



MINIFÓRUM CYTED-IBEROEKA

Valorização de Pegmatitos Litiníferos

LNEG - Lisboa, 26 e 27 de Maio de 2011

Quartzo de Pegmatitos Graníticos: uma Matéria-Prima para Alta-Tecnologia

M.O. Figueiredo ^{1,2}

¹ LNEG, Unid. Recursos Minerais e Geofísica, Apartado 7586, 2721-866, Alfragide

² CENIMAT / I3N, Fac. Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa, 2829-516, Caparica



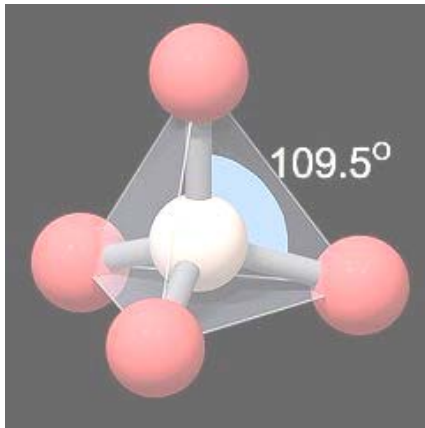


A mais-valia estratégica dos cristais naturais de quartzo – um dos mais abundantes e puros minerais - afirmou-se claramente com a sua aplicação em sonares durante a Segunda Guerra Mundial, na sequência do desenvolvimento de um detector ultrasónico submarino.

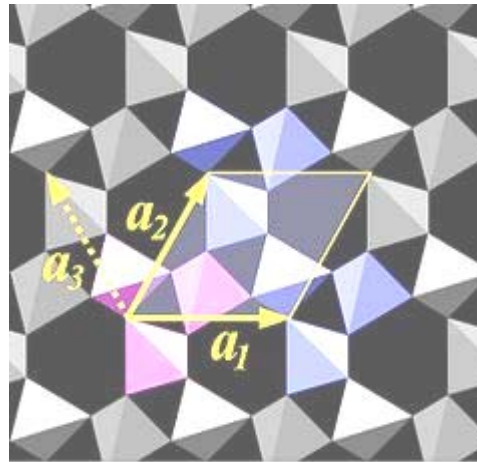
Cristais oriundos de pegmatitos do Brasil e do Arkansas/USA foram inicialmente muito utilizados em numerosas e diversificadas aplicações tecnológicas mas no final da década de sessenta do século passado foram ultrapassados pelos cristais sintéticos, hoje intensivamente produzidos pelo Japão, Estados Unidos, Rússia e China.

Sob determinadas condições de pureza, os fragmentos de cristais de quartzo resultantes do desmonte de pegmatitos graníticos - taliscas ou lascas - podem constituir uma valiosa matéria-prima para a produção de quartzo cristalino de qualidade electrónica destinado a múltiplas aplicações piezoeléctricas e ópticas em diversos artefactos de alta tecnologia, tais como sensores, acelerómetros, microfones, transdutores electrónicos, etc.

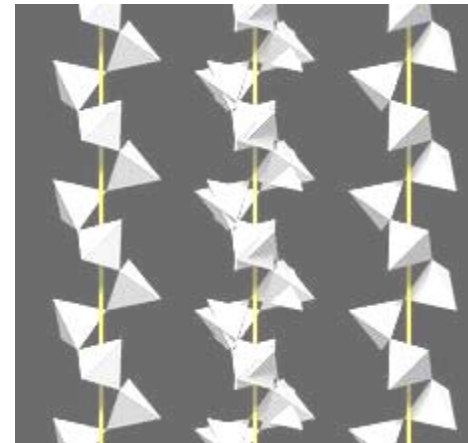
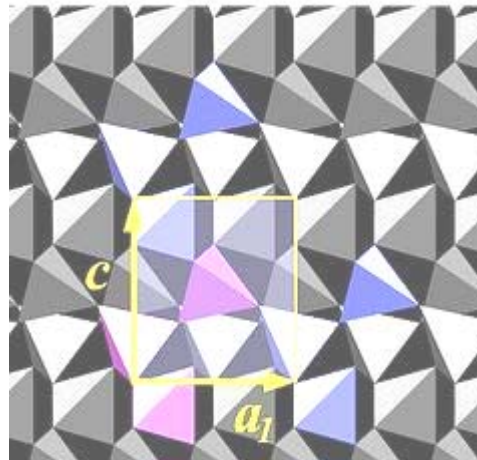
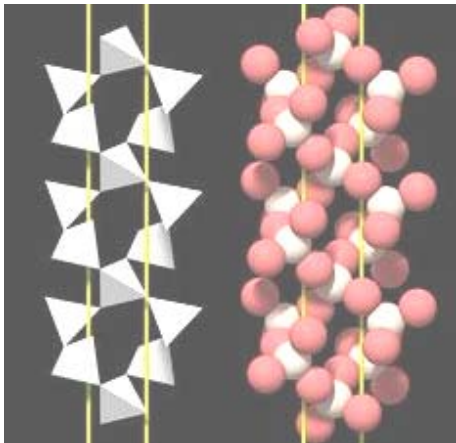
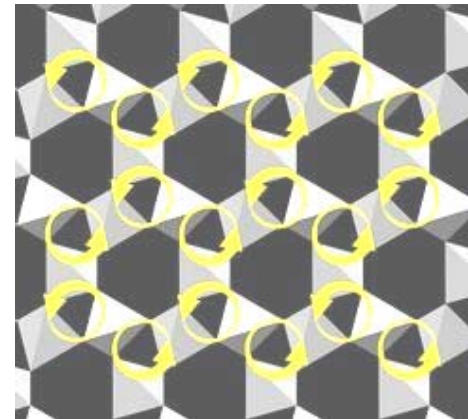
O tetraedro [SiO₄]



