

A S I L I C A

Robert Ledue (1)

Entre os dois elementos que formam a silica, silicio e oxigenio, produzem-se fenômenos e reações devidas às formas polimorfas da silica e seus estados de agregação, que seguem a regra das fases. Estes fenômenos e reações são ligados por relações existentes entre a densidade ou volume especifico, energia e entropia. As relações da massa são funções da energia mecanica; as da carga elétrica funções da energia electromagnética e enfim as relações de entropia são funções da energia termodinamica.

A silica é formada de 46,72% de silicio e 53,28% de oxigenio. Ela existe sob formas polimorfas, havendo portanto isotopos que convem lembrar, são elementos de mesmas propriedades químicas mas de pesos atomicos diferentes. Há incertezas quanto à determinação do peso atomico do silicio que varia entre 28.40 e 28.06, conforme se deduz do SiCl_4 ou SiBr_4

Os isotopos do silicio são:

Si 28

Si 29

Si 30

e o silicio da silica é uma mistura destes três isotopos. Na natureza eles são encontrados na silica terrestre e na dos meteoritos. O Si30 foi descoberto por estudos do fluorureto de silicio e o Si28 foi encontrado fazendo-se experiências sobre um composto de silicio e fluorureto de zirconio. Os isotopos da silica e sua composição podem ser resumido no quadro abaixo (2).

	Si_{28}O_2	Si_{29}O_2	Si_{30}O_2
Si	46.667	47.541	48.387
O	53.333	52.459	51.613

(1) Ledue, Robert. Antigo diretor técnico da Sociedade de Produtos Refratários de Longwy. Ex. professor de tecnologia ceramica na Escola de Engenheiros de Marselha.

(2) Sosman The properties of silica. The chemical catalog — N. Y.

As ciências, a medida que se desenvolvem, reduzem cada vez mais o número de substâncias das quais outras se originam. A física e química encontraram cerca de 90 elementos porém a radio-atividade reduziu o número de elementos independentes a dois: o ion positivo e o ion negativo. As leis que os regem são funções de causas químicas e termodinâmicas. Os fatores que intervêm são o comprimento... o intervalo do tempo, a massa, a carga elétrica, a entropia. Pode-se fazer 57 combinações.

A silica pode ser considerada como formada de átomos, constituídos de um nucleo e de electrons planetários. Os nucleos consistem de protons carregados de eletricidade positiva e de electrons nucleares. A massa do átomo reside nos nucleos, sendo desprezível a massa dos electrons planetários. A carga positiva dos nucleos é igual a diferença entre o número de protons P e o número de electrons nucleares E , exprimindo-a por $P - E$ o peso atomico da silica. As propriedades da silica dependem da variável $P-E$. As propriedades químicas dependem essencialmente do número de electrons planetários externos, inferior a 8. Representa-se graficamente esta função de $P-E$ medindo-se radialmente o número atomico e angularmente o período químico. Obtem-se uma espiral. Todo ponto sobre esta curva representará um valor de $P-E$; os isotopos representam-se por meio de perpendiculares ao plano do diagrama, obtendo-se uma curva helicoidal.

Há diversas teorias sobre a constituição dos atomos de Si e O. Estes atomos compõem-se de um grupo nuclear e um grupo não nuclear de electrons planetários. Como há 3 espécies de silicio resulta haver três associações nucleares. O nucleo mais abundante tem massa 28, contendo 28 protons e 14 electrons nucleares. O menos abundante é o de massa 29, com 29 protons e 15 electrons nucleares, seu peso atomico sendo $29 - 15 = 14$. Enfim o terceiro tem massa 30. Contem 30 protons e 16 electrons nucleares e seu peso atomico é também 14.

O oxigênio tem massa 16, seu nuclear contem 16 protons e 8 electrons nucleares, seu peso atomico sendo $16 - 8 = 8$.

Os químicos supõem que os electrons externos mantêm-se em posições fixas relativas. Podem girar em torno de seu eixo, oscilar em torno de uma mesma posição, mas não podem mover-se segundo uma orbita em torno dos nucleares, como a terra em torno do sol.

Os físicos estabeleceram a lei das repulsões. Bohr estabeleceu a teoria do movimento de revolução do electron enunciando os seguintes princípios:

— Para cada atomo ou sistema atomico existe um estado estacionário para o qual o atomo existe sem energia radiante.

