

# CAPÍTULO 31

## Quartzo

Pedro Luiz Guzzo<sup>1</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A fase estável da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo- $\alpha$ , é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, cerca de 12% (Fron del, 1962). Ela ocorre na composição de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, etc.), na forma policristalina (quartzito, calcedônia e ágata) e amorfa (opala). O quartzo- $\alpha$  ocupa posição de destaque na geologia estrutural e na mineralogia. Por exemplo, a microestrutura dos quartzitos e o comportamento do quartzo- $\alpha$  a pressões e temperaturas elevadas são importantes para a compreensão dos mecanismos de deformações plástica da crosta terrestre (Wenk, 1994). Recentemente, a transição de fase do quartzo- $\alpha$  a 573°C permitiu, com auxílio de reflexões sísmicas, a estimativa da temperatura em regiões do Tíbet Central compreendidas entre 18 e 32 km de profundidade (Mechie et al., 2004).

O papel do quartzo- $\alpha$  não se restringe às ciências da terra. Observando cristais naturais, Steno (1638-1686) e Romé de l'Isle (1736-1790) deram as pistas sobre a lei da constância de ângulos entre faces cristalinas permitindo que, mais tarde, Hauy (1743-1822) e Bravais (1811-1863) lançassem as bases da cristalografia geométrica. Devido à abundância de cristais com alto grau de perfeição cristalina, o quartzo- $\alpha$  foi o meio pelo qual vários fenômenos físicos foram descobertos. A piroeletricidade foi descoberta em 1824 por Brewster e os efeitos piezométrico direto e inverso foram descobertos pelos irmãos Pierre e Jacques Curie em 1880 e 1881. A moderna síntese hidrotérmica teve origem nos estudos de Spezia (1842-1912) sobre a dissolução do quartzo natural a altas pressões. Em 1932, aquilo que mais tarde passou a ser conhecido como efeito ferrobilástico, foi descoberto por Zinslerling em ensaios de indentação em planos cristalinos do quartzo. Durante a primeira metade do século XX, os espalhamentos Brillouin e Raman foram descobertos no quartzo assim como

---

<sup>1</sup>Engº Mecânico/UFU (1988); M.Sc. em Engenharia Mecânica (Materiais e Processos) /UNICAMP (1992); Doc. Sci. Ing. (Cristalografia Aplicada) - Université de Franche-Comté, França (1996); Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Minas, UFPE (2004).

efeitos ópticos não lineares. Na década de 1980, a existência de fases intermediárias em cristais dielétricos, caracterizadas por modulações incomensuráveis e previstas na teoria de Landau-Lifshitz da transição de fase de primeira ordem, foi muito investigada em cristais de quartzo- $\alpha$  (Dolino, 1990). Na mesma época, a luminescência opticamente estimulada também foi descoberta usando o quartzo- $\alpha$  (Huntley et al., 1985).

O quartzo- $\alpha$  é também um material muito importante para várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias e quartzitos como agregados para a construção civil. Em segundo lugar, o quartzo- $\alpha$  é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras ópticas. Por fim, o quartzo- $\alpha$  é o material mais utilizado para a produção de dispositivos piezelétricos para medidas de grandezas físicas por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultra-sons (Brice, 1985). Esta hegemonia deve-se às notáveis propriedades físicas e à disponibilidade de cristais naturais com alto grau de perfeição cristalina. Cabe ressaltar que as ocorrências de quartzo natural existente no Brasil ocupam papel de destaque no suprimento deste insumo para diversos segmentos da indústria mundial. Após o silício, o quartzo- $\alpha$  é o material mais empregado na indústria eletrônica.