Estrutura do quartzo



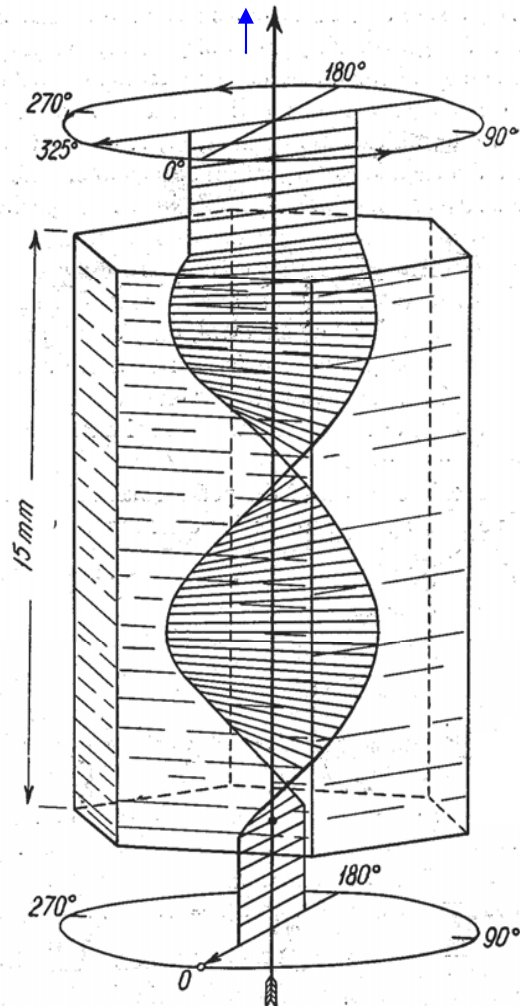
As espirais de tetraedros



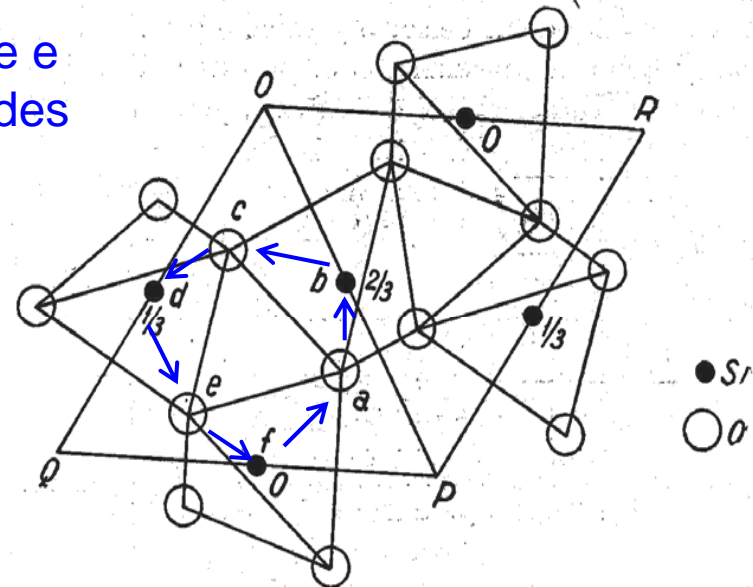
http://www.quartzpage.de/gen_struct.html

Suponga-

mos que tenemos una estructura con fuertes enlaces formando una hélice en un sentido dextro. En este sentido la velocidad de un rayo de luz, que camine según el eje de la hélice, será



Polaridad e propiedades ópticas



Estructura del cuarzo. Los tetraedros $[\text{SiO}_4]$ forman una espiral levógira $abcdef$.

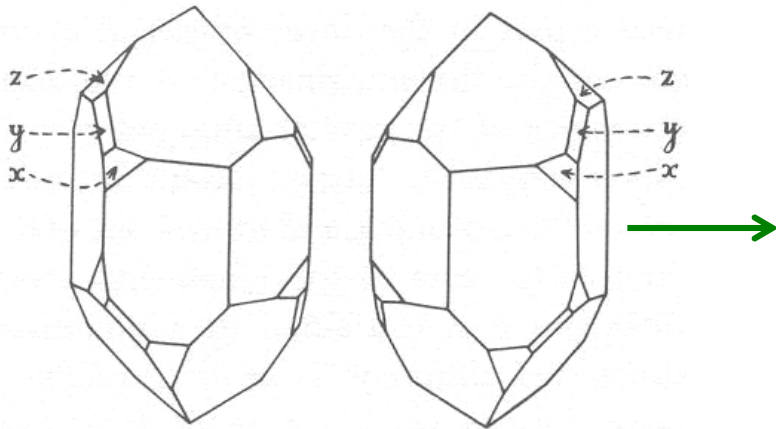
menor que la velocidad de la luz en el sentido-levo. Por tanto, en el sentido de la hélice de enlaces habrá un retraso, que se manifiesta por el giro del plano de polarización de la luz.

Fig. 7-15.—Cuarzo izquierdo. Rotación del plano de polarización con luz monocromática polarizada.

Simetria e propriedades físicas

Ausência de centro de simetria e presença de eixos de rotação com translação integrada

Cristais de quartzo, $P 3_1 21 / P 3_2 21$



Haverá alguma relação entre o carácter esquerdo ou direito dos cristais de quartzo e eventuais fenómenos de reversão da polaridade magnética N-S da Terra ao longo dos tempos geológicos?

Cristal natural de quartzo (forma α , classe 32)



[por convenção, é positiva a rotação no sentido levógiro]

Quiralidade / Enantiomorfismo



“A dissimetria é que cria o fenómeno”

Pierre CURIE

Piezelectricidade

O **quartzo** foi o primeiro material no qual esta propriedade foi reconhecida

De: J.F. NYE, *Physical properties of crystals*. Clarendon Press, 1957

Descrição tensorial das propriedades físicas de um cristal

Em que consiste o chamado "efeito piezoelétrico" ?

