

Ensayos

Estudio del cuarzo de la Mixteca Oaxaqueña para evaluar su potencial fotovoltaico

Resumen

Se ha demostrado que la energía fotovoltaica puede generar electricidad para un amplio rango de aplicaciones. Esta energía ha estado alimentando los satélites que han orbitado el planeta por más de treinta años. Un análisis del contenido de CO₂ en los últimos 300 años, muestra un crecimiento dramático, vinculado al cambio climático global. Por ello, es obligatorio que nuestra energía sea generada sin emisiones de carbono, y la energía solar es una clara solución. Las celdas solares semiconductoras tienen la capacidad de absorber luz y regresar la energía de los fotones absorbidos a cargadores de corriente eléctrica. El silicio (Si) es un semiconductor. Un buen absorbedor de energía solar sobre la superficie terrestre debe tener una banda prohibida entre 1-2 eV. El Si tiene 1.11 eV. En la Mixteca hay abundantes afloramientos de cuarzo (SiO₂). Se presentan los resultados de muestras obtenidas de depósitos aluviales de Tequixtepec; del contenido de SiO₂ de las muestras de Ciruelos Huapotzingo y, de los jales mineros de una empresa oaxaqueña. Éstos muestran un muy alto contenido de cuarzo, por lo que se plantea continuar la investigación y explorar la explotación económica para obtener silicio grado metalúrgico para la industria fotovoltaica.

Abstract

Photovoltaic technology has demonstrated that it has the ability to generate electricity for a wide range of applications. This type of energy has been powering orbiting satellites for over thirty years. A CO₂ analysis for the last 300 years shows dramatic growth. This increase is connected to global climate change. Therefore, it is vital that our energy is generated without carbon emissions. Solar energy is, therefore, a clear solution. Semiconductor solar cells have the ability to absorb light and give back the energy of the absorbed photons to electric current chargers. Silicon is a semiconductor. A good absorber of solar energy on Earth surface must have a band gap between 1-2 eV. Silicon has 1.11 eV. In the Mixtec region, there is plenty of quartz outcrops (SiO₂). In this paper, results of samples obtained from alluvial deposits in Tequixtepec are presented as well as SiO₂ content in samples from Ciruelos Huapotzingo and from the mineral deposits of a company in Oaxaca. Results show a very high content of quartz, so this paper recommends continuing the research and exploration of the potential economical benefits of obtaining silicon in metallurgical grade for the photovoltaic industry.

Résumé

Le photovoltaïque est une technologie qui a démontré sa capacité à produire de l'électricité pour un large champ d'applications. Cette énergie a alimenté les satellites en orbite autour de la planète depuis plus de 30 ans. Une analyse du contenu de CO₂ sur les 300 dernières années, montre une croissance dramatique. Cette augmentation est liée au changement climatique global. C'est pour cela qu'il est obligatoire que notre énergie soit produite sans émission de carbone. L'énergie solaire est une solution évidente. Les cellules solaires semi-conductrices ont la capacité d'absorber la lumière et de renvoyer l'énergie des photons absorbés à des chargeurs de courant électrique. Le silicium (Si) est un semi-conducteur. Un bon absorbant d'énergie solaire terrestre doit avoir une bande interdite entre 1-2 eV. Le Si possède 1.11 eV. Dans la région Mixtèque, il y a d'abondants affleurements de quartz (SiO₂). Dans cette étude, on présente les résultats d'échantillons obtenus des dépôts des alluviaux de Tequixtepec; du contenu de SiO₂ des échantillons de Ciruelos Huapotzingo et des dépôts miniers d'une entreprise oaxaquénienne. Ceux-ci présentent un très haut contenu de quartz, d'où la proposition de continuer la recherche et d'explorer l'exploitation économique pour obtenir un silicium de grade métallurgique pour l'industrie photovoltaïque.