Neste capítulo, buscar-se-á resgatar a importância desse recurso natural. Inicialmente, serão apresentadas as características estruturais e as propriedades físicas do quartzo- $\alpha$  para permitir que o leitor compreenda a origem dos efeitos diretamente associados às aplicações tecnológicas. Em seguida, ainda no item 2, será feita uma descrição das principais ocorrências geológicas do quartzo- $\alpha$  no Brasil. Já o item 3 tratará da lavra e processamento do quartzo natural. No item 4, os recursos de quartzo natural serão considerados para a produção de quartzo cultivado e silício grau metalúrgico; este último destinado à fabricação de fibras ópticas e silício grau semicondutor. As especificações industriais para tais aplicações serão tratadas no item seguinte. Por fim, serão considerados prováveis materiais alternativos aos insumos de quartzo natural e quartzo cultivado.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Diversos livros-texto, sobretudo em língua inglesa, descrevem a estrutura e as propriedades das fases alotrópicas da sílica. Frondel (1962) e Heaney e Prewitt (1994) são alguns exemplos. Neste capítulo, nos concentraremos exclusivamente na fase  $\alpha$  por ser a mais abundante e a mais importante do ponto de vista das aplicações industriais. A descrição dos caracteres físicos externos do quartzo- $\alpha$  como hábito, brilho, cor e as variações morfológicas decorrentes das condições de crescimento, assim como as possíveis leis de geminação, não serão abordadas neste texto. Para tais assuntos recomendamos que o leitor se dirija aos livros-texto de Frondel (1962), Rykart (1995) ou Sunagawa (2005). Nosso objetivo aqui é apresentar a estrutura cristalina e as propriedades físicas mais relevantes do quartzo- $\alpha$  (doravante a denominação  $\alpha$  poderá ser omitida) e, em seguida, descrever a geologia dos depósitos de quartzo no território brasileiro.

### Simetria e Estrutura

O quartzo- $\alpha$  tem hábito prismático piramidal, pertence ao sistema trigonal e sua classe de simetria cristalina é a 32. A ausência de planos e centro de simetria faz com que os cristais desta classe sejam enantiomorfos, i.e, suas imagens especulares não se sobrepõem. Por esse motivo, encontram-se cristais ditos direito e esquerdo. Eles diferem tanto em relação à morfologia externa (Figura 1) quanto no que diz respeito ao sentido de rotação (direito ou esquerdo) das moléculas  $\text{SiO}_4$  e da luz polarizada em torno do eixo cristalográfico  $c$  da cela unitária. Quando ocorre o intercrescimento de cristais direito e esquerdo, diz-se que o cristal possui a geminação (ou macla) que segue a lei do Brasil, formando uma estrutura de domínios que estão simetricamente relacionados por um plano de simetria paralelo ao plano cristalográfico  $(11\bar{2}0)$ .

O eixo  $c$  é de ordem 3 (trigonal) e corresponde à direção de maior simetria da cela unitária. Perpendiculares a ele, têm-se três eixos polares de ordem 2 ( $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ ) separados de  $120^\circ$ . A Figura 1(c) mostra as projeções dos átomos de Si e O no plano perpendicular ao eixo de ordem 3. A cela unitária do quartzo- $\alpha$  possui três átomos de silício e seis de oxigênio. Os íons  $\text{Si}^{4+}$  tem coordenação tetraédrica, ou seja, eles ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices são ocupados pelos íons  $\text{O}^{2-}$ . A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática, entre os íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  adjacentes. Já a coesão entre tetraedros se dá pela ação de ligações covalentes. Dessas interações, resulta que as ligações Si-O têm caráter misto,

sendo 40% iônica e 60% covalente. Os parâmetros da cela unitária à temperatura ambiente são  $a = 4.913 \text{ \AA}$  e  $c = 5.405 \text{ \AA}$ .

Na Figura 1(c) ilustra-se estrutura aberta do quartzo  $\alpha$ , ou seja, espaços vazios, da ordem de  $1 \text{ \AA}$  de diâmetro, formam canais ao longo do eixo  $c$ . Canais de menor diâmetro ocorrem segundo os eixos  $a$ . Por conseguinte, sua estrutura pode acolher íons intersticiais, como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , sem provocar grandes distorções nos átomos vizinhos. Graças a esses canais é possível fazer com que impurezas intersticiais sejam removidas (ou substituídas) mediante aplicação de um intenso campo elétrico à aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ , segundo as direções  $c$  e  $a$ . Este procedimento é conhecido como *sweeping*, é utilizado em escala industrial para produzir quartzo cultivado (Martin, 1987).