(*piezo*, do grego $\pi\epsilon\zeta\epsilon\iota\nu$ que significa *comprimir*)

Quando um cristal polar é submetido a uma deformação elástica por aplicação de uma tensão desenvolve-se um momento dipolar

O cristal piezoelétrico converte uma tensão em corrente elétrica e vice-versa

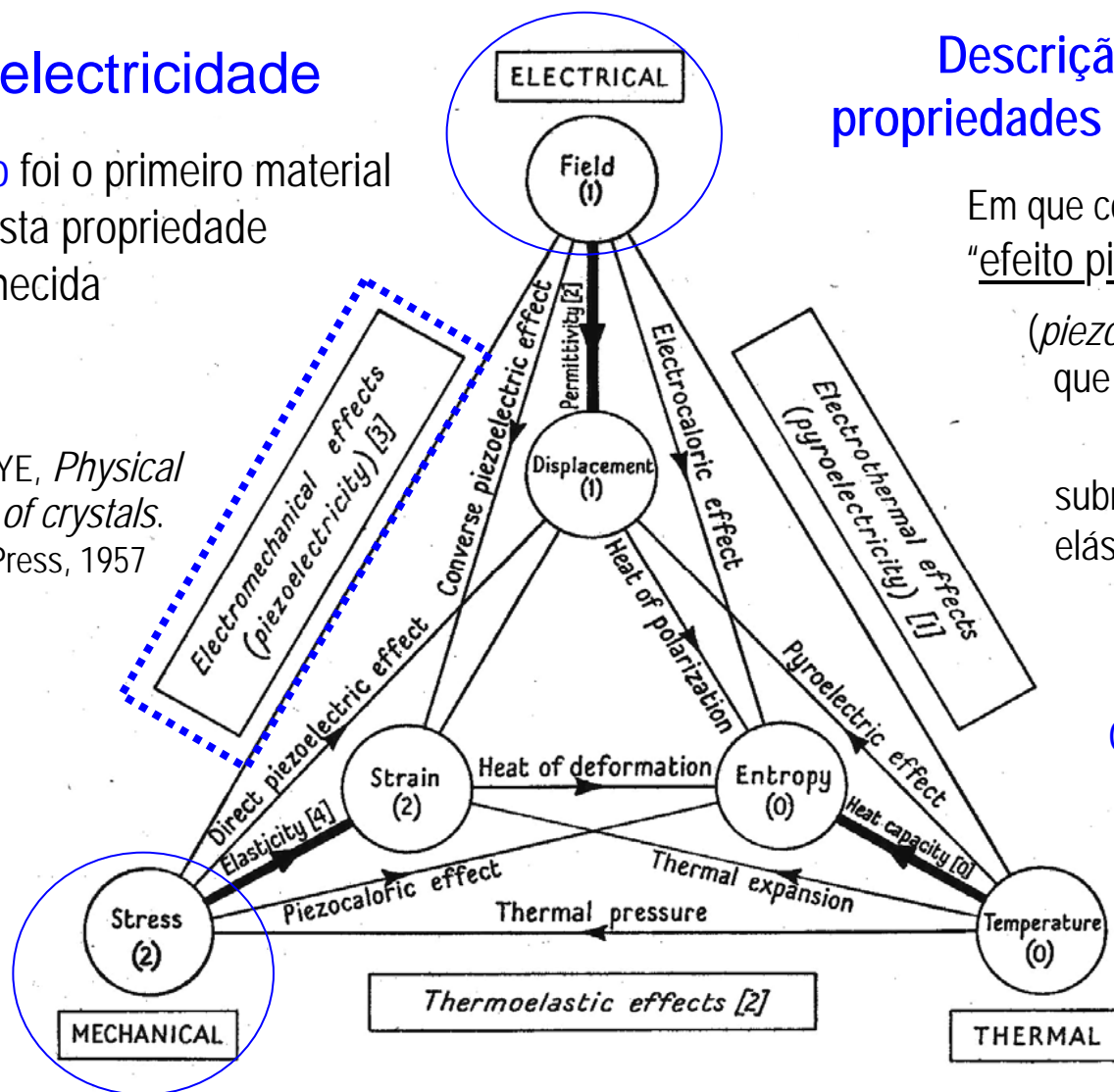
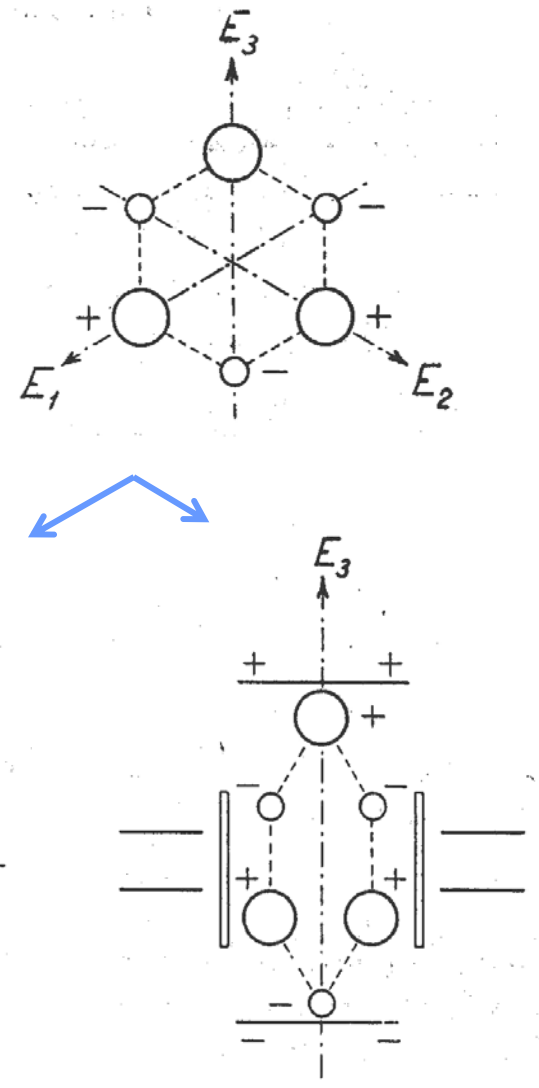
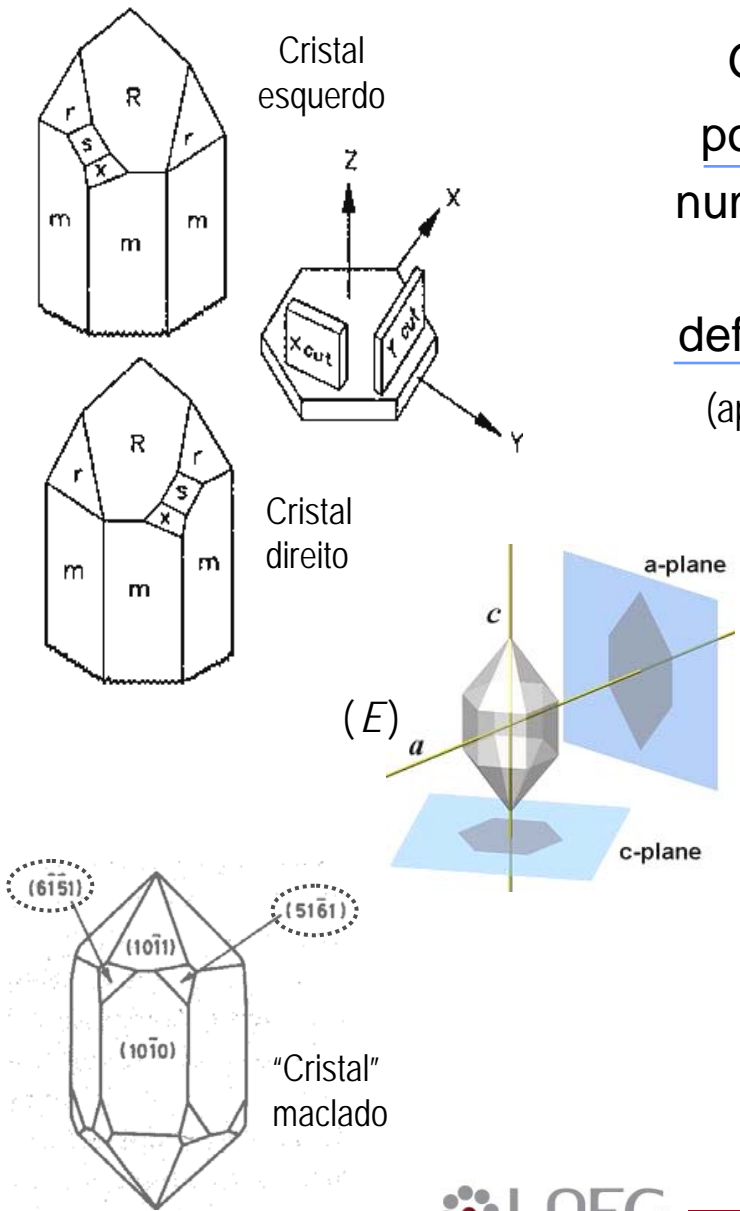