J. Espinosa Cuadra, P. M. Gallegos Acevedo, M. G. Corro Ortiz

Palabras clave: Energía solar, cuarzo, tecnología fotovoltaica, energía limpia

Introducción

La tecnología fotovoltaica o PV es la que convierte la luz solar en electricidad. Con la creciente preocupación que rodea al tema respecto al clima mundial y la incertidumbre de las fuentes de petróleo y los precios de los combustibles tradicionales, la industria de la energía solar ha crecido

Universidad Tecnológica de la Mixteca,
Instituto de Minería, Oaxaca, México.

sustancialmente en los últimos años. La tecnología fotovoltaica puede brindar electricidad a un ama de casa rural que vive a 100 kilómetros de distancia de la conexión a la red eléctrica más cercana, permitiendo así que su familia tenga luz eléctrica limpia, en lugar de lámparas de kerosene, para escuchar la radio, para manipular una máquina de coser y obtener así ingresos adicionales. Con esta energía se puede bombear agua limpia de los acuíferos para consumo humano o para riego de cultivos o para ganado. La energía fotovoltaica puede proveer electricidad a las estaciones de transmisión remotas en las montañas, permitiendo una mejor comunicación sin construir una carretera o camino para transportar diesel para el generador. El diesel es un combustible fósil, por ejemplo. La combustión de los combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural) y de la fusión nuclear son procesos primarios que crean calor para convertir el agua en vapor y rotar las gigantes turbinas que generan electricidad. Cuando los enlaces Carbono-Hidrógeno (C-H) en los combustibles fósiles se queman en presencia del aire por calor, producen CO_2 y H_2O . Un análisis del contenido de CO_2 en los últimos 300 años, que coincide con el inicio de la industrialización, muestra un crecimiento sin precedentes en el CO_2 . Este hecho está vinculado al cambio climático global, incluyendo el calentamiento global, aumento del nivel del mar, tormentas mucho más violentas y a los cambios en las precipitaciones. Por ello, es obligatorio que una fracción sustancial de nuestra energía debe ser generada sin emisiones de carbono o el planeta Tierra se convertirá en un experimento peligroso. Las energías renovables, y en particular la energía solar, son la única clara solución a estos temas. La cantidad de energía que llega a la Tierra desde el Sol es enorme: en el rango de 10 000 veces el consumo energético actual de la especie humana. La capacidad de las diversas formas de energías renovables de cumplir el “reto Terawatt”, de proporcionar a nuestra sociedad actual la demanda de 13 TW ha sido planteado y publicado (Lewis, 2007). Usando tecnología fotovoltaica con una eficiencia del 10%, la energía solar puede convertir directamente suficiente energía para proveer 1000 veces el consumo global actual. La tecnología fotovoltaica es la que genera energía eléctrica de corriente directa (CD) medida en watts (W) o kilowatts (kW) a partir de semiconductores cuando son excitados por fotones. Siempre que la luz brille en la celda solar,

ésta generará energía eléctrica. Las celdas solares no necesitan recargarse como las baterías. Algunas han estado en operación continua al aire libre en nuestro planeta o en el espacio durante más de 30 años.

Las celdas solares están típicamente hechas de materiales semiconductores, como el silicio (Si) por ejemplo, que tienen sus electrones débilmente enlazados, ocupando una banda de energía llamada la banda de valencia. Cuando la energía excede cierto umbral, llamada la energía de la banda prohibida, está se aplica a un electrón de valencia, los enlaces se rompen y el electrón tiene cierta libertad para moverse a una nueva banda de energía llamada la banda de conducción, en la que puede “conducir” electricidad a través del material. Así, los electrones libres en la banda de conducción son separados de la banda de valencia por la banda prohibida (bandgap, medida en electrón volts, eV). Esta energía necesaria para liberar al electrón puede suplirla el fotón, que son partículas de luz. La energía de la banda prohibida o hueco de energía es un parámetro único y fundamental para cada material semiconductor. Para ser un buen absorbedor de energía solar sobre la superficie terrestre, un material semiconductor debe tener una banda prohibida entre 1-2 eV. El silicio tiene 1.11 eV.