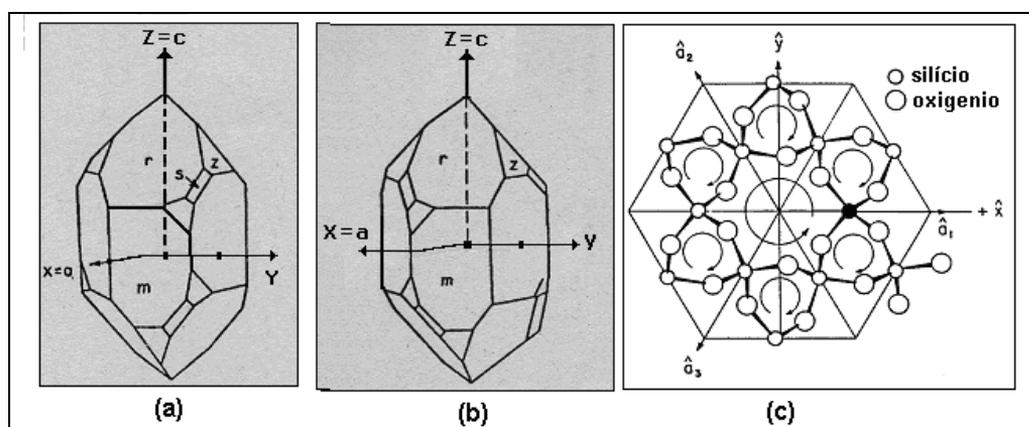


Figura 1 – Quartzo- $\alpha$  direito (a) e esquerdo (b) com os eixos ortogonais definidos de acordo com a norma IRE (1949) e projeção das posições atômicas no plano basal (0001) (c).

Por possuir poucos elementos de simetria, as propriedades físicas do quartzo- $\alpha$  dependem fortemente da orientação cristalográfica. Um tratamento rigoroso de suas propriedades em função da orientação só pode ser efetuado utilizando a notação tensorial (Nye, 1985). No campo da piezeletricidade, as propriedades dos cristais são fornecidas em função de um sistema de coordenadas ortogonais ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  ou ainda  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ). Segundo a norma IRE (1949), o eixo  $X_3$  (ou eixo  $Z$ ) coincide com o eixo cristalográfico  $c$ , posicionado no centro de um dos canais. Seu sentido é arbitrário, pois se trata de uma direção não polar. O eixo  $X_1$  coincide com uma das direções polares a cujo sentido, para o cristal direito, é aquele onde aparecem cargas elétricas negativas quando uma tensão mecânica de tração é aplicada naquela direção. A direção

$X_2$  é normal ao plano formado por  $X_1$  e  $X_3$  e seu sentido é determinado por  $X_3 \times X_1$ . Na Figura 1 ilustra-se o sistema de coordenadas  $X_1, X_2, X_3$  sobreposto às direções cristalográficas dos cristais direito e esquerdo. Na indústria, a orientação dos planos cristalográficos (ou cortes) é feita partindo-se de uma placa perpendicular a  $X_2$  (placa Y) e então girada no sentido anti-horário dos ângulos  $\varphi$  e  $\theta$ , em torno de  $X_3$  e  $X_1$ , respectivamente.

### Propriedades Elásticas, Elétricas, Mecânicas e Ópticas

Além da piezeletricidade, as propriedades físicas mais relevantes do quartzo são as elásticas e ópticas. Por exemplo, a hegemonia do ressonador a quartzo decorre da estabilidade e linearidade de suas propriedades elásticas em função da temperatura, enquanto que sua aplicação na indústria de dispositivos ópticos deve-se à sua transmitância em uma ampla faixa do espectro eletromagnético.

As propriedades elásticas do quartzo correspondem a um conjunto de seis constantes independentes de rigidez ( $c_{ij}$ ) e seis de flexibilidade ( $s_{ij}$ ). Como em qualquer outro sólido cristalino,  $c_{ij}$  permite escrever, usando a notação matricial (Nye, 1985), as tensões ( $T_i$ ) em função das deformações ( $S_j$ ) enquanto que  $s_{ij}$  relaciona as deformações em função das tensões externas. Os valores de  $c_{ij}$  e  $s_{ij}$  encontram-se detalhados na Tabela 1 determinados pela técnica do pulso-eco por Bechmann (1958). Com base nestas constantes, chega-se, ao módulo de Young (E) e ao coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) para a direção cristalina desejada (Nye, 1985).

