absorção UV</b>
$\equiv\text{Si-Si}\equiv$	ODC (I) Centro de deficiência em oxigênio	163 nm
$\equiv\text{Si}\cap\text{Si}\equiv$	ODC (II) Centro de deficiência em oxigênio	~243 nm
$\equiv\text{Si-H}$	Grupo Si-H	
$\equiv\text{Si-OH}$	Grupo hidroxil	~160 nm
$\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$	Ponte peróxido	330 nm
$\equiv\text{Si}\bullet$	Silício de grau de coordenação 3	215 nm
$\equiv\text{Si}\equiv$	Silício de grau de coordenação 2	163 nm, 247 nm
$\equiv\text{Si-O-O}\bullet$	Radical peróxido	161 nm, 245 nm
$\equiv\text{Si-O}\bullet$	Lacuna de oxigênio não ligado (NBOH)	265 nm, 630 nm

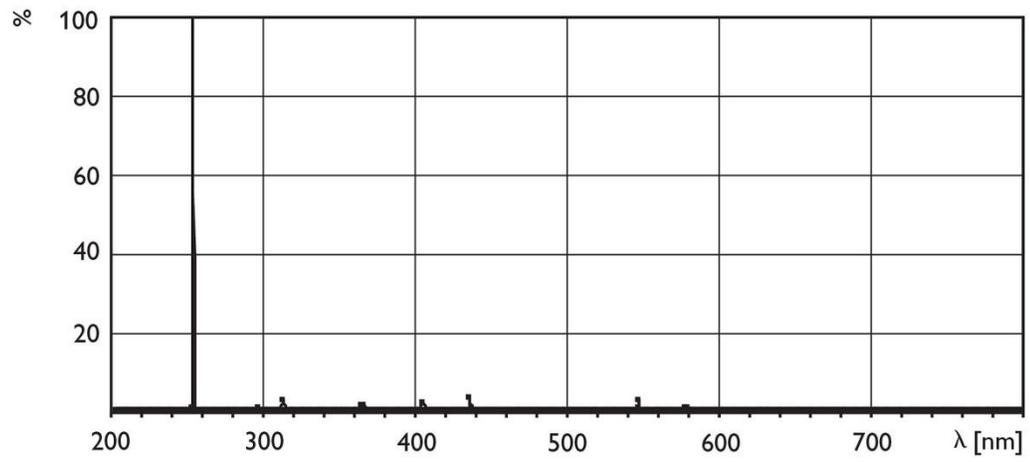
Uma banda de absorção próxima a 240 nm é observada na sílica vítrea tipo I e II, causado por átomos de impurezas que enfraquecem as ligações da rede de tal forma que os elétrons destes centros são deslocados para a banda de condução causando absorção de energia (BRUCKNER, 1970). O ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) causa uma forte absorção em 230 nm (SIEGEL, 1973). O efeito da presença combinada de alumínio e alcalinos sugerem que os átomos de oxigênio não ligados são

fontes de absorção no UV de acordo com a indicação constante na tabela 2.3. A absorção na região entre 150-200 nm é proporcional à concentração de metais alcalinos, sendo independente do tipo de elemento, exceto que o grau de extensão da banda de absorção para comprimentos de onda mais altos aumenta com os elementos Li, Na e K. O Ti é um elemento que tem forte influencia na absorção em 200 nm (ZHENAN, 1982).

Defeitos pontuais e impurezas reagem eletronicamente com a rede vítrea, quando irradiadas com fontes luminosas intensas ou radiação UV, causando centros de cores ao alterar os estados eletrônicos destes defeitos (SCHREIBER, 2005). Portanto existe a necessidade de fazer a sílica com matéria prima mais pura, diminuindo a quantidade de defeitos intrínsecos (defeitos devido à coordenação do silício e centros deficientes de oxigênio) e extrínsecos (processo de produção com impurezas metálicas e alcalinas).

#### **2.4- Aplicação da sílica vítrea em lâmpadas especiais**

De acordo com o valor de transmitância alcançada pela sílica vítrea em comprimentos de onda do médio UV, especificamente em 254 nm, possibilita a utilização deste material na fabricação de lâmpadas UV usadas para desinfecção de água. Este comprimento de onda corresponde à máxima emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio (READER, 1996). As lâmpadas germicidas emitem grande parte da sua energia no comprimento de onda 254 nm, como pode ser observado na figura 2.13. Este mesmo comprimento de onda coincide com a região do espectro onde a energia emitida pela luz é letal para os micro-organismos presentes na água (DAS, 2001). Outra linha menos intensa é emitida em 185 nm. As lâmpadas UV podem ser projetadas para não gerar ozônio, utilizando uma sílica vítrea que absorva a luz em comprimentos de onda menores que 200 nm. As lâmpadas germicidas podem ser usadas também em sistemas de purificação de ar.



**Figura 2.13 – Espectro típico de emissão de lâmpada germicida (PHILIPS, 2013).**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a fabricação da sílica vítrea a partir de pós de quartzo natural, foi proposto o uso do método de Verneuil. Neste processo o pó de quartzo é lançado sobre a chama dos maçaricos, sendo então direcionado para o tarugo em crescimento. O processo de produção de sílica vítrea a partir da fusão de pós de quartzo por fusão em chama é um processo eficiente de produção de sílica vítrea de alta pureza com custo baixo de produção em relação aos outros métodos.

O planejamento experimental de produção de sílica vítrea do tipo II se inicia com a seleção da matéria prima a ser utilizada, de acordo com o diagrama de análise de dispersão mostrado na figura 3.1. Uma seleção criteriosa das lascas a serem utilizadas no processo, dentro de um mesmo lote de lascas também é importante para evitar a introdução de impurezas sólidas no material a ser usado para fazer o pó de quartzo.

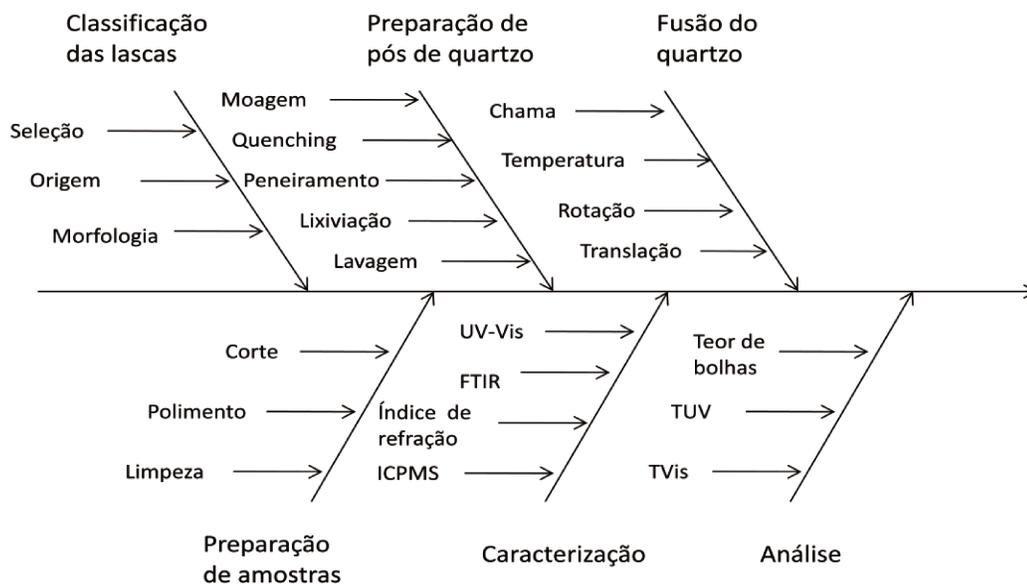


Figura 3.1- Diagrama de análise de dispersão utilizado para planejamento experimental.

Foram identificadas e obtidas amostras de lascas de quartzo da região do médio Rio das Velhas MG, de origem hidrotermal e lascas da região do médio Rio Doce MG de origem Pegmatítico, lascas de quartzo metamórficos de São João Del Rey MG e lascas de quartzo pegmatítico da Paraíba para a produção de pós de quartzo. Lascas com diferentes aspectos morfológicos vindas de uma mesma jazida também foram analisadas. Pós de quartzo comerciais de origem nacional e estrangeira também foram utilizados nos experimentos de fusão de sílica vítrea. Os pós de quartzo foram identificados no texto com as letras maiúsculas QP, seguidos de letras que identificam a origem das lascas de quartzo. As amostras de sílica vítrea são identificadas com a letra SG, seguido da identificação da origem dos pós de quartzo que deram origem à sílica.



**Figura 3.2- Sequência de procedimentos para a produção de sílica vítrea por fusão em chama a partir de pós de quartzo natural.**

Durante todo o processo de produção da sílica vítrea desde a seleção das lascas de quartzo até a obtenção dos pós de quartzo mostrado na figura 3.2, foram utilizados procedimentos padrões de limpeza das lascas e utilização de moinhos de sílica para evitar contaminação externa que pudesse comprometer a pureza dos pós de quartzo e a qualidade da sílica produzida. Foi importante identificar todas as variáveis de processo da produção da sílica vítrea que são listadas na tabela 3.1. Como as variáveis de processo são muitas, foram fixados alguns parâmetros de acordo com trabalhos conduzidos anteriormente (HUMMEL, 1989; TORIKAI, 1990; SEKIYA, 1997), e avaliar a influência de alguns parâmetros na qualidade da sílica vítrea obtida.

**Tabela 3.1- Lista de variáveis relacionadas à matéria prima do processo de produção de sílica vítrea por fusão em chama.**

<b>Lista de variáveis: matéria-prima</b>
Classificação das lascas
Origem das lascas
Temperatura do choque térmico das lascas
Lixiviação ácida
Impurezas dos pós de quartzo
Granulometria do pó de quartzo
Processo de produção dos pós de quartzo

**Tabela 3.2- Lista de variáveis relacionadas ao processo de fusão da produção de sílica vítrea por fusão em chama.**

<b>Lista de variáveis: processo de fusão</b>
Temperatura de fusão
Rotação do tarugo
Translação do tarugo
Fluxo de pó
Posição dos maçaricos
Distância dos maçaricos ao tarugo
Estequiometria das chama
Fluxo total de gás
Fluxo de ar no forno durante o processo
Fluxo de ar no alimentador de pó

Foram observados alguns fatores de processamento e de caracterização (ruídos típicos) que pudessem comprometer a qualidade da sílica produzida e a repetibilidade tanto no processo de produção como também na caracterização das amostras, como pode ser observado na tabela 3.3. Alguns fatores foram corrigidos e melhorados durante o decorrer deste trabalho de tese. O sistema de alimentação de pós e a configuração do forno de Verneuil foram alterados para a melhoria do processo de fusão.

**Tabela 3.3- Ruídos típicos do processo de produção de sílica vítrea por fusão em chama, das etapas de processo e de caracterização das amostras.**

<b>Ruídos Típicos - Processo</b>
<p>Contaminação na produção dos pós de quartzo</p> <p>Umidade do ambiente</p> <p>Contaminação durante o processo de fusão</p> <p>Contaminação devido a injeção de ar</p> <p>Alteração das condições da chama</p> <p>Posição dos maçaricos</p> <p>Contaminação devido ao tijolo refratário</p> <p>Contaminação devido a base refratária do tarugo</p> <p>Incerteza nas medidas de parâmetros de processo</p>
<b>Ruídos Típicos - Caracterização</b>
<p>Polimento das faces das amostras de sílica vítrea</p> <p>Paralelismo das faces</p> <p>Limpeza das amostras</p> <p>Preparação de pós para análise por ICP-MS</p> <p>Incerteza nas medidas dos equipamentos</p>

### 3.1- Processo

#### 3.1.1- Obtenção de Pós de Quartzo

Para a obtenção dos pós de quartzo com o grau de pureza adequado para a produção de sílica vítrea, foram realizadas etapas de moagem em moinho feito de sílica vítrea de alta pureza e bolas de quartzo para a obtenção de pó com granulometria entre 80 a 120 mesh. No moinho foram utilizados como bolas, lascas do próprio quartzo do material a ser moído. O tempo de moagem foi de aproximadamente 6 horas. Algumas lascas foram trituradas em almofariz de sílica vítrea, quando foram feitas amostras de pós de quartzo em pequena quantidade. Durante todo o processo da produção dos pós de quartzo, foram utilizados procedimentos para evitar a contaminação por agentes externos. Séries de fusões com pós de quartzo de diferentes origens foram realizados de acordo com a tabela 3.4 e tabela 3.6.

**Tabela 3.4– Lascas de quartzo e pós de quartzo utilizados como matéria prima para fusão.**

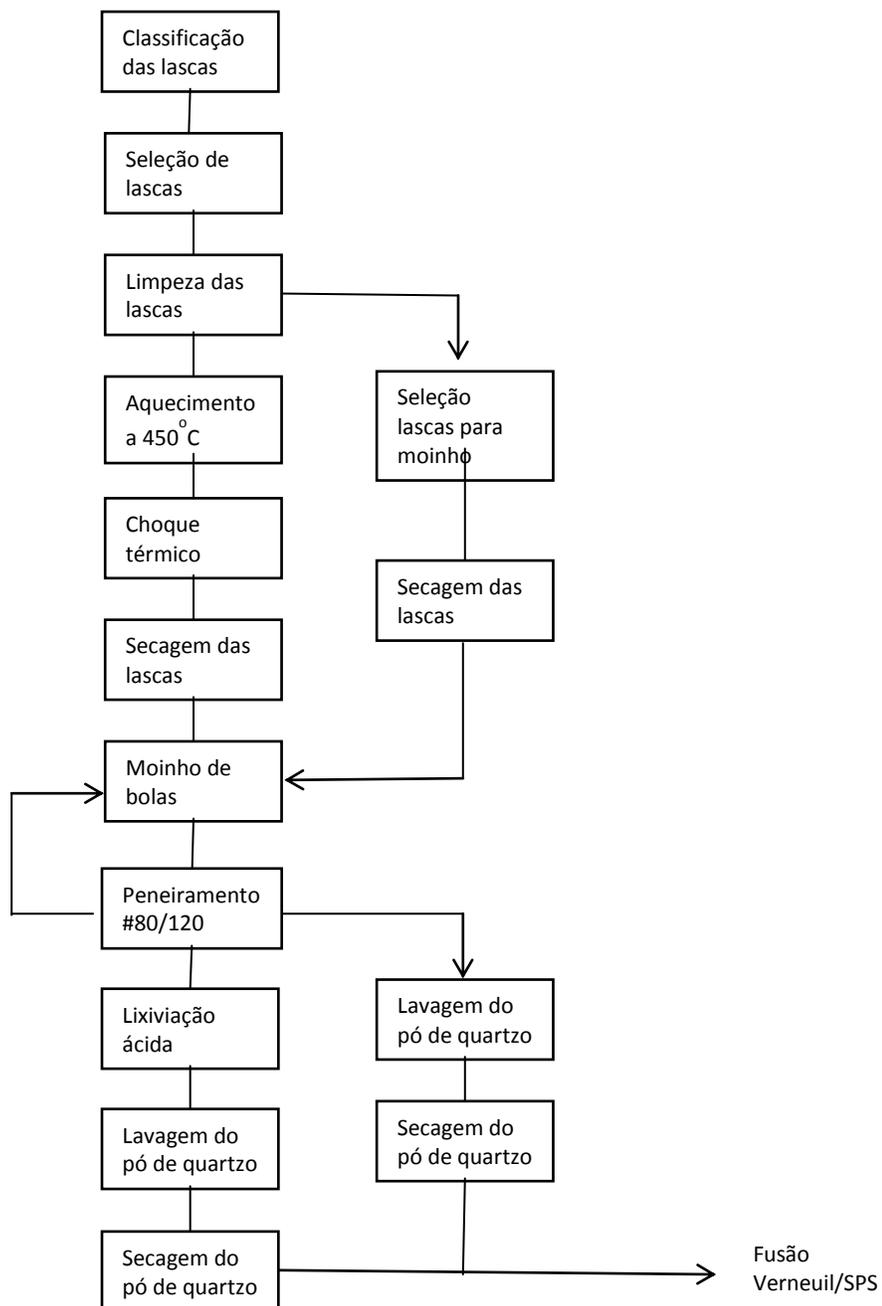
<b>Sigla</b>	<b>Material de origem</b>	<b>Números de tarugos</b>
<b>QP.IT</b>	Pó de quartzo Iota - Unimim Corporation, EUA	8
<b>QP.RC1</b>	Pós de quartzo produzido a partir de areia comercial	1
<b>QP.RC2</b>	Produzido a partir de areia comercial lixiviado	1
<b>QP.RD</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de quartzo da região do Médio Rio Doce, MG	3
<b>QP.SJ</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de quartzo da região de São João Del Rey MG	2

