

## ESTUDO DA TÉCNICA DE LIXIVIAÇÃO PARA A PURIFICAÇÃO DE PÓ DE QUARTZO BRASILEIRO

R. Kakitani, M. F. M. dos Santos, E. Fujiwara, C. K. Suzuki

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) - Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos (LIQC)

C. P. 6122 - CEP: 13.083-970, Campinas, SP, Brasil; Telefone: +55-19-3521-3337;

Fax: +55-19-3289-3722

rafaelkakitani@gmail.com, suzuki@fem.unicamp.br

### RESUMO

*O pó de quartzo de pureza controlada é um insumo empregado em larga escala na fabricação de vidros especiais, a sílica glass, usada no processamento de semicondutores, em particular na manufatura de células solares foto-voltáicas. Motivado pelo elevado potencial quartzífero existente no Brasil, este trabalho pesquisou o efeito purificador da lixiviação ácida em pó de quartzo brasileiro, investigando os seguintes parâmetros: tipo de solvente, temperatura e tempo da lixiviação. Também, testes com lixiviação aquosa com ativação de ultrassom foram realizados com o intuito de verificar sua eficiência. As condições ótimas de lixiviação encontradas, com fator de purificação de 74,2%, foram o uso da mistura ácido fluorídrico com clorídrico a 100°C por 6 horas. Lixiviações acima de 6 horas são inviáveis, já que Fe, Ca, K e Mg não sofrem alteração com o aumento do tempo. E a lixiviação aquosa demonstrou para as principais impurezas um fator de purificação maior que 30%, comprovando sua eficácia como método de lixiviação.*

**Palavras-chaves:** quartzo brasileiro, pó de quartzo, lixiviação, purificação, sílica glass.

### INTRODUÇÃO

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre, sendo matéria-prima para a fabricação de microchips, e para a produção de vidros de alta

qualidade, usados na fabricação de fibras ópticas e células solares<sup>(1-3)</sup>. A fabricação de sílica vítrea demanda um pó de quartzo com pureza superior a 99,9% de SiO<sub>2</sub><sup>(3,4)</sup>, já que os contaminantes são prejudiciais para as propriedades físicas<sup>(5)</sup>, comprometendo a qualidade final dos vidros.

Dentre as impurezas contidas no quartzo, o ferro e o alumínio são os metais mais estudados, observando que o Fe é encontrado em grandes quantidades<sup>(6)</sup>, muitas vezes presente em minerais acessórios ao quartzo, e o Al substitui o Si nas ligações químicas da estrutura, tornando-se um dos elementos mais difíceis de serem removidos<sup>(3,5)</sup>. Outras impurezas em frações significativas, como o Na, K, e Ca, também estão presentes, muitas vezes nas inclusões fluídas do mineral<sup>(4)</sup>.

Para a purificação dos contaminantes, a lixiviação é o método mais empregado, possuindo como princípio dissolver as impurezas em um composto com alto poder redutor, formando sais solúveis que possam ser solubilizados e eliminados facilmente em água. No entanto, esta técnica conta com uma ampla variedade de parâmetros, como temperatura e tempo de lixiviação, tipo e concentração do reagente. Em relação aos reagentes, os ácidos clorídrico e sulfúrico são os reagentes predominantemente usados na lixiviação ácida<sup>(7-10)</sup>. Visando um processo de menor impacto para o meio-ambiente, a lixiviação aquosa com ativação do ultrassom<sup>(11)</sup> pode ser uma alternativa viável como etapa precedente, acarretando em um menor uso dos ácidos.

Desse modo, este trabalho objetivou realizar um estudo da purificação de quartzo brasileiro, advindo do estado de Minas Gerais, por meio da lixiviação ácida, manipulando o tipo de solvente, temperatura e tempo da lixiviação. Em paralelo, testes com lixiviação aquosa foram preparados a fim de verificar o grau de purificação. As análises químicas foram conduzidas pelas técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (“Inductively coupled plasma mass spectrometry” – ICP-MS).

As amostras de quartzo foram obtidas de localidades diferentes de Minas Gerais: uma da região de Diamantina, de origem hidrotermal, composta por lascas de quartzo contendo outros minerais (como ilmenita, limonita etc); e a outra da região de São João del-Rei, do tipo metamórfico, composta por um único bloco de

quartzo, sem a presença destes outros minerais. Para os testes de lixiviação ácida utilizou-se quartzo de São João del-Rei, enquanto que os testes de lixiviação aquosa foram conduzidos com lascas de quartzo de outra região.