Fig. 10.1. The relations between the thermal, electrical and mechanical properties of a crystal, showing (a) the names of the properties and the variables, and (b) the corresponding symbols. The tensor rank of the variables is shown in round brackets and the tensor rank of the properties in square brackets.

Geração de um potencial eléctrico num mono-cristal de **quartzo** por deformação elástica (aplicação de uma tensão)



Cristais de quartzo industriais com pureza controlada

[*cultured quartz crystals*]

Os cristais naturais apresentam diversos defeitos:

Maclagem, impurezas químicas substitucionais e de inserção) e inclusões sólidas e fluidas.

Quartzo com < 50 ppm de impurezas (*high-purity quartz HPQ*) é a matéria-prima para a síntese de cristais de qualidade electrónica produzidos hoje principalmente no Japão, China, Rússia e Estados Unidos - que utilizaram originalmente (e até à década de sessenta), cristais naturais oriundos do Brasil e do Arkansas. Os fragmentos de quartzo proveniente de pegmatitos graníticos recebiam então a designação portuguesa de "lascas", que ainda hoje se conserva.

Ver: [U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries \(2011\) 126-127.](#)

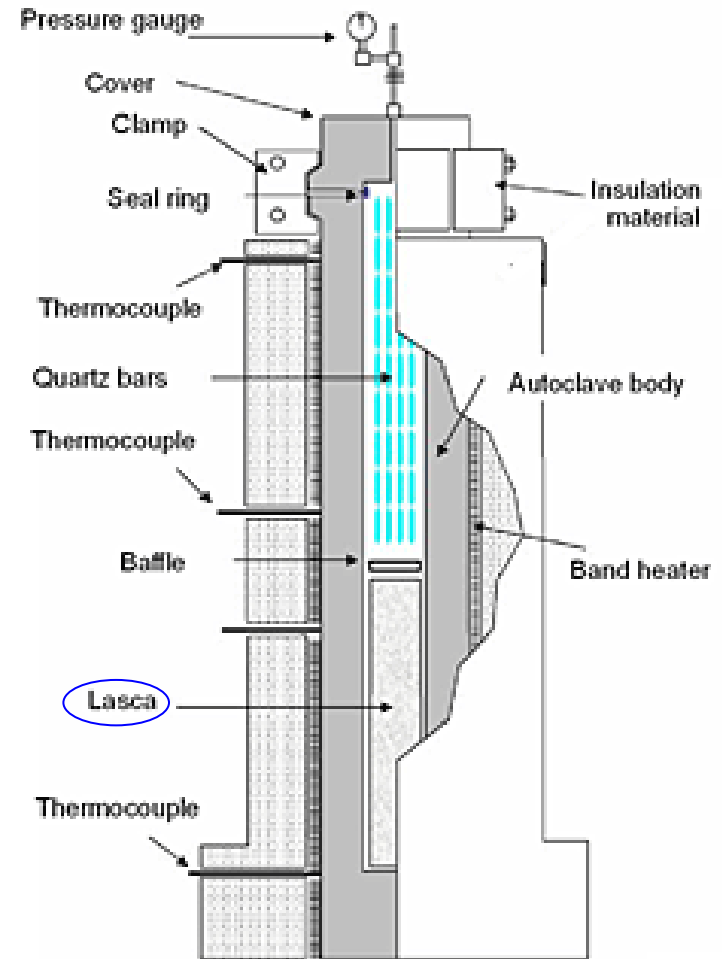


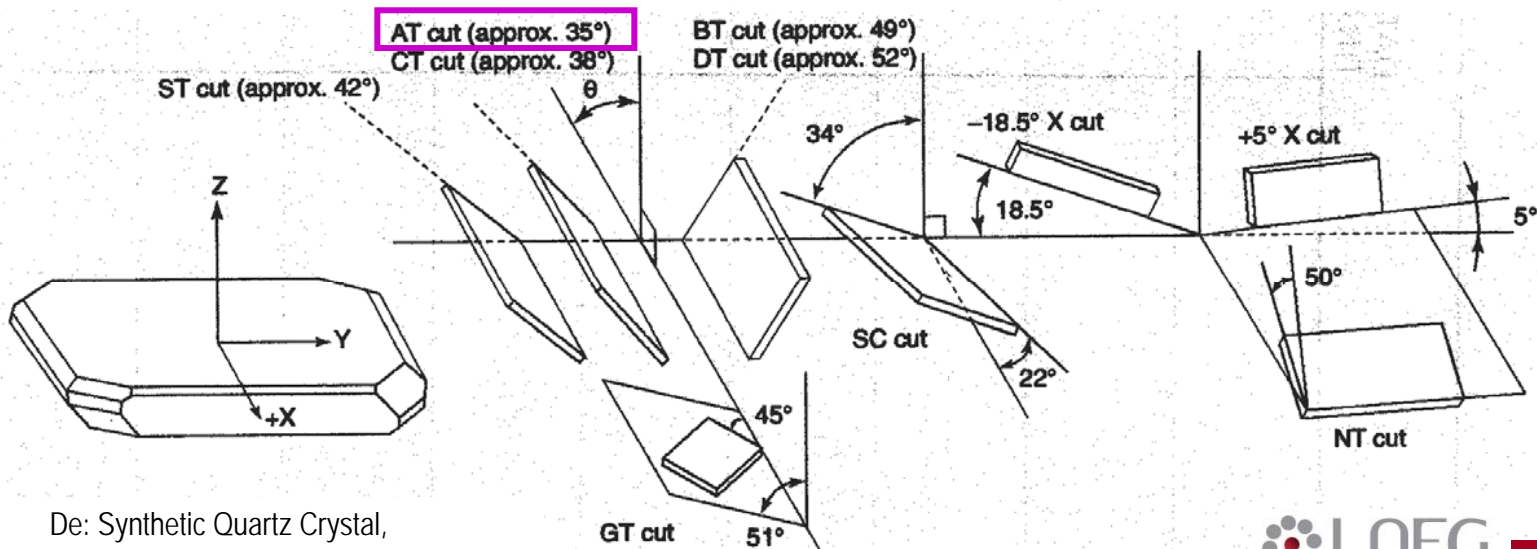
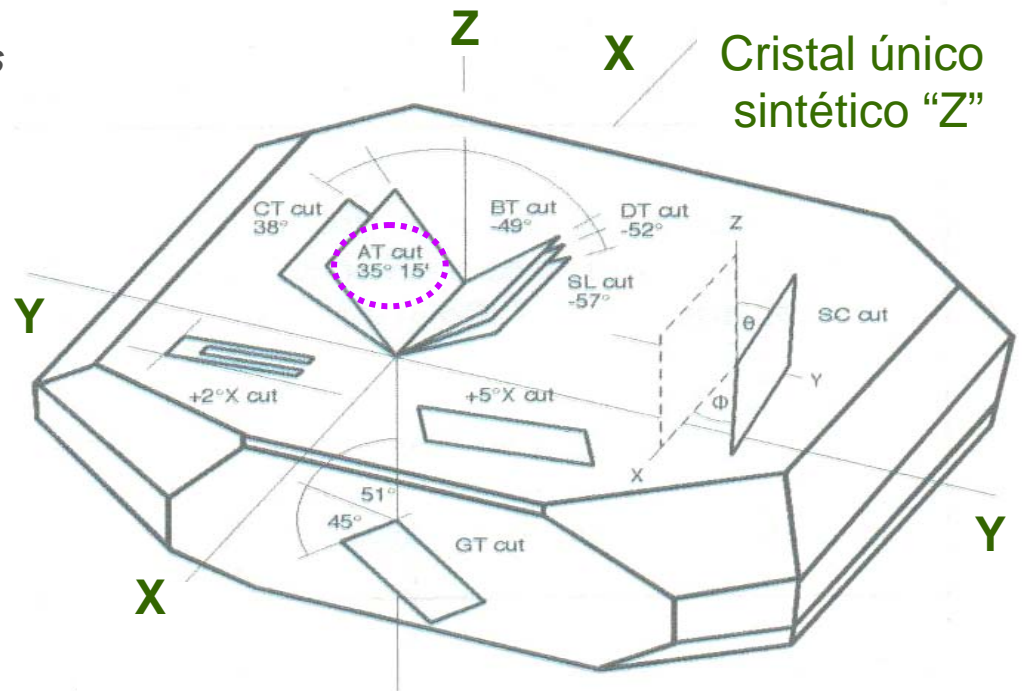
Figure of large autoclave

Autoclave para produção de
"cultured quartz crystals"

Os cristais industriais são cortados segundo orientações adequadas às aplicações de alta tecnologia a que se destinam os “cultured quartz crystals”

