

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais

VÂNIA MORI

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

LUIZ GONZAGA S. SOBRAL

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Metalurgia do Silício: Processos de Obtenção e Impactos Ambientais

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luís Manuel Rebelo Fernandes

Secretário-Executivo

Avílio Franco

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

Antônio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374 ISBN 978-85-61121-09-9

STA - 41

Metalurgia do Silício: Processos de Obtenção e Impactos Ambientais

Vânia Mori

Química Analítica, D.Sc., Pesquisadora Visitante do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Engenheiro Químico, M.Sc., Pesquisador Titular do CETEM

Luiz Gonzaga Santos Sobral

Engenheiro Químico, Ph.D., Pesquisador Titular do CETEM

CETEM/MCT
2007

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luiz Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Priscila Machado Dutra

Editoração Eletrônica

Maria Helena Hatschbach

Revisão textual

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Revisão de provas

Mori, Vânia
Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais / Vânia Mori, Ronaldo Luiz Correa dos Santos, Luiz Gonzaga Santos Sobral. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007:it. 42p. (Série Tecnologia Ambiental, 41)

1. Silício. 2. Metalurgia. 3. Impacto ambiental. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Santos, Ronaldo L. Correa. III. Título. VI. Série

CDD – 669

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT _____	7
1 INTRODUÇÃO _____	11
2 A QUÍMICA DO SILÍCIO _____	13
3 APLICAÇÕES DO SILÍCIO _____	15
4 OCORRÊNCIA E PRODUÇÃO DE QUARTZO E SILÍCIO ____	18
4.1 Processo Siemens _____	20
4.2 Método Dupont _____	22
4.3 Método Czochralski _____	23
4.4 Processo de Produção de Silício Grau Solar _____	25
5 RESERVAS E PRODUÇÃO DE QUARTZO NO BRASIL E NO MUNDO _____	27
5.1 Produção Interna _____	28
5.2 Importação _____	29
5.3 Exportação _____	30
5.4 Consumo _____	31
5.5 Energia Solar _____	32
5.5.1 O Efeito Fotovoltaico _____	32
5.5.2 Impactos Ambientais e Socioeconômicos _____	33
5.5.3 Tecnologias Disponíveis _____	34
6 CONCLUSÕES _____	35
BIBLIOGRAFIA _____	37

RESUMO

O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, perdendo somente para o hidrogênio, o hélio, o neônio, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono. A crosta terrestre é composta de 27,7% de silício.

O silício é um sólido duro, de cor cinza escuro, apresentando brilho metálico. Sua estrutura cristalina é semelhante à do diamante e suas reações químicas são semelhantes às do carbono.

Na natureza, o silício só ocorre combinado. É encontrado em praticamente todas as rochas, areias, barros e solos. Devido à sua estrutura eletrônica muito peculiar, o silício é extremamente importante na indústria eletrônica, como semicondutor. O silício é bastante usado na indústria metalúrgica como agente redutor e na produção de ligas de aços, latões e bronzes. Na forma de sílica (areia), é empregado na fabricação de materiais refratários. Misturado ao cimento, é usado na fabricação de tijolos e de diferentes concretos. Na forma de quartzo, o óxido de silício é utilizado na fabricação de vidros especiais, como os boro-silicatos (tipo Pyrex[®]), mas também em esmaltes, vernizes especiais e cerâmicas variadas. Os compostos de silício podem ser encontrados também em todas as águas naturais, na atmosfera (como poeira), em muitas plantas e nos esqueletos, tecidos e fluidos orgânicos de alguns animais. O quartzo tem a propriedade de ser piezolétrico sendo, por isso, usado na fabricação de radares, isqueiros "sem pedra", relógios etc. O Brasil possui grandes reservas de quartzo (cristal de rocha), especialmente nos estados de Goiás, Minas Gerais e Bahia. O país produz ligas de silício para a indústria metalúrgica (na Bahia), entretanto tem uma pequena produção de silício metálico. A principal aplicação do silício, nos dias atuais, é na

produção de painéis fotovoltaicos. Esses painéis são produzidos com incorporações de outros metais, considerados como recalcitrantes ao meio ambiente, a exemplo do cádmio, telúrio etc. Entretanto, quando do descarte desses painéis, excedido suas vidas úteis, a remoção desses metais pesados se faz necessária visando evitar os impactos ambientais.

Essa revisão tem por objetivo discorrer sobre os processos de purificação de quartzo/sílica bem como os da produção de silício elementar, nos graus metalúrgico e eletrônico.

Palavras-chave

silício, semicondutor, sílica, quartzo, silício metalúrgico e policristalino

ABSTRACT

In the universe, the silicon is one of the most abundant elements. It only loses for hydrogen, helium, neon, oxygen, nitrogen and carbon. The terrestrial crust is composed of 27.7% of silicon.

The silicon is a hard solid, of dark gray color, presenting metallic shine. Its crystalline structure is similar to the diamond one and its chemical reactions are similar to those of the carbon.

In nature, the silicon only happens combined. It is found in practically all of the rocks, sands, muds and soils. Due to its very peculiar electronic structure, the silicon is extremely important in the electronic industry, as semiconductor. The silicon is quite used in the metallurgical industry as reducing agent and in the production of steels, bronzes and bronzes alloys. In the silica form (sand), it is used in the production of refractory materials. Mixed to cement, it is used in the production of bricks and of different concretos. In the form of

quartz, the silicon oxide is used in the production of special glasses, as the boron-silicates (such as Pyrex[®]), enamels, special varnishes and different ceramics. The silicon compounds can also be found in all natural waters, in the atmosphere (as dust), in many plants and in the skeletons, tissues and organic fluids of some animals. The quartz has the property of being piezoelectric and, for that, it is used in the production of radars, lighters "without stone", clocks etc. Brazil possesses great reserves of quartz (crystal rock), especially in the states of Goiás, Minas Gerais and Bahia. The country produces silicon alloys for the metallurgical industry (in Bahia) and has a small production of metallic silicon.