<b>QP.PB</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de quartzo pegmatítico do estado da Paraíba	1
<b>QP.RM</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de quartzo obtido de rejeitos da empresa RIMA	2
<b>QP.KY</b>	Pó de quartzo comercial Kyucera - Kyushu Ceramics, Japão	4
<b>QP.SR1</b>	Pó de quartzo comercial da EMSR - Minerações Santa Rosa	26
<b>QP.SR2</b>	Pó de quartzo EMSR lixiviado	12
<b>QP.CR</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de quartzo de Corinto , MG	1
<b>QP.RV1</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de quartzo de primeira da região do Médio Rio das Velhas, MG	1
<b>QP.RV2</b>	Pó de quartzo produzido a partir de lascas de terceira da região do Médio Rio das Velhas MG	2
<b>Total de tarugos produzidos</b>		<b>64</b>

Foram produzidos pós de quartzo também a partir de lascas da região do Médio Rio das velhas MG (QP.RV), de onde foram adquiridas lascas de quartzo com diferentes graus de transparência. Foram utilizadas lascas de primeira e lascas de terceira para a produção de pós de quartzo com granulometrias entre 80 e 120 mesh., utilizando moinho de sílica vítrea e bolas de quartzo de mesma origem do material a ser produzido.

As lascas após passarem por uma etapa de seleção foram submetidas a um processo de limpeza superficial de 30 min em solução 1:1 de HF (48%) e HCl (37%) concentrado em temperatura ambiente para a remoção de fragmentos de terra e outros agentes que pudessem

contaminar o processo de produção de pós de quartzo. Uma parte das lascas foi então selecionada para ser usada no moinho de bolas.



**Figura 3.3- Fluxograma do processo de produção de pós de quartzo.**

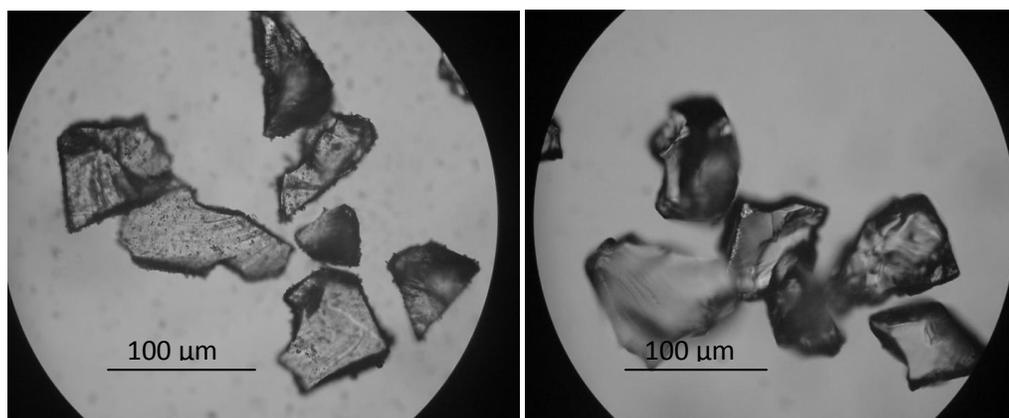
As lascas depois de limpas foram submetidas a um choque térmico (*quenching*). Neste processo foram aquecidas em recipiente de sílica até a temperatura de 550 °C em forno elétrico tipo mufla por uma hora sendo então imediatamente imersas em um recipiente com água deionizada em temperatura ambiente. Com o choque térmico as lascas sofrem micro-fraturas que são introduzidas em todo o seu volume, tornando-as mais susceptíveis ao processo de moagem. As lascas foram então levadas ao forno novamente para secagem a 200° C por uma hora antes de serem colocadas no moinho de bolas, como pode ser visto no fluxograma do processo de produção dos pós de quartzo na figura 3.3.

Foi feito um número maior de fusões com o pó comercial QP.SR (EMSR) com granulometria entre 80 e 120 meshes, pois este material estava disponível em maior quantidade. Na tabela 3.5 é mostrada a relação entre o número Mesh e o tamanho da malha em microns. Foram também utilizadas lascas de primeira da mesma origem para a fabricação de pós de quartzo.

**Tabela 3.5 – Padrão Mesh de malhas em relação ao tamanho em milímetros**

Mesh	Microns
50	297
60	250
70	210
80	177
100	149
120	125
140	105
170	88
200	74

Uma parte dos pós de quartzo QP.SR foram purificados em uma etapa de lixiviação ácida, de acordo com o procedimento utilizado no Laboratório LIQC-Unicamp (HUMMEL, 1989). Esta lixiviação consiste em submeter o pó de quartzo depois de preparado com granulometria entre 80 e 120 Mesh, por 30 min, em solução 1:1 de HF (48%) e HCl (37%) concentrado. Em seguida o pó de quartzo é lavado em água deionizada, repetindo-se o processo por três vezes consecutivas. Depois o pó de quartzo é então secado em forno a 200° C, em recipiente de sílica vítrea por duas horas. A figura 3.4 apresenta as imagens dos grãos dos pós de quartzo antes e após a lixiviação ácida. A lixiviação não causou alteração na morfologia dos grãos.



(a)

(b)

**Figura 3.4- Fotomicrografia de grãos do pó de quartzo QP.SR #80/120: (a) antes e (b) após a lixiviação. Microscópio Nikon *Labophoto*, Objetiva: 10X / 0,25.**

Os pós de quartzo fornecidos pela Beneficiadora de Minérios Rio Claro BMRC (QP.RC), foram obtidos de areias de quartzo, e sofreram processos de purificação química para remoção de impurezas (SANTOS, 2010). Lascas de primeira e terceira obtidas da região do Médio Rio das Velhas, MG (QP.RV) foram usadas para preparação de pós de quartzo.

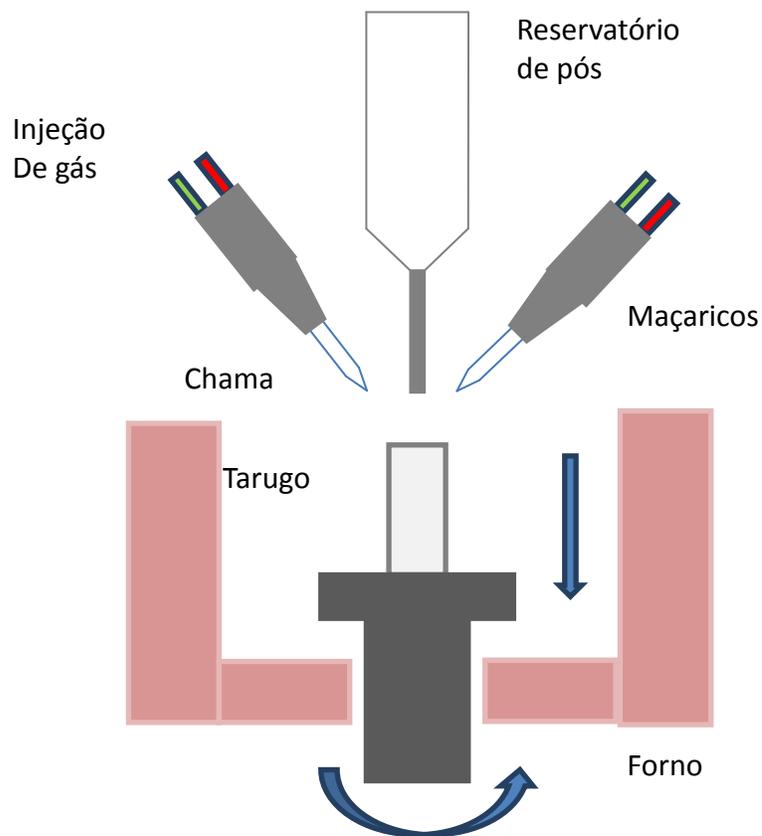
O pó de quartzo natural da IOTA (QP.IT), fabricado pela empresa Unimin Corporation, dos EUA, foi utilizado inicialmente para a calibração do processo de produção e operacionalização do forno de Verneuil. Foram utilizados também pós de quartzo Kyucera (Kyushu Ceramics, Japão) de alta pureza.

**Tabela 3.6- Origem geológica das lascas de quartzo utilizados na fabricação de pós de quartzo**

<b>Pó de quartzo</b>	<b>Origem geológica</b>	<b>Tipo</b>	<b>Aspecto</b>
<b>QP.RC</b>	Pegmatítico	Secundário	Areia
<b>QP.RD</b>	Pegmatítico	Primário	Translúcido
<b>QP.SJ</b>	Metamórfico	Primário	Opaco
<b>QP.PB</b>	Pegmatítico	Primário	Opaco
<b>QP.DM</b>	Hidrotermal	Primário	Opaco
<b>QP.CR</b>	Hidrotermal	Primário	Translúcido
<b>QP.RV1</b>	Hidrotermal	Primário	Translúcido
<b>QP.RV2</b>	Hidrotermal	Primário	Opaco

### **3.1.2 Forno de Verneuil**

Para a fusão dos pós de quartzo e a fabricação dos tarugos de sílica vítrea, foi utilizado o forno de Verneuil modificado como pode ser visto na Figura 3.5, com maçaricos pré-mix de gás GLP (gás liquefeito de petróleo) e gás O<sub>2</sub> (oxigênio). O tarugo é colocado sobre uma base refratária, que possui o movimento de rotação e deslocamento no sentido contrário ao de crescimento do tarugo. O tarugo vai descendo à medida que vai sendo adicionado pó de quartzo fundido sobre a superfície de deposição, mantendo constante a distância entre o foco das chamas dos maçaricos e a superfície de deposição do tarugo.



**Figura 3.5- Esquema simplificado do forno de Verneuil.**

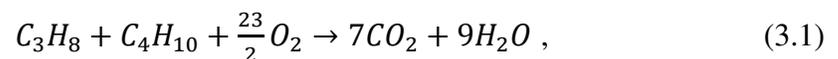
A tecnologia de fusão de quartzo em sílica vítrea via Verneuil foi pela primeira vez desenvolvida no Brasil através do projeto de cooperação entre o Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, LIQC-FEM-UNICAMP e o NIRIN-AIST-METI (National Industrial Research Institute of Nagoya-Agency of Science and Technology-Ministry of Economy, Trade and Industry, Japan). Posteriormente, o equipamento de Verneuil foi reproduzido na Unicamp com a assistência técnica da empresa Optron-Micromecânica Óptica Ltda. Esta mesma versão do equipamento foi construída recentemente pela própria Optron, sendo que no presente trabalho de tese contamos com a importante colaboração desta empresa onde foram realizados os ensaios de fusão.

Para a operacionalização do forno de Verneuil foi necessária a etapa de calibração dos rotômetros que foram projetados e construídos pela Optron, de acordo com a especificação prévia de fluxo dos gases para alimentação dos maçaricos.

Foram também construídas as fontes elétricas ajustáveis, para alimentação dos motores. Estes motores controlam a rotação do tarugo, a velocidade de descida e a alimentação de pós de quartzo. Foi feita a calibração destas variáveis em relação à tensão de alimentação dos motores. A calibração do sistema de alimentação de pós de quartzo depende da granulometria e da morfologia dos pós de quartzo, devendo ser feita a calibração para cada um dos pós de quartzo que foram utilizados.

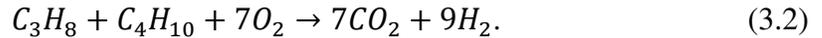
Um sistema de injeção de ar foi colocado dentro do sistema de alimentação de pós, para criar uma pressão positiva dentro do alimentador. Sem esta pressão positiva dentro dos dutos do alimentador, ocorre um fluxo vindo das chamas dos maçaricos que inibe o fluxo de pós de quartzo. Este sistema não pode vir a ser uma fonte de contaminação para o processo, sendo que as partículas e a umidade presentes no ambiente poderiam ser introduzidos no pó antes da fusão.

Foi feito um planejamento do experimento para a obtenção de diferentes características de chamas, de acordo com o maçarico e os gases utilizados, com o objetivo de avaliar o efeito do uso de chamas redutoras e oxidantes nas propriedades da sílica produzida. As chamas podem ser classificadas de acordo com a mistura de gases em redutoras, neutras e oxidantes. O GLP geralmente é uma mistura de 50% de Propano  $C_3H_8$  com 50% de n-Butano  $C_4H_{10}$ . Considerando que seja a proporção de 50% de cada gás, a reação neutra ocorre de acordo com a equação abaixo balanceada:



A condição de chama neutra ocorre para razão de chama  $GLP/O_2$  menor do que 0,2, sendo necessário um volume de 5,75 de  $O_2$  para cada volume de GLP. Os maçaricos têm limites de condição de chama, onde poderão ocorrer condições extremas de inibição ou descolamento da chama (TORIKAI, 1997). Na condição de chama com  $Rz = 0,2$ , o maçarico funciona na condição limite, sendo difícil a manutenção da chama para alguns valores de fluxo dos gases. Os experimentos foram conduzidos de acordo com as condições estáveis de operação dos maçaricos.

Para o caso de uma chama redutora com razão de fluxo de gases  $(GLP/O_2) = 0,29$  a reação de combustão se torna:



Para avaliar os efeitos de variáveis de processo na qualidade do quartzo fundido, foram fixados valores de rotação, velocidade de descida do tarugo e alimentação do pó de quartzo. Foi feito um planejamento experimental para a verificação das condições de chama e da temperatura na formação de bolhas, durante a fabricação dos tarugos a partir do pó QP.SR lixiviado. Foram definidos valores de fluxo de gases GLP e oxigênio O<sub>2</sub>, para que fosse mantida a razão de fluxo dos gases, mesmo com a mudança de temperatura de fusão.

Foi proposto então uma matriz de experimento com três temperaturas diferentes, T<sub>1</sub> = 1600 °C, T<sub>2</sub> = 1700 °C e T<sub>3</sub> = 1800 °C com duas razões de chama, RZ<sub>1</sub> = 0,23, RZ<sub>2</sub> = 0,26, para avaliar a influência da temperatura e da razão de gases na formação do vidro e na formação de bolhas. Em algumas condições a chama se torna instável ou então se torna difícil a condição de formação dos tarugos. Nestes ensaios foram fixados os valores de rotação em 12 RPM e a velocidade de descida do tarugo em 1,1 mm/min, para que fossem avaliadas as influências dos outros parâmetros nos vidros de quartzo fundido.

