

BENEFICIAMENTO DO QUARTZO DE TANHAÇU/BA VISANDO A PREPARAÇÃO DE SILÍCIO GRAU METALÚRGICO de alta pureza

**DIAS R.S.S.¹, SILVA, E.B.², GARRIDO, F.M.S.³, SILVA, F.A.N.G.⁴, AMADO, R.S.⁵,
CARNEIRO, M.C.⁶, SAMPAIO, J.A.⁷**

¹ Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI); Escola de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro; rdias@cetem.gov.br

² Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI); Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro; ebsilva@cetem.gov.br

³ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro; chico@iq.ufrj.br

⁴ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro; fnogueira@iq.ufrj.br

⁵ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro; roberto@iq.ufrj.br

⁶ Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI); caneiro@cetem.gov.br

⁷ Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI); jsampaio@cetem.gov.br

RESUMO

Este trabalho descreve as etapas de beneficiamento e a caracterização do quartzo de Tanhaçu, BA, com o propósito de utilizá-lo como matéria-prima para a obtenção de um silício grau metalúrgico (SiGM) com baixo nível de impurezas. A amostra de quartzo, após as etapas de britagem, calcinação seguida de *quenching* e moagem autógena por 2 h resultou num produto com baixo conteúdo de impurezas e elevado teor de SiO₂ (> 99%), isto é, um aumento de aproximadamente 2% em relação a amostra original. A avaliação dos resultados indica que a amostra de quartzo beneficiada possui potencial para ser usada na produção de SiGM de alta pureza.

PALAVRAS-CHAVE: silício grau metalúrgico; quartzo; beneficiamento.

ABSTRACT

This paper describes the steps of ore dressing and characterization of quartz from Tanhaçu/BA, for using it as raw material for production of metallurgical grade silicon (SiGM) with low levels of impurities. The quartz sample after steps of crushing, calcining followed by quenching and autogenous grinding for 2 hours resulted in a product with low content of impurities and a high SiO₂ content (> 99%), an increase of nearly 2% compared to the original sample. The results indicate that this quartz has potential to be used in the production of high purity SiGM.

KEYWORDS: metallurgical grade silicon; quartz; ore dressing.

1. INTRODUÇÃO

O silício grau metalúrgico (SiGM) é a matéria-prima mais utilizada na obtenção do silício grau solar, (SiGS) empregado na produção de células fotovoltaicas (RAJAM *et al.*, 2011; KIM e KWADWO, 2012). A obtenção do SiGM é feita por redução carbotérmica da sílica em fornos do tipo arco submerso, para produção em larga escala (SERÓDIO, 2009). O conteúdo de Si no produto final deve situar-se na faixa de 98,0 a 99,5 % (SOARES *et al.*, 2012). O processo baseia-se na redução do quartzo pelo carbono em temperaturas elevadas, de acordo com a reação, descrita por meio da Equação 1.



O quartzo é um mineral, que apesar do seu elevado teor de SiO₂, possui impurezas que contêm os elementos: alumínio, manganês, boro, molibdênio, cálcio, níquel, magnésio, zircônio, vanádio, ferro, titânio, cobre, fósforo, cromo e outros (GUSO, 2008).

As impurezas existentes na estrutura do SiGM são responsáveis pelas alterações na condutividade desse material. Essas impurezas provêm da própria fonte de sílica, utilizada, ou foram incorporadas ao SiGM durante as etapas de obtenção do mesmo. Muitas dessas impurezas podem ser removidas pela solidificação direcional do silício fundido (SAFARIAN *et al.*, 2012).

Contudo, a remoção de boro e de fósforo, por este processo, é difícil e dispendioso devido ao elevado coeficiente de segregação destes elementos nos contornos dos grãos de silício (ZHAO *et al.*, 2011). Portanto, torna-se necessária a eliminação parcial destas impurezas da fonte de silício, o quartzo, utilizada na obtenção de um SiGM de alta qualidade. Por conseguinte, ao se utilizar um quartzo natural como matéria-prima, exige-se o desenvolvimento de novos processos de beneficiamento e purificação do mesmo.