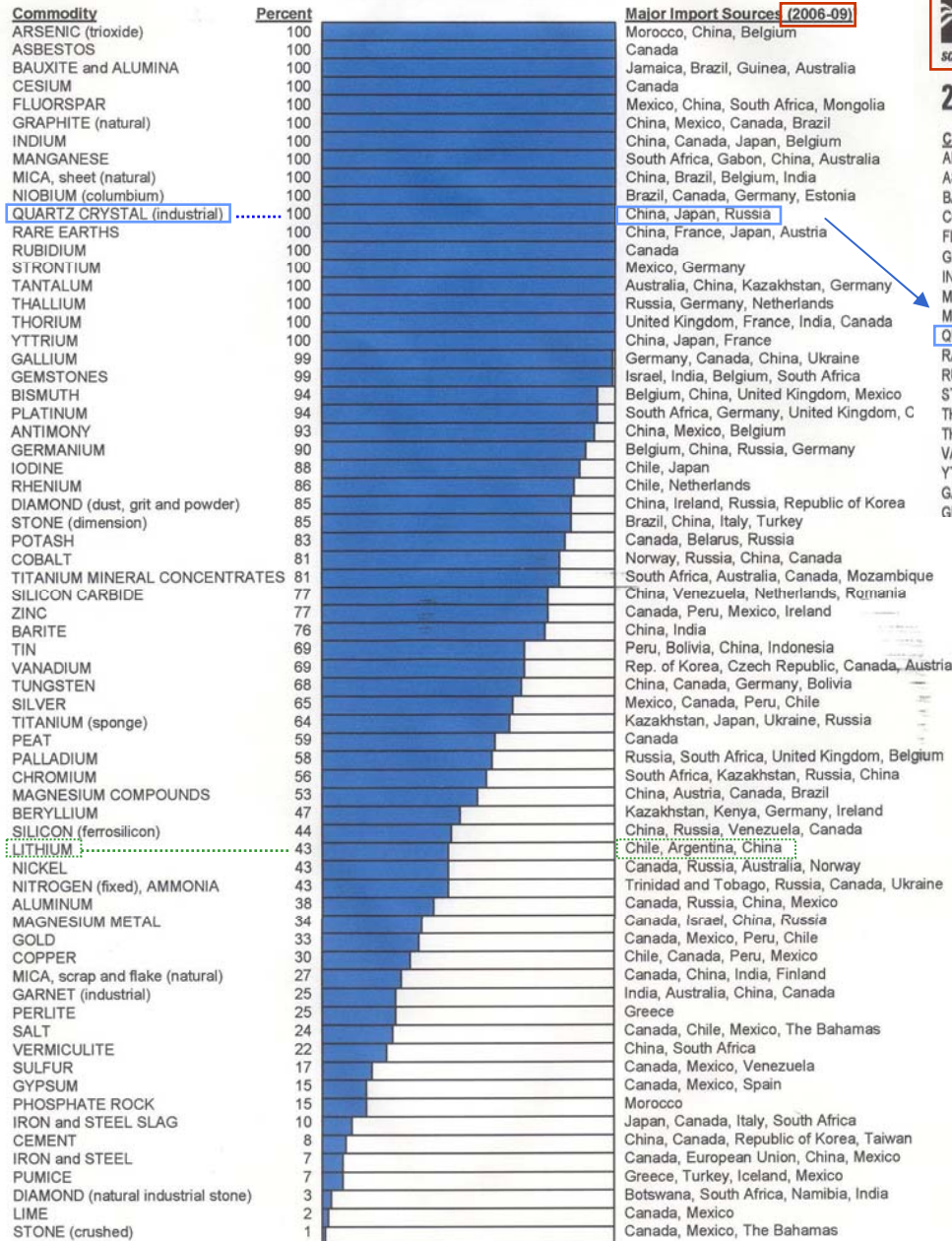
Orientações de corte (em relação aos eixos cristalográficos X,Y,Z) dos cristais sintéticos de quartzo a partir de um monocristal “Z”

O corte **AT** é o mais comum



De: Synthetic Quartz Crystal, Nihon Dempa Kogyo Co. Ltd

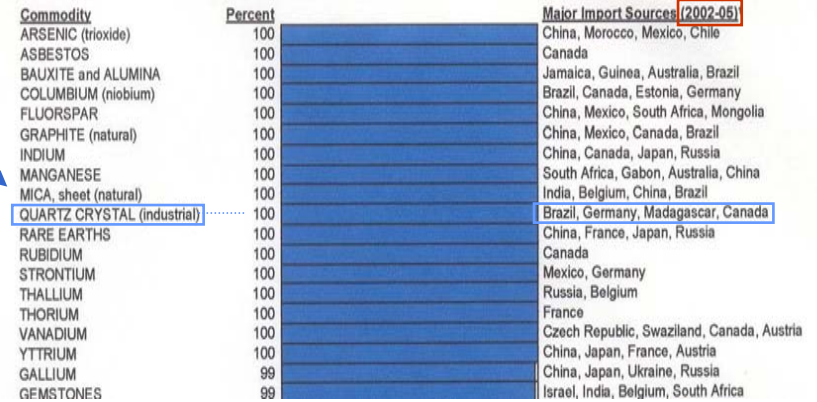
2010 U.S. NET IMPORT RELIANCE FOR SELECTED NONFUEL MINERAL MATERIALS



Potenciais mercados de "lascas"



2006 U.S. Net Import Reliance For Selected Nonfuel Mineral Materials



Desde 2002 que os Estados Unidos importam os cristais que aplicam em alta-tecnologia - do Brasil, Madagascar, Alemanha e Canadá até 2005 e desde então da China, Japão e Rússia

A relevância industrial dos cristais sintéticos de quartzo nos países produtores é tal que no Japão existe uma associação vocacionada para esse objectivo:

QIAJ, Quartz Cryst. Assoc.