Nowadays, the main use of silicon is to produce photovoltaic panels. Those panels are produced incorporating other metals, considered as aggressive to the environment, such as cadmium, tellurium etc. However, when discarded those panels, once exceeded their lifetimes, the removal of those heavy metals is imperative so as to avoid environmental impacts.

This review aims at describing the quartz/silica purification processes as well as those producing metallurgical and electronic elemental silicon.

Palavras-chave

silicon, semiconductor, silica, quartz, metallurgical and polycrystalline silicon

1 | INTRODUÇÃO

Mesmo antes da exaustão das reservas mundiais de petróleo e carvão mineral, existe, na atualidade, uma forte tendência de substituição da energia de origem fóssil por fontes de energia renovável, tendo como principal objetivo a redução do impacto ambiental (redução da emissão de CO₂) relacionado com o aquecimento global e mudanças climáticas ⁽¹⁾.

Neste contexto, dentre as diversas fontes de energia alternativa, o aproveitamento da energia solar, através da geração de energia elétrica por efeito fotovoltaico em células de silício, é considerado um dos processos que desperta grande interesse em termos ambientais. Através da utilização desta energia elétrica, a produção de combustíveis para fins automotivos, como é o caso do hidrogênio, pode ser gerada a partir da água ⁽¹⁾.

É reconhecido que o silício é um material consagrado para a produção de células solares, podendo ser utilizado tanto na forma de monocristais, como também policristais ou, ainda, como filmes finos de silício amorfo. Dentre os três tipos mencionados, a célula monocristalina, que é preparada a partir de um monocristal de silício, apresenta a maior eficiência de conversão fotovoltaica chegando, na atualidade, a um valor máximo de 22,7%, estando os valores típicos dentro do intervalo de 12-15% (o valor recorde alcançado em laboratório é de 24%). Valores típicos de eficiência de conversão para células de silício policristalino e amorfo são 11-14% e 6-7%, respectivamente ⁽²⁾.

Na atualidade, a produção mundial de silício metálico é de aproximadamente um milhão de toneladas/ano ⁽¹⁾, sendo a maior parte aplicada em química fina à base de silicone, em microeletrônica e tecnologia da informação, e ligas especiais.

Uma parcela ínfima deste total de silício produzido (~1%) é, hoje, utilizada para a produção de células solares.

Entretanto, existe uma forte tendência de aumento acentuado no consumo de silício baseado numa explosão da geração de energia elétrica via foto-conversão solar. Por exemplo, a estimativa de suprir energia solar para 200 milhões de novos consumidores a cada ano, equivalente a geração diária de 600 GWh, o que corresponderia a uma produção adicional da ordem de 1,2 milhões de toneladas/ano de silício metálico ⁽²⁾.

2 | A QUÍMICA DO SILÍCIO

Silício é um elemento químico pertencente ao grupo do carbono, de símbolo Si, isolado pelo sueco Jöns Jacob Berzelius, em 1824, não é encontrado, normalmente, em estado puro na natureza. Vários compostos de silício estão presentes também na água, na atmosfera, em muitas plantas, da mesma forma que em ossos, tecidos e fluidos internos de alguns animais ⁽³⁾.

Em estado livre, o silício é um sólido cinza-escuro, duro, de brilho metálico e estrutura cristalina semelhante à do diamante. Suas propriedades químicas se assemelham às do carbono: relativamente inerte à temperatura ambiente, experimenta, com o aquecimento, um notável aumento de sua reatividade com os halogênios (flúor, cloro, bromo e iodo) e com certos metais. Conhecem-se três isótopos do elemento encontrado na natureza, o silício 28, que constitui 92,2% do elemento encontrado na natureza, o silício 29 (4,7%) e o silício 30 (3,1%). Existem ainda quatro isótopos radioativos do elemento ⁽³⁾.

De modo geral, o silício não é atacado pelos ácidos comuns. Uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico consegue dissolvê-lo. Como não se combina diretamente como o oxigênio, não entra em combustão na atmosfera. Em presença de flúor, no entanto, o silício inflama-se e produz óxido. A Tabela 1 mostra as propriedades físicas e químicas do silício ⁽³⁾.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do silício

Propriedades físicas e químicas do silício:	
Número atômico:	14
Peso atômico:	28,086
Ponto de fusão:	28,086
Ponto de ebulição:	2.355° C
Densidade:	2,42g/cm ³
Estados de oxidação:	+4
Configuração eletrônica:	2-8-4 ou 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²

3 | APLICAÇÕES DO SILÍCIO

O silício tem aplicações variadas em metalurgia como agente redutor e como liga metálica no aço, latão e bronze. Em estado altamente purificado, é usado em dispositivos fotoelétricos, transistores, chips e outros componentes

eletrônicos. Os compostos mais importantes são os dióxidos de silício (SiO_2 , sílica) e os vários silicatos ⁽⁴⁾.

Como o quartzo, a sílica precisa ser aquecida e moldada na fabricação de artigos de vidro. Usam-se os silicatos na fabricação de cerâmica, vidro e sabões. Os silicones, polímeros sintéticos parcialmente orgânicos, constituídos

por silício, oxigênio, carbono e hidrogênio, são empregados como lubrificantes, vernizes e, devido a sua consistência e inércia química, em próteses cirúrgicas.

Há compostos de silício de grande poder absorvente que, por isso, são empregados como anti-sépticos e secantes em ataduras para curativos ⁽²⁾.

Atualmente, as aplicações do quartzo são bastante difundidas, possuindo como maiores demandantes os setores de eletroeletrônica, telecomunicações, ótica, química, metalurgia, cerâmica e outros ⁽²⁾.