Neste trabalho, serão estudados processos químicos e metalúrgicos a serem aplicados ao quartzo do município de Tanhaçu, BA, com o propósito de aproveitá-lo, como matéria-prima de elevada pureza, na produção de um SiGM de alta qualidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste estudo, foi realizada a coleta de uma amostra no município de Tanhaçu, BA, onde há uma jazida de quartzo com elevado grau de pureza. Na etapa de preparação da amostra, efetuou-se o quarteamento da mesma em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas alíquotas de 5,0 kg, as quais foram lavadas com água de torneira para remoção de matéria orgânica residual. Após a secagem, as amostras foram cominuídas em um britador de mandíbulas operando em circuito fechado, com uma peneira de abertura de 6 mm, e quarteadas em pilha prismática.

Desse modo, foi realizada a análise granulométrica a úmido em um peneirador vibratório (684,5 rpm) equipado com um conjunto de peneira de abertura desde 2,36 mm a 37 µm, segundo a série *Tyler*. Todas as frações da análise granulométrica foram secadas em estufa (80°C), pesadas e enviadas à caracterização por meio da difração de raios X (DRX). Em paralelo, a amostra, provinda do ensaio de britagem, foi calcinada a 900°C por 30, 60 e 90 min. Imediatamente, após a calcinação, a amostra foi submetida à etapa de *quenching*, ou seja, foi retirada do forno de mufla e resfriada bruscamente em um recipiente, de aço inox, com água destilada a baixa temperatura (aproximadamente 2°C) e encaminhada à secagem em estufa à temperatura de 80°C.

Os produtos resultantes da britagem e calcinação foram enviados à análise por emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e DRX, com o objetivo de verificar se o beneficiamento por meio de modificações na estrutura organizada do silício seguida do rápido resfriamento permite que impurezas sejam removidas da amostra.

A amostra obtida após a etapa de *quenching* foi moída em moinho autógeno por 2 h. Nos ensaios utilizou-se 1,5 kg de corpos moedores, constituídos do próprio quartzo com o propósito de minimizar a contaminação. Após essa etapa, as amostras foram enviadas à análise química por ICP-OES e por DRX.

Todos os procedimentos experimentais, relativos à preparação da amostra e ao beneficiamento, estão descritos por meio do diagrama de blocos da Figura 1.