— A energia radiante tem frequência definida por:

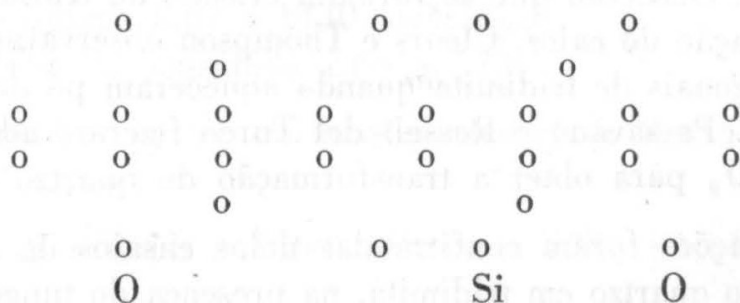
$$F = \frac{G}{h}$$

em que F é a frequência, G a carga em energia, h a constante universal de Plank.

O estado mais estavel do atomo é caraterizado pela orbita eliptica ou circular dos electrons não nucleares. Cada orbita é caraterizada pelo número que define a dimensão da orbita e dois números secundários definindo sua situação e suas relações com as outras orbitas.

Dizemos habitualmente que a afinidade química do silicio pelo oxigênio produz uma combinação. Esta se explica pelo estudo dos electrons não nucleares, grupados no exterior. O elemento inerte que segue o oxigênio é o neonio, com P-E = 10, e o elemento inerte após o silicio é o argonio, com P-E = 18. Suponhamos que o primeiro tem 8 electrons reunidos e 1 isolado, o segundo contendo senão 7. Para se combinarem, o electron superficial do primeiro atomo é transferido para o segundo de modo a completar o grupo de 8 se dois atomos tem 7 electrons cada um, eles formarão uma combinação na qual a porção interior de cada atomo seja envolvida de 8 electrons. A molecula composta é formada pela reunião dos dois.

Retornemos à silica. O Si que a compõe possui 14 electrons planetários. Um par está no interior, próximo ao nucleo; 4 pares de electrons acham-se no exterior e lateralmente há um par de electron. O oxigênio contém 8 electrons não nucleares, dois deles formando um par no interior e os restantes no exterior. Para comportar 8 electrons no exterior, o oxigênio deve adquirir 2. Obtem-se a representação seguinte:



Os electrons giram em torno do nucleo segundo orbita circular ou eliptica. Cada atomo, excepto o do hidrogênio contém na vizinhança de seu nucleo dois electrons planetários que se movem segundo certa orbita.

A teoria electronica lança novas luzes sobre o estado líquido e cristalino, em particular sobre este último, graças aos estudos por raios X.

A silica apresenta-se sob as oito modificações seguintes:

- 1.º — *Quartzo inferior* — estável desde a temperatura atmosférica até 573.º.
- 2.º — *Quartzo superior* — estável desde 573º a 870º. Instável acima.
- 3.º — *Tridimita inferior* — pode existir à temperatura atmosférica até 117º, porém, não sob forma estável.
- 4.º — *Tridimita sub-superior* — pode existir a 163º; a forma estável vai de 870º a 1470°C. Instável acima. Funde-se a 1670º.
- 5.º — *Cristobalita inferior* — pode existir instável até 200º a 270º.
- 6.º — *Cristobalita superior* — Existe a partir de 200º a 270º, estável de 1470º a 1710º. Funde-se a 1710º.
- 7.º — *Silica vitrosa* ou *vidro de silica* — capaz de existir em volta de 1000º, onde começa a se cristalizar. Vidro instável líquido acima 1710º.
- 8.º — *Cripcristalina* ou *amorfa* — encontrada na natureza sob a forma de calcedonia ou opala.

Em presença do tungstato de sódio o quartzo submetido ao calor transforma-se em tridimita. Certos grãos de quartzo, como notou Fenner, conservam sua individualidade porém pouco a pouco são transformados em cristais de tridimita. Chrustschoff estudou a transformação de misturas quartzosas, constituídas de pesos iguais de granitos quartzíferos, gneisses, xistos e basaltos. Observou que se formam cristais de tridimita em cauda de peixe, sob a ação do calor. Cleurs e Thompson observaram a formação de cristais hexagonais de tridimita quando aqueceram pó de quartzo com cloreto de sódio. Passavano e Rosseli del Turco fizeram adições de CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , WO_3 para obter a transformação do quartzo em tridimita.

Estas transformações foram confirmadas delos ensaios de Holmquist. A transformação do quartzo em tridimita, na presença do tungstato de sódio é lenta a 875º; apenas pequena proporção de quartzo é transformada em 24 horas áquela temperatura.

Ao contrário, ela é total, depois de um aquecimento durante 118 horas a 1000º ou no fim de 3 horas de aquecimento a 1300º.

