

## **ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE BOLHAS EM SÍLICA VÍTREA PRODUZIDA POR FUSÃO EM CHAMA A PARTIR DE PÓS DE QUARTZO NATURAL BRASILEIRO**

C. P. Guerra, E. Ono, M. F. M. Santos, C. K. Suzuki

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas

Av. Mendeleiev, 200, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Caixa postal: 6122,  
Campinas, SP CEP 13083-970 E-mail: cpguerra@fem.unicamp.br

### RESUMO

*A sílica vítrea é um material fundamental para a indústria de alta tecnologia devido as suas propriedades físicas. É um material muito usado na indústria de semicondutores, química e óptica. Para aplicações na indústria óptica e de lâmpadas especiais, é necessário que a sílica tenha um teor de bolhas reduzido e tenha alta transmitância óptica na região de comprimento de onda da luz visível e do ultravioleta médio (200 nm – 300 nm). Amostras de sílica vítrea foram produzidas pelo método de Verneuil a partir da fusão em chama de pó de quartzo natural comercial nacional e de pó de quartzo comercial importado de alta pureza. Foi introduzida uma etapa de lixiviação ácida do pó de quartzo nacional antes da fusão para diminuição do teor de bolhas na sílica vítrea. Os resultados foram comparados com a sílica vítrea produzida com pó de quartzo comercial importado e com uma sílica vítrea comercial empregada na fabricação de lâmpadas especiais.*

**PALAVRAS CHAVE:** Sílica vítrea, quartzo fundido, quartzo natural.

## INTRODUÇÃO

Os produtos obtidos a partir do quartzo fundido representam uma parte do ciclo de quartzo e estão relacionados diretamente com a indústria de alta tecnologia. Na tecnologia de fusão para produção de sílica vítrea a partir do quartzo natural, um dos aspectos críticos é a pureza da matéria prima. Apesar de ser um dos minerais mais abundantes da natureza, somente poucos locais possuem reservas suficientes para fornecer o quartzo que necessite menos uso de métodos químicos de purificação em aplicações que exigem alta pureza (HAUS, 2012). Atualmente, uma das aplicações de alta demanda de sílica vítrea de alta qualidade é a fabricação de lâmpadas especiais, particularmente lâmpadas com efeito germicida com emissão máxima de energia no comprimento de onda 254 nm (SCHREIBER, 2005). Portanto, existe hoje uma necessidade de produção de sílica vítrea com reduzida quantidade de defeitos intrínsecos (defeitos devido a coordenação do silício e centros deficientes de oxigênio) e extrínsecos (impurezas metálicas e alcalinas). A formação de bolhas que ocorre durante o processo de fusão do quartzo é também um problema tecnológico que afeta a qualidade óptica da sílica vítrea (SEKIYA, 1998). Neste trabalho, foram produzidos tarugos de sílica vítrea a partir de pós de quartzo comercial nacional e importado de alta pureza. As fusões dos pós de quartzo foram feitas em forno de Verneuil, utilizando-se chama de GLP/O<sub>2</sub> (TORIKAI, 1990). Foi introduzida uma etapa de lixiviação ácida nos pós de quartzo nacional com o objetivo de diminuir o teor de bolhas da sílica vítrea. Para a caracterização óptica da sílica produzida foram obtidos os espectros de transmitância na região do UV médio (200 nm – 300 nm) e comparados com a especificação de uma sílica vítrea comercial utilizada na fabricação de lâmpadas especiais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Matéria prima (pós de quartzo)

A matéria prima nacional, denominada neste trabalho como QP.SR, foi produzida pela EMSR (Empresa Mineradora Santa Rosa) e adquirida na forma de pó. Esse pó de quartzo foi peneirado para atingir uma granulometria adequada para a fusão em chama (#80–120 mesh). Uma parte desse material foi utilizada sem nenhum tipo de tratamento adicional de purificação e outra parte foi purificada em uma etapa de lixiviação ácida. O procedimento de lixiviação consiste em submeter o pó de quartzo por 30 min em uma solução 1:1 de HF (48%) e HCl (37%) concentrado (HUMMEL, 1989). Foi feita agitação mecânica a cada 10 min. O pó foi então lavado em água deionizada por três vezes e secado em forno elétrico a 200° C por duas horas em recipiente de porcelana.