## METODOLOGIA

### Lixiviação

O bloco de quartzo da região de São João del-Rei foi partido em lascas menores, e destas foram selecionadas as menos opacas, buscando pela melhor qualidade do pó de amostra. Após uma lavagem superficial em água corrente, foram moídas em almofariz de sílica e homogeneizadas. Este tipo de quartzo foi empregado na lixiviação ácida por ter um nível de pureza maior em comparação ao quartzo coletado de uma região específica da região de Diamantina

Tendo a temperatura da lixiviação como parâmetro no primeiro ensaio, a mistura ácido fluorídrico (48%) com ácido clorídrico (45%), na proporção de 1:1, serviu como agente lixiviador por um período de 6 horas, a temperatura ambiente, a 60°C e a 100°C. No segundo ensaio, o parâmetro foi o tempo de reação, utilizando a mistura ácido fluorídrico (48%) com ácido sulfúrico (95%), na proporção de 1:1, à temperatura ambiente durante 6, 12 e 24 horas. Em cada lixiviação, 10 gramas de amostra de quartzo foram adicionados em 20 ml de água deionizada e destilada, e completados com 20 ml da mistura ácida. Ao fim das lixiviações, cada amostra foi diluída em água destilada e deionizada para limpeza do ácido. As condições dos testes de lixiviação estão listadas na Tabela 1.

**Tabela 1. Condições da lixiviação ácida para o quartzo de Diamantina (MG).**

Quant. de amostra	Quant. de ácido	Lixiviante	Duração	Temperatura
10 gramas	20ml	HF + HCl (1:1)	6 horas	ambiente (25°C)
10 gramas	20ml	HF + HCl (1:1)	6 horas	60°C
10 gramas	20ml	HF + HCl (1:1)	6 horas	100°C
10 gramas	20ml	HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	6 horas	ambiente (25°C)
10 gramas	20ml	HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	12 horas	ambiente (25°C)
10 gramas	20ml	HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	24 horas	ambiente (25°C)

Antes das lixiviações aquosas, as lascas de Diamantina foram selecionadas usando dois procedimentos: (lote 1) com seleção manual para separação dos fragmentos contendo inclusões de minerais acessórios, e (lote 2) sem nenhuma seleção manual. No primeiro lote, denominado M1, seguiu-se o procedimento sequencial: (i) peneiramento para retirada da terra presente no material; (ii) moagem à seco em moinho de bola revestido com sílex; (iii) separação granulométrica por peneiramento, selecionando uma fração com tamanho entre 75 e 180  $\mu\text{m}$ ; (iv) separação magnética em tambor rotativo de terras-raras com 6000 Gauss. O material decorrente do segundo lote, denominado M2, passou pelas seguintes etapas de processamento: (i) seleção dos fragmentos de quartzo sem inclusões com tamanho entre 5 e 25 mm, sendo que alguns fragmentos ainda apresentavam minerais acessórios em suas superfícies, porém em quantidade muito menor que no lote M1; (ii) lavagem em água destilada e deionizada para retirada da terra presente nos fragmentos; (iii) moagem em almofariz de sílica; (iv) separação granulométrica entre 75 e 180  $\mu\text{m}$ .

O teste de lixiviação aquosa, realizado em ambos os lotes, teve continuidade com a adição de 100 ml de água destilada e deionizada em 15 gramas de amostra e ativação via ultrassom por 10 minutos; após este intervalo de tempo, a água inicial foi trocada por mais 100 ml de água destilada e deionizada, e repetição do uso do ultrassom. Esta etapa foi repetida quatro vezes, totalizando o uso de 500 ml de água destilada e deionizada e 50 minutos de ultrassom.

O fator de purificação (*FP*) foi calculado por meio da equação (A), utilizando como referência uma amostra padrão de cada lote de quartzo.

$$\text{Fator de Purificação (FP)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100\% \quad (\text{A})$$

Onde  $M_i$  é a quantidade de determinada impureza na amostra inicial e  $M_f$  a quantidade da mesma impureza no pó lixiviado.

### Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A preparação de amostras para os ensaios de FRX consistiu em prensar cerca de 10 gramas de cada amostra em pó (<#200) em um porta amostras de alumínio utilizando-se uma prensa hidráulica com carga de 10 MPa, a fim de obter uma pastilha de pó compactado. As análises dos pós foram realizadas por um equipamento de fluorescência de raios-X da Rigaku International Corporation, modelo RIX3100. O equipamento foi operado com alvo de ródio (Rh), excitado com 50 kV e 50 mA, e um cristal analisador de LiF (200). Para este trabalho, o grupo de elementos selecionados para a análise das amostras era formado por Si, O, Al, Fe, Ca, K, Ni, Na e Mg.