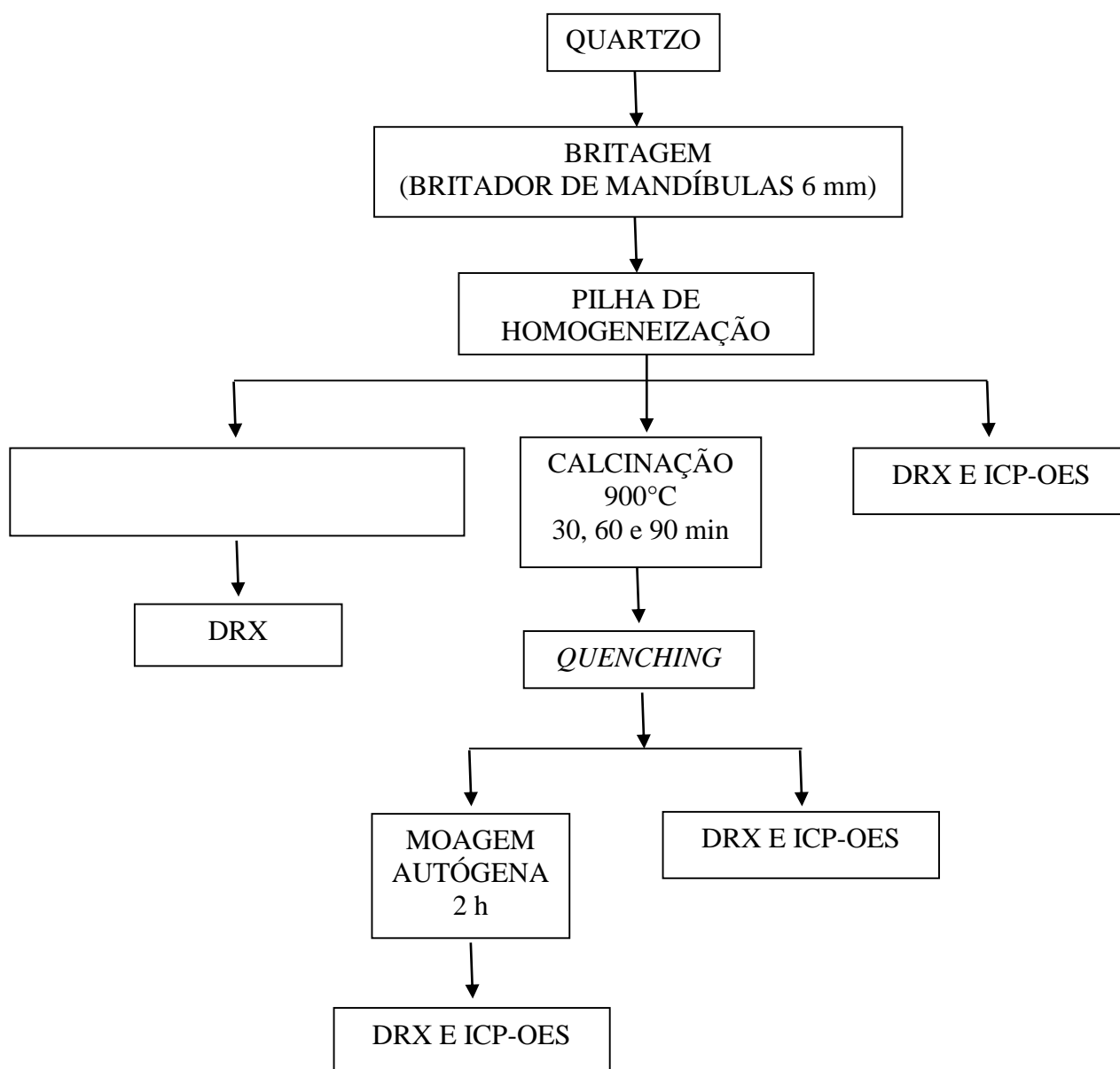


Figura 1. Diagrama de blocos relativo às etapas de preparação e beneficiamento do quartzo de Tanhaçu, BA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de quartzo obtida após a britagem (6 mm) possui cerca de 45% das partículas abaixo de 2 mm e 5%, abaixo, de 74 μm (SOARES *et al.*, 2012). A análise dos resultados indicaram que esta amostra é composta, essencialmente, de quartzo com impurezas de microclínio (KAlSi_3O_8), muscovita ($(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3), Figura 2, e um teor de SiO_2 de 97,7%, Tabela 1. Os teores das principais impurezas, isto é, boro, fósforo, alumínio ferro e cálcio são de 9, 49,1, 3.832, 2.868 e 983 ppm, respectivamente (Tabela 1). A interpretação dos resultados obtidos para esta amostra reporta para um SiGM de baixa qualidade, tornando necessário a realização de processos de beneficiamento deste quartzo, com o propósito de minimizar o conteúdo de impurezas do mesmo.