A matéria prima importada, denominada neste trabalho como QP.KY, foi produzida pela Kyucera (Kyushu Ceramics) e adquirida na forma de pó. Esse pó foi peneirado para atingir uma granulometria adequada para a fusão em chama (#80–120 mesh). Nenhum tratamento adicional de purificação foi utilizado.

### Processo de fusão

Para a fusão dos pós de quartzo e a formação dos tarugos de sílica vítrea foi utilizado o método de Verneuil (ADAMSKI, 1971; SATO, 2009), equipado com dois maçaricos tipo pré-mix alimentados com gás GLP (gás liquefeito de petróleo) e gás O<sub>2</sub> (oxigênio) industrial. Neste método o pó de quartzo é lançado sobre a chama dos maçaricos e o pó de quartzo sob elevada temperatura, é direcionado para o tarugo em formação. O tarugo é colocado sobre uma base refratária que possui o movimento de rotação e deslocamento no sentido contrário ao de crescimento do tarugo. Durante a fusão, o tarugo vai descendo à medida que o pó de quartzo é depositado e fundido sobre a superfície superior do tarugo.

Os parâmetros de processo utilizados para a produção dos tarugos de sílica vítrea SG.KY1 e SG.SR#, produzidos a partir do pó QP.KY e QP.SR,

respectivamente, estão listados na Tabela 1. A partir do tarugo SG.SR5, os parâmetros de rotação e velocidade de descida do tarugo foram fixados, para que fossem avaliadas a influência da razão de chama GLP/O<sub>2</sub> e da temperatura nas propriedades ópticas da sílica vítrea.

Tabela 1. Parâmetros de processo utilizados na produção dos tarugos de sílica a partir dos pós QP.SR e QP.KY.

<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.KY1	0,30	1550	0,9	11
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	0,26	1700	0,7	15
SG.SR5	0,23	1600	1,1	12
SG.SR6	0,23	1700	1,1	12
SG.SR7	0,23	1800	1,1	12
SG.SR8	0,26	1600	1,1	12
SG.SR9	0,26	1700	1,1	12
SG.SR10	0,26	1800	1,1	12

### Caracterização

O teor de impurezas dos pós de quartzo foi obtido pela técnica ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectroscopy). O pó de quartzo é diluído em HF e a solução é aquecida para remoção do solvente. O que sobra no recipiente é então diluído novamente em água deionizada e a solução passa então por um espectrômetro de massa. A análise realizada permitiu a quantificação do teor de impurezas que corresponde a 54 elementos químicos na ordem de ppm. Neste trabalho foram analisados somente os elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Li, Na e Ti, que têm maior influência na transmitância na região UV e na formação de bolhas. Estes elementos juntos correspondem a cerca de 90% do total das impurezas presentes nos pós de quartzo utilizados neste trabalho.

Foi criado um procedimento relativamente rápido para a contagem das bolhas que permitiu estimar o teor médio de bolhas presentes nas amostras de sílica vítrea.

Partiu-se do princípio que a concentração de bolhas em um anel circular de uma seção perpendicular ao eixo do tarugo tem pouca variação, decorrente do efeito de rotação do tarugo durante a fusão. Essa área foi utilizada como “peso” em uma média ponderada para a estimativa do teor médio de bolhas de toda a amostra.

A contagem de bolhas foi realizada sobre quatro raios da superfície de uma seção circular (face) da amostra, correspondendo a dois diâmetros perpendiculares. Foi utilizado um microscópio com uma objetiva de 10X, onde cada medida compreende uma área de 1 mm<sup>2</sup>, sendo que a varredura ao longo da espessura da amostra foi realizada alterando-se o foco do microscópio desde a face superior até a face inferior. A contagem incluiu apenas bolhas maiores que 0,01 mm. A primeira medida para cada raio foi feita a uma distância de 1,5 mm da borda da amostra. As medidas sucessivas foram realizadas ao longo do raio com espaçamento de 2 mm até o centro da amostra.