O quartzo possui grande rigidez elástica, quando comparado a outros sólidos de peso específico semelhante, e suas constantes elásticas são pouco afetadas pela variação de temperatura. Uma característica fundamental está relacionada à constante  $c_{66}$  (ou  $s_{66}$ , se a variável independente for a tensão). Enquanto o valor das outras constantes diminui com o aumento da temperatura,  $c_{66}$  tem um comportamento oposto. Devido ao efeito de compensação, a frequência de ressonância de alguns cortes piezelétricos não varia para temperaturas próximas à temperatura ambiente. O comportamento anômalo de  $c_{66}$  está relacionado à transição de fase  $\alpha$ - $\beta$ . Uma outra propriedade elástica interessante que também relaciona-se à transição  $\alpha$ - $\beta$  é a inversão de sinal de  $c_{14}$  e  $s_{14}$  entre os domínios da geminação que seguem a lei de Dauphiné, caracterizando-o como um sólido ferrobilástico (Aizu, 1973). Como consequência, é possível passar de um domínio para outro mediante a aplicação de tensões uniaxiais segundo direções específicas (Guzzo e Boy, 2000).

Os domínios da geminação de Dauphiné estão simetricamente relacionados por uma rotação de  $180^\circ$  em torno do eixo c.

Tabela 1 – Constantes elásticas, piezelétricas e dielétricas do quartzo- $\alpha$ .

Constantes Elásticas		Constantes Piezelétricas		Expansão
Rigidez	Flexibilidade	Deformação	Tensão	Térmica
( $\times 10^9$ N/m <sup>2</sup> )	( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	( $\times 10^{-12}$ C/N)	(C/m <sup>2</sup> )	( $\times 10^6$ /°C)
$C_{11} = 86.74$	$s_{11} = 12.77$	$d_{11} = 2.31$	$e_{11} = 0.171$	$\alpha_{11} = 13.71$
$C_{33} = 107.20$	$s_{33} = 9.60$	$d_{14} = -0.727$	$e_{14} = 0.0403$	$\alpha_{33} = 7.48$
$C_{44} = 57.94$	$s_{44} = 20.04$	Permissividade Elétrica		Densidade
$C_{12} = 6.99$	$s_{12} = -1.79$	Deformação cte.	Tensão cte.	
$C_{13} = 11.91$	$s_{13} = -1.22$	( $\times 10^{-10}$ F/m)	( $\times 10^{-10}$ F/m)	( $\times 10^3$ kg/m <sup>3</sup> )
$C_{14} = -17.90$	$s_{14} = 4.50$	$\epsilon_{11}^S = 0.3997$	$\epsilon_{11}^T = 0.4073$	= 2.65
$C_{66} = 39.88$	$s_{66} = 29.12$	$\epsilon_{33}^S = 0.4103$	$\epsilon_{33}^T = 0.4103$	

O efeito piezelétrico ocorre para os cristais das classes de simetria que não possuem centro ou plano de simetria. Trata-se de um efeito linear, acoplando grandezas mecânicas e elétricas e que se manifesta de duas formas : efeito direto e efeito inverso (Frondel, 1962; Nye, 1985). O efeito piezelétrico direto aparece quando uma polarização elétrica ( $P_i$ ) é induzida por uma tensão ( $T_i$ ) nas faces onde esta é aplicada. No quartzo, o efeito direto ocorre com mais intensidade nas faces perpendiculares às direções  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ . É por este motivo que o eixo X é conhecido como eixo elétrico do cristal. O efeito inverso consiste no aparecimento de uma deformação elástica produzida pela aplicação de um campo elétrico alternado ( $E_i$ ) entre duas faces paralelas do cristal. A piezeletricidade é uma propriedade tensorial de ordem 3, sendo caracterizada por dois grupos de constantes:  $d_{ij}$  e  $e_{ij}$  (Nye, 1985). As constantes  $d_{ij}$  são suficientes para descrever os efeitos direto e inverso, denominadas constantes piezelétricas de deformação. O quartzo possui duas constantes piezelétricas independentes ( $d_{11}$  e  $d_{14}$ ). As constantes  $e_{ij}$  também possuem ambos os efeitos, porém agora associado às relações entre tensão e campo elétrico (Nye, 1985), denominadas de constantes piezelétricas de tensão. Os valores desses dois grupos de constantes estão relacionados na Tabela 1. Comparado a outros materiais, as constantes piezelétricas do quartzo são pequenas, o que significa um efeito piezelétrico relativamente fraco. As constantes  $d_{14}$  e  $e_{14}$  na verdade, têm seu sinal invertido entre os geminados Dauphiné.