As densidades da silica misturada com cloreto de sódio a 1000 ± 20 , são as seguintes:

0 horas	2,634	a	9,2
25 horas 1/4	2,317	a	19,5
51 " 1/4	2,285	a	14,1
79 " 1/2	2,284	a	19,5

A transformação do quartzo em cristobalita efetua-se segundo o estado de divisão da matéria prima e a temperatura. A transformação começa ligeiramente a 900°, é apreciável a 1000° e quase total a 1470°, completa a 1600°. Diversos pesquisadores obtiveram os resultados seguintes:

<i>Tempo de aquecimento</i>	<i>Densidades</i>		
	1000° + 20°		1.030°
0 ^h	2.634	a 9,2	
25 ^h 1/4	2.623	a 14,4	
28 ^h 3/4	2.627	a 9,8	
129 ^h 1/4	2.623	a 13,7	
109 ^h			2.571°

Outros autores obtiveram os seguintes resultados:

Berdel — Aquecimento de	1000° a 1250°	densidade	2,63
" "	1200° a 1400°	"	2,59

Day e Shepherd — Transformação completa, a 1160°, em 6 dias
 " " " 1200°, em 3 dias

Fenner . " " " 1250°, em 4 dias

Robson — com areia pulverizada de
 densidade 2,67 a 1430° densidade 2,49
 com rocha de densidade 2,66 a 1430° 2,49

Schwartz — com pó de quartzo, densidade 2,63 — a 1490° em 24 horas 2,53.

Hobworth e Cobb a 1500° obtiveram 85% transformação completa em 4 horas.

— a 1530° — 1535° transformação completa em tridimita em 2 horas.

Sob diversos fatores como fundentes, temperaturas etc. a cristobalita se transforma em tridimita. O quadro seguinte indica o grau de transformação conforme o número de fusões:

N.º de fusões	Temperaturas de fusão 1410°-1430°		
	Quartzo e silicato	Cristobalita	Tridimita
1	25 %	71 %	4 %
3	14	64	20
4	12	58	30
6	14	42	44
8	14	33	53
10	11	28	61

Como dissemos as transformações aceleram-se pela adição de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , BrO_3 , P_2O_5 , Obtemos as seguintes densidades.

	12 dias Temp. max. 1430°	15 dias Temp. max. 1490°
Quartzo	2,50	2,32
1,5 Fe_2O_3	2,48	2,32
1,5 P_2O_5	2,51	2,31
1,5 CaO	2,51	2,32
0,5 BrO_3	2,43	
1,2 B_3O	2,40	
1,5 B_2O_3	2,42	2,32

Vê-se que a densidade não variou quando a transformação estava completa a 1490°. O exame das laminas delgadas do material trabalhado permite determinar a intensidade da transformação em cada caso. A cristobalita em cristais finos é praticamente isotropa.

USOS E PROPRIEDADES DA SILICA

As aplicações da silica na indústria são multiplas. Suas características químicas e físicas são solicitadas, ora num, ora noutro caso. A areia quartzosa, os cascalhos, o quartzo britado são largamente utilizados nas argamassas e concreto, abrasivos e tijolos refrattários. Na fabricação do vidro utiliza-se areias puras ou quartzitos; a areia de Piolenc empregada na fabricação de garrafas tem a seguinte composição:

SiO_2	97.12%
Al_2O_3	1.06%
Fe_2O_3	0.28%
CaO	0.50%

Os quartzitos da região de Mogi das Cruzes e Alto da Serra, Estado de São Paulo, usados na fabricação de vidros diversos têm a seguinte composição:

Perda ao fogo	0.60%
Silica	99.25%
Al ₂ O ₃	0.10%
Fe ₂ O ₃	0.06%
CaO + K ₂ O	Traços

A calcedonia extraída em particular nas costas Inglesas e Francesas da Mancha (Cayeux) é utilizada por sua dureza. As agatas são aproveitadas como objetos de ornamentação, ou na fabricação de graals etc.

O cristal de rocha, de pegmatitos, abundantes no nordeste do Brasil, Minas Gerais, Goiás e na ilha de Madagascar é utilizado na fabricação de osciladores de rádio.

Em geral, para ser utilizada, a SiO₂ sofre preparação previa ou transformação. Pode ser britada em britadores de maxilas e moinhos de bolas.

É lavada quando contaminada de argila ou mica. Para facilitar a britagem costuma-se estronda-la passando-a, por exemplo, em forno rotativo ou fornos verticais carregados sucessivamente de coque e quartzo; ou então colocar o quartzo na sola de um forno a reverbero. A temperatura de aquecimento é de 900° a 1000°; os blocos quebram-se na temperatura de transformação do quartzo inferior para superior.

Nos trabalhos de mineração não é rara a silicose, devido à laceração dos tecidos pulmonares pela poeira do quartzo.