O silício é um elemento vital em numerosas indústrias. O dióxido de silício, areia e argila são importantes constituintes do concreto armado e azulejos (ladrilhos), sendo empregados na produção do cimento Portland ^(4,5).

A partir de lascas naturais, blocos de cristal de rocha natural, quartzitos e arenitos, obtêm-se, por meio de vários processos, produtos intermediários que são fundamentais para os setores acima mencionados, entre os quais se destacam o quartzo

cultivado, o quartzo fundido, o silício grau metalúrgico e o silício grau eletrônico ⁽⁵⁾.

O emprego do quartzo, com aproveitamento de suas propriedades piezelétricas iniciou com a produção de transmissores e receptores de rádio, na primeira metade do século XXI. O quartzo cultivado, obtido a partir de lascas de quartzo e de sementes de blocos de quartzo, substitui, em sua quase totalidade, o quartzo natural com propriedades piezelétricas,

a partir da década de 70. Atualmente, o quartzo cultivado possui largo emprego nas indústrias eletroeletrônica e ótica, fundamentalmente em osciladores de frequência, filtros de circuitos elétricos, sensores, transdutores e outros dispositivos ⁽⁵⁾.

A partir do pó de quartzo, obtido de lascas variadas, produz-se o quartzo fundido. Esse material atende a um mercado também bastante sofisticado do segmento, sendo, em sua maior parte, demandado pelos setores de eletroeletrônicos, ótica, medicina, química e outros ⁽⁵⁾.

O quartzo de menor pureza, bem como quartzitos e areias silicosas, é empregado na fabricação de ligas de ferro-silício, como fundente em processos metalúrgicos e na obtenção de silício metalúrgico ⁽⁵⁾.

O silício grau metalúrgico é empregado, principalmente, na produção de ligas alumínio-silício (consumidas basicamente pela indústria de transportes) e para produção de silicones. É também a partir do silício grau metalúrgico que se obtém o silício grau eletrônico, material de extrema pureza, que em sua forma monocristalina se constitui na base da microeletrônica, para a fabricação de dispositivos semicondutores, utilizados em circuitos integrados, transistores, diodos, entre outros. É

também insumo básico para conversão fotovoltaica, na produção de células solares ⁽⁵⁾.

Mais recentemente, foram desenvolvidas outras ligas que buscaram novas utilizações para o silício, na constituição de materiais de alta tecnologia, visando substituir ligas e outros metais para emprego em temperaturas

elevadas e ambientes altamente corrosivos, onde se destacam, principalmente, o nitreto e o carbeto de silício e os materiais sialon (silício, alumínio, oxigênio e nitrogênio) ⁽⁴⁾.

4 | OCORRÊNCIA E PRODUÇÃO DE QUARTZO E SILÍCIO

O quartzo é bastante disseminado na crosta terrestre, encontrando-se em veios ou bolsões de rochas sedimentares (arenitos, folhelhos e calcários), em diques pegmatíticos e em depósitos secundários originados destes. Apesar de bastante disseminado, somente em algumas ocorrências se apresenta em sua forma mais nobre, qual seja; os blocos de cristal. Por se constituírem em grande parte de blocos, as reservas brasileiras são consideradas as de melhor qualidade do mundo ⁽⁵⁾.

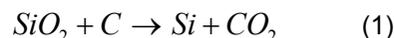
No Brasil, a lavra de quartzo é comumente realizada por desmonte manual, a céu aberto, através de pás e picaretas, não superando 20 metros de profundidade. Apenas em algumas minas a lavra é semimecanizada. A utilização de explosivos, para obtenção de maior quantidade de lascas de quartzo para exportação, torna a lavra predatória, pois provoca grande fragmentação dos blocos de cristal de quartzo ⁽⁵⁾.

O pó de quartzo é obtido a partir da moagem de lascas de quartzo, devendo passar por um controle rígido para obtenção de um alto grau de pureza e de granulometria adequada. Parte do pó de quartzo utilizado, em nível mundial, é obtida atualmente a partir de areias silicosas, por processos de beneficiamento físicos e químicos, visando à purificação de minérios, ainda que com baixos teores de impurezas ⁽⁵⁾.

Para produção do quartzo fundido de alta pureza utiliza-se, geralmente, o pó de quartzo de alta pureza obtido a partir de lascas de diversas qualidades. A fusão do quartzo é de difícil controle, sendo que o maior problema na sua operação consiste no aparecimento de bolhas e estrias. Entre os principais produtos de quartzo fundido destacam-se os tubos

para puxamento de fibras óticas produzidos, geralmente, pela fusão tradicional de pó de quartzo ou pela pirólise do tetracloreto de silício puro ⁽⁵⁾.

O silício comercial (grau metalúrgico (Si-GM)) é obtido a partir de quartzo, quartzitos ou areias silicosas, usando coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal como agentes redutores. A redução é realizada em fornos de arco elétrico com eletrodos de carbono submersos em temperatura superior a 1900°C, reduzindo o óxido de silício a silício, conforme a equação 1 ^(5,7):



O silício líquido se acumula no fundo do forno de onde é extraído e resfriado. O silício produzido por este processo é denominado grau metalúrgico, apresentando um grau de pureza superior a 99%, dependendo da pureza da matéria-prima. Para a construção de dispositivos semicondutores é necessário um silício de maior pureza, silício ultrapuro, que pode ser obtido por métodos físicos e químicos ^(5,7,8).

Os **métodos físicos** de purificação do silício metalúrgico se baseiam na maior solubilidade das impurezas contidas no silício líquido, de forma que esse se concentre nas últimas zonas solidificadas. O primeiro método, usado de forma limitada para construir radares durante a Segunda Guerra Mundial, consistiu em moer o silício de forma que as impurezas se acumulem nas superfícies dos grânulos, que dissolvidos com ácido resultam em um pó mais puro.