### 3.1.3- Pirômetro óptico (*Monochromatic-Brightness Radiation Thermometers*)

O pirômetro óptico do tipo *disappearing-filament* (DOEBELIN, 1990) é um equipamento preciso para medidas de temperatura, mas seu uso é restrito para uso em temperaturas maiores que 700 °C, pois requer que o brilho seja observado pelo operador. Este tipo de equipamento utiliza o princípio no qual para um dado comprimento de onda  $\lambda$ , a intensidade radiante varia com a temperatura.

A imagem do alvo é superposta ao filamento de tungstênio aquecido. O instrumento é calibrado previamente de tal forma que para uma dada corrente do filamento a temperatura do brilho é conhecida. Um filtro de passa faixa em torno de 0,65  $\mu\text{m}$  é colocado entre o olho do observador, o alvo e o filamento de tungstênio. Quando o brilho do filamento e do alvo são iguais pode então ser considerada a relação:

$$\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_L} = \frac{\lambda_e \ln \epsilon_{\lambda_e}}{C_2}, \quad (3.3)$$

onde,

$\epsilon_{\lambda_e}$  – emissividade do alvo no comprimento de onda  $\lambda_e$ .

$\lambda_e$  – comprimento de onda efetivo do filtro, usualmente 0,65  $\mu\text{m}$ .

$T_t$  – temperatura do alvo.

$T_L$  – temperatura de brilho do filamento.

$C_2$  – 14388,  $\mu\text{m.K}$ .

Se a emissividade for totalmente conhecida, a temperatura pode ser medida em um pirômetro óptico com um erro de 6% na temperatura de 2000 °C. A emissividade da sílica na temperatura de 1000 °C é  $\epsilon = 0,85$  (OMEGA, 2013). Para a sílica vítrea na temperatura de 320 °C a emissividade tem o valor de  $\epsilon = 0,75$  (MIKRON, 2013).

Foi utilizado o equipamento Chino Modelo IR – U. Como não foram obtidos dados técnicos do equipamento, podemos fazer uma estimativa do erro da medida utilizando dois valores de comprimentos de onda  $\lambda_2 = 0,9 \mu\text{m}$  selecionados com filtros seletivos passa-faixa, como pode ser visto na Tabela 3.7. Para uma temperatura medida de 1700 °C, foi calculada a estimativa de temperatura real, de acordo com a equação 3.3, considerando dois valores de emissividade e dois comprimentos de onda diferentes, para ser feita uma estimativa de erro na leitura de temperatura.

**Tabela 3.7- Estimativa de erro de medida de temperatura dos tarugos devido à emissividade da sílica.**

Comprimento de onda do filtro ( $\mu\text{m}$ )	Emissividade da sílica	Temperatura do filamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura do alvo ( $^{\circ}\text{C}$ )
0,9	0,85	1700	1944

### **3.2- Caracterização**

#### **3.2.1- Espectroscopia de massa ICP-MS**

As concentrações de impurezas dos pós de quartzo foram determinadas por ICP-MS (Inductive Coupled Plasma, Mass Spectroscopy). As amostras foram diluídas em ácido fluorídrico e a solução foi aquecida para a vaporização do solvente (FLEN, 2002), em um procedimento padrão (COTTA, 2009) utilizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp, sob a coordenação da Profa. Dra. Jacinta Enzweiler.

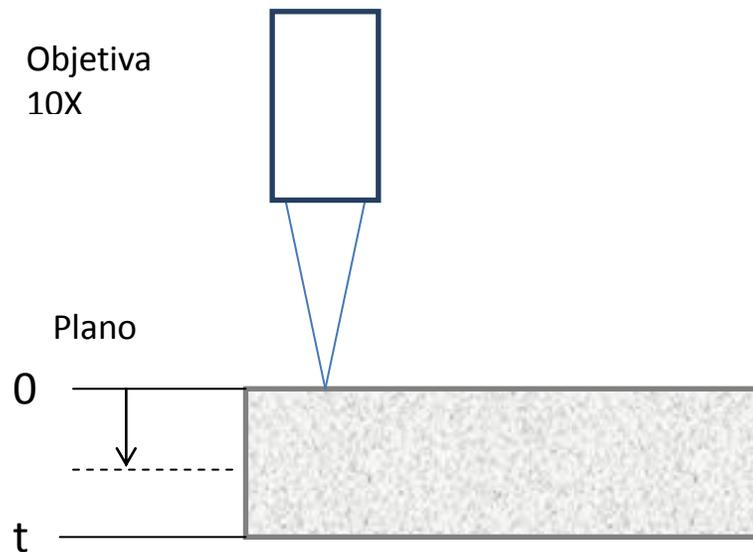
- 1- Moagem do pó de quartzo em almofariz de sílica vítrea até a granulometria #325 mesh.
- 2- Diluição dos pós de quartzo em solução de 2,0 ml de HF e 0,5 ml de  $\text{HNO}_3$  em recipiente de Teflon sobre placa de aquecimento em temperatura superior a  $100^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Repetição do procedimento anterior por mais duas vezes.
- 3- Adição de 2,0 ml de  $\text{NHO}_3$  para dissolução dos elementos.
- 4- Adição de 20 ml de água deionizada.
- 5- Calibragem do equipamento com amostras padronizadas.
- 6- Realização das medidas.

As medidas foram feitas no equipamento ICP-QMS (X Series-II) equipado com celas de colisão usadas para a redução ou remoção de interferências poliatômicas através do controle da distribuição de energia do feixe de íons (TAMMER, 2002), para a atenuação de átomos que possam vir a interferir no processo, principalmente o argônio.

Foram quantificadas as impurezas em níveis de ppm de Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cs, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Ni, Ne, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr. Somente os elementos químicos mais relevantes (Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na Ni, Ti e Zn), foram considerados para as análises.

### **3.2.2- Teor de bolhas**

Foi usado um procedimento para a contagem das bolhas, que permitisse quantificar o teor de bolhas presentes nas amostras de sílica vítrea, através de uma contagem relativamente rápida e ao mesmo tempo confiável. Utilizando um microscópio com uma objetiva de 10X, foi feita uma varredura ao longo da espessura da amostra, onde foi feita a contagem de bolhas maiores que 10  $\mu\text{m}$ , de acordo com a Figura 3.6. Neste procedimento a primeira medida sempre é feita a uma distância de 1,5 mm da borda, em relação ao centro do quadrado de 1  $\text{mm}^2$ . Medidas sucessivas são feitas espaçadas de 2 mm até o centro da amostra. Depois foram feitas medidas nos outros três semi-eixos da amostra, de acordo com a Figura 3.7.



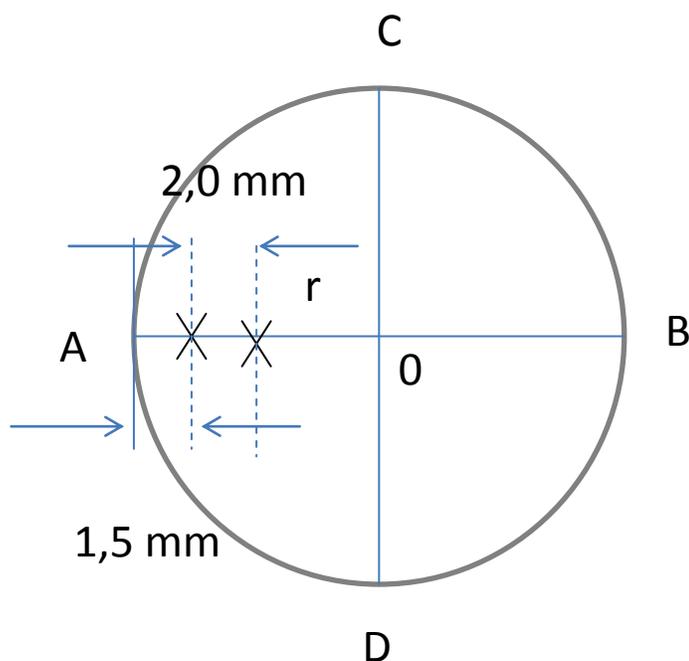
**Figura 3.6- Diagrama simplificado da medida de bolhas nas amostras de sílica vítrea, com varredura na espessura das amostras de sílica vítrea.**

O teor de bolhas em cada quadrante é calculado pela somatória da multiplicação de cada medida de bolhas  $B_n$  em  $1 \text{ mm}^2$ . Alterando o foco do microscópio é feita a contagem em toda a espessura da amostra. O número de bolhas obtido é então multiplicado pelo elemento de área  $A_n$ , correspondente ao anel definido pelo raio da posição onde cada medida foi feita. O número de bolhas em cada quadrante é estimado dividindo este número pela somatória das áreas dos anéis e pela espessura da amostra, utilizando a média ponderada.

$$B = \left(\frac{1}{t}\right) \frac{\sum A_n B_n}{\sum A_n} . \quad (3.4)$$

O número médio de bolhas em cada amostra por  $\text{mm}^{-3}$  foi então estimado, como sendo a média dos quatro semi-eixos medidos, para cada uma das amostras. Foi calculado então o desvio padrão  $\sigma_{n-1}$  para cada amostra, através da média da medida de bolhas em cada um dos semi-eixos A, B, C e D, de acordo com a Figura 3.7.

$$\bar{B} = \frac{B_A + B_B + B_C + B_D}{4} , \quad (3.5)$$



**Figura 3.7- Esquema simplificado das medidas de bolhas nas amostras de sílica vítrea, mostrando a metodologia adotada para aquisição de medidas.**

### 3.2.3- Espectroscopia UV-Vis

A caracterização óptica do vidro foi feita através da espectroscopia UV-Vis (ultravioleta-visível). As amostras de sílica vítrea foram analisadas por espectroscopia para avaliação da transmitância entre 190 e 3200 nm, no equipamento Lambda 9 Perkin Elmer do Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp.

Foram identificadas as bandas de absorção na região do ultravioleta relacionadas a defeitos estruturais da sílica, que também se relacionam com os teores de impurezas metálicas presentes nos pós de quartzo. No ultravioleta foram avaliadas as transmitâncias das amostras de sílica vítrea no comprimento de onda 254 nm, que é a máxima emissão de lâmpadas germicidas (DAS, 2001).

A transmitância no visível de cada uma das amostras foi obtida da média da transmitância nos comprimentos de onda entre 400 e 800 nm do espectro. A norma ISO define o visível como sendo a radiação luminosa que pode ser observada pelo ser humano entre 380 e 760 nm, sendo que algumas pessoas tem sensibilidade até 830 nm (ISO 21348, 2007). Os espectros foram

normalizados para a espessura de amostra de 10 mm. A normalização foi feita pelo cálculo do coeficiente de absorção  $\alpha$  para cada amostra. Este procedimento é feito para que o valor da transmitância do espectro se torne independente da espessura da amostra.

O coeficiente de absorção é dado pela relação:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{100}{T} \right), \quad (3.6)$$

onde  $t$  é a espessura e  $T$  a transmitância.

A transmitância  $T_2$  normalizada para qualquer espessura pode ser calculada usando a equação do coeficiente de absorção e considerando a perda por reflexão nas duas interfaces (OSRAM-SYLVANIA, 2013):

$$\ln(T_2) = \left( \frac{t_2}{t_1} \right) \ln \left( \frac{T_1}{0,92} \right) + \ln(0,92), \quad (3.7)$$

onde:

$T_1$  = Transmitância medida na amostra de espessura  $t_1$ .

$t_1$  = Espessura da amostra em mm.

$t_2$  = Espessura a ser normalizada em mm.

Então foi possível obter a transmitância de todas as amostras de sílica vítrea com um valor normalizado para a espessura de 10 mm, na região de interesse do espectro UV ( $\lambda = 254$  nm) para aplicações em lâmpadas germicidas.

O índice de refração da sílica vítrea tipo II no comprimento de onda 250 nm é  $n = 1,50745$  (HEBO, 2013). Considerando o valor de índice de refração  $n = 1,5$ , o coeficiente de reflexão  $R = 0,04$  na primeira interface. O valor da transmitância depois da luz passar pelas duas interfaces, considerando que não há absorção pela sílica é  $T = 0,92$  ou seja 92% (FOWLES, 1989).

### 3.2.4- Teor de OH

No infravermelho serão identificadas bandas de absorção relacionadas à hidroxila OH. A absorção no comprimento de onda 2730 nm ocorre devido às vibrações das moléculas de água e dos radicais livres OH na estrutura da sílica vítrea, que corresponde ao ângulo de *Stretching* do SiOH ( $\nu_s(\text{OH})$ ) (DAVIS,1996). Poderão também ser identificadas bandas de absorção devido ao estiramento da ligação Si-O-Si, por espectroscopia FTIR de reflexão.

Os espectros obtidos por espectroscopia de transmissão da região do infravermelho médio permite estimar o teor de OH. Tomando-se a diferença entre a linha base e o valor da transmitância em 2730 nm o teor de OH pode então ser calculado através da relação abaixo (HETHERINGTON, 1962):

$$OH = \frac{1000}{d} \log \left( \frac{T_b}{T_{2,73}} \right), \quad (3.8)$$

onde:

OH- teor de OH calculado em ppm (partes por milhão),

d- espessura da amostra em mm,

$T_b$ - transmitância da linha de base do espectro,

$T_{2,73}$ - transmitância no centro da banda de absorção de OH em 2,73  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.5- Medida de Índice de Refração

Utilizando o refratômetro de Abbé com lâmpada de sódio ( $\lambda = 587,6 \text{ nm}$ ) com óleo para acoplamento, foi possível medir o índice de refração das amostras de sílica vítrea com uma precisão de  $\pm 0,0005$ . Utilizando a relação de dispersão mostrada na equação 2.2, foi possível obter o índice de refração para Fused Silica (MALITSON, 1965)  $n = 1,4586 @ \lambda = 587,6 \text{ nm}$ , o mesmo valor obtido para uma sílica tipo II (HERAEUS, 2013).

## 4- RESULTADOS

### 4.1 Caracterização dos pós de quartzo

Foram obtidos os teores de impurezas presentes nos principais pós de quartzo usados nos experimentos de fusão por chama em forno de Verneuil. Os valores de impurezas foram obtidos por ICP-MS com resolução abaixo de 1 ppm. Foram analisados os teores das principais impurezas como pode ser observado nas Tabelas 4.1.

Todos os pós de quartzo mostrados na Tabela 4.1 são de origem natural. Os pós de quartzo QP.CR e QP.SR são obtidos de lascas de regiões onde o quartzo é de origem geológica hidrotermal do tipo primário de acordo com a Tabela 3.4. As amostras de quartzo QP.RD e QP.RC são de origem pegmatítico.

Como pode ser observado na Tabela 4.1, os pós de quartzo de origem hidrotermal tem uma pureza muito maior do que os pós de quartzo de origem pegmatítico (SUZUKI, 1984). Os quartzos de origem primária geralmente são mais puros que aqueles em forma de areias (pegmatítico de origem secundário). É flagrante a maior concentração de Al e Fe nos pós de quartzo de origem pegmatítica (GÖTZE, 2012). Os teores de impurezas metálicas, principalmente Fe e Ti influenciam muito a transmitância na região do médio UV, como pode ser observado nas figuras 4.6 e 4.10.

Os pós de quartzo QP.SR QP.KY e QP.IT são pós de quartzo processados comercialmente. O pó de quartzo QP.IT ficou armazenado por muitos anos em condições desconhecidas e seu teor de impureza é superior à especificação do produto comercial da UNIMIM. O pó de quartzo QP.KY comercializado pela Kyushu Ceramics, cuja especificação quanto ao teor de impureza é apresentado na Tabela 4.2, foi utilizado para fusão de alguns tarugos para efeito de comparação. Este pó de quartzo de alta pureza alcançada devido a etapas severas de purificação química para redução do teor de impurezas durante processo de produção.