A silica vitrosa existe transparente e opaca. Para preparar a silica vitrosa opaca envolve-se numa resistência de grafita ou carvão em molde de areia. A temperatura eleva-se rapidamente e a porção da silica fina vizinha da resistência toma a forma do molde, ordinariamente cilíndrica. A areia não fundida é retirada e o molde sujeito a uma prensa que lhe dará a forma definitiva. Na França a fabricação se faz em Moret les Sablons e Argentiére la Bessée.

A silica vitrosa transparente obtem-se de cristais de quartzo escolhido. Funde-se num forno a resistência e comprime-se mecanicamente ou sob pressão gaseosa. As primeiras peças de silica vitrosa foram preparadas por Gaudin em 1839 e por Gauthier em 1869. Se ela contem impurezas (TiO₂ — ZrO₂) ela se desvitrifica mais depressa do que a silica pura.

As seguintes características indicam o uso da sílica nos produtos refratários: temperatura de fusão elevada — boa resistência mecânica — alta resistência à compressão a quente — dureza abrasiva — baixa condutibilidade calorífica — baixa condutibilidade elétrica. Os principais defeitos dos tijolos de sílica são devidos a inversão desta. Há tijolos de sílica pura ou argilosa. O princípio da fabricação é adicionar 1% a 3% de cal ao quartzo pulverizado. O cozimento se dá às temperaturas de 1435 a 1460 ou 1460 a 1480. A matéria prima tem influência na fabricação de bons tijolos de sílica. Assim o quartzo cristalizado exige mais tempo para a conversão do que o quartzo fino cristalizado, calcedônia ou sílica amorfa. Antes da guerra de 1914 a 1918 os tijolos melhores transformados eram de base de quartzito a cimento alemães, porém as exigências das aciarias durante aquele período forçaram os ingleses, franceses e americanos a desenvolver a técnica da fabricação dos tijolos de sílica: A análise média de um tijolo compreende:

SiO ₂	96-98%
Al ₂ O ₃	< 2,5%
Na ₂ O + K ₂ O	< 0,5%

O óxido de ferro é necessário para acelerar a transformação em tridimita. Em fornos de aço encontra-se nos tijolos de sílica, depois de certo uso, uma camada de cristobalita e sílica vítrea depois de uma camada de cristais de tridimita. A análise da camada de cristobalita (90% SiO₂) indica que parte da sílica volatilizou-se. O primeiro tijolo de sílica dito "Dinas" foi fabricado por Jung em 1822; Holland descobriu a inversão do quartzo em tridimita em 1890 e Holmquist descobriu em 1911 a presença de cristobalita.

A fabricação de vidros se realiza com 40 a 85% de sílica. Os teores em sílica de alguns vidros são os seguintes:

.....	Tubos	70% SiO ₂
	Pirex	81% "
	714 X	66% "
	Verre a Glase	72% "
	Garrafas	66% "
	Champeuise	64% "

Emprega-se não só em vidros como também em esmaltes, e adiciona-se sílica a tijolos comuns, às terras cozidas, faianças, tijolos sílico-calcareos. Silicatos solúveis são fabricados tratando-se areia pelo carbonato de sódio ou potássio. Outras aplicações são resumidamente:

Na confecção de moldes para fabricação de aço.

Sob a forma de sílica vítrea e quartzo com revestimento insolúvel a ácidos e água, e como material de enchimento das torres de Glover.

Como absorvente e filtramento de óleos.

Sob a forma de silício é utilizada para desoxidação dos metais.

Na fabricação de carbureto de silício, ou carborundum.

Blocos de quartzo são empregados em moinhos de bolas.

O pó do quartzo serve para polir madeira, metais e rochas e na fabricação do pó de Tripoli.

Usada na frenagem de trens.

A elasticidade da sílica permite emprega-la como fibra em ensaios de laboratório.

Na fabricação de termômetros com sílica vítrea e sua insolubilidade aos ácidos permite seu uso na confecção de globos de iluminação a gás.

Sua fraca dilatação permite o fabrico de padrões de medida de comprimento.

A fraca conductibilidade térmica é usada na confecção de calorifugos, e a baixa conductibilidade elétrica aproveitada na fabricação de isoladores.

Os fenômenos piezo-elétricos do quartzo são utilizados na revelação de corrente de 10^{-9} a 10^{-13} ampéres (J. P. Curie).

A transparência ao ultra-violeta ($\lambda = 185 \text{ m}\mu$) permite a confecção de lâmpadas a mercúrio, cádmio, sódio, potássio, hélio, néon e para estudo espectral de elementos e compostos.

O poder rotatório do quartzo permite utilizá-lo na fabricação de sacarímetros.