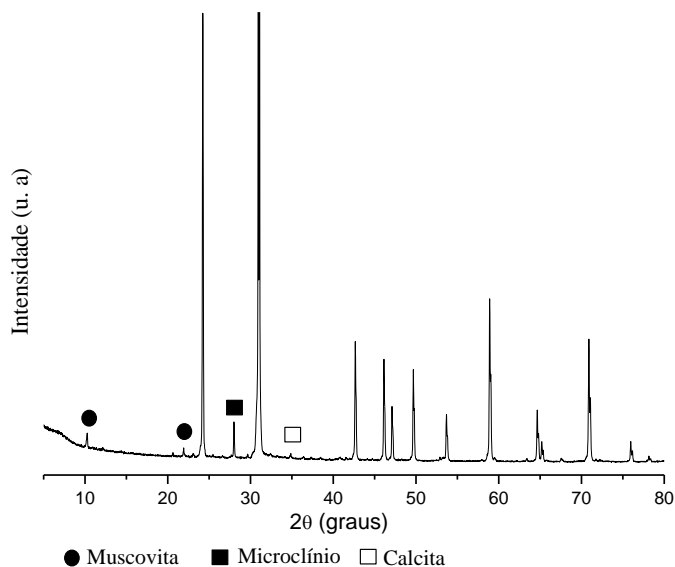


Figura 2. Difratograma de raios X ($\text{Cu K}\alpha$) da amostra de quartzo britada a 6 mm.

Após as etapas de calcinação e *quenching*, as amostras foram analisadas por ICP-OES, cuja avaliação dos resultados, Tabela 1, indica uma diminuição nos teores de boro, de fósforo e das outras impurezas, em relação à amostra de quartzo sem tratamento térmico.

Observa-se que após o tratamento térmico (calcinação/*quenching*), Tabela I, os teores de SiO_2 aumentam significativamente, isto é, 98,7, 99,3 e 99,4% para 30, 60 e 90 min, respectivamente. Esses valores são considerados satisfatórios, uma vez que, encontram-se na faixa de valores definidos pela literatura como ideais para a obtenção de um silício SiGM de qualidade (98 a 99,5%). Em relação às principais impurezas, boro e fósforo, os ensaios de calcinação (30, 60 e 90 min) seguido do *quenching*, reduziram o teor desses elementos para 2, 6 e 2,3 e 34,1, 31,1 e 29,8, respectivamente. No entanto, após as etapas de calcinação, *quenching* e moagem por 2 h, os teores de boro e de fósforo diminuem numa média de aproximadamente 50% em relação aos ensaios onde a moagem não foi realizada.

Os resultados obtidos por meio da DRX, Figura 3, corroboram com os descritos na Tabela 1, uma vez que, apesar da DRX não detectar impurezas da ordem de ppm, os picos associados a muscovita e a calcita, após as etapas de beneficiamento, não são mais observados. Como a muscovita e a calcita possui, em suas estruturas cristalinas, elementos que são contaminantes na amostra de quartzo estudada, observa-se que, após a calcinação, o *quenching* e a moagem, há uma redução nos elementos que compõem esses minerais.

Tabela I. Resultados das análises de ICP-OES para as amostras de quartzo antes e após o beneficiamento.

Elementos	LA SiGM	Quartzo Britado	Calcinação/Quenching			Calcinação/Quenching/Moagem		
			Tempo em minutos					
			30	60	90	30	60	90
Valores em Percentagens (%)								
SiO₂	98-99,5	97,70	98,70	99,30	99,40	99,10	99,10	99,30
Valores em ppm								
Boro	0,2	9	2	6	2,3	1,7	1,9	1,8
Fósforo	10	49,1	34,4	31,1	29,8	28	27,8	22,4
Alumínio	1200	3832	3343	2000	2280	1907	1474	1390
Ferro	1600	2868	1633	1000	467	726	795	790
Cálcio	590	983	415	83,5	217	147	138	133
Bário	-	21,3	17,5	10,2	10,4	12,6	9,9	9,4
Cobalto	-	<7,0	<7,0	<0,07	<7,0	<7,0	<7,0	<7,0
Cromo	-	304	47,4	31,5	8,5	8,9	9,2	11,5
Cobre	-	9,5	6,7	3,4	3,1	2,9	2,6	3
Potássio	-	2638	2046	1100	1341	1198	884	818
Lítio	-	4,7	2,5	<0,8	17,6	1,2	1,6	<0,4
Magnésio	-	877	508	223	158	95,7	87,2	85,3
Sódio	-	280	131	41,5	220	116	138	118
Estanho	-	<0,2	<0,2	<0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Estrôncio	-	3,8	2,4	0,53	2,3	2,5	2,5	2,3
Vanádio	-	3,3	2,3	<2,0	1,2	0,64	0,64	1