**Tabela 4.1 Principais traços de impurezas em ppm (partes por milhão) obtidos por ICP-MS dos pós de quartzo de diversas origens.**

<b>Impurezas</b>	<b>QP.CR</b>	<b>QP.IT</b>	<b>QP.RC</b>	<b>QP.RD</b>	<b>QP.SJ</b>	<b>QP.SR</b>
<b>Al</b>	15,7	751	116	142	26,4	10,6
<b>B</b>	0,31	0,19	3,61	2,72	0,01	(1)
<b>Ca</b>	21,3	197	38,3	19,4	27,1	35,7
<b>Cr</b>	0,61	2,13	1,45	0,12	0,06	0,17
<b>Cu</b>	0,06	9,01	0,84	8,81	0,14	0,9
<b>Fe</b>	4,38	68,4	143	15,4	3,68	2,16
<b>K</b>	10,6	189	52,4	44,8	10,4	(1)
<b>Li</b>	1,64	0,41	1,87	6,69	5,07	1,32
<b>Mg</b>	0,71	20,5	16,3	2,83	0,5	0,93
<b>Mn</b>	0,38	4,81	8,04	0,32	0,05	0,07
<b>Na</b>	35,8	294	53,6	54,1	34,5	(1)
<b>Ni</b>	0,26	0,95	0,31	0,40	(1)	(1)
<b>Ti</b>	1,85	7,55	157	6,07	0,94	0,99
<b>Zn</b>	0,22	8,75	9,99	2,72	(1)	0,76
<b>Outros</b>	3,38	21,41	11,2	9,34	1,84	2,43
<b>Total</b>	97,20	1575,14	613,91	315,72	110,69	56,03

<sup>1</sup> Abaixo do limite de detecção

QP.IT pó de quartzo IOTA

QP.CR pó de quartzo da região de Corinto MG

QP.RC pó de quartzo obtido de areias de Rio Claro SP

QP.RD pó de quartzo da região do médio Rio Doce MG

QP.SR pó de quartzo da Mineração Santa Rosa MG

QP.SJ pó de quartzo da região de São João DelRey MG

**Tabela 4.2 Impurezas dos pós de quartzo comercial Kyucera em ppm (TORIKAI, 1994).**

<b>Amostra</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>Ti</b>	<b>Outros</b>	<b>Total</b>
<b>QP.KY</b>	6,0	0,2	0,3	0,4	0,3	0,9	4,5	ND	ND

ND- Resultado não disponível

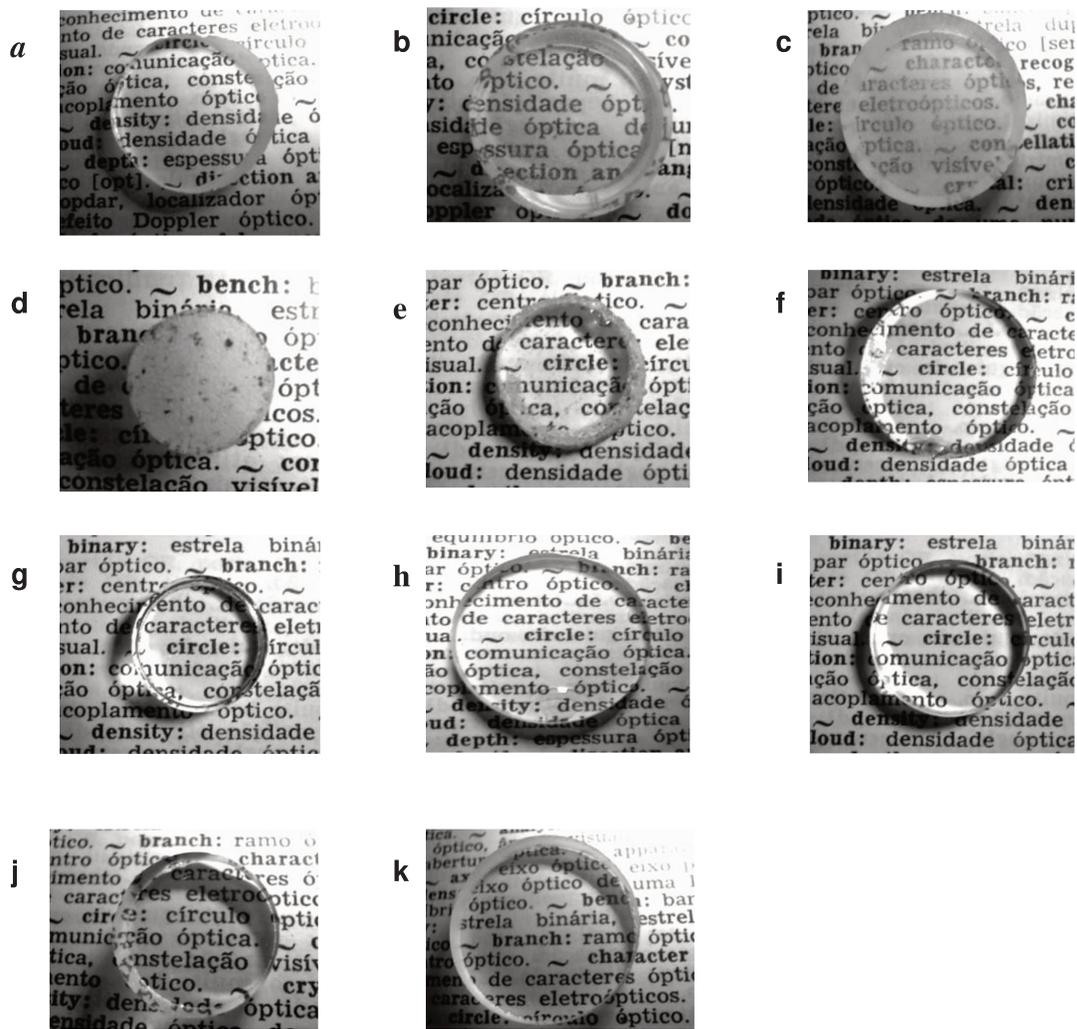
#### **4.2- Processo de fusão dos pós de quartzo**

Foram feitas uma série de fusões com pós de quartzo de diversas origens no forno de Verneuil. A sílica obtida por fusão em chama utilizando o método de Verneuil apresentou um aspecto límpido para grande parte dos pós de sílica utilizados. Os parâmetros de processo mostrados na Tabela 4.3, foram otimizados para a fusão dos tarugos com os pós de quartzo de diferentes origens especificados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

**Tabela 4.3- Parâmetros de processo de formação dos tarugos de sílica vítrea fabricados com pós de quartzo de lascas de várias origens.**

<b>Amostra</b>	<b>Razão GLP/O<sub>2</sub></b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Velocidade de Descida (mm/min)</b>	<b>Velocidade de Rotação(RPM)</b>
<b>SG.RD</b>	0,18	1550	0,95	2,8
<b>SG.CR</b>	0,28	1650	0,55	12,0
<b>SG.SR</b>	0,26	1750	0,74	12,0
<b>SG.RC</b>	0,24	1650	0,70	5,3
<b>SG.IT</b>	0,35	1500	1,00	10,4
<b>SG.KY</b>	0,34	1550	0,90	11,0
<b>SG.RV1</b>	0,28	1600	0,78	12,0
<b>SG.RV2</b>	0,28	1600	0,5	12,0

Os resultados mais representativos de fusão dos pós de quartzo são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, pois foram produzidos dezenas de tarugos com diferentes parâmetros de fabricação e vários tipos de pós de quartzo diferentes. Aqueles tarugos que apresentaram melhores transparências foram caracterizados quanto as suas propriedades de transmitância e teores de bolhas. Outras amostras fabricadas com pós de quartzo menos puros apresentaram um alto ter de bolhas o que impossibilitou as medidas de transmitância óptica.



**Figura 4.1-** Amostras de sílica vítrea fundidas com pós de quartzo de diversas origens: (a)- SG.RD, (b)- SG.SJ, (c)- SG.RM, (d)-SG.RCsem lixiviação, (e)-SG.RClix, (f)-SG.CR, (g)- SG.IT, (h)- SG.SR3, (i) SG.KY, (j) SG.RV1, (k)- SG.RV2

A amostra de sílica SG.RC1 feita com pós de areia fornecidos pela BMRC, sem tratamento prévio, deu origem a um vidro com alto teor de bolhas e segregação de impurezas, formando aglomerados de cor escura de acordo com a Figura 4.1 (d). A sílica obtida com o

mesmo pó da BMRC pós-tratamento de purificação química apresentou uma boa transmitância óptica apesar do alto teor de bolhas como pode ser observado na Figura 4.1 (e).

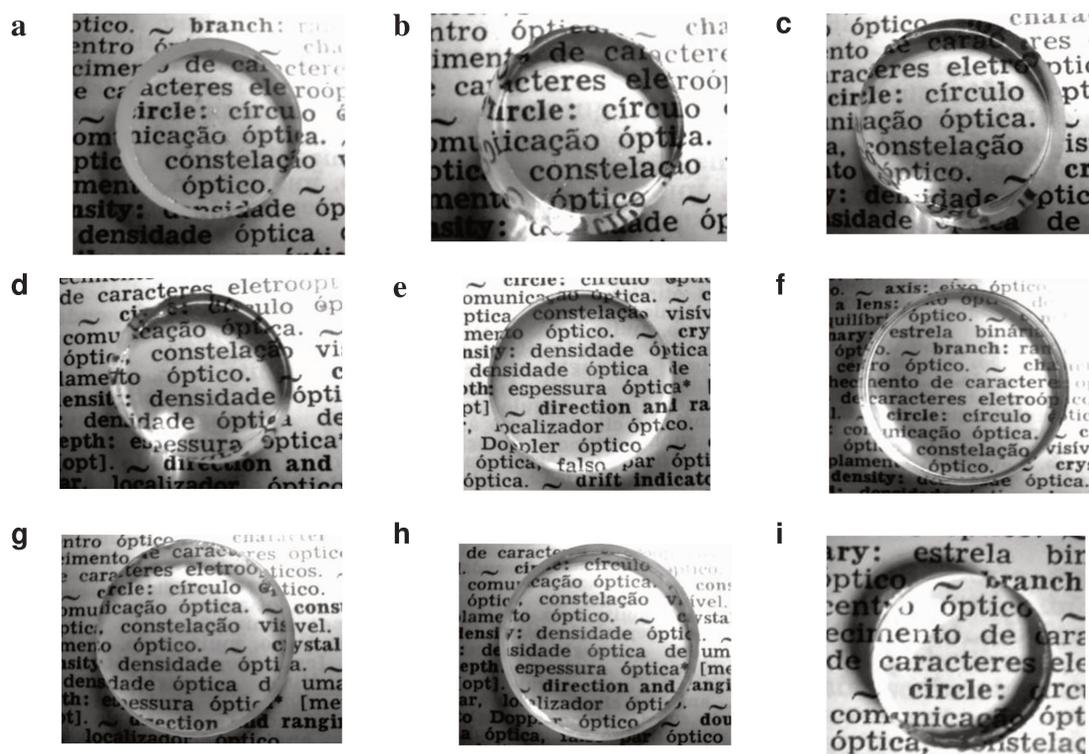
Dentre os tarugos produzidos com pós de quartzo QP.SR, foram selecionados 16 tarugos para serem analisados. Os parâmetros de formação do tarugo são mostrados na Tabela 4.4. Nestes experimentos foram avaliados os efeitos de algumas das variáveis de processo como temperatura e razão de chama nas propriedades dos tarugos. A partir da fusão da sílica vítrea SG.SR11, foram mantidas constantes a velocidade de descida e a rotação do tarugo.

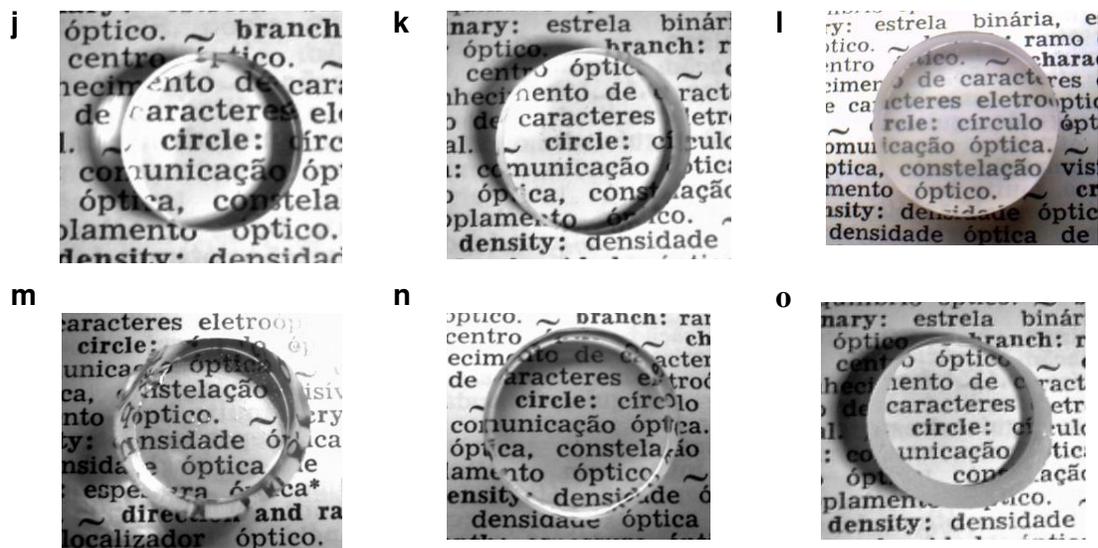
**Tabela 4.4- Parâmetros de processo de formação dos tarugos de sílica vítrea com pós de quartzo QP.SR.**

<b>Amostra</b>	<b>Razão (GLP/O<sub>2</sub>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Velocidade de descida (mm/min)</b>	<b>Rotação (RPM)</b>
SG.SR1	0,24	1700	0,7	15
SG.SR2	0,20	1550	0,6	15
SG.SR3	0,26	1750	0,7	15
SG.SR4	0,31	1700	0,8	12
SG.SR5	0,27	1780	1,1	15
SG.SR6	0,26	1700	0,7	15
SG.SR7	0,28	1600	0,5	15
SG.SR8	0,28	1800	0,8	15
SG.SR9	0,28	1800	0,6	15
SG.SR10	0,30	1750	1,0	15
SG.SR11	0,23	1600	1,1	12
SG.SR12	0,23	1700	1,1	12

<b>SG.SR13</b>	0,23	1800	1,1	12
<b>SG.SR14</b>	0,26	1600	1,1	12
<b>SG.SR15</b>	0,26	1700	1,1	12
<b>SG.SR16</b>	0,26	1800	1,1	12

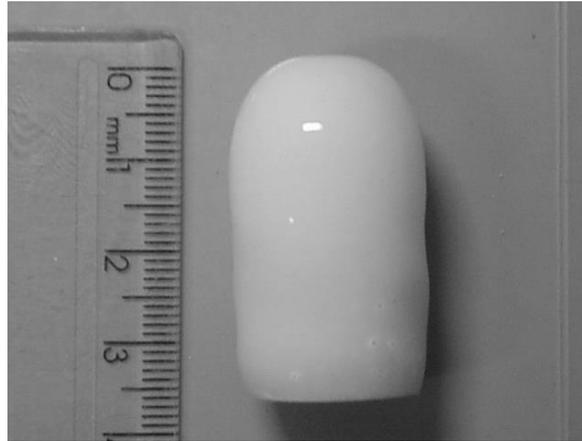
A sílica vítrea produzida através da fusão com pós QP.SR, com temperatura de fusão 1800 °C e razão de mistura de gases 0,28 deu origem a um tarugo com diâmetro maior, oferecendo melhor controle de processo de fusão, como pode ser observado na Tabela 4.4 e na Figura 4.2. Nem sempre as melhores condições de fusão estão relacionadas às melhores propriedades físicas da sílica obtida. Para cada pó de quartzo utilizado existe uma condição melhor de chama e temperatura para a formação do tarugo que se relaciona com a viscosidade da sílica durante a fusão.