A **fusão por zonas**, o primeiro método de obtenção industrial, consiste em fundir a extremidade de uma barra de silício e depois deslocar lentamente o foco de calor ao longo da barra, de modo que o silício vai se solidificando com uma pureza maior devido ao arraste na zona fundida de grande parte das impurezas. O processo pode ser repetido várias vezes até se

obter a pureza desejada, cortando-se, então, o extremo final onde se acumularam as impurezas ^(5,7,8).

Os **métodos químicos**, usados atualmente, atuam sobre um composto de silício que seja mais fácil de purificar decompondo-se durante a purificação para obter o silício. Os compostos mais usados são o triclorosilano (HSiCl₃), o tetracloreto de silício (SiCl₄) e o silano (SiH₄). Para isso, mói-se o Si-GM, que é levado a reagir com gás clorídrico anidro, em um reator de leito fluidizado, a uma temperatura de aproximadamente 300°C. Desta operação resultam vários compostos intermediários como, além do triclorosilano e do tetracloreto de silício, o diclorosilano e o silano. Posteriormente, esta mistura de compostos é submetida a uma série de processos de destilação para separação e purificação do tetracloreto de silício, do triclorosilano e diclorosilano e para remover cloretos metálicos (principalmente de Al e B) e carbono ^(5,7,8).

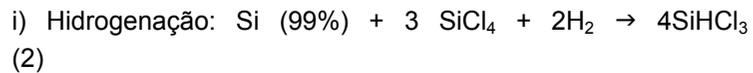
O triclorosilano (insumo básico na produção de silicones) é o composto mais utilizado na produção de silício grau eletrônico (Si-GE). O tetracloreto de silício é utilizado principalmente em epitaxia. O silano é o insumo básico na produção de silício amorfo para células solares ^(5,7,8).

4.1 | Processo Siemens

Para a obtenção do Si-GE policristalino realiza-se, geralmente, a deposição química a partir da fase de vapor do triclorosilano com hidrogênio em reatores do tipo-U (Figura 1), em que filamentos de silício, montados em

um arranjo na forma de ponte, são aquecidos por corrente elétrica a uma temperatura entre 1000 e 1100°C. Assim, o silício deposita-se nos filamentos aquecidos, obtendo-se o Si-GE policristalino, na forma de barras finas (Figura 2). As

reações envolvidas são, basicamente, aquelas mostradas nas equações ^(5,7,8):



ii) Desproporcionalização/Destilação:

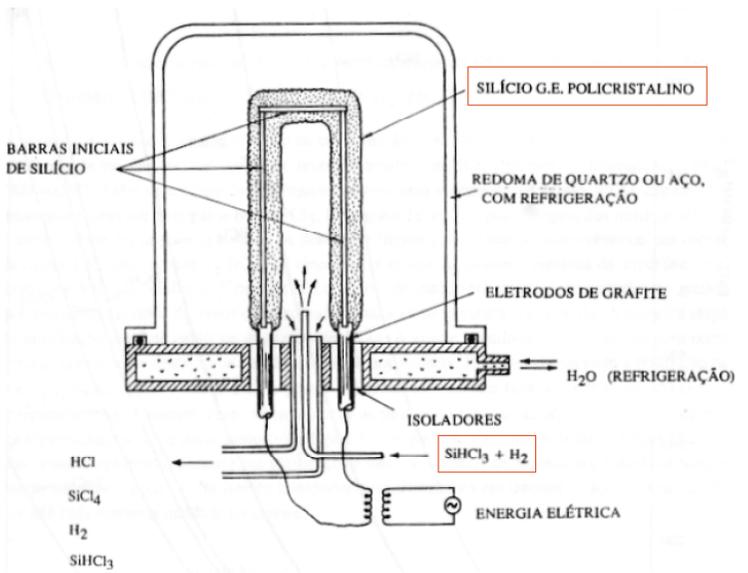
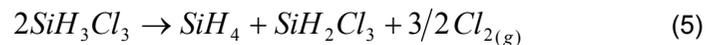


Figura 1. Reator do tipo U para obtenção de silício policristalino ⁽⁸⁾



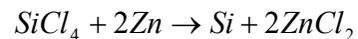
Figura 2. Silício policristalino do reator em U ⁽⁸⁾

Este é o comumente chamado "Processo Siemens", que foi desenvolvido na década de 50 pela empresa alemã junto à Universidade de Munique. Cerca de 80% do consumo mundial correspondente ao Si-GE é produzido por meio deste processo ^(5,7,8).

O silício obtido por este método e por outros similares, que apresenta um teor mínimo de impurezas de 0,001 ppm ou menos, é denominado **silício policristalino**.

4.2 | Método Dupont

O método Dupont consiste em reagir tetracloreto de silício a 950°C com vapores de zinco de elevada pureza ^(5,7,8):



Este método, entretanto, está repleto de dificuldades (o cloreto de zinco, subproduto da reação, solidifica e obstrui as linhas de produção), por isso abandonado em favor do método Siemens ^(5,7,8).

4.3 | Método Czochralski

Uma vez obtido o silício ultrapuro é necessário obter-se o **monocristal** utilizando-se, para esse fim, o método Czochralski (CZ).

O método consiste em introduzir uma semente cristalina em silício fundido, baixando então lentamente a temperatura para que se dê a cristalização, por exemplo, pelo método de Fusão Zonal Flutuante (FZ). Essa técnica é empregada quando o material processado exibe problemas de reatividade, entretanto, ressalvando que o uso dessa técnica envolve nível de dificuldade elevado, bem como temperaturas de processamento que são limitadas pela forma de aquecimento.