LA - Limites aceitáveis para SiGM

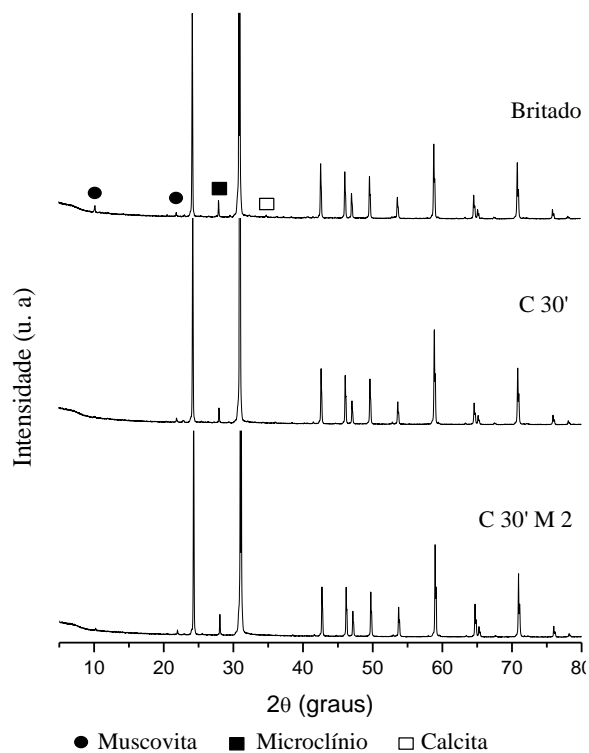


Figura 3. Difratoformas de raios X (Cu K α) para as amostras de quartzo antes e após o beneficiamento. Calcinação por 30 min (C 30') e Calcinação (30 min) seguida de moagem por 2,0 h (C 30' M 2).

4. CONCLUSÕES

As etapas de tratamento, calcinação seguida de quenching e moagem por 2 h, são indispensáveis à purificação da amostra de quartzo de Tanhaçu, BA, uma vez que os resultados obtidos por meio das análises de DRX e ICP-OES, indicam um significativo aumento no teor de SiO₂, de 97,7 para 99,4%, e uma diminuição considerável nos teores das principais impurezas, boro, e fósforo, e de outras como: alumínio, ferro e cálcio, que também comprometem a qualidade do quartzo que poderá ser utilizado a como matéria-prima à produção do SiGM.

Estudos de lixiviação, inclusive calcinação em outras temperaturas, encontram-se em andamento com a finalidade de reduzir as impurezas existentes na amostra.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM e ao CNPq pela liberação de infraestrutura e recursos respectivamente.

6. REFERÊNCIAS

KIM, E., KWADWO, O. Dissolution Windows for Hydrometallurgical Purification of Metallurgical-Grade Silicon to Solar-Grade Silicon: Eh-pH Diagrams for Fe Silicides. *Hydrometallurgy*, v.127-128, p. 178-186, 2012.

GUSO, P.L. Quartzo. In: LUZ. A.B., LINS, F.A.F. Rochas e minerais industriais, 2a Ed., Cap. 31, 681-722, 990p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008

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

SOARES, L.G.L., DA SILVA, E.B., GARRIDO, F.M.S, DA SILVA, F.A.N.G., AMADO, R.S., SAMPAIO, J.A., Beneficiamento e caracterização do quartzo para obtenção de silício grau metalúrgico. *Holos*, Ano 28, v.5, p. 3-10, 2012.

SAFARIAN, J., TRANELL, G., TANGSTAD, M., Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon. *Energy Procedia*, v. 20, p. 88-97, 2012.

ZHAO, L., WANG, Z., GUO, Z., LI, C., Low-temperature purification process of metallurgical silicon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 21, p. 1185-1192, 2011.