O número de bolhas  $B_n$  relativo a cada medida foi multiplicado pelo elemento de área  $A_n$  correspondente ao anel circular definido pela posição radial da área de cada medida. O total de bolhas relativo a cada um dos raios da amostra é a somatória do produto  $A_n B_n$  dividido pela somatória das áreas dos anéis circulares. O total de bolhas foi dividido pela espessura da amostra  $t$  (mm), obtendo-se assim o teor de bolhas por mm<sup>3</sup>.

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

O teor médio de bolhas de cada amostra foi então estimado como a média do total de bolhas referentes aos quatro raios medidos, sendo  $\sigma_{n-1}$  o desvio padrão para cada amostra.

A caracterização óptica do vidro foi feita através da espectroscopia na região do UV médio (200 nm – 300 nm). Foi utilizado o equipamento Perkin Elmer Lambda-9, instalado no Instituto de Física - Unicamp. Nessa região do espectro foram avaliadas as transmitâncias das amostras de sílica vítrea no comprimento de onda de 254 nm, que corresponde à máxima emissão de lâmpadas germicidas (DAS, 2001). Todos os espectros foram normalizados para a espessura de 5 mm.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Teor de impurezas

Os dados de impurezas obtidos da análise por ICP-MS da amostra de pó de quartzo QP.SR (não lixiviado), apresentados na Tabela 4, foram comparados com os dados da especificação do pó de quartzo QP.KY (Tabela 3). As principais diferenças entre os teores de impurezas desses dois pós de quartzo comerciais são o maior teor de Ca (35,7 ppm) no pó QP.SR, enquanto que o QP.KY apresenta um maior teor de Ti (4,5 ppm).

Tabela 2. Impurezas do pó de quartzo nacional QP.SR em ppm.

<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.SR</b>	10,6	35,7	2,2	ND	1,3	ND	1,0	5,3	56,0

ND – Impureza não detectada.

Tabela 3. Impurezas do pó de quartzo importado QP.KY 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	NA	NA

NA – Resultado não disponível.

### Teor de bolhas

Apesar da alta pureza do pó QP.SR, um alto teor de bolhas foi observado nas amostras produzidas a partir desse pó (Figura 1). Os teores de bolhas medidos ficaram entre 1 e 3 bolhas/mm<sup>3</sup>, variando de acordo com as condições do processo, como pode ser observado na Tabela 4.

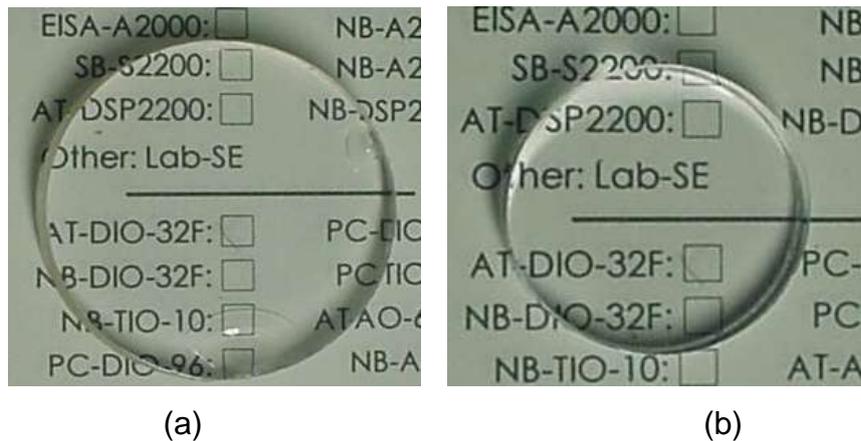


Figura 1. Sílica vítrea obtida por fusão em chama a partir de pós de quartzo (a) QP.SR (não lixiviado) e (b) QP.KY (importado).

Amostras produzidas com o pó QP.SR lixiviado apresentaram uma redução no teor médio de bolhas em relação aos vidros de sílica produzidas com o pó QP.SR sem lixiviação (Tabela 4).

Tabela 4. Teor médio de bolhas das amostras de sílica vítrea produzidas.