Uma alternativa interessante, nesse caso, consiste no aquecimento produzido por lâmpadas alógenas. Cerca de 80% dos monocristais de silício, utilizados atualmente em nível mundial, são obtidos pelo método CZ ^(5,7,8).

Após a obtenção do monocristal, esse passa por processos mecânicos de usinagem, corte, desbaste, arredondamento das bordas, limpeza e polimento, obtendo-se, finalmente, as lâminas de silício monocristalino, chamadas de "*wafers*". O fluxograma da Figura 3 mostra o processo de obtenção do Si-GE policristalino até lâminas de silício monocristalino ⁽⁵⁾.

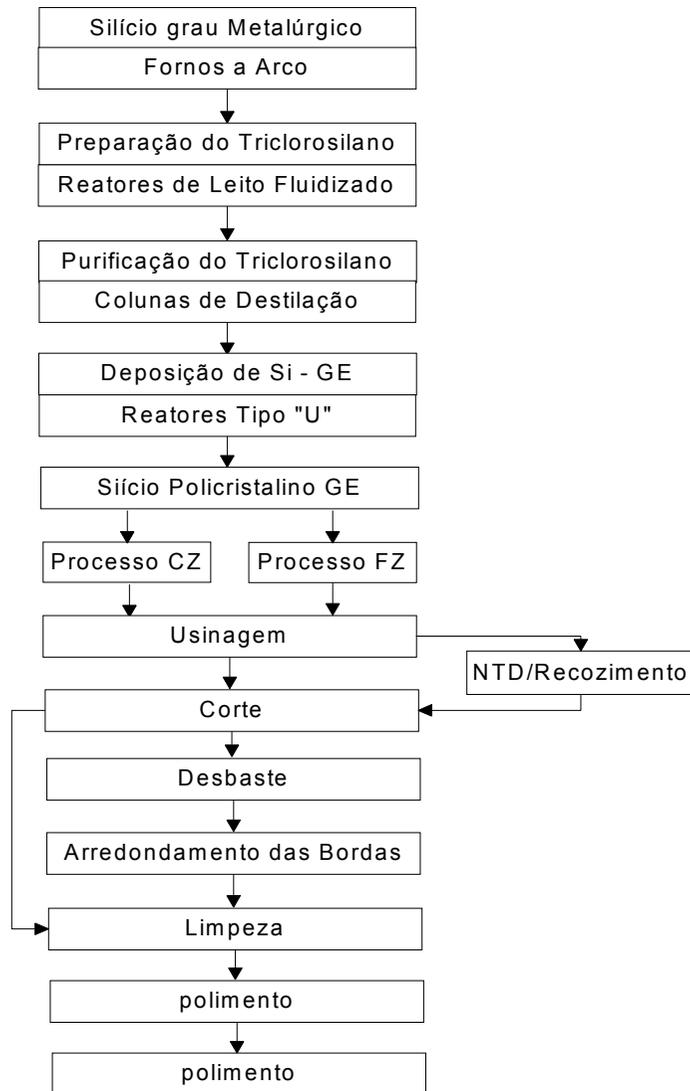


Figura 3. Fluxograma do processo de obtenção do Si-GE policristalino até lâminas de silício monocristalino⁽⁵⁾

A Figura 4 mostra as diferentes formas do silício produzidas pelos métodos citados.



A
B



C

Figura 4. Diferentes formas de silício: A) Granular, B) Policristalino e C) Monocristalino

4.4 | Processo de Produção de Silício Grau Solar

Para a produção de silício grau solar, utilizado em conversão fotovoltaica, não é necessário atingir pureza tão elevada como a do Si-GE. Entretanto, pela ausência de processos adequados

para a obtenção de um silício grau solar, específico para a conversão fotovoltaica, emprega-se o mesmo material consumido pelo setor de microeletrônica. Esta prática esbarra nos altos preços de Si-GE. Como forma de redução destes custos, os produtores de células solares consomem, em parte, rejeitos da produção de Si-GE que não atingem a pureza exigida para os componentes microeletrônicos. Porém, a oferta deste material pode se reduzir e implica em dependência e limitação da produção de células solares ^(5,8,9).

Atualmente existem processos alternativos para produção de silício grau solar, que possuam semelhanças com o processo Siemens. Em sua maior parte realiza-se a cloretação do Si-GM. Outros reduzem, em forno elétrico, o quartzo de alta pureza, obtendo-se silício de pureza comparável ao de grau solar. Cabe ressaltar, também, as numerosas pesquisas em andamento visando à obtenção de células de silício amorfo com eficiência adequada para utilização na obtenção de energia fotovoltaica, que pode resultar em forte alternativa para este setor nos próximos anos ^(5,8,9).

5 | RESERVAS E PRODUÇÃO DE QUARTZO NO BRASIL E NO MUNDO

O cristal de quartzo pode ser obtido na natureza (natural) ou por crescimento hidrotérmico na indústria (cultivado). Os recursos mundiais de grandes cristais naturais ocorrem quase exclusivamente no Brasil e, em quantidades menores, em Madagascar. Cristais menores e lascas também são encontrados nos EUA, Madagascar e Namíbia. A Alemanha, Canadá, China, África do Sul, Venezuela são os fornecedores eventuais para os Estados Unidos. No tocante às necessidades de lascas para a indústria americana de cristal cultivado, ela atendeu suas demandas pelos estoques existentes e pelas importações ⁽⁵⁾.

Fábricas menores de cristais de quartzo cultivado localizam-se na Alemanha, África do Sul, Bélgica, Bulgária, Coreia do Sul, França, Reino Unido, Rússia e Venezuela. A *Corning Frequency Control* – OFC (uma subsidiária da *Corning Inc. USA*) se associou à WOFE da China, e instalaram uma fábrica de cristais osciladores de controle de voltagem (VCXOs) na Zona Franca de Comércio de Pudong – China. A OFC é fornecedora de cristais osciladores de quartzo para a indústria militar dos USA e tem certificação (*Qualified Parts List for MIL – PRF 55310/ 27 e / 28*) junto ao *Defense Supply Center – Columbus – DSCC* do Governo dos USA ⁽⁵⁾.