Optou-se pelo uso do FRX para as análises dos testes da lixiviação aquosa, dando uma importância maior para o resultado qualitativo, verificando a viabilidade do processo.

#### Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O procedimento para preparação das amostras e realização das análises<sup>(12)</sup> consistiu em: (i) moagem e homogeneização do material em almofariz de sílica vítrea ultra-pura (para evitar contaminação) até aproximadamente 325 mesh; (ii) digestão das amostras em uma solução de HF/HNO<sub>3</sub> (2,0ml/0,5ml) em frasco de PFA aberto sobre uma placa aquecedora com temperatura maior que 100°C por aproximadamente 2 horas, procedimento repetido duas vezes; (iii) adição de 2 ml de HNO<sub>3</sub> para dissolução dos elementos traço e adição de mais 20 ml de água destilada e deionizada; (iv) calibração do equipamento com amostras padronizadas (High Purity Standards, USA); (v) realização das medidas.

Para a realização das medidas, foi utilizado o instrumento ICP-MS (XseriesII) equipado com tecnologia de celas de colisão (Thermo, Alemanha) para a atenuação dos interferentes poliatômicos de Ar.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A análise por FRX dos testes de lixiviação aquosa não identificou os elementos Ni, Mg e Na (este último só foi identificado em uma das amostras), seja pela baixa quantidade de tais impurezas ou pelo limite de sensibilidade característica do equipamento. Para os demais elementos, os resultados se encontram na Tabela 2. É importante salientar que os diferentes processamentos nas lascas de Diamantina resultaram em pós de quartzo com qualidades bem distintas. Em relação ao lote M1, o outro lote possuía aproximadamente 75% menos impurezas, condizendo com o propósito deste trabalho.

**Tabela 2. Resultados da análise dos testes da lixiviação aquosa (%massa).**

<b>Amostra</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>
<b>Padrão - M1</b>	61,2701	38,4744	0,0793	0,0460	0,1019	0,0152	-
<b>Lixiviada – M1</b>	60,7187	39,1839	0,0302	0,0197	0,0319	0,0053	-
<b>Padrão - M2</b>	61,0087	36,6661	0,0178	0,0147	0,0079	0,0055	0,0139
<b>Lixiviada – M2</b>	60,7401	39,2256	0,0088	0,0095	0,0045	0,0035	-

No lote M1, a lixiviação aquosa permitiu em todos os elementos uma purificação de mais de 55%, ressaltando que o pó desta amostra continha uma alta concentração de contaminantes. Já no lote M2, mesmo com um pó de melhor qualidade, o fator de purificação é superior a 30%, especialmente para o Fe, eliminando metade desta impureza. O comparativo dos dois experimentos, Figura 1, demonstra a viabilidade da lixiviação aquosa com ativação de ultrassom, tanto para pós com poucos ou muito contaminantes, já que a diferença entre os fatores de purificação não foi proporcional à redução das impurezas. O mecanismo desta lixiviação está ligado ao uso do ultrassom, cujo efeito é intensificar a purificação, através da maior energia disponível na superfície externa da partícula do pó de quartzo, que induz as impurezas se despregarem da mesma<sup>(13)</sup>, assim como pelo fenômeno da cavitação<sup>(7)</sup>. Além disso, a maior disponibilidade de reagente por unidade de massa contribui para uma maior purificação.