Amostra	Bolhas (mm <sup>-3</sup> )	Lixiviação ácida
SG.KY1	0,38±0,15	Não
SG.SR1	1,49 ± 0,52	Não
SG.SR2	1,12 ± 0,61	Não
SG.SR3	3,05 ± 0,39	Não
SG.SR4	0,33 ± 0,04	Sim
SG.SR5	0,25±0,08	Sim
SG.SR6	0,76±0,11	Sim
SG.SR7	0,89±0,27	Sim
SG.SR8	1,08±0,6	Sim
SG.SR9	1,11±0,23	Sim
SG.SR10	0,59±0,14	Sim

Para os tarugos SG.SR5 a SG.SR10, foi ajustado o fluxo dos gases GLP e O<sub>2</sub> para que fossem estabelecidas as razões GLP/O<sub>2</sub> de 0,23 e 0,26 para três temperaturas de fusão (1600, 1700 e 1800 °C). Conforme os resultados apresentados na Tabela 5, essas condições de processo têm influência significativa

na geração de bolhas, sendo que o menor teor médio de bolhas foi obtido na condição  $GLP/O_2 = 0,23$  e temperatura de fusão igual a 1600 °C.

Tabela 5. Teor médio de bolhas de amostras de sílica vítrea obtidas a partir do pó QP.SR lixiviado, conforme a razão  $GLP/O_2$  e variação da temperatura de fusão.

T (°C) / Rz	0,23	0,26
1600	0,25±0,08 (SG.SR5)	1,08±0,6 (SG.SR8)
1700	0,76±0,11 (SG.SR6)	1,11±0,23 (SG.SR9)
1800	0,89±0,27 (SG.SR7)	0,59±0,14 (SG.SR10)

#### Espectroscopia das amostras de sílica vítrea

Na região do UV médio não houve melhora significativa na transmitância da sílica produzida com o pó QP.SR lixiviado (Figura 2). A alta absorção observada na amostra SG.KY tem como causa principal o alto teor de Ti (4,5 ppm), que promove um pico de absorção em torno de 200 nm (ONO, 2012). A transmitância em 254 nm acima de 80 % é considerada alta, sendo equivalente a transmitância da amostra SG.KY1.

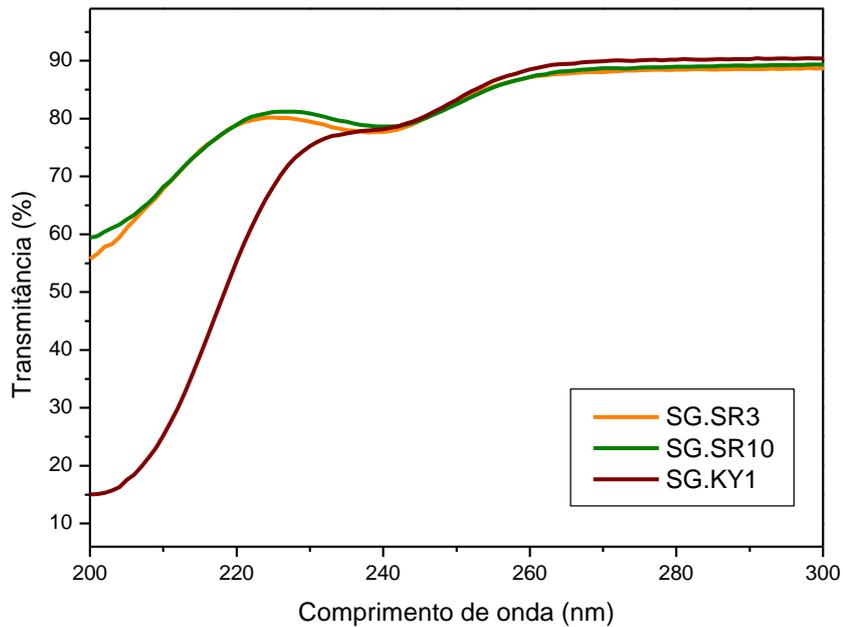


Figura 2. Comparação dos espectros de transmissão na região do UV médio das amostras SG.SR3 e SR.SR10, produzidas com o pó QP.SR sem e com lixiviação, respectivamente, e espectro da amostra SG.KY1.