O Japão continua como maior produtor mundial de quartzo cultivado. A indústria de crescimento hidrotérmico de cristais de quartzo, utilizando cristais naturais, tem substituído, em parte, o cristal natural pelas barras sintéticas cultivadas. Entretanto, ainda continua a dependência pelos produtores mundiais dos grandes blocos piezelétricos que são usados exclusivamente para a geração de sementes. Os Estados Unidos da América

do Norte exportaram mais de 200 toneladas desses cristais no período de 1989 a 1992 ⁽⁵⁾.

5.1 | Produção Interna

O Brasil é o maior produtor mundial de quartzo, sendo o único produtor de blocos de quartzo natural com propriedades piezelétricas, especialmente nos estados de Goiás, Minas Gerais e Bahia. O país produz ligas de silício para a indústria metalúrgica (na Bahia) e tem uma pequena produção de silício metálico, destacando-se, desde os anos 30, como fornecedor do cristal para as suas várias aplicações no mundo. Esta posição, de único fornecedor mundial, chegou ao fim na década de 70, quando o quartzo cultivado passou a obter ampla aceitação, em substituição ao quartzo natural, na maioria das aplicações ^(5,6).

Os recursos e reservas brasileiras de quartzo estão associados a dois tipos de jazimentos: depósitos primários (quartzo de veios hidrotermais e de pegmatitos) e secundários (quartzo ocorrente em sedimentos eluviais, coluviais e aluviões resultantes do trabalho geológico pelas forças da natureza em depósitos primários) ^(5,6).

Na produção brasileira de quartzo predomina o pequeno minerador e o minerador informal (não legalizado), tanto na produção de lascas (fragmentos de quartzo selecionados manualmente pesando menos de 200 gramas) quanto na produção de cristais. Os cristais de grau eletrônico (usados na indústria de cristal cultivado) são mais raros e de produção esporádica. A ausência de capacitação tecnológica (da maioria dos mineradores) não permite a agregação de valor ao bem mineral nas etapas de lavra e beneficiamento ⁽⁵⁾.

Os fabricantes de cristais osciladores e filtros de cristais brasileiros continuam importando as barras de cristais cultivados necessários ao processo industrial. O mercado nacional de lascas de quartzo, no período de 1989 a 1992, apresentou uma forte expansão de demanda externa, um crescimento de cerca de 97 %. É provável que isto tenha sido ocasionado pelo grande crescimento da indústria de telemática no mundo e cenários de guerra no Oriente Médio. Entretanto, o preço médio das lascas foi de apenas 0,26 US\$ FOB por kg exportado. Isto é consequência da forte concorrência dos mercados estrangeiros alternativos, tais como, China, África do Sul, Venezuela, Madagascar, Angola e Canadá. Reiteramos a necessidade de uma política de estímulo à industrialização interna visando agregação de valor à matéria-prima mineral e solução da dependência externa de produtos industrializados que tornam nosso setor de telecomunicações e informática totalmente vulnerável ao mercado internacional ⁽⁵⁾.

5.2 | Importação

As importações de cristal de quartzo não industrializado foram significativas, de aproximadamente 5000 t no período de 1989 a 1992. Os dados oficiais de importação incluem, agora, outros tipos de quartzo além daqueles com propriedade piezelétrica, que devem ser observados com reservas. O preço médio foi de 0,30 US\$ / kg. A Alemanha foi o principal fornecedor, com 86% de participação. Com a criação da União Européia, a formação de "trades" internas com estoques especulativos é uma realidade ⁽⁵⁾.

As principais importações, da cadeia produtiva do cristal de quartzo no Brasil, são de produtos manufaturados. Estes produtos são: cristais piezelétricos montados e suas partes e, em menor valor, cristal cultivado bruto e usinado. Nos últimos

anos, a quase totalidade das importações de manufaturados foi de cristais piezelétricos para a indústria eletroeletrônica, que tem uma grande demanda de produtos específicos, em função do crescimento do mercado brasileiro de computadores pessoais, telefones celulares, jogos eletrônicos, GPS, equipamentos médicos e da indústria automotiva. O gráfico da

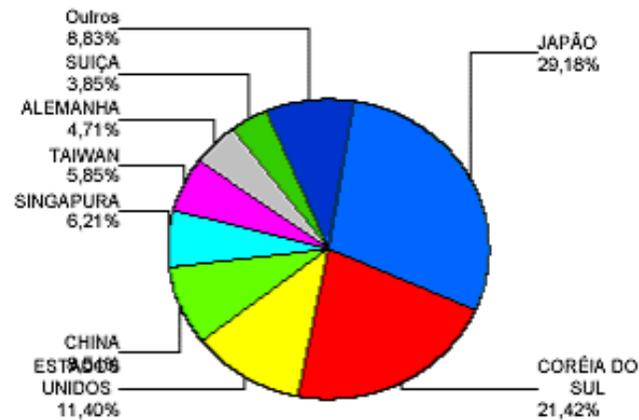


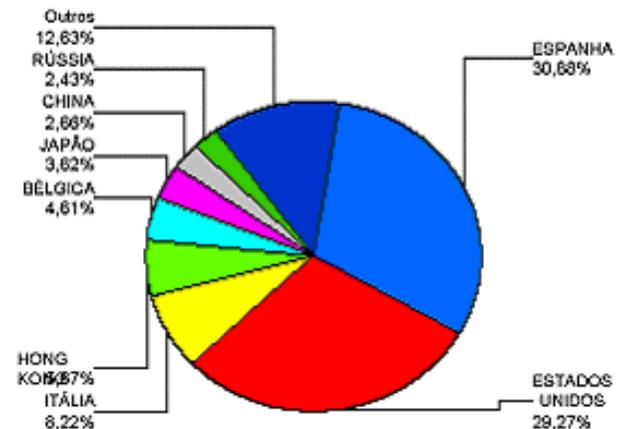
Figura 5 mostra a importação de quartzo no Brasil, referente ao ano de 2004 ^(5,6).