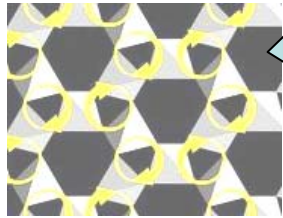


Defeitos & Impurezas

O teor-limite de elementos-traço no **HPQ** é de **50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$**

Al, Li, Na, H são as **impurezas químicas naturais mais frequentes no quartzo primário, magmático, de pegmatitos:**

iões Al^{3+} substituem iões Si^{4+} nos tetraedros $[\text{SiO}_4]$, sendo a diferença de cargas compensada pela inserção de iões monovalentes Na^+ e Li^+ ao longo dos canais de tetraedros segundo



o eixo **c** do cristal e formação de hidroxilos, **OH**. Expostos a radiação ionizante, os centros Al-M^+ originam

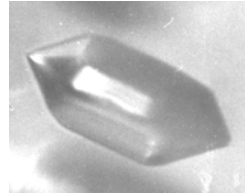
uma mistura de centros Al-OH^- (ativos na região espectral do infravermelho) e lacunas de **Al** (*Al-hole centers*). Estas impurezas não são elimináveis na síntese em autoclave, comprometendo a utilização dos *cultured quartz crystals* produzidos em optronica

Ver p.e. “**Quartz crystal, the timing material**”

<http://www.4timing.com/techquartz.htm>

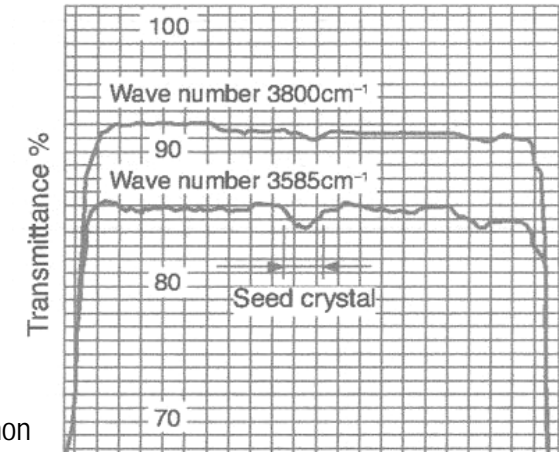
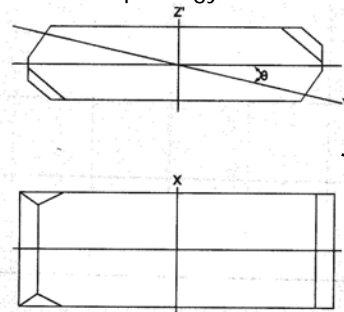


Bibliografia

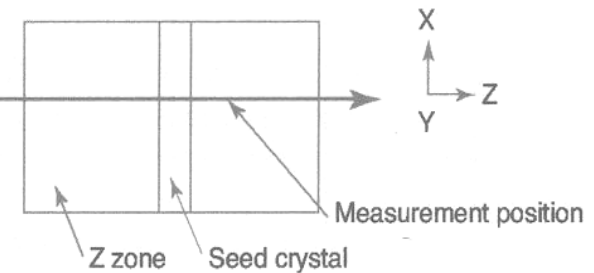


Cristal negativo de quartzo, único “defeito” tolerado...

De: Synthetic Quartz Crystal, Nihon Dempa Kogyo Co. Ltd



Transmitância de radiação infravermelha com dois comprimentos de onda



Cross section of laminated synthetic quartz crystal (Pure-Z)