**Figura 4.2-** Amostras de sílica vítrea fabricadas com pós de quartzo QP.SR: (a)- SG.SR1, (b)- SG.SR2, (c)- SG.SR4, (d)- SG.SR5, (e)- SG.SR6, (f)- SG.SR7, (g)- SG.SR8, (h)- SG.SR9, (i)- SG.SR10, (j)- SG.SR11, (k)- SG.SR12, (l)- SG.SR13, (m)- SG.SR14, (n)- SG.SR15 e (o)- SG.SR16.

Depois desta etapa foram feitas uma série de tarugos com pós de diferentes origens, tais como os pós QP.SJ, QP.PB e QP.RM, que apresentaram um aspecto opaco devido ao alto teor de bolhas durante o processo de fusão por chama de acordo com a Figura 4.3. A sílica com alto teor de bolhas pode ter aplicações específicas para minimizar a transferência de calor por radiação e condução, como também maximizar a transmissão de rádio frequência. Este tipo de sílica é denominado comercialmente como *Cellular Fused Silica* (PYROMATICS SILICA TECHNOLOGY, 2013), com controle de processo durante a fabricação para assegurar homogeneidade na distribuição das bolhas e diâmetro médio menor que 20  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 4.3- Aspecto leitoso devido ao alto teor de bolhas, do tarugo de sílica vítrea fabricado a partir de lascas de quartzo QP.PB.**

#### **4.3- Análise do teor de bolhas**

A sílica formada a partir das lascas QP.SR apresentou um alto teor de bolhas (1,0 a 3,0 bolhas por  $\text{mm}^3$ ) para diferentes parâmetros de processo de acordo com a Tabela 4.4. Os vidros de sílica produzidos com pós de quartzo das regiões do Médio Rio Doce, MG (QP.RD) e Médio Rio das Velhas, MG (QP.RV), apresentaram baixo teor de bolhas (0,40 e 0,18 bolhas por  $\text{mm}^3$  respectivamente) sem nenhum tratamento químico adicional de purificação, como pode ser visto na Tabela 4.5.

Apesar da relativa pureza do pó de quartzo QP.SR com teor total de impurezas 56 ppm, teores altos de bolhas foram formados durante a fusão da sílica vítrea. Os teores de impurezas presentes nos pós de quartzo QP.SR apresentam teores baixos para os metais alcalinos, com exceção do Ca, que apresentou 35,7 ppm de acordo com a Tabela 4.1. Como o Ca apresenta alta concentração neste pó de quartzo, possivelmente este elemento químico está na forma de óxido, que vaporiza com a temperatura um pouco mais baixa que a sílica, vindo a formar bolhas. Além disto os alcalinos têm a propriedade de induzirem as quebras das ligações intertetraédricas (LEVELUT, 2006), podendo vir a induzir a formação de bolhas.

**Tabela 4.5- Sílica vítrea obtida de lascas de quartzo e pós de quartzo comerciais de várias origens.**

<b>Amostra</b>	<b>Bolhas (mm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Impurezas totais (ppm)</b>
<b>SG.IT</b>	0,81 ± 0,23	1575,14
<b>SG.RD</b>	0,40 ± (?)	315,72
<b>SG.RC</b>	1,57 ± 0,42	613,9
<b>SG.SR3</b>	3,00 ± 0,39	56,03
<b>SG.CR</b>	1,18 ± 0,12	97,2
<b>SG.KY</b>	0,38 ± 0,15	(1)
<b>SG.RV1</b>	0,18 ± 0,09	(1)
<b>SG.RV2</b>	0,42 ± 0,03	(1)

(1)- Dados não disponíveis.

Os teores de bolhas obtidos para a sílica SG.SR ficaram entre 1 e 3 bolhas/mm<sup>3</sup> de acordo com a condição do processo, como pode ser observado nas Tabelas 4.3 e 4.4. Foram então concentrados esforços relacionados à eliminação das bolhas formadas durante o processo de fusão dos pós de quartzo QP.SR. Através do uso de etapas de lixiviação ácida dos pós de quartzo foi observada a diminuição do teor de bolhas no vidro formado.

Foram produzidos maiores números de tarugos com a utilização dos pós de quartzo QP.SR, o que permitiu que fosse feito um estudo de lixiviação ácida e alteração dos parâmetros de fusão resultando na obtenção de sílica vítrea com variadas concentrações de bolhas (Tabela 4.6). Por exemplo, para o primeiro tarugo feito após a lixiviação ácida, o teor de bolhas caiu para  $B = 0,33 \text{ mm}^{-3}$ . Na figura 4.4 pode ser observada a diminuição da concentração de bolhas na amostra SG.SR11 em comparação com a amostra SG.SR3 não lixiviada.

**Tabela 4.6- Sílica vítrea obtida com pó de quartzo QP.SR (EMSR).**

<b>Amostra</b>	<b>Bolhas (mm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Lixiviação ácida</b>
<b>SG.SR1</b>	1,49 ± 0,52	Não
<b>SG.SR2</b>	1,12 ± 0,61	Não
<b>SG.SR3</b>	3,05 ± 0,39	Não
<b>SG.SR4</b>	3,95 ± 0,32	Não
<b>SG.SR5</b>	1,63 ± 0,89	Não
<b>SG.SR6</b>	0,33 ± 0,04	Sim
<b>SG.SR7</b>	1,59 ± 0,27	Não
<b>SG.SR8</b>	1,47 ± 0,16	Não
<b>SG.SR9</b>	2,33 ± 0,5	Não
<b>SG.SR10</b>	1,03 ± 0,24	Não
<b>SG.SR11</b>	0,25±0,08	Sim
<b>SG.SR12</b>	0,76±0,11	Sim
<b>SG.SR13</b>	0,89±0,27	Sim
<b>SG.SR14</b>	1,08±0,6	Sim
<b>SG.SR15</b>	1,11±0,23	Sim
<b>SG.SR16</b>	0,59±0,14	Sim

### 4.3.1- Estudo de eliminação de bolhas por lixiviação ácida

Foram feitas fusões para averiguar o efeito da lixiviação dos pós de quartzo QP.SR, na diminuição do teor de bolhas da sílica vítrea obtida. Em todos os tarugos apresentados na Tabela 4.7, foram mantidas as mesmas condições de processo, com exceção da razão de fluxo de gases e da temperatura de fusão.

**Tabela 4.7- Teores de bolhas ( $\text{mm}^{-3}$ ) em amostras de sílica vítrea produzidas a partir de pó de quartzo QP.SR lixiviado, em função da variação da temperatura de fusão e da estequiometria da chama.**

T(°C)/Rz	0,23	0,26
1600	0,25±0,08 (SG.SR11)	1,08 ± 0,6 (SG.SR14)
1700	0,76±0,11 (SG.SR12)	1,11 ± 0,23 (SG.SR15)
1800	0,89±0,27 (SG.SR13)	0,59 ± 0,14 (SG.SR16)

Para as temperaturas utilizadas (1600 °C, 1700 °C e 1800 °C), a lixiviação possibilitou uma redução significativa da quantidade de bolhas na sílica. De acordo com a Tabela 4.7 e apresentado na Figura 4.5, a condição de menor formação de bolhas para o pó de quartzo QP.SR lixiviado foi para a temperatura de 1600 °C e com a razão de chama  $R_z = 0,23$ . Nessa condição, a quantidade de bolhas gerada foi inferior a obtida na sílica vítrea produzida com o pó comercial QP.KY de alta pureza.

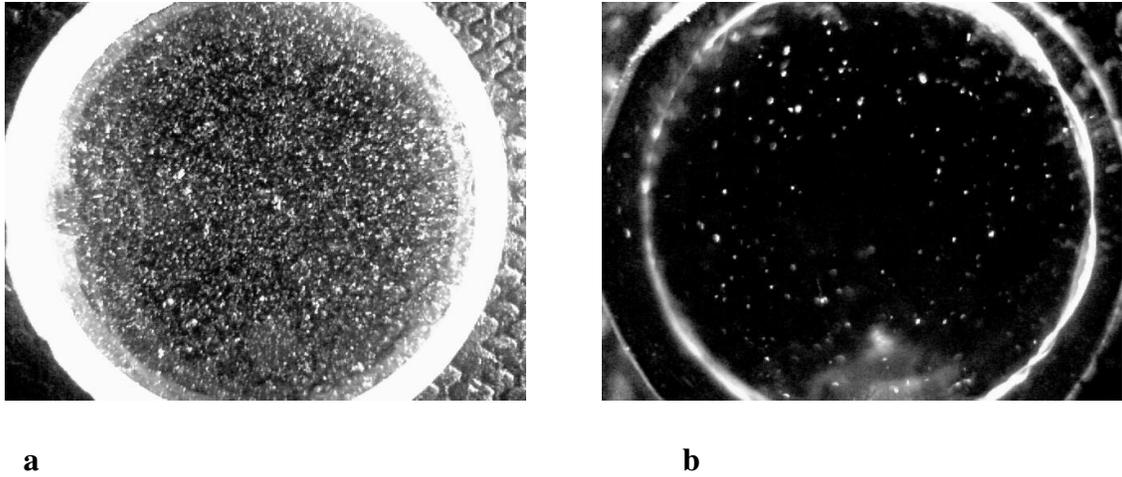


Figura 4.4 – Fotografia com iluminação lateral para dar contraste para observação de bolhas nas amostras (a)- SGSR3 e (b)- SG.SR11.

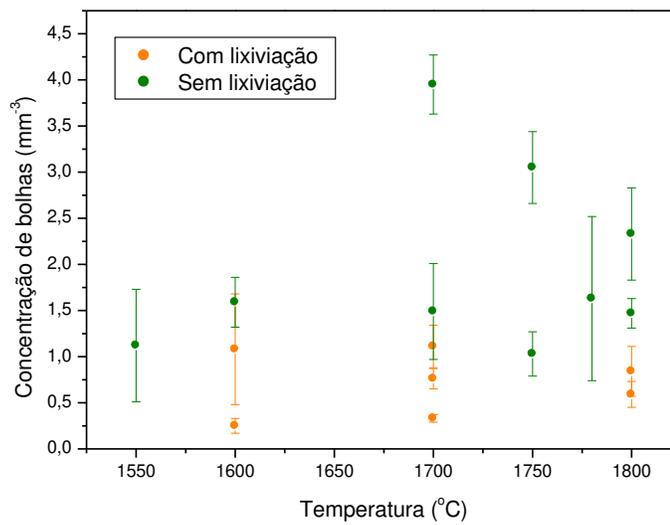


Figura 4.5 – Efeito da lixiviação do pó de quartzo QP.SR na concentração de bolhas em sílica vítrea obtida com temperaturas de processo diferentes.

A chama mais redutora geralmente aumenta a vaporização da sílica, o que pode vir a favorecer a formação de bolhas. O aumento de temperatura e a utilização de uma chama mais redutora podem vir a favorecer o aparecimento de bolhas pela vaporização das impurezas em forma de óxidos. No caso dos pós de quartzo QP.SR há um teor mais alto de Ca, como pode ser visto na Tabela 4.1, que ao entrar na forma de CaO, possui um ponto de vaporização próximo da sílica vítrea. As amostras de sílica vítrea feitas com pós de quartzo com teores maiores de impurezas que o QP.SR, tais como o QP.RD e QP.IT, não apresentaram teores elevados de bolhas. Isto pode ser explicado pelo fato de que as impurezas vaporizam em temperaturas bem mais baixas, diferente das impurezas em forma de óxidos.

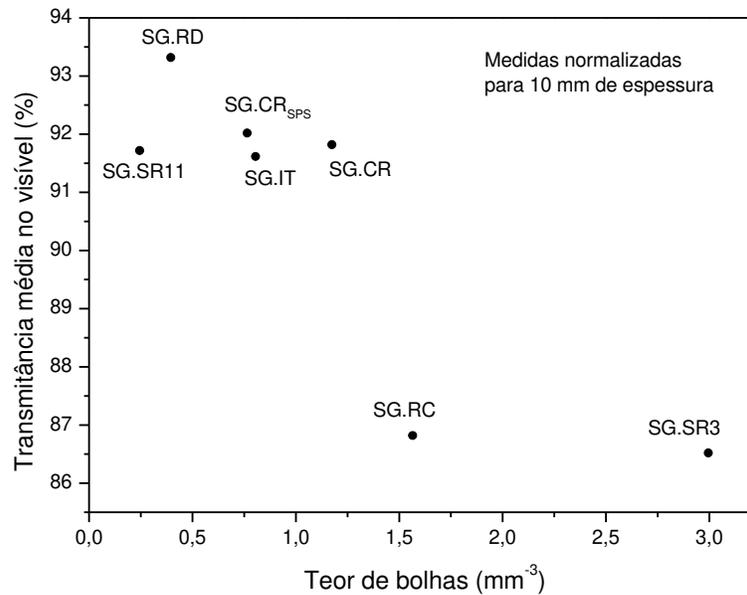
O aumento da temperatura causa maior vaporização da sílica durante processo de fusão e formação do tarugo. Ao mesmo tempo um aumento de temperatura poderá diminuir a viscosidade, favorecendo a eliminação das bolhas. Portanto os mecanismos físicos que determinam a formação das bolhas estão relacionados com as propriedades de fusão de cada um dos pós de quartzo utilizados.

#### **4.3.2 - Relação do teor de bolhas com a transmitância média no visível**

As bolhas causam no vidro espalhamento da radiação luminosa, funcionando também como uma lente devido à variação do índice de refração. Este espalhamento causa uma diminuição da transmitância, como pode ser observado na Tabela 4.8 e na Figura 4.6. Outro fenômeno que provavelmente pode estar envolvido em algumas amostras é a granulidade, que também é uma alteração local de índice de refração que pode alterar a transmitância do vidro. Algumas amostras apresentaram também pequenos aglomerados de impurezas que também comprometem as propriedades ópticas da sílica vítrea.

**Tabela 4.8- Teores de bolhas em relação à transmitância média no visível**

Amostra	Bolhas ( $\text{mm}^{-3}$ )	$T_{\text{VIS}}$ médio
<b>SG.RD</b>	0,4	$93,3 \pm 0,4$
<b>SG.CR</b>	1,2	$91,8 \pm 0,3$
<b>SG.SR3</b>	3,0	$86,5 \pm 0,3$
<b>SG.SR11</b>	0,3	$91,7 \pm 0,9$
<b>SG.RC</b>	1,6	$86,8 \pm 1,4$
<b>SG.CR (SPS)</b>	0,8	$92,1 \pm 0,6$

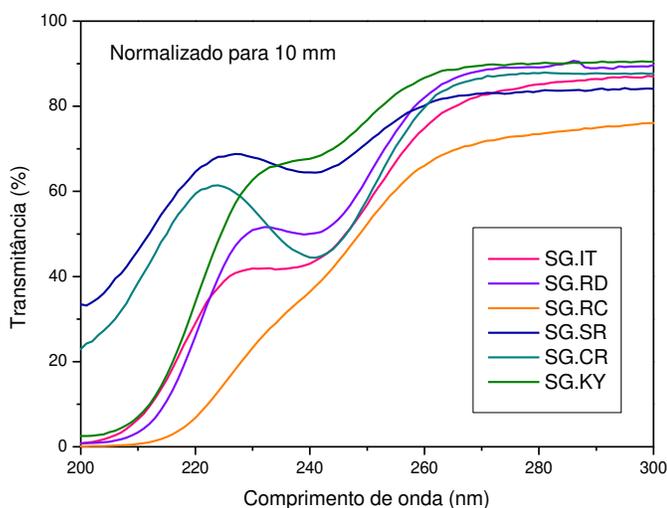


**Figura 4.6 – Gráfico da relação das bolhas com a transmitância média no visível de amostras de sílica vítrea.**

Como o feixe do espectrômetro tem a maior dimensão no sentido longitudinal de 9 mm, foi feito um cálculo considerando somente a região central da amostra correspondente à área de incidência do feixe de luz. Entretanto, tal resultado não alterou significativamente a concentração de bolhas. Como exemplo na amostra SG.SR3, a concentração de bolhas foi alterada de 3,00 para 3,03 bolhas por  $\text{mm}^3$ .