Uma importante característica das substâncias piezelétricas para o projeto de ressonadores é o fator de acoplamento eletromecânico ( $k$ ), definido como a razão entre a energia elástica armazenada no cristal e a energia elétrica disponível. Além das constantes elásticas e piezelétricas, a determinação analítica do fator de acoplamento depende também das propriedades dielétricas do meio (Nye, 1985). A Tabela 1 traz os dois tipos de permissividades dielétricas do quartzo, aquelas determinadas à deformação constante ( $\epsilon_{ij}^S$ ) e aquelas obtidas à tensão constante ( $\epsilon_{ij}^T$ ),  $k$  também pode ser determinado experimentalmente, a com base nas frequências de ressonância e anti-ressonância de um modo de vibração específico do ressonador (Brice, 1985). Outras propriedades importantes são os coeficientes de expansão térmica ( $\alpha_{ij}$ ) e a densidade ( $\rho$ ), ambas constantes na Tabela 1.

Como é sabido, o quartzo é um mineral duro cuja dureza na escala Mohs é 7,0. É frágil e não tem plano de clivagem pelo fato de sua estrutura ser uma cadeia tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  interligados. O aspecto morfológico da superfície fraturada do quartzo é tido como conchoidal ou subconchoidal (Fron del, 1962). Porém, microscopicamente observa-se que a intensidade dos mecanismos de microlascamento causados por indentações e riscagens múltiplas depende da orientação cristalográfica das superfícies conformadas (Guzzo et al., 2003), conforme ilustrado na a Figura 2. A anisotropia também se manifesta na dureza e no índice de tenacidade à fratura dos planos cristalinos. O quartzo possui também grande resistência química. À temperatura ambiente, ele é atacado somente pelo ácido fluorídrico. Na Tabela 2 estão relacionadas algumas propriedades que ilustram as resistências mecânica e química do quartzo em função da orientação cristalina. Essas propriedades são importantes para a fabricação de ressonadores e sensores porque ela se dá, sobretudo, por processos de usinagem por abrasão (corte, retificação, lapidação, polimento, etc) e por ataque químico.