As sílicas vítreas produzidas com pós de quartzo QP.SR sem e com lixiviação, bem como a produzida com o pó QP.KY, apresentaram maior transmitância em 254 nm em relação as sílicas SG 25A e SG 25B, produzidas pela OSRAM-Sylvania, empregadas na fabricação de lâmpadas especiais. Estas transmitâncias foram normalizadas para a espessura de amostra de 5 mm, conforme procedimento adotado pelo fabricante (OSRAM-Sylvania, 2013).

Tabela 6. Comparação da transmitância da sílica vítrea produzida por fusão em chama (SG.SR e SG.KY) com produtos produzidos pela empresa OSRAM-Sylvania.

	SG.SR3	SG.SR10	SG.KY1	SG 25A / SG 25B
Transmitância em 200 nm	55,8	59,4	15,1	40*
Transmitância em 254 nm	85,1	84,9	85,9	78*
TVIS (400 a 800 nm)	90,3	91,5	91,7	ND

\* Valores estimados a partir de dados fornecidos pelo fabricante.  
ND - Dado não disponível.

## CONCLUSÃO

Para o pó de quartzo nacional QP.SR, o menor teor médio de bolhas da sílica produzida foi alcançado com temperatura de fusão de 1600 °C e com a razão de chama GLP/O<sub>2</sub> igual a 0,23. Com a lixiviação ácida do pó de quartzo QP.SR, o teor médio de bolhas da sílica produzida atingiu o mesmo patamar do teor médio de bolhas da sílica vítrea produzida com o pó de quartzo importado QP.KY.

A sílica vítrea produzida através de fusão por chama com o pó de quartzo QP.SR tem uma alta transmitância em 254 nm, superior ao de uma sílica comercial, o que possibilita seu uso na produção de lâmpadas germicidas usadas para desinfecção de água. Quanto ao teor de bolhas, a lixiviação desse pó possibilitou uma redução de bolhas para o mesmo nível da sílica vítrea produzida com pó de quartzo importado de alta pureza.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Dr. Ernesto Y. Nagai, da empresa Optron Micromecânica Óptica Ltda., a Profa. Dra. Jacinta Enzweiler, coordenadora do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp, a empresa BMRC Beneficiamento de Minérios Rio Claro Ltda. e a Capes.

## REFERÊNCIAS

- ADAMSKI, J. A., Verneuil crystallizer with powder by-pass means, U.S. Patent No. 3.607.111, Appl. No. 808,124, Sep. 21, 1971.
- DAS, T. K., Ultraviolet Disinfection application to a Wastewater Treatment Plant, Clean Prod. Processes, v.3, p.69-80, 2001.
- HAUS, R.; PRINZ, S. and PRIESS, C., Assesment 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.
- 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.
- 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, 2013.  
([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))
- SATO, T.; YOSHIDA, N.; ANDOU, M. Method and device for manufacturing silica glass, U.S. Patent No. US2009/0139265 A1, Heraus Quarzglas GmbH & Co. and Shin-Etsu Quartz Products Co. Ltd, 2009.
- SCHREIBER, A.; KUHN, B.; ARNOLD, E.; SCHILLING, F-J AND WITZKE, H-D., Radiation resistance of quartz glass for VUV discharge lamps, J. Phys. D: Appl. Phys. v.38, p.3242-3250, 2005.

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, n.1-2, p.35-41, 1998.

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.*

### **STUDY OF BUBBLES ELIMINATION IN SILICA GLASS PRODUCED BY FLAME FUSION FROM BRAZILIAN NATURAL QUARTZ POWDER**

#### **ABSTRACT**

Silica glass is a fundamental material for the high technology industry due to its physical properties. This material is widely used in the semiconductor, chemical and optical industry. For applications in the optical industry and special lamps, it is necessary that the silica has a reduced content of bubbles and high optical transmittance in wavelength regions of visible and medium ultraviolet (200 nm – 300 nm). Silica glass samples were produced by the Verneuil Method from the flame fusion of Brazilian commercial natural quartz powder and imported high purity commercial powder. An acid leaching step of the national quartz powder was introduced before the fusion in order to decrease bubbles concentration. The results were compared with the silica glass produced with imported quartz powder and commercial silica glass used for the fabrication of special lamps.

**KEY WORDS:** Silica glass, fused quartz, natural quartz