Figura 5. Gráfico da importação de quartzo no Brasil no ano de 2004 ⁽⁶⁾.

5.3 | Exportação

Nos últimos anos, as exportações brasileiras de lascas atingiram o montante de 7420 t para um correspondente valor em divisas de US\$ FOB 1.900.000. O preço médio foi de 0,26 US\$ FOB por quilograma. As exportações de cristais piezelétricos montados totalizaram apenas uma tonelada e atingiram apenas a cifra de US\$ FOB 378.000. O total das exportações brasileiras de quartzo (bens primários e

manufaturados) foi de 7.800.000 US\$ FOB. Os principais países de destino dos bens primários de quartzo exportados foram: Espanha (56%), Itália (8%), Portugal (7%) e Hong Kong



(6%). No tocante aos manufaturados de quartzo, os principais importadores foram: Hong Kong (19%), Itália (14%), Suécia (7%) e Japão (6%). O gráfico da Figura 6 mostra a exportação Brasileira de quartzo, referente ao ano de 2004 ^(5,6).

Figura 6. Gráfico da exportação de quartzo no Brasil no ano de 2004 ⁽⁶⁾.

5.4 | Consumo

A estrutura do consumo de segmento quartzo/silício é de especificação, em decorrência do seu variado campo de aplicação, verticalização das empresas em nível mundial e até mesmo do sigilo. Dados sobre volume de consumo e de importações brasileiras de alguns produtos são, também, de difícil compilação, principalmente por estarem em grande parte agregados a produtos finais ⁽⁵⁾.

O consumo mundial de lascas de quartzo é suprido, em sua maior parte, pelo Brasil (cerca de 70%). Atualmente, no Brasil, 80% do quartzo consumido internamente refere-se àquele destinado à indústria metalúrgica, para obtenção de silício grau metalúrgico e ligas de ferro-silício, sendo o restante destinado às indústrias de cerâmicas, vidros, abrasivos e fundição ⁽⁵⁾.

No Brasil, os sistemas fotovoltaicos respondem por 12 MW da energia produzida atualmente, segundo o Instituto de Eletrotécnica e Energia da Universidade de São Paulo. São equipamentos instalados em vilarejos de pescadores, pequenas povoações do Nordeste, tribos indígenas na Amazônia e regiões isoladas, aonde outros sistemas não chegam ⁽⁶⁾.

5.5 | Energia Solar

A energia solar pode ser captada diretamente na forma de calor, ou indiretamente por coletores que a armazenam pelo aquecimento de fluidos (líquidos ou gasosos). Contudo, é a energia solar fotovoltaica, fruto da conversão direta em eletricidade, a forma que tem apresentado o desenvolvimento mais notável nos últimos anos. Ela é produzida por uma diferença de potencial elétrico nas faces opostas de uma junção semicondutora, quando da absorção da luz ⁽⁹⁾.

5.5.1 | O Efeito Fotovoltaico

A transformação da radiação eletromagnética (a luz solar) em energia elétrica é feita por células fotovoltaicas, ou células solares, que podem ser entendidas como dispositivos semicondutores que produzem uma corrente elétrica quando expostos à luz.

Os semicondutores mais comuns são os formados por elementos do grupo IV da tabela periódica, em especial silício (Si) e germânio (Ge), submetidos à dopagem (troca de alguns átomos da estrutura cristalina por átomos de outros elementos). Se a dopagem é feita com átomos pentavalentes, o cristal resultante é do tipo N. Se feita com átomos trivalentes, o cristal é do tipo P. Quando um cristal N é unido a um cristal P forma-se uma junção P-N e surge um campo elétrico na região da junção ⁽¹⁰⁾.

Quando a célula é exposta à luz, parte dos elétrons do material iluminado absorve fótons e, graças à essa energia extra, se afastam dos átomos.

Os elétrons livres vagueiam pelo semicondutor até serem puxados pelo campo elétrico existente na área da junção e, através da ligação externa, são levados para fora da célula, ficando disponíveis para uso (energia elétrica).

5.5.2 | Impactos Ambientais e Socioeconômicos

A) Vantagens da energia fotovoltaica:

Os sistemas fotovoltaicos apresentam uma série de vantagens ^(9 e 10) :

- Sistemas bastante simples, em que inexistem peças mecânicas móveis.
- Característica modular;
- Prazo curto de instalação;

- Elevado grau de confiabilidade, e exigem baixa manutenção;
- Representam uma fonte de energia elétrica renovável, silenciosa e não poluente;
- Baixas perdas durante a transmissão (a geração e o consumo são próximos);
- É uma fonte energética com atrativos para o acoplamento à rede elétrica pública (espécie de miniusinas);
- Os painéis solares são construídos com base na tecnologia do silício e têm experimentos com redução de custos desde suas primeiras aplicações em satélites. Há um grande potencial para a redução de custos dos equipamentos para a energia fotovoltaica podendo-se esperar que ela possa vir a ser uma alternativa economicamente viável na geração de potência elétrica para o futuro próximo.