Desde 1990, la potencia instalada mediante módulos fotovoltaicos había aumentado más de 500 veces de 46 megavatios (MW) a 30,8 GW para 2012 (Luque y Hegedus, 2011), haciéndola la tecnología de más rápido crecimiento a nivel mundial. Debido a la rápida expansión de la industria del silicio fotovoltaico, ésta recibe mucha atención debido al potencial impacto medioambiental de sus procesos y productos. El cuarzo natural es una materia prima clave para producir sílice fundida, que es un material importante para muchas aplicaciones de alta tecnología. Tales aplicaciones incluyen la manufactura de silicio grado solar (Minami, Maeda, Higasa, Kashima, 2011; Kodama, Kishi, Kanda, 2010). Aunque hay muchos métodos de procesamiento para reducir los niveles de impurezas en el cuarzo, las características del yacimiento son extremadamente importantes para obtener un muy bien procesado polvo de cuarzo, capaz de ser transformado en una sílice fundida de alta calidad. Algunos de los métodos de procesamiento incluyen la lixiviación ácida (Du, Li, Li, Zhang, 2011), tratamiento electroquímico (Dal Martello, Tranell, Gaal, Raasness, Tang, Arnberg, 2011) y, lixiviación biológica (Arslan,

Bayat, 2009). Algunos estudios revelaron que algunas impurezas, como aluminio (Al), litio (Li) y germanio (Ge), están preferencialmente localizados en la misma red cristalina del cuarzo (Götze, 2009). El cuarzo es el segundo mineral más abundante en la corteza terrestre, después del feldespato. Su estructura cristalina es un marco continuo de tetraedros SiO_4 de silicio-oxígeno, con cada átomo de oxígeno compartido por dos tetraedros, obteniéndose la fórmula química general de SiO_2 . Esta red localiza impurezas que son difíciles de remover. Las muestras de cuarzo con niveles de aluminio (Al) o germanio (Ge) que alcanzan valores tan altos como 100 ppm difícilmente podrán purificarse a niveles comerciales, esto es, con contenidos en Al tan bajos como de 20 ppm, debido a que el mayor contenido de Al esta intrínsecamente colocado en la red cristalina del cuarzo. Por lo tanto, un cuarzo natural con baja cantidad de impurezas en su red, es altamente valorado (Götze, 2009).

Se conoce desde hace mucho tiempo atrás que Brasil tiene los yacimientos de cuarzo más puros, esto es, sin tantas impurezas dentro de la red cristalina (Suzuki, Santos, Ono, Fujiwara, Torikai, Shinohara, 2012), evidenciado por sus bajos contenidos de Al, Ge y Li. Sin embargo, la mayoría de los recursos de cuarzo están situados en regiones con mínima infraestructura, a menudo operada por los mineros locales que aplican procedimientos de minería de baja tecnología y son incapaces de garantizar una calidad constante para el productos (Santos, Fujiwara, De Paula, Suzuki, 2013). Por lo tanto, para aprovechar el potencial del cuarzo brasileño, es necesario encontrar un yacimiento capaz de producir grandes cantidades de cuarzo sin altos contenidos de Al, Ge y Li en su estructura cristalina y desarrollar un proceso capaz de purificarlo.

Una compañía minera ubicada en el Estado de Oaxaca produce diariamente un aproximado de 3,000 toneladas de desperdicios, de los cuales el 50% corresponde a SiO_2 y el restante 50% a aluminosilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Estos desperdicios ya se encuentran finamente molidos y dispuestos para tratarlos térmicamente.

Por otro lado, en el municipio de San Pedro y San Pablo Tequixtepec, Oaxaca, existen depósitos aluviales recientes, compuestos de arenas de diversos tamaños, producto de la erosión del basamento metamórfico. Con muestras colectadas de estas arenas

se elaboraron láminas delgadas para estudiarlas en el microscopio petrográfico y también se les realizó análisis de difracción por rayos X (XRD), para conocer el contenido mineralógico. El municipio de San Pedro y San Pablo Tequixtepec se localiza en la parte noroeste del estado de Oaxaca, en la región de la Mixteca Oaxaqueña, cerca del límite estatal entre los estados de Oaxaca y Puebla. En las coordenadas UTM 635630 m E y 1997153 m N, a una altura sobre el nivel del mar de 1840 m. La cabecera municipal se encuentra aproximadamente a 45 kilómetros en dirección norte de Huajuapán de León, donde la carretera federal 135 conecta a estos dos municipios (Fig.1).



Figura 1. Localización de la cabecera municipal.