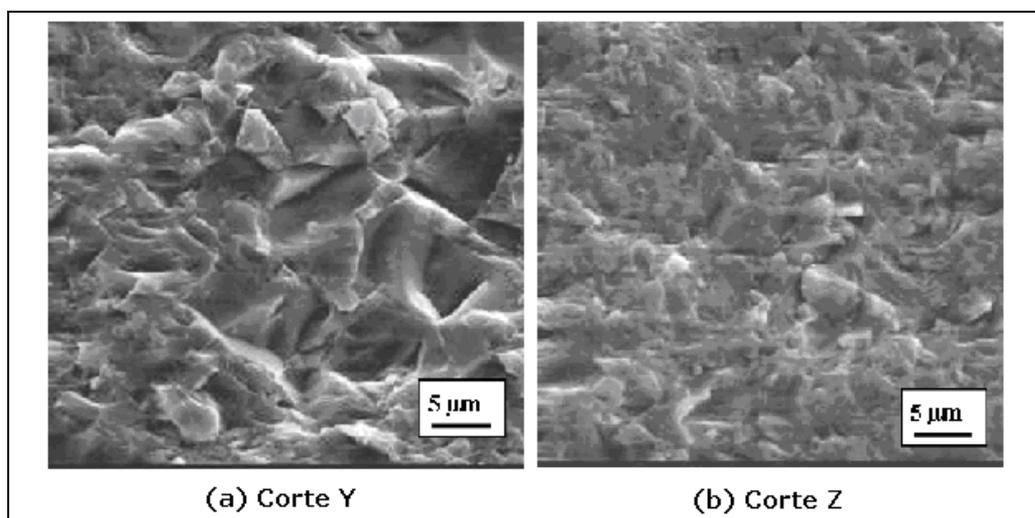


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura de superfícies de quartzo usinadas por abrasão ultrassonora (Guzzo et al., 2003).

Tabela 2 – Modulo de Young (E), dureza (H), índice de tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) e taxa de dissolução (R) do quartzo- $\alpha$ .

Plano Cristalino	E <sup>(a)</sup> ( $\times 10^9$ N/m <sup>2</sup> )	H <sup>(b)</sup> ( $\times 10^9$ N/m <sup>2</sup> )	$K_{Ic}$ <sup>(b)</sup> ( $\times 10^6$ N/m <sup>3/2</sup> )	R <sup>(d)</sup> (nm/s)
+ X ( $11\bar{2}0$ )	78.3	$15.2 \pm 1.0$	$0.53 \pm 0.01$	~ 0.4
- X ( $11\bar{2}0$ )	78.3	$15.1 \pm 0.9$	$0.55 \pm 0.01$	-
Y ( $10\bar{1}0$ )	78.3	$16.7 \pm 1.1$	$0.45 \pm 0.02$	~ 0.2
Z (0001)	104.2	$13.9 \pm 0.4$	$0.66 \pm 0.02$	-
AT $\sim(01\bar{1}1)$	127.6	$16.0 \pm 0.8$	$0.58 \pm 0.02$	~ 1.2

(a) Calculado com base nas constantes elásticas medidas por Bechmann (1958).  
 (b) Determinado por indentação estática (Guzzo et al., 2003).  
 (c) Determinado por ataque químico com  $NH_4HF$  a 75°C (Tellier, 1984).

O quartzo é também um meio opticamente anisotrópico. Ele é classificado como um cristal uniaxial positivo dotado de polarização rotatória. Os cristais da classe 32 possuem dois índices de refração denominados índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e índice de refração extraordinário ( $n_e$ ). A dupla refração (ou birrefringência) não ocorre quando a luz atravessa o cristal segundo a direção paralela ao eixo cristalográfico c, conhecido como eixo óptico. Para a luz branca, os valores de  $n_o$  e  $n_e$  para o quartzo são 1,544 e 1,553, respectivamente (Fron del, 1962). Sua indicatriz óptica é um elipsóide de revolução alongado na

direção dos pólos de modo que seus semi-eixos maior e menor são proporcionais aos índices de refração máximo e mínimo. É um cristal uniaxial positivo porque  $n_o < n_e$ . Já a polarização rotatória (ou atividade óptica) corresponde à capacidade do meio cristalino de fazer girar o plano de vibração da luz transmitida, sendo medida pelo poder rotatório. Para a luz de sódio ( $\lambda=589,3$  nm), o poder rotatório específico do quartzo é de  $21,72^\circ/\text{mm}$  (Fron del, 1962). A polarização rotatória está associada à sua característica enantiomorfa. O quartzo dito direito é justamente aquele que desvia a luz no sentido horário se a mesma incidir paralelamente ao eixo helicoidal c. No caso do quartzo esquerdo a luz é desviada no sentido oposto.

A coloração é o parâmetro empregado para classificar as variedades de quartzo natural. A maior parte dos cristais tem aspecto opaco devido às inclusões e fissuras internas, sendo denominado quartzo leitoso. O quartzo hialino ou cristal de rocha é incolor e possui grande transparência. As outras variedades de quartzo são a ametista de cor violeta, o quartzo esfumado, com diferentes intensidades de escurecimento, o quartzo negro ou murion, o citrino (amarelo e amarelo/esfumado), o quartzo róseo, o quartzo azul e o quartzo verde (prásio). O quartzo hialino é transparente em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde o ultravioleta próximo ( $\lambda=300$  nm) até o infravermelho próximo ( $\lambda=2000$  nm).