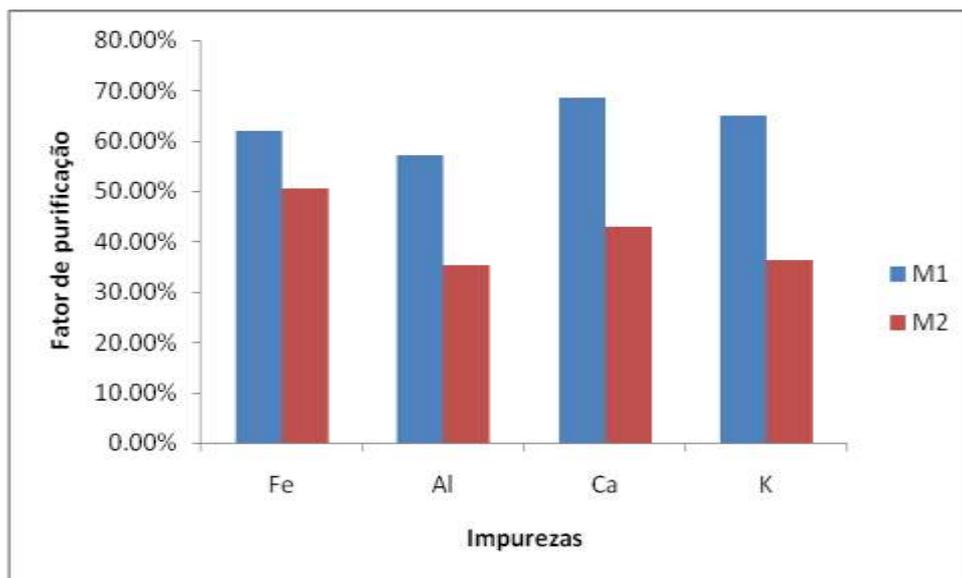


Figura 1. Fator de purificação para os testes da lixiviação aquosa.

A análise por ICP-MS constatou que diversos elementos estavam abaixo do limite de detecção, como o Mg e K, e o pó de São João del-Rei possui cerca de 117,7  $\mu\text{g/g}$  de impurezas. Dentre os principais contaminantes, Al e Fe estão presentes com 35,5  $\mu\text{g/g}$  e 2,84  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.

No teste da lixiviação com variação na temperatura, pode-se notar que a quantidade total de impurezas reduz com o aumento da temperatura, sendo 100°C a temperatura ótima, e em particular, a tendência observada não se aplicou ao Fe e Al. A quantidade de Fe estava abaixo do limite de detecção (neste caso, 1,24  $\mu\text{g/g}$ ) para temperatura ambiente e a 100°C, ou seja, houve no mínimo um fator de purificação superior a 55% para as amostras nessas condições. No entanto, na temperatura intermediária detectou-se 1,64  $\mu\text{g/g}$  desta impureza. Para o Al, o fator de purificação ficou em torno dos 30% para todas as temperaturas, sendo 60°C a temperatura com o melhor desempenho. Na Figura 2, o gráfico representa os resultados para a quantidade de Al e de impurezas totais.

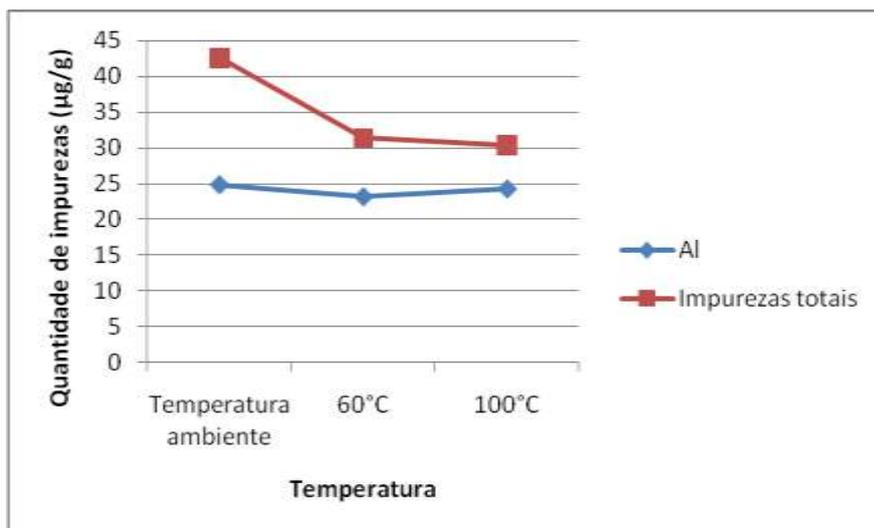


Figura 2. Concentração de impurezas com a temperatura.

O teste da lixiviação com variação no tempo acarretou em quantidades abaixo do limite de detecção para vários elementos, como Fe, Ca, K e Mg, para as três medidas, indicando que a purificação possui um tempo limite. Por outro lado, tanto Al quanto as impurezas totais obtiveram a menor quantidade para um tempo de 6 horas, e com o maior tempo de exposição ao reagente, suas concentrações mantiveram-se praticamente iguais.

O comportamento anômalo da purificação do Al diante das variáveis da lixiviação é um dos indicadores da dificuldade em extraí-lo da matriz do quartzo. Na teoria, o ácido fluorídrico ataca a matriz do quartzo, expondo as impurezas dispersas na rede cristalina do quartzo<sup>(14)</sup>, porém, mesmo com a adição de HF na lixiviação, o fator de purificação para o Al não ultrapassou 35%. De um modo geral, a lixiviação utilizando a mistura HF + HCl a 100°C demonstrou a melhor purificação, atingindo um valor de 74,2% de remoção da totalidade de impurezas.