La geología del área de estudio basándose en la carta geológica-minera Orizaba (clave E14-6) a escala 1:250,000 del Servicio Geológico Mexicano, es de afloramiento de tobas andesíticas y areniscas, además, de rocas metamórficas agrupadas en el denominado “Complejo Acatlán” (Ortega-Gutiérrez, 1978) (Fig.2). De manera general, está compuesto por cuatro (4) unidades metasedimentarias, una unidad migmatítica y tres (3) unidades graníticas. Se divide en dos (2) subgrupos: Petlalcingo y Acatenco. El primero está compuesto por las unidades migmatita Magdalena, formación Chazumba y formación Cosoltepec. El segundo por las unidades: formación Xayacatlán, formación Tecomate, granitoide Esperanza, tronco de Totoltepec y diques San Miguel.

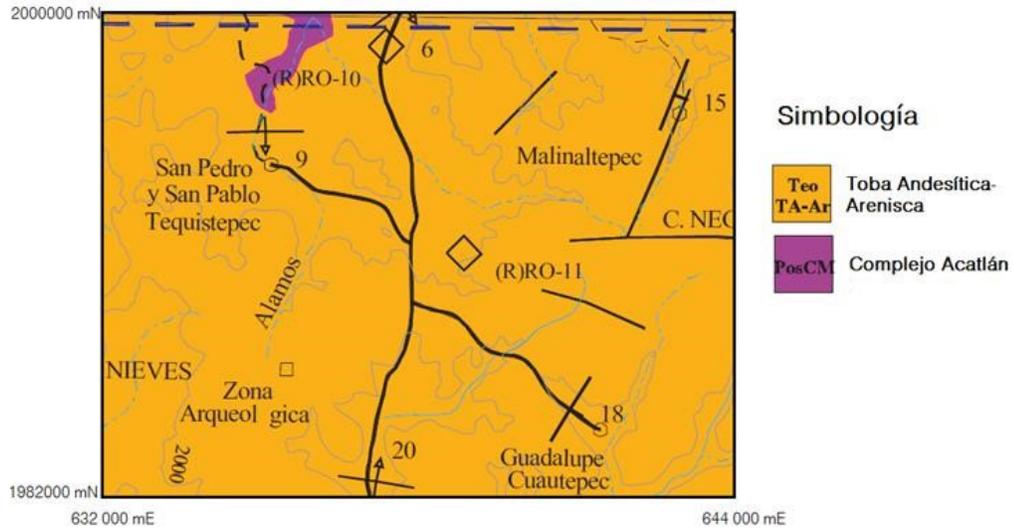


Figura 2. Geología de la localidad de San Pedro y San Pablo Tequistepec (tomada de la carta geológica-minera Orizaba, clave E14-6, con escala 1:250,000 del Servicio Geológico Mexicano).

La unidad que aflora en las cercanías de Tequistepec es la formación Chazumba, la cual consiste de manera general por esquistos de biotita, cuarcita, metagabro y esquistos pelíticos (Ortega-Gutiérrez, 1978). En general, en esta área de estudio afloran areniscas de clastos de diversos tamaños. Éstos provienen del basamento metamórfico, en su mayoría formado de compuestos de cuarzo. También se colectaron muestras de cuarzo en el Municipio de Ciruelos Huapotzingo, de Fresnillo Trujano, Oaxaca, y se obtuvo la composición de los jales de la compañía minera.

Objetivo

Conocer el contenido mineralógico y el grado de pureza del cuarzo de las arenas que afloran en los yacimientos cuarzicos de Tequistepec y Ciruelos Huapotzingo, Oaxaca, para una posible explotación industrial y aprovechamiento económico por parte de estas comunidades, así como explorar la utilización de los jales mineros para la manufactura de silicio grado metalúrgico.

Metodología

Para la elaboración de las láminas delgadas de las muestras “Tequistepec”, se realizó un procedimiento distinto al comúnmente empleado, ya que son muestras de sedimentos no consolidados. Se usaron ocho (8) de las once (11) muestras colectadas. Se

compactaron los sedimentos no consolidados de cada muestra, para lo cual se empleó resina epóxica. Esta mezcla de sedimentos y resina se depositó en una serie de moldes donde se consolidó por veinticuatro horas (24 h), obteniendo así las probetas para fabricar láminas delgadas (Figura 3).