#### 4.4- Espectroscopia UV das amostras de sílica vítrea

O espectro de transmitância na região do médio UV (ISO 21348, 2007) da sílica vítrea possui bandas de absorção comuns na sílica tipo II, como pode ser observado na Tabela 2.4, que estão relacionadas aos defeitos estruturais devido ao processo de fabricação e aos teores de impurezas metálicas. Como pode ser observado na Figura 4.7 há uma grande variação de transmitância devido às bandas de absorção em 240 nm nos espectros das diferentes amostras, devido a grande variação dos teores de impurezas dos pós de quartzo utilizados para a fusão da sílica vítrea, como foi apresentado nas Tabelas 4.1 e 4.2.



**Figura 4.7 – Espectro de transmitância no médio UV de amostras de sílica vítrea fabricadas com pós de quartzo de diversas origens.**

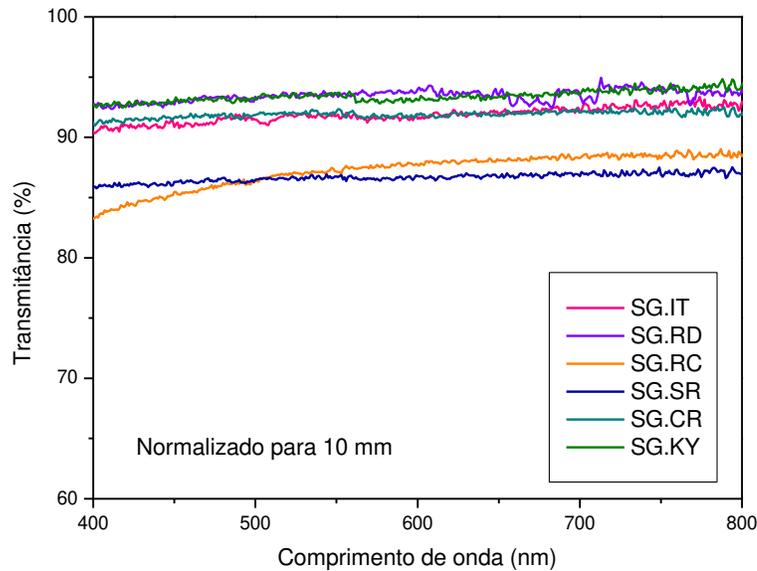
Nos espectros de transmitância mostrados na Figura 4.7, é possível observar uma grande variação de transmitância no comprimento de onda 240 nm, correspondente a energia de 5,16 eV, que pode ser atribuída ao defeito do tipo ODC (II) Centro de deficiência em oxigênio (SCHREIBER, 2005), com absorção em 243 nm como pode ser visto na Tabela 2.4. Uma outra região do espectro que ocorre grande variação de transmitância é na região de 200 nm, correspondente a energia de 6,2 eV. Nesta região espectral ocorre a influência do elemento Ti na absorção mesmo em pequenas quantidades.

Através dos espectros mostrados na Figura 4.7, é possível obter os valores de transmitância no UV para os comprimentos de onda 200 nm e 254 nm mostrados na Tabela 4.9. Na região do visível foi feita uma média dos valores de transmitância entre 400 e 800 nm.

**Tabela 4.9- Transmitância óptica na região espectral do visível e UV, para amostras de sílica vítrea fundidas com pós produzidos a partir de lascas de quartzo de diversas origens e pós de quartzo comerciais. Espectros normalizados para 10mm.**

Amostra	Transmitância media no Visível (%)	Transmitância em 254 nm (%)	Transmitância em 200 nm (%)
SG.RD	93,34 ± 0,43	71,8	0,8
SG.CR	92,05 ± 0,55	68,1	22,9
SG.SR3	86,54 ± 0,29	75,6	33,4
SG.RC	86,83 ± 1,37	58,9	0,1
SG.IT	91,60 ± 0,48	64,9	0,8

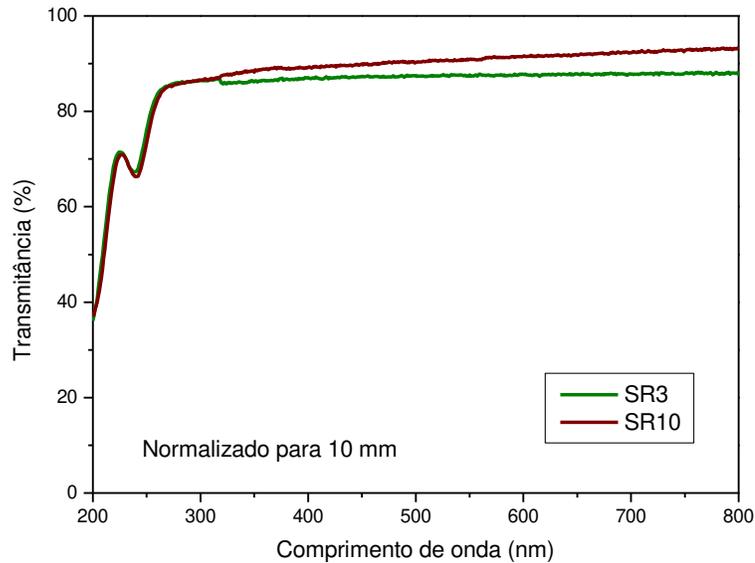
A transmitância na região do visível se torna praticamente constante em toda extensão do espectro visível para a sílica vítrea como pode ser visto na Figura 4.8. O valor da transmitância é influenciado pelo teor de bolhas da sílica, além da qualidade da superfície da amostra depois do processo de polimento.



**Figura 4.8 – Espectro de transmitância na região do visível 400 a 800 nm normalizado para 10 mm de espessura de amostras de sílica vítrea.**

#### **4.4.1- Espectroscopia da sílica vítrea produzida com pós de quartzo QP.SR (Santa Rosa) lixiviado.**

Com o objetivo de reduzir a concentração de bolhas nos pós de quartzo SR, foi incluída uma etapa de lixiviação ácida. Foram feitos 16 tarugos a partir do pó comercial QP.SR, como foi listado na Tabela 3.1. A comparação dos espectros da sílica vítrea produzida com pós de quartzo QP.SR com e sem tratamento de lixiviação ácida é marcante para comprimentos de onda acima de 320 nm, como pode ser observado na Figura 4.9.



**Figura 4.9- Comparação entre os espectros de transmissão entre 200 nm e 800 nm de sílica vítrea obtida com lascas de Santa Rosa antes (SG.SR3), e após a lixiviação ácida (SG.SR10).**

A partir da Figura 4.9 é possível observar um aumento mais acentuado do valor médio de transmitância no visível após a lixiviação ácida. Este aumento pode ser relacionado à diminuição do teor de bolhas com o uso de pós de quartzo após a lixiviação. Não ocorre alteração significativa de transmitância no UV após a lixiviação, como pode ser observado na Tabela 4.10.

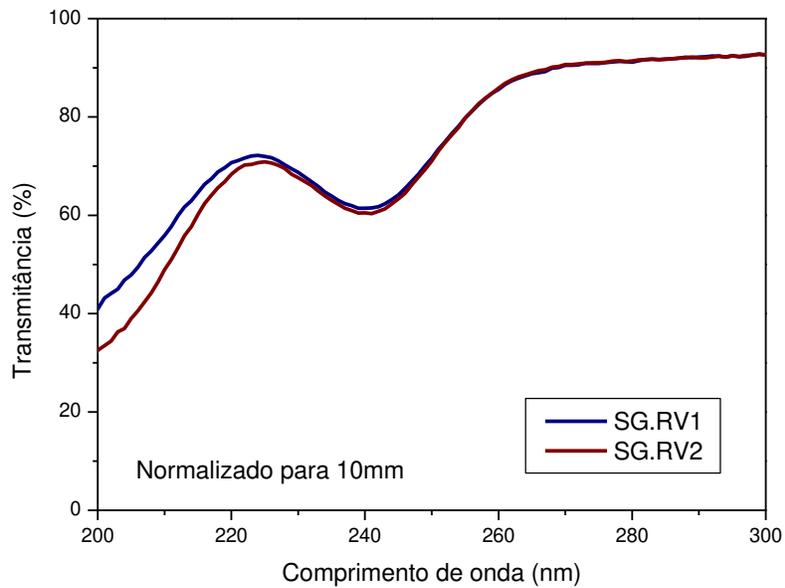
A transmitância no comprimento de onda 254 nm não variou significativamente nas amostras de sílica antes (SG.SR3) e após a lixiviação (SG.SR6). Com a etapa de lixiviação nos pós de quartzo QP.SR este material atinge o nível de qualidade aceitável para a produção de sílica vítrea, similar àsquelas propriedades obtidas com pós de quartzo purificado da empresa Kyucera (*Kyushu Ceramics*), em relação aos valores de transmitância e teores de bolhas.

**Tabela 4.10- Valores de transmitância no UV-Vis de amostras de sílica produzido com pós de quartzo QP.SR. (Espectros normalizados para 10 mm de espessura)**

<b>Transmitância</b>	<b>SG.SR3</b>	<b>SG.SR10</b>
<b>200 nm</b>	36,1	37,0
<b>254 nm</b>	79,9	77,7
<b>T<sub>VIS</sub> média (400 a 800 nm)</b>	86,5 ± 0,3	91,6 ± 0,9

#### **4.4.2- Espectroscopia da sílica vítrea produzida a partir de lascas de primeira e terceira de quartzo da região do médio Rio das Velhas MG**

As lascas de quartzo de primeira da região do Médio Rio das Velhas MG formaram uma sílica com pouca concentração de bolhas e com boa transmitância no médio UV como pode ser observado na Figura 4.10. O pó de quartzo feito com lascas de terceira ou quartzo leitoso, apresentou muita vaporização para a mesma condição de processo de fusão em relação ao pó de quartzo produzido com lasca de primeira, apesar de serem originados da mesma jazida. Isto pode ser devido a uma elevação do teor de sódio e potássio na composição química das lascas de terceira em relação à lasca de primeira (HAUS, 2012). Este maior teor de impurezas se relaciona ao fato de que as lascas de terceira apresentam um número muito maior de inclusões fluidas em relação às lascas de primeira.



**Figura 4.10- Comparação entre os espectros de transmissão entre 200 nm e 300 nm das sílicas obtidas com as lascas de primeira SG.RV1 e lascas de terceira SG.RV2.**

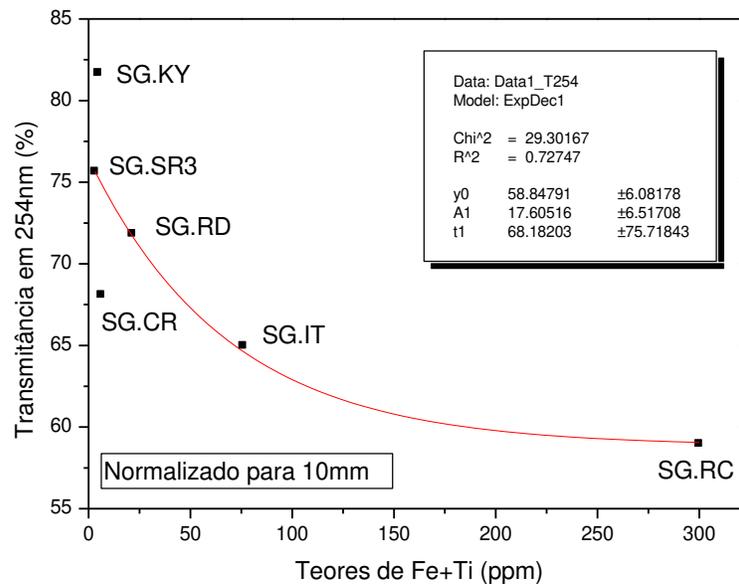
É possível observar a boa qualidade da sílica fundida com o pó QP.RV da região do Médio Rio das Velhas MG, devido a alta transmitância em 200 nm e 254 nm (Tabela 4.11). Foram avaliadas as fusões de pós de quartzo a partir de lascas de primeira e lascas de terceira de quartzo obtido da mesma jazida. Este material foi produzido sem a utilização de nenhum processo químico para remoção de impurezas, a não ser a limpeza química das lascas antes da etapa de *quenching*.

**Tabela 4.11- Valores de transmitância no UV-Vis de amostras de sílica fabricadas com lascas de quartzo do Médio Rio das Velhas (Normalização 10 mm).**

<b>Transmitância</b>	<b>QP.RV1</b>	<b>QP.RV2</b>
<b>Transmitância em 200 nm</b>	40,9	32,6
<b>Transmitância em 254 nm</b>	78,1	77,8

#### **4.5- Relação de impurezas com a transmitância UV**

As únicas impurezas nos pós de quartzo que apresentaram alguma relação com a transmitância na região espectral do médio UV, foi a combinação dos teores de Fe e Ti. Foi feita uma relação da soma das impurezas de ferro e titânio medido em cada um dos pós de quartzo, com a transmitância no comprimento de onda 254 nm das amostras de sílica vítrea produzidas com estes pós (Figura 4.11). A tendência de decaimento exponencial da transmitância em relação a soma dos teores de ferro e titânio, de acordo com o ajuste de curva, poderá servir para estimar a transmitância em 254 nm, de amostras de sílica vítrea obtidas a partir da análise química do pó de quartzo.

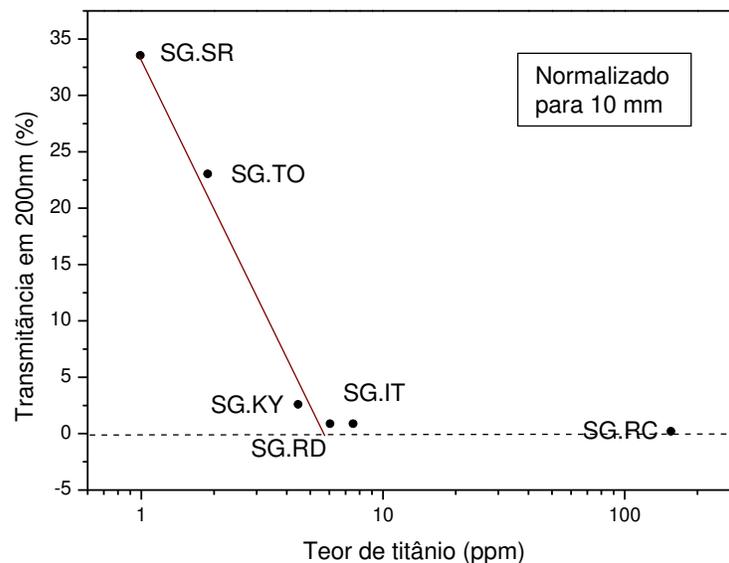


**Figura 4.11 -Transmitância em 254nm em função dos teores de ferro e titânio dos pós de quartzo utilizados na fabricação das amostras de sílica vítrea.**

O valor de transmitância em 254 nm pode então ser calculado em relação aos teores de Fe e Ti a partir da Figura 4.10, com os resultados do ajuste de curvas.

$$T_{254} = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} \quad (4.1)$$

O teor de titânio se mostrou determinante para a absorção em 200 nm, onde existem bandas de absorção devido ao  $Ti^{4+}$ . Portanto é possível afirmar que o titânio presente nas amostras de quartzo é um elemento químico relevante nesta banda de absorção no ultravioleta. A presença de alumínio nos pós de quartzo não apresentou influencia na transmitância no médio UV e visível nas amostras de sílica vítrea. Foi feita uma relação do teor de titânio com a transmitância no comprimento de onda 200 nm, mostrado na Figura 4.12.