## CONCLUSÕES

Através do estudo de purificação de pós de quartzo, pode-se inferir que a lixiviação aquosa com ultrassom é um método eficaz para o tratamento do material, com possibilidade de purificar mais de 30% das principais impurezas presentes nas amostras. Além do menor custo, a lixiviação aquosa possibilita minimizar o uso de

reagentes nocivos ao meio ambiente. Constatou-se também que o aumento na temperatura na lixiviação ácida intensifica a purificação, com um fator de purificação de 74,2% para a mistura ácido fluorídrico com clorídrico a 100°C.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o suporte da FAPESP, CNPq e CAPES e à Profa. Jacinta Enzweiler pelas análises por ICP-MS. R. Kakitani agradece à bolsa de iniciação científica concedida pelo CNPq/PIBIC.

## REFERÊNCIAS

- (1) LEE, K.Y.; YOON, Y.Y.; JEONG, S.B.; CHAE, Y.B.; KO, K.S. Acid leaching purification and neutron activation analysis of high purity silicas. *J. Radional.Nucl.Ch.*, v.282,n.2 p.629-633, 2009.
- (2) IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; PASQUALI, M.A.; GUZZO, P.L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C.K. Impurity content characterization of brazilian quartz lascas. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1, v.30n n.7, p.1489-1495, 1991.
- (3) MILONJIC, S.K.; CEROVIC, L.S.; COKESA, D.M.; ZEC, S. The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge. *J. Colloid. Interface Sci.*,v.309, n.1, p.155-159, 2007.
- (4) GÖTZEL, J. Chemistry, texture and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application. *Mineral.Mag.*, v.73, n.4, p.645-671, 2009.
- (5) BLANKENBURG, H.J.; GÖTZE, J.; SCHULZ, H. *Quarzrohstoffe*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, Germany, p.296 ,1980.
- (6) LI, J.S.; LI, X.X.; SHEN, Q.; ZHANG, Z.Z.; DU, F. Further purification of industrial quartz by much milder conditions and a milder method. *Enviro. Sci. Technol.*, V.44, n.19, p.7673-7677, 2010.

- (7) DU, F.; LI, J.; LI, X.; ZHANG, Z. Improvement of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid. *Ultrason. Sonochem.*, v.18, p.389-393, 2011.
- (8) VEGLIÓ, F. Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, v.45, n.1-2, p.181-197, 1997
- (9) PATERMARAKIS, G.; PASPALIARIS, Y. The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, v.23, n.1, p.77-90, 1989.
- (10) LANYON, M.R.; LWIN, T.; MERRITT, R.R. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*, v.51, n.3, p.299-323, 1999.
- (11) ZHAO, H.L.; WANG, D.X.; CAI, Y.X.; ZHANG, F.C. Removal of iron from silica sand by surface cleaning using power ultrasound. *Miner. Eng.*, v.20, n.8, p.816-818, 2007.
- (12) 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. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, v.24, p.1406-1413, 2009.
- (13) AVVARU, B.; ROY, S.B.; CHOWDHURY, S.; HAREENDRAN, K.N.; PANDIT, A.B. Enhancement of the leaching rate of uranium in the presence of ultrasound. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, n.22, p.455-462, 2006
- (14) LIU, L.G.; GAO, H.M.; ZHANG, L. Technical study on ore addressing for high-purity quartz sands. *Nonmet. Miner.*, v.4, n.4, p.39-41, 1996.

## **BRAZILIAN QUARTZ PURIFICATION BY LEACHING TECHNIQUE**

### **ABSTRACT**

*High purity quartz powder presents an increasing demand for the production of silica glass, widely used for semiconductor processing, particularly for photo-voltaic solar cells manufacturing. Motivated by the huge natural quartz potential of this country, the present paper studied the cleansing effect of acid leaching on Brazilian quartz powder, investigating the following parameters: type of solvent, temperature*

*and leaching time. Still, aqueous leaching tests with ultrasound activation were also performed in order to verify its efficiency. The ideal conditions found for leaching, with a 74,2% purification degree, were achieved using a mixture of hydrofluoric acid with hydrochloric acid at 100 °C for 6 hours. A leaching procedure longer than 6 hours is not necessary, since Fe, Ca, K and Mg amounts do not show significant variation after such time. Also, aqueous leaching caused purification rates higher than 30% for most of the impurities tested, proving itself as an effective leaching method.*

**Keywords:** *brazilian quartz, leaching, purification, impurities analysis*