Las muestras “Ciruelos” se enviaron a un laboratorio de la Ciudad de México para su análisis. Los jales mineros de la empresa fueron analizados en sus laboratorios.



Figura 3. a) Muestras de arenas colectadas en Tequistepec, b) preparación de la mezcla de resina y arenas para su posterior depósito en los moldes para su consolidación, c) Probetas consolidadas de la mezcla después de endurecerse la resina.

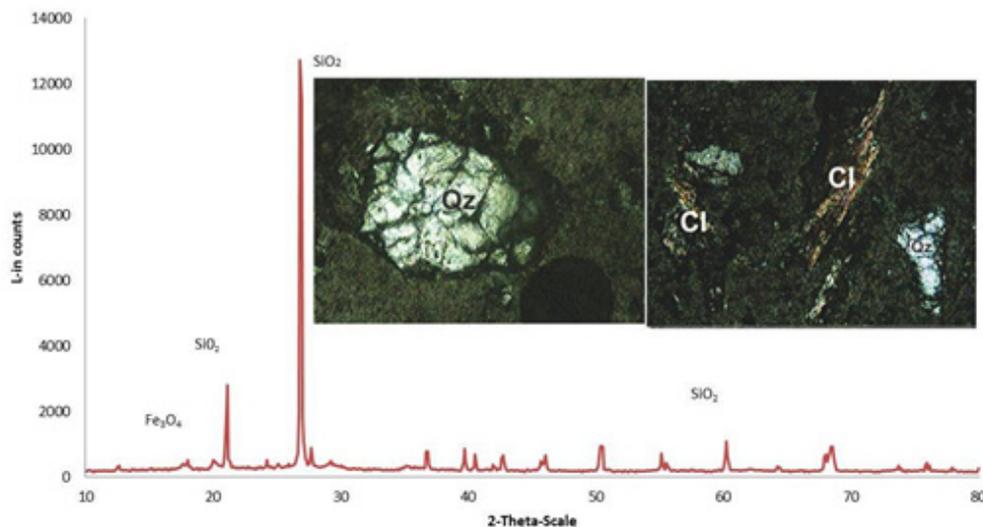


Figura 4. Clastos de cuarzo (SiO₂) y granos de clorita [(Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀].

Resultados y discusión

La Figura 4 corresponde a la muestra #1 “Tequixtepec” a la que se le realizó difracción por rayos X y análisis petrográfico. Se observa un mayor contenido de clastos de cuarzo (SiO₂), algunos granos de clorita [(Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀], que derivan de la alteración de los minerales como la biotita [K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀(F,OH)₂)]. Todos los clastos son subángulosos y, su posible origen es de rocas metamórficas como esquistos. Las restantes 7 muestras presentaron invariablemente altos contenidos de cuarzo (SiO₂), algunos óxidos de hierro (Fe) y, escasa presencia de carbonato de calcio (CaCO₃). Los óxidos de Fe se sospecha se deben a la presencia de clorita. Las muestras “Ciruelos” presentaron una pureza del 97.76% SiO₂. Los resultados de los jales mineros son aproximadamente el 48% que corresponde a SiO₂ y el 47% pertenece a los feldespatos. Son poco más o menos de mil quinientas toneladas (1,500 toneladas) de triturado de sílice o cuarzo, potencialmente dirigidos para la manufactura de Si grado metalúrgico.

El cuarzo natural es una materia prima clave para producir sílice fundida, que es un material importante para muchas aplicaciones de alta tecnología (Du, et.al. 2011; Dal Martello, et. al, 2011; Arslan y Bayat, 2009). Además de producir silicio grado metalúrgico, las aplicaciones de alta tecnología se extienden a manufacturar crisoles para producir silicio grado

solar y bulbos transparentes para la purificación de agua mediante luz inducida UV. Sin embargo, para que la sílice fundida sea empleada para estas aplicaciones, la sílice vítrea necesita poseer pureza química, transparencia óptica y resistencia a la radiación, entre otras. Es por ello que las impurezas como el Al, Ge, Li, Fe, etc., son capaces de reducir la transparencia en la región UV y su resistencia a la radiación, cuando la sílice fundida se destina para estas aplicaciones. Como información general, de estar presentes estas impurezas en porcentajes en peso considerables en el cuarzo natural estudiado en este trabajo, los cuarzos presentarían colores de amarillo ahumado a pardo negruzco en presencia de Al, que sustituye al Si en el centro del tetraedro; coloración lechosa a causa de la presencia del Ge y ahumada en presencia de Li. Solamente los especímenes del yacimiento Tequixtepec mostraron alguna coloración violeta por contener Fe. Para la manufactura de silicio grado metalúrgico no se requiere un control estricto sobre la presencia de estas impurezas.