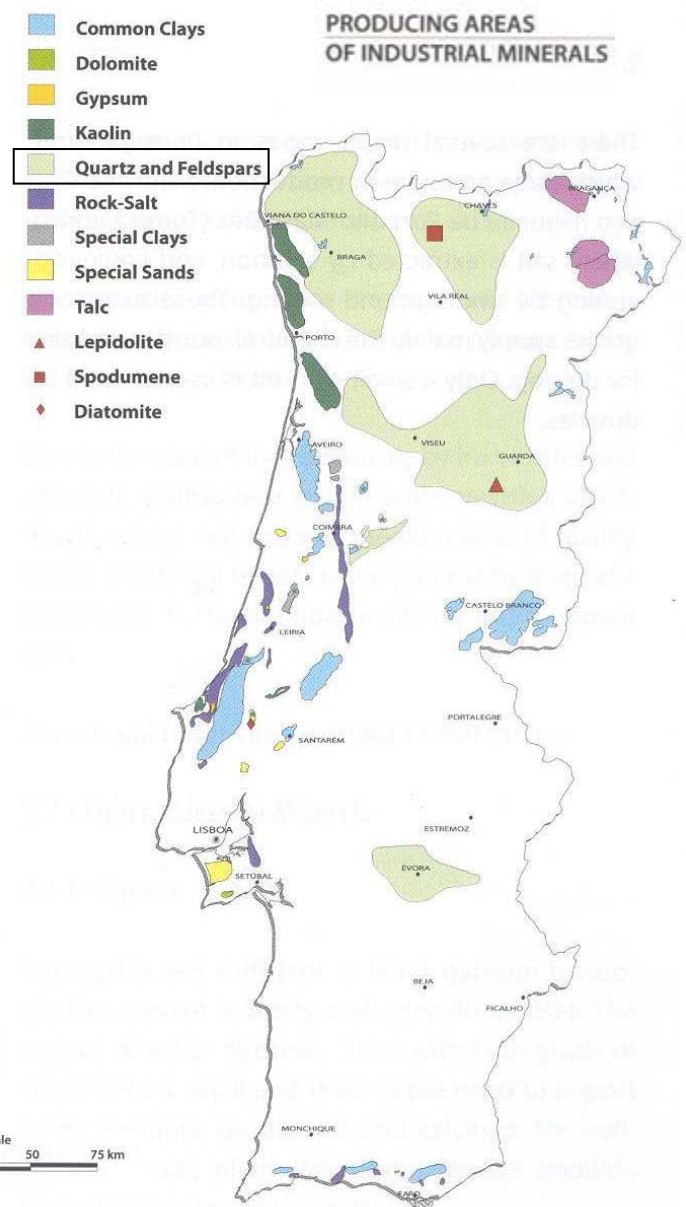
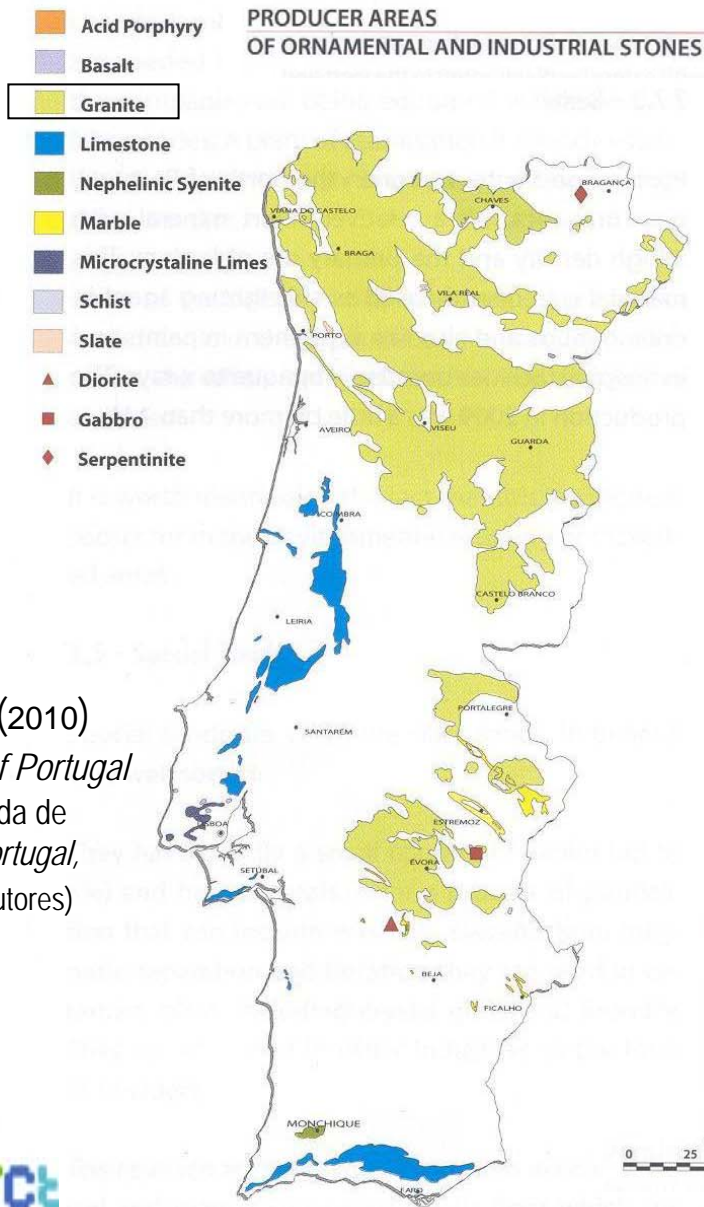
H. BABADUR *et al.* (2008) *J. Mat. Sci.: Materials for Electronics* **19**, 709-713 & *IEEE Trans. Ultrasonic Ferroelectr. Freq. Control*, 213-218

H. GUSTAV (2002) *Piezoelectric Sensorics*. Springer, ISBN 3-540-42259-5

R.B. LARSEN *et al.* (2002) *Norges Geol. Undersokelse Bulletin* **436**, 57-65

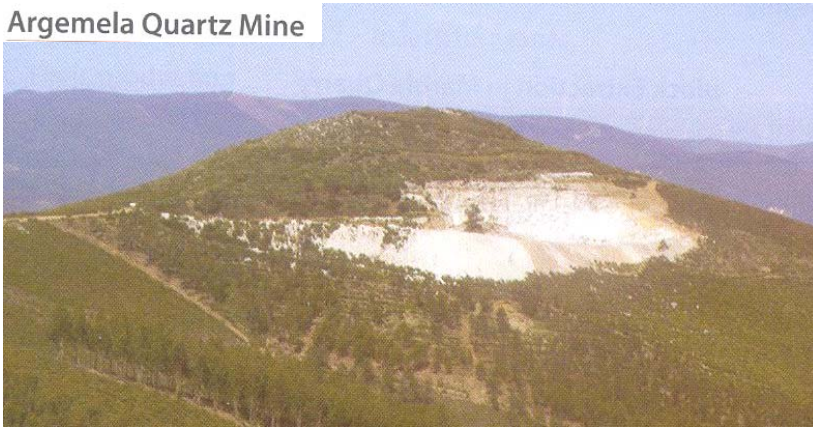
Quartzo / granitos em Portugal

De: L.P. MARTINS (2010)
Mineral Resources of Portugal
 Edição DGEG adaptada de
Mineral Potential of Portugal,
 IGM, 1998 (vários Autores)



Scale
 0 25 50 75 km

Argemela Quartz Mine



Bajoca Quartz and Feldspar Mine



De: L.P. MARTINS (2010) *Mineral Resources of Portugal*. Edição DGEG

Ornamental granites (that includes similar rocks, such as slate, acid porphyry, serpentine, nepheline syenite, witch had a small production) represent the subsector with the highest growth rate in recent years, and the production achieved in 2007 puts it in the first place, ahead of the marbles and limestones, with 24% of the global value production.

The global reserves of granites are very large and further detailed studies in some areas are needed.

1.2 - Industrial Stones

1.2.1 - Use of Quarrying Wastes

_ From granites and similars

Aproveitamento de taliscas de quartzo para exportação, com vista à produção de cristais sintéticos

Granite wastes have the highest rate of utilisation. The most common use is the production of cobblestones for paving. This use is an important subsidiary industry with a large incidence in foreign markets. These wastes are also used for masonry and other purposes.



Em súmula: são escassos os recursos mundiais em quartzo natural passível de aplicação directa em opto-electrónica pelo que procura de cristais sintéticos tenderá a crescer, aumentando a valia comercial de lascas de cristais naturais com características químicas adequadas para produzir cristais sintéticos.

Grata pela atenção dispensada !