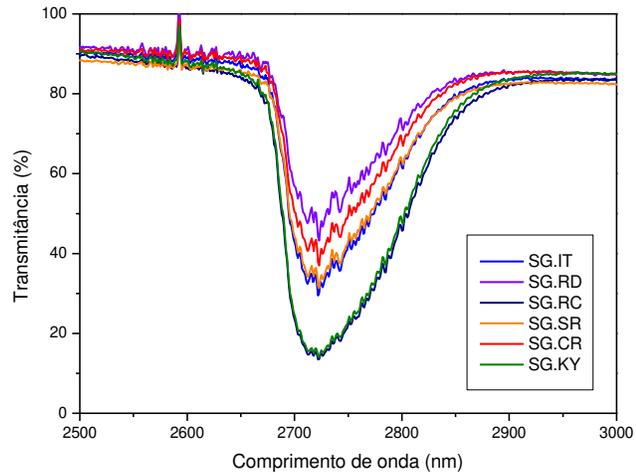


**Figura 4.12 -Transmitância em 200nm em função do teor de titânio dos pós de quartzo utilizados na fabricação de sílica vítrea.**

É possível observar no gráfico da Figura 4.12 que acima de 4,5 ppm de teor de titânio nos pós de quartzo ocorre uma alta absorção nesta região do espectro, com a transmitância próxima a 2,5 % neste comprimento de onda. O ponto de corte está aproximadamente em 7 ppm de titânio.

#### **4.6- Estimativa do teor de OH**

Uma estimativa do teor de OH pode ser feita através dos dados de espectroscopia infravermelho no comprimento de onda 2,73  $\mu\text{m}$ , das amostras de sílica vítrea de acordo com a figura 4.13. Os teores de OH incorporado durante o processo de formação do tarugo, foram calculados a partir da equação 3.8.



**Figura 4.13 –Espectro de transmitância na região do infravermelho médio entre 2500 e 3000 nm, das amostras de sílica vítrea fabricadas a partir de pós de quartzo de diversas origens.**

Os teores de OH ficaram entre 40 e 150 ppm, valores esperados para uma sílica vítrea do tipo II, como pode ser observado na Tabela 4.12 .

**Tabela 4.12- Teores de OH estimados a partir do espectro de infravermelho ( $\lambda = 2,73 \mu\text{m}$ ) para amostras de sílica vítrea fabricadas com pós de quartzo de diversas origens.**

Amostra	OH <sup>-</sup> (ppm)
SG.RD	40
SG.CR	71
SG.SR	78
SG.RC	150
SG.IT	81
SG.KY	160

#### 4.7- Medida de índice de refração

Foram medidos os índices de refração para amostras de sílica vítrea em refratômetro de Abbe, como pode ser visto na Tabela 4.13. O objetivo desta medida é observar se houve variação significativa de índice de refração da sílica vítrea em relação aos teores de impurezas dos pós de quartzo que foram utilizados para a fusão.

**Tabela 4.13– Índice de refração das amostras de sílica vítrea realizadas com refratômetro de Abbe com  $\lambda = 587,6$  nm ( $t_a = 20$  °C).**

Amostra	Índice de refração ( $\pm 0,0005$ )	Teor total de Impurezas (ppm)
SG.IT	1,4600	1575,14
SG.RD	1,4600	315,72
SG.RC	1,4610	613,91
SG.KY	1,4600	(1)
SG.SR1	1,4590	56,03
SG.SR2	1,4600	(1)
SG.CR	1,4595	97,20
SG.RV1	1,4595	(1)
SG.RV2	1,4590	(1)

(1)- Dados não disponíveis

Não houve variação significativa do índice de refração entre as amostras de sílica vítrea produzidas por fusão em chama como mostrado na Tabela 4.13. Se esta medida fosse realizada em um equipamento com uma precisão maior, poderia ser melhor observada a diferença de índices de refração entre as amostras. A amostra SG.RC fundida com areia lixiviada com teor de impurezas maior apresentou um índice de refração um pouco maior, apesar de que a variação de índice não foi significativa em relação à precisão do refratômetro. O aumento de índice de refração pode ser causado pelo aumento de densidade da sílica.

## 5- CONCLUSÃO

O trabalho de desenvolvimento e caracterização de sílica vítrea a partir de pós de quartzo brasileiro obtida pelo processo de fusão em chama originou uma sílica vítrea com excelentes propriedades ópticas. A absorção da luz obtida na região do espectro do médio UV é devido a defeitos estruturais comuns na sílica vítrea do tipo II, formados durante o processo de fusão da sílica. As bandas de absorção podem também ser criadas pelas impurezas presentes nas lascas de quartzo, que causam defeitos eletrônicos na banda proibida da sílica vítrea.

A sílica vítrea fabricada com lascas de quartzo pegmatítico da região do Médio Rio Doce MG, com alta concentração de alumínio, apresentou transmitância de 75,6 % em 254 nm. Com lascas de quartzo hidrotermal da região do Médio Rio Das Velhas MG foi alcançada a transmitância de 78,1 % neste mesmo comprimento de onda. Não foi observada a diminuição de transmitância no médio UV ao ser utilizado lascas de quartzo de terceira de uma mesma jazida.

Foi realizado um estudo que permitiu fazer a correlação de alguns teores de impurezas dos pós de quartzo utilizados para a fusão com propriedades de transmitância óptica na região espectral do médio UV das sílicas vítreas obtidas por fusão em chama. O titânio em concentração de 4,5 ppm causa uma forte absorção em 200 nm, com transmitância de 2,5 % neste comprimento de onda. Não houve alteração significativa de índice de refração das sílicas em relação aos teores de impurezas.

Algumas amostras de sílica vítrea apresentaram uma alta concentração de bolhas, apesar da relativa pureza da matéria prima utilizada. O elemento químico Ca estava presente em maior concentração 35,7 ppm nas amostras QP.SR, em um teor total de impurezas de 56,03 ppm. A alta temperatura de vaporização do CaO, próxima a da sílica vítrea, pode provavelmente induzir a formação de bolhas. Foi então incluída uma etapa de lixiviação ácida nos pós de quartzo QP.SR antes da fusão. A etapa de lixiviação ácida destes pós de quartzo comercial brasileiro reduziu o teor de bolhas da sílica vítrea produzida até ao nível de teores de bolhas da sílica produzida com pós de elevada qualidade da Kyucera (Kyushu Ceramics, Japão).

Os altos valores de transmitância alcançados na região do ultravioleta, mais especificamente no comprimento de onda 254 nm da sílica vítrea fabricada a partir do quartzo

natural de algumas regiões do Brasil, permite a sua utilização para a produção de sílica vítrea usadas na fabricação de lâmpadas UV sem a necessidade de purificação química adicional. Isto permite uma economia de insumos, energia e infraestrutura para a produção de pós de quartzo de alta pureza, além do menor impacto ambiental na produção e beneficiamento deste mineral. Este trabalho de tese mostrou a viabilidade de produção de sílica vítrea com boa transmitância no médio UV utilizando lascas de quartzo brasileiro. Foi utilizado um processo de fusão relativamente simples e de baixo custo, abrindo a possibilidade para a produção industrial da sílica vítrea no Brasil.

## Referências

ADAMSKI, J. A., **Verneuil Crystallizer with Powder By-Pass Means**, United State Patent 3,607,111, Appl. No. 808, 1971.

AINSLIE, N. G.; MACKENZIE J. D. and TURNBULL, D.; Melting kinetics of quartz and cristobalite, **Journal of Physical Chemistry** 65, p. 1718-1724, 1961.

ARCOVERDE, W. L., SCOBENHAUS, C., **Cap. 24 Geologia do Quartzo**, DNPM/CPRM, Principais Depósitos Minerais do Brasil, V.4, Parte C - Rochas e Minerais Industriais, p.317-323, 1997.

BARBOSA, M. I. M, PORPHÍRIO, N.H., **Caracterização Tecnológica de Lascas de Quartzo**, CNPq/CETEM, 1995.

BOSCAINO, R.; VELLA E. and NAVARRA G.; **Absorption edge in silica glass**, Proceedings of 2005 IEEE/LEOS Workshop on Fibres and Optical Passive Components, (2005).

BRAUNECKER, B.; TIZIANI, H. J.; HENTSCHEL U. R. **Advanced Optics Using Aspherical Elements**, SPIE Press, 2008.

BRUKNER, R.; Properties and structure of vitreous silica I, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 5, p. 123- 175, 1970.

BRUKNER, R.; Properties and structure of vitreous silica II, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 5, p. 177- 216, 1971.

CARDOSO, A.V.; ABREU, W.M.; **Journal of Non-Crystalline Solids** 247, p. 103 – 107, 1999.

CLARK, T. M.; GRANDINETTI, P. J. Correlated structural distributions in silica glass, **Physical Review B** 70, 064202, 2004.

COHEN, J. Electrical conductivity of fused quartz, **Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 7, 1957.

COTTA, A. J. B., ENZWEILER, J., “Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl based polyatomic ions” **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 24, p.1406-1413, 2009.

DAVIS, K.M.; TOMOZAWA, M., An Infrared spectroscopy study of water-related species in silica glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids** 201, (1996) p.177-198.

DAS, T. K., Ultraviolet Disinfection application to a Wastewater Treatment Plant, **Clean Prod. Processes** 3, (2001) p. 69-80

DeWITT, D. P., NUTTER, G. D., **Theory and Practic of Radiation Thermometry**, Jonh Wiley & Sons, Inc, 1988.

DOEBELIN E. O., **Measurement Systems, Application and Design**, 4 Ed., McGraw-Hill, 1990.

FALCKENBERG, R.; **Apparatus for Producing Monocrystals by the Verneuil Technique**, Siemens Aktiengesellschaft, United State Patent No. 4.000.977, 1977.

FLEN, B., BÈRDARD, L. P., Determination of Traces Elements in BCS CRM 313/1 (BAS) and NIST SRM 1830 by Inductively Coupled Plasm-Mass Spectrometry and Instrumental Neutron Activation Analysis, **The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v.26, n. 3, p.287-300, 2002.

FOWLES, G. R. ; **Introduction to modern optics**, 2<sup>nd</sup> ed., Dover, 1989.

GERBER, Th. And HIMMEL, B. The structure of silica glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 83, p. 324-334, 1986.

GOTOH, Y., SATOH, S., KUDOH, M., **Method for manufacturing quartz glass ingot and a manufacturing apparatus**, United State Patent Application Publication, n. US 2002/0002843 A1, 2002.

HAMOUDI A., KHOUCHEF L., DEPECKER C., REVEL B., MONTAGNE L., CORDIER P., **Microstructural evolution of amorphous silica following alkali-silica reaction**, J. Non-Crystalline Solids 354, p. 5074-5078, 2008.

HAUS, R.; PRINZ, S. and PRIESS, C., Assessment of High Purity Quartz Resources. In GÖTZE, Jens; MÖCKEL Robert (Ed.), **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. chap.2, p. 29-51.

HEBO, **Datasheet FSUV1 (Fused Silica), FQVIS2 (Fused Quartz)**, Hebo Spezialglas 2013.

HERAEUS, **Quartz Glass for Optics, Data and Properties**, POL-O/107E, 2013.

HERAEUS, **Homosil, Herasil 1, 2 and 3**, POL-O/426M-E 06/94, 1994.

HETHERINGTON, G. and JACK K. H.; Water in vitreous silica: Part I. Influence of water content on the properties of vitreous silica. **Physics and Chemistry of Glasses**, v.3, n.4, p. 129-133, 1962.

HOLLAUER C., **Modeling of Thermal Oxidation and Stress**, Dissertation, Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2007.

HUMMEL, D.C.A. **Defeitos e impurezas em quartzo e purificação por lixiviação**, Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

IKUSHIMA, J.; FUJIWARA T. and SAITO, K. J., Silica glass: A material for photonics. **Applied Physics Review** 88, 3, 2000.

ILMASIL, Ekatalog QSil GmbH Quarzschmelze Ilmenau, 2003.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 21348, **Space environment (natural and artificial) — Process for determining solar irradiances**, ISO 21348:2007(E), 2007.

JÄCKLE, J.; Theory of glass transitions: New thoughts about old facts, **Philosophical Magazine B**, v. 56, n. 2, p. 113-127, 1987.

JAIN, H.; VLCEK, M. Glasses for lithography, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354, p. 1401-1406, 2008.

KAJIHARA, K. Improvement of vacuum-ultraviolet transparency of silica glass by modification of point defects, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 115, p. 85-91, 2007.

KAKIUCHIDA, H.; SAITO, K.; and IKUSHIMA, A. **Japanese Journal of Applied Physics**. V. 94, N. 3, 2003.

KAKIUCHIDA, H.; SAITO, K.; and IKUSHIMA, A. **Japanese Journal of Applied Physics**, V. 93, N. 1, 2003.

KENDALL, K., Influence of powder structure on properties of advanced ceramics, **Powder Technology**, 58, p. 151-161, 1989.

KERMODE J., **Molecular Dynamics Simulation of Fracture in Quartz**, Tutorial: Advanced Oxide Interfaces Workshop, ICTP, Trieste, 2011.

KOTZEVA, B. G.; GUILLONG, M.; STEFANOVA E.; PIPEROV, N. B. LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusions in a quartz crystal (Madan ore district, Bulgaria), **Journal of Geochemical Exploration**, 108, p.163-175, 2011.

LEITE, R. C. C.; SZULC, A.; LEMOS, C.R.; MACHADO, E.; ARCOVERDE, W. L. **Quartzo: da magia às fibras ópticas**, São Paulo, Duas Cidades, 1992. 144p.

LENTES F-T., NEUROTH N., Optical Quality, in: **Properties of Optical Glass**, Bach H., Neuroth N., Springer-Verlag, 1998. cap.3 p. 165-176.

LEVELUT C., LE PARC R., FAIVRE A., CHAMPAGNON B., Influence of thermal history on the structure and properties of silicate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 352 p. 4495–4499, 2006.

LEVI L., **Applied Optics**, John Wiley & Sons, 1980.

MALITSON, I. H., Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica, **Journal of The Optical Society of America**, V.55, n.10, 1965.

MIKRON, **Table of emissivities of various surfaces-** Mikron, 2013.

NASCIMENTO, M. L. F., ZANOTTO, E. D., **Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B**, 48, p. 201-217, 2007.

NITSCHKE, J. E. **Method for Forming Materials of High Purity by Fusion**, Corning Glass Works, United State Patente No. 3.303.115, 1967.

ONO E., GUERRA C. P., SANTOS M. F. M., SUZUKI C. K., Influence of Impurities on Optical Quality of Flame Fused Silica Glass Produced with Brazilian Natural Quartz, **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica (56CBC) / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Curitiba - PR, Brazil, 2012.