Conclusiones

En este trabajo, se analizaron ocho (8) muestras del yacimiento Tequixtepec por análisis petrográfico y difracción por rayos X; muestras del yacimiento “Ciruelos” para determinar el grado de contenido de SiO₂ y la empresa proporcionó sus resultados de una

gran cantidad de muestras para conocer su contenido mineralógico. Basados en estos resultados, varias conclusiones pueden plantearse:

1. El triturado de sílice estudiado tiene una composición química que revela un alto contenido de SiO₂ sin presencia significativa de impurezas de Al, Ge y Li. En los patrones de difracción por rayos X (Fig.4) no hay presencia de estas impurezas.

2. Se encontraron algunos óxidos de Fe, asociados a la presencia de clorita [(Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀], formadas por intemperismo de la biotita [K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂], cuya presencia no representa ningún grado de impureza significativa para la manufactura de Si grado metalúrgico. El hierro (Fe) asociado a la clorita es una impureza intrínseca del yacimiento. Por el bajo contenido, el único efecto que causa es una coloración violácea.

A pesar de obtener resultados alentadores para la manufactura del cuarzo a Si grado metalúrgico, es necesario seguir desarrollando investigación para aumentar el conocimiento respecto a la cantidad de impurezas -Al, Ge y Li- que tiene el cuarzo de los yacimientos de la Mixteca Oaxaqueña. El proceso de investigación se debe ampliar a encontrar una composición química estable para el fundido de cuarzo **T**

Bibliografía

- Arslan, V., Bayat, O., 2009. *Iron removal from Turkish quartz sand by chemical leaching and bioleaching*. Miner. Metall. Process. 26 (1), 30–40.
- Dal Martello, E., Tranell, G., Gaal, S., Raasness, O.S., Tang, S.K., Arnberg, L., 2011. *Study of pellets and lumps as raw materials in silicon production from quartz and silicon carbide*. Metall. Mater. Trans. B 41 (5), 939–950.
- Du, F., Li, J., Li, X., Zhang, Z., 2011. *Improvements of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid*. Ultrason. Sonochem. 18, 389–393.
- Götze, J., 2009. *Chemistry, textures and physical properties — geological interpretation and technical application*. Mineral. Mag. 73 (4), 645–671.
- Kodama, M., Kishi, H., Kanda, M., Japan Super Quartz Co., 2010. *Vitreous silica crucible for pulling silicon single crystal*. US Patent US2010/0251959.
- Lewis, N., 2007. *Material Research Society Bulletin* 32, 808-820.
- Luque, A., Hegedus, S. (2011). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Minami, T., Maeda, S., Higasa, M., Kashima, K., 2011. *In-situ observation of bubble formation at silicon melt-silica glass interface*. J. Cryst. Growth 318, 196–199.
- Ortega-Gutiérrez, F. 1978. Estratigrafía del Complejo Acatlán en la Mixteca Baja, Estados de Puebla y Oaxaca. *Revista del Instituto de Geología UNAM*, Vol. 2, Núm. 2, pp.112-131.
- Santos, M.F.M., Fujiwara, E., De Paula, F.D., Suzuki, C.K., 2013. *Opacity measurements on quartz and its influence on silica glass properties*. Int. J. Miner. Process. 124, 141–144.
- Suzuki, C.K., Santos, M.F.M., Ono, E., Fujiwara, E., Torikai, D., Shinohara, A.H., 2012. Strategic high quality quartz supply for fusion into silica glass. In: Varshneya, A.K., Schaeffer, H.A., Richardson, K.A., Wightman, M., David Pye, L. (Eds.), *Processing, Properties, and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions 231*. Wiley, New Jersey, pp. 69–74.