B) Desvantagens da energia fotovoltaica:

As desvantagens do sistema fotovoltaico são:

- A célula fotovoltaica não armazena energia elétrica, pois cada elétron que a deixa é substituído pelo retorno de outro. Quando há necessidade de armazenamento, o mais comum é a utilização de baterias tipo chumbo-ácido;
- A mais tradicional das tecnologias fotovoltaicas (Silício Cristalino c-Si) apresenta robustez e confiabilidade, em contrapartida, os custos de produção são elevados e praticamente já se esgotaram as possibilidades para reproduzi-los;
- Eficiência ao redor de 15% a 25% e a tecnologia de filmes finos apresenta uma eficiência de 7 a 10% para painéis comerciais. A área deve ser levada em conta na análise econômica quando da opção por uma ou outra.

- Há problema de toxicidade, sendo assim, os painéis solares devem ter um descarte de modo adequado ou serem submetidos à reciclagem;
- O processo de reciclagem ainda não atingiu um nível de desenvolvimento satisfatório além de apresentar custos muito elevados.

5.5.3 | Tecnologias Disponíveis

Para aplicações terrestres, dentre os diversos semicondutores utilizados para a produção de células solares fotovoltaicas, destacam-se por ordem decrescente de utilização: o silício cristalino (c-Si); o silício amorfo hidrogenado (a-SiH ou simplesmente a-Si); o telúrio de cádmio (CdTe) e compostos relacionados ao disseleneto de cobre e índio (CuInSe₂ ou CIS) e ao disseleneto de cobre, gálio e índio (CuInGaSe₂ ou CIGS). Nesse último aparecem elementos altamente tóxicos (Cd, Te, Se) ou muito raros (Ga, Te, Se, In, Cd), ou ambos ⁽¹⁰⁾.

6 | CONCLUSÕES

As matérias-primas de silício e quartzo estão proporcionando o desenvolvimento de materiais básicos a setores que vêm consolidando e liderando um novo padrão de produtos de consumo, tais como microeletrônica, informática, ótica e telecomunicações.

Diante desta alteração do perfil de produção e consumo mundial, alguns países, caracterizados como exportadores de matéria-prima, deverão buscar caminhos próprios para acompanhar este processo, posto que matérias-primas, neste novo perfil, perderão o papel fundamental que possuíam no anterior. Dentro deste contexto, o Brasil se destaca por seu imenso potencial mineral e por sua tradição como exportador deste, necessitando, portanto, identificar novos espaços de atuação, diante das alterações em curso.

Em relação ao segmento do quartzo e do silício, o Brasil é bastante privilegiado na sua base, por deter as maiores reservas de quartzo de alta qualidade. Porém, o país possui participação reduzida na estrutura produtiva mundial do segmento, detendo alguns países desenvolvidos as maiores parcelas dos ganhos da industrialização da matéria-prima brasileira.

Ao longo de todos estes anos, o país, apesar de deter a matéria-prima e se constituir no maior exportador, detém o controle desta comercialização, que, em última instância, é dirigida pelos grandes importadores internacionais. Isto proporcionou o conhecimento detalhado das reservas brasileiras por parte de alguns consumidores do quartzo nacional, enquanto, internamente, ainda permanece a insuficiência dos mesmos dados.

Além das vantagens relativas às reservas de quartzo, cabe também destacar a existência de considerável capacitação científica e tecnológica em algumas universidades e centros de pesquisa do país. Esses centros devem ser incentivados para que haja o efetivo domínio das diversas etapas tecnológicas. Além disso, deve-se agilizar formas de apoio à expansão e ampliação das indústrias de pó de quartzo, quartzo cultivado, osciladores, quartzo fundido, fibras óticas, silício grau eletrônico policristalino, solar, amorfo e monocristais semicondutores para microeletrônica e conversão fotovoltaica.

Os sistemas fotovoltaicos têm recebido grande atenção da comunidade técnica internacional. Como consequência, têm sido apontados como uma das grandes oportunidades no setor energético neste milênio. A produção mundial de painéis fotovoltaicos vem crescendo expressivamente. Essa tendência é fruto de um grande esforço tecnológico e político, no sentido de reduzir custos e melhorar a eficiência e a confiabilidade dos painéis.

BIBLIOGRAFIA

1. Tecnologia dos cristais de silício em microeletrônica, V. Baranauskas, Editora da Unicamp, Campinas, 1990.
2. Processos em microeletrônica, V. Baranauskas, Ed. V. Baranauskas, Campinas, 1990.
3. Peixoto E. M. A., QUÍMICA NOVA NA ESCOLA- Silício, V.14, USP-SP, 2001
4. Gary E. Mcguire, Semiconductor materials and process technology handbook, Park Ridge : Noyes, 1988.
5. Helena M. M; LEMOS, Cristina R., Novos materiais: desafio e oportunidade. Parte 3 quartzo e silício. LASTRES, Rio de Janeiro: INT,1992.
6. DNPM – Departamento Nacional de Propriedades Mineral – Relatório Anual de Minérios Brasileiros – 2005
7. B. N. Shreve, J. A. Brink, Jr., Chemical Process Industries (4th ed.), McGraw-Hill, New York, 1977.
8. Revista periódica "Journal of Solar Energy Engineering" de 2002-2005.
9. Relatório Eletrobrás, 2004.
10. Relatório do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação – Portugal, 2001.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2006, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-40 - **Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais.** André Luiz Ventura Fernandes, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos e Luis Gonzaga Santos Sobral, 2006.

STA-39 - **Fitorremediação: o estado da arte.** Débora Monteiro de Oliveira, Diego Crescente Cara, Priscila Gonçalves Xavier, Luis Gonzaga dos Santos Sobral, Renata de Barros Lima e Alexandre Loureiro, 2006.

STA-38 - **Recuperação de metais preciosos a partir de lamas anódicas de processos de eletrorefino de cobre, prata e ouro.** Gabrielle Nogueira Bard, Luis Gonzaga Santos Sobral e Renata de Barros Lima, 2006.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3867-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.