OSRAM-SYLVANIA, **Technical Information Bulletin, Fused Quartz Tubing, Osram Sylvania, Precision Materials & Components**, ([http://assets.sylvania.com/assets/documents/TIB\\_LtgQuartz.08bf4ea8-b125-420e-86bd-b1d30798516a.pdf](http://assets.sylvania.com/assets/documents/TIB_LtgQuartz.08bf4ea8-b125-420e-86bd-b1d30798516a.pdf)) 2013.

OSRAM-PURITEC, **UV-C Puritec, HNS germicidal lamps**, Technical Information, 2013.

POPOVA, S. I.; TOLSTYKH T. S. and VOROBEEV, V. T. Optical characteristics of amorphous quartz in the 1400-200 cm<sup>-1</sup> region, **Optics and Spectroscopy**. 33, p. 801-803, 1972.

PYROMATICS SILICA TECHNOLOGY, Cellular Fused Quartz: LD80, (<http://www.pyromatics.com/ld80bubbles.htm>), consultado em 16/04/2013.

PHILIPS, TUV Dynapower system, consultado em 16/04/2013. (<http://www.ecat.lighting.philips.com/l/lamps/uv/germicidal/tuv-dynapower-system/21117/cat/?t1=ProductList>)

READER, J.; SANSONETTI, C. J and BRIDGES M., Irradiances of spectral lines in mercury pencil lamps, **Applied Optics**, v. 35, n.1, p. 78- 83, 1996.

ROCHA, G.A., **Sumário Mineral Quartzo (Cristal)**, Departamento Nacional de Produção Mineral DNPM, 2012.

SAHA, P.; BANDYOPADHYAY, T. Alpha-quartz 2. Crystal chemistry, and nature and distribution of impurities, **Bulletin of Materials Science**, v.1, n.2, p.79-93, 1979.

SAITO, K.; IKUSHIMA, J.; Absorption edge in silica glass, **Physical Review B**, v. 62, n.13, 2000.

SAINT-GOBAIN, **Arc fused quartz crucible for monocrystalline silicon ingot pulling J50 grade**, APR 12-FC-A4-EN, Saint-Gobain, 2012.

SAMPSON, J. L., **Method and Apparatus for Growing Crystals**, Patente No. 3.558.196, 1971.

SANTOS, M. F. M.; GUERRA, C. P.; SUZUKI, C.K.; ONO, E.; TORIKAI, D.; SHINOHARA, A. H. **Desenvolvimento de vidro óptico com tecnologia nacional à partir de materias primas nacionais e importadas**, 55° Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Recife, 2011.

SANTOS M. F. M. Trabalho de Graduação II, **Estudo e caracterização de quartzo brasileiro para fabricação de sílica vítrea para processamento de células solares**. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SATO, T.; YOSHIDA, N.; ANDOU, M. **Method and Device for Manufacturing Silica Glass**, Patente No.: US2009/0139265 A1, Heraus Quarzglas GmbH & Co. and Shin-Etsu Quartz Products Co. Ltd, 2009.

SCHICK, H. L., A Thermodynamic Analysis of The High-Temperature Vaporization Properties of Silica, **Chemical Reviews** 60, (4), p. 331–362, 1960.

SCHOLZ, R., CHAVES, M. L. S. C., KRAMBROCK, K., PINHEIRO, M. V. B., BARRETO, S. B. and MENEZES, M. G., Brazilian Quartz Deposits with Special Emphasis on Gemstone Quartz and its Color Treatment. In GÖTZE, Jens; MÖCKEL Robert (Ed.), **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. chap.6, p. 138-159.

SHOTT, **Technical Information, Optics for Devices, TIE-28: Bubbles and Inclusions in Optical Gass**, p. 1-9, 2004.

SCHREIBER, A.; KUHN, B.; ARNOLD, E.; SCHILLING, F-J AND WITZKE, H-D, Radiation resistance of quartz glass for VUV discharge lamps, **Journal of Physics D: Applied Physics** 38, p. 3242-3250, 2005.

SCHULTZ, P. C.; Optical absorption of the transitions elements in vitreous silica, **Journal of The American Ceramic Society**, v.57, n.7, 1974.

SCHMITZ, A. **General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications (v. 1.0M)**, Creative Commons , 2012.

SEKIYA, E.H., TORIKAI, D., SUZUKI, C.K., Dependence of flame characteristics on the bubble generation and hydroxyl content in silica glass, **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 147(1-2), pp. 35-41, 1998.

SEKIYA, E. H. **Estudo da geração de bolhas e hidroxilas em sílica vítrea obtida por fusão em chama**, Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SIEGEL Jr., G. H.; Ultraviolet spectra of silicates glasses: A review of some experimental evidence, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 13, p. 372-398, 1973.

SKUJA, L., Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide, **Journal of Non-Crystalline Solids** 239, 1998. p. 16-48.

SKUJA, L.; KAJIHARA, K.; IKUTA, Y.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Urbach absorption edge of silica: reduction of glassy disorder by fluorine doping, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 345, p.328-331, 2004.

SUZUKI, C. K.; **Reseacher on Brazilian Quartz**, V. I, Unicamp-Jica Technical Cooperation, 1984.

SUZUKI et al., **Unicamp-JICA Cooperation, A Record of Technical Research**, v. I, , p. 1-326, 1986.

SUZUKI, C.; TORIKAI, D. Vitreous silica processing by vapor phase deposition for optical fiber preform, **Radiation Effects & Defects in Solids**, v. 147, p. 55-63, 1998.

SUZUKI, C. K.; PEREIRA, J. T. V. Energia Solar e Produção de Silício Metálico Baseado no Programa QITS (“Quartz Industrial Trade System”), An. 3. **Enc. Energ. Meio Rural** 2003.

SUZUKI C. et al., Strategic high quality quartz supply for fusion into silica glass, in Processing, Properties and Applications of Glass and Optical Materials, **Ceramic Transactions**, v. 231, p. 69-76, 2012.

TANNER, S. D.; BARANOV, V. I.; BANDURA, D. R.; Reaction cells and collision cell for ICP-MS: a tutorial review, **Spectrochimica Acta Part B** 57, p. 1361–1452, 2002.

TOMOZAWA, M.; HONG, J. W.; RYU, S.R.; Infrared (IR) investigation of the structural changes of silica glasses with fictive temperature, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.135, p. 1054 – 1060, 2005.

TORIKAI, D.; BARAZANI, B.; ONO, E.; SANTOS, M. F. M.; SUZUKI, C. K., **Vidros de sílica reforçado com cristal de quartzo obtidos por sinterização de plasma pulsado**, 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.

TORIKAI, D.; HUMMEL, D. C. A.; SUZUKI, C. K.; **Fusion tests for bubbles generation from inclusion in lascas**, Anais do 8º Cbecimat p. 428-431, Campinas, 1988.

TORIKAI, D. **Estudos experimentais de um processo de moagem de lascas de quartzo e as características de fusão em “quartz glass”**, Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.

TORIKAI, D., **Preparação e Caracterização da Sílica Vítreo de alta pureza por Verneuil, à partir da sílica sol-gel**, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

TORIKAI, D.; SUZUKI, C.K.; SHIMIZU, H.; ISHIZUKA, T.; YAGI, J.; ORII, K.; MIYAKAWA, T.; Comparison of high-purity H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and LPG/O<sub>2</sub> flame-fused silica glasses from sol-gel silica powder, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 179, pp. 328-334, 1994.

TORIKAI, D.; BARAZANI, B.; ONO E.; SANTOS, M. F. M. and SUZUKI, C. K.; Quartz crystal reinforced silica glass obtained by spark plasma sintering, **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 49, p. 9-14, 2013.

YAMAHARA, K.; HUANG, X.; SAKAI, S.; UTSUNOMIYA, TSURITA, Y. and HOSHIKAWA, K. Surface of silica glass reacting with silicon melt: Effect of raw material for silica crucibles, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 3A, p. 1178-1182, 2001.

YANO, K.; MORIMOTO, Y.; Optical absorption properties of TiO<sub>2</sub>-doped silica glass in UV-VUV region, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 349, p. 120-126, 2004.

YUAN X., CORMACK A.N., Si–O–Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 319, p. 31–43, 2003.

VLACH, S. R. F., **A Classe dos Tectossilicatos: Guia geral da Teoria e Exercícios**, Geol. USP, Série didática, v.1, 2002.

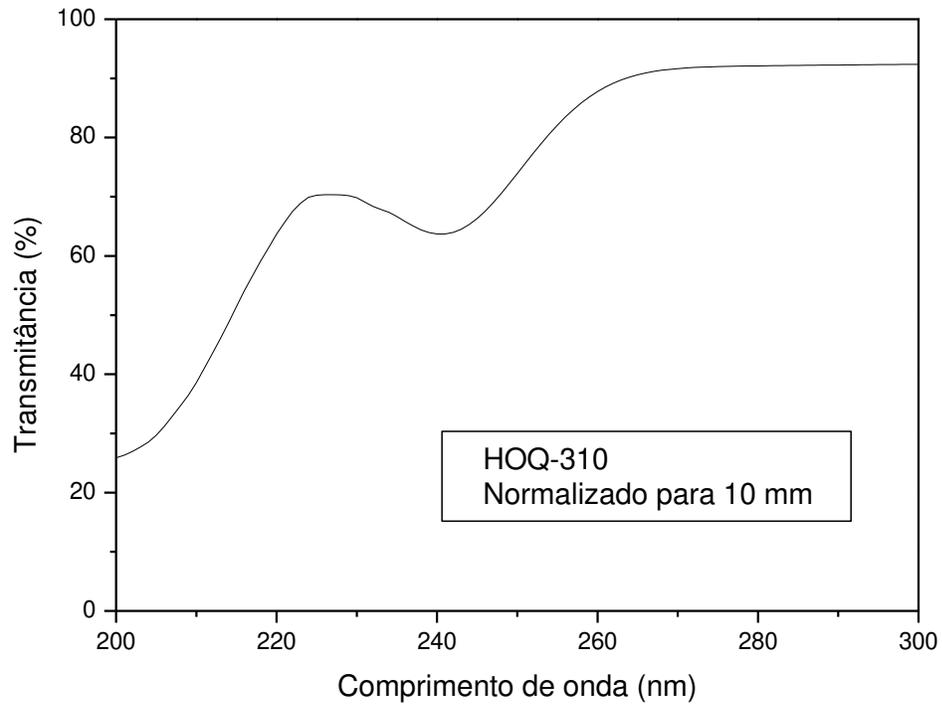
UELTZEN M., The Verneuil flame fusion process: substances, **Journal of Crystal Growth** 132 (1993) 315-328.

ZHENAN, G., Spectroscopic Properties of Doped Silica Glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 52, p. 337-345, 1982.

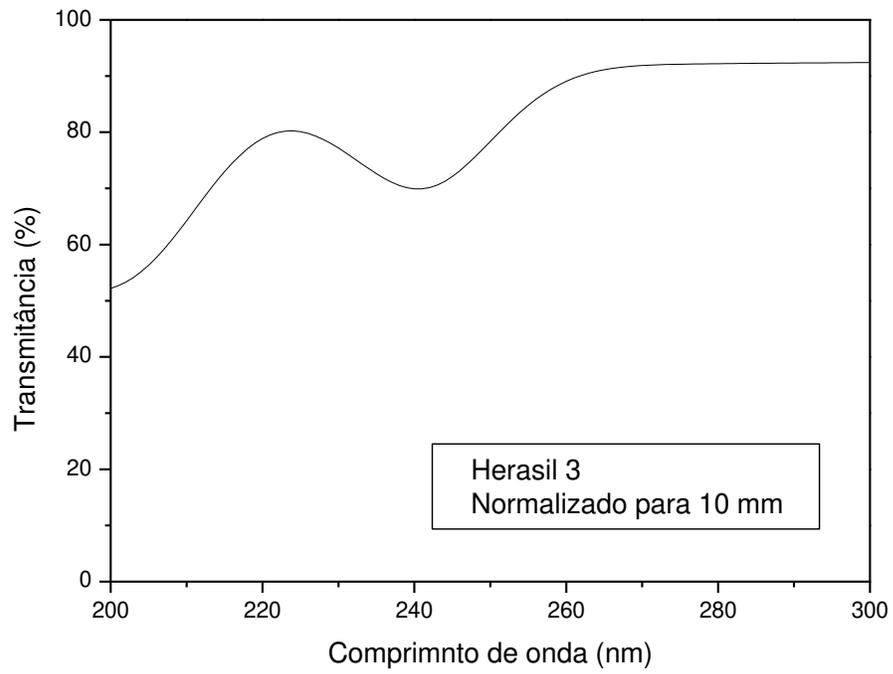
ZOLOTAREV, V. M. The optical constants of amorphous SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> in the valence band region, **Optics and Spectroscopy**. 29, p. 34-37, 1970.

ZULEHNER, W. Historical overview of silicon crystal pulling development, **Materials Science and Engineering: B**, v. 73, p. 7-15, 2000.

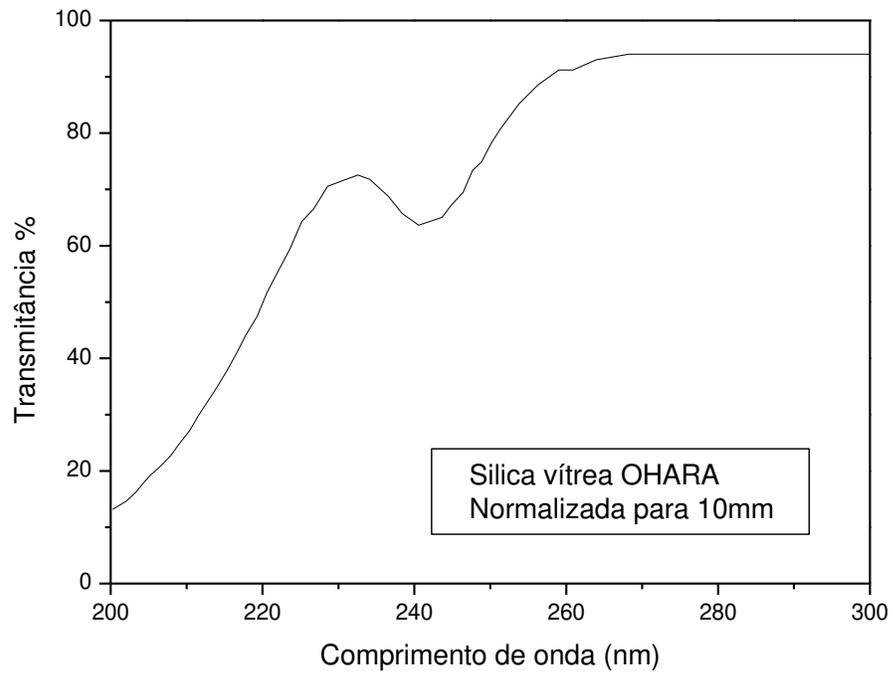
## ANEXO A – Dados espectroscópicos de sílicas vítreas comerciais



Produto: HOQ – 310  
Fabricante: Heraeus Quarzglas  
Origem: Alemanha  
Classificação: Tipo I  
Método de fusão: Forno elétrico  
Precursor: Quartzo natural



Produto: Herasil 3  
Fabricante: Heraeus Quarzglas  
Origem: Alemanha  
Classificação: Tipo II  
Método de fusão: Chama H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>  
Precursor: Quartzo cultivado (*Cultured Quartz*)



Produto: SK – 4304 e SK – 4306.

Fabricante: Ohara Quartz

Origem: Estados Unidos

Classificação: Tipo II

Método de fusão: Chama H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Precursor: Quartzo natural