### Ocorrências Geológicas

Os recursos mundiais de grandes cristais de quartzo natural ocorrem quase que exclusivamente no Brasil e, em menor quantidade, em Madagascar. Cristais menores e lascas também são encontrados nos EUA, Namíbia, Angola, África do Sul, Ucrânia e Venezuela. Destacam-se ainda as ocorrências de quartzo na cadeia dos Alpes, em particular na Suíça e França. Cassedanne (1971) classificou as ocorrências de quartzo no território brasileiro da seguinte forma :

- (i) veios hidrotermais;
- (ii) pegmatitos;
- (iii) drusas em basalto;
- (iv) depósitos eluviais e aluviais.

Peças de alta perfeição cristalina e com grandes dimensões são encontradas nos veios hidrotermais cuja localização e descrição morfológica de vários depósitos foi realizada durante a IIª Guerra Mundial (GM). Os trabalhos de Stoiber et al. (1945), Campbell (1946) e Johnston e Butler (1946) ainda são as principais referências conhecidas internacionalmente sobre os veios de quartzo do Brasil. A Figura 3 ilustra a localização das quatro zonas de ocorrências

exploradas na época. Os depósitos localizados entre Sete Lagoas e Montes Claros (MG) e aqueles de Mimoso (BA), Cristalina (GO) e Cristalândia (TO) foram os responsáveis pela maior quantidade de cristal de rocha exportados para os EUA durante a guerra. Trabalhos recentes sobre a tipologia e aspectos mineralógicos dos veios de quartzo da Serra do Espinhaço Meridional (MG) foram realizados por Carvalho (1982), Favacho-Silva (2000) e Chaves et al. (2003).

Além da morfologia dos depósitos e das rochas que compõem o ambiente circunvizinho aos veios, a gênese dos cristais hialinos gigantes ainda não foi investigada do ponto de vista das propriedades termodinâmicas determinantes no processo de crescimento tais como pressão, temperatura, solução hidrotermal e ação gravitacional. Recentemente, a gênese dos depósitos de quartzo localizados entre Cristalândia e Pium (TO) foi abordada por Marko et al. (2006) por meio do estudo de inclusões fluidas em cristais hialinos com auxílio da microtermometria e espectroscopia Raman. Análises realizadas em inclusões de duas amostras mostraram que a pressão e temperatura máximas de cristalização foram da ordem de 300 MPa e 400°C, respectivamente, com a temperatura caindo até 280°C na fase final do crescimento, ocorrendo em uma solução de alta salinidade, rica em NaCl e CaCl<sub>2</sub>. Além do Brasil, cristais hialinos de grandes dimensões foram encontrados apenas em Madagascar. Tais cristais podem pesar até 10 t.

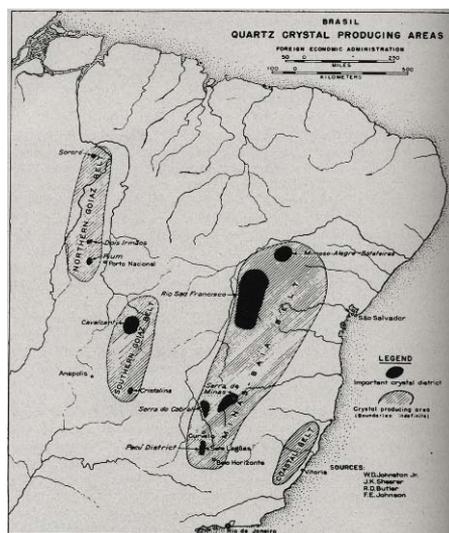


Figura 3 – Tradicionais zonas de ocorrências de veios hidrotermais de quartzo explorados a partir de 1940 (Stoiber et al., 1945).

De maneira simplificada, a formação dos veios hidrotermais de quartzo pode ser explicada pelo baixo grau de solubilidade da sílica em água nas pressões e temperaturas observadas nas proximidades da superfície terrestre (Fyfe, 1978). Durante o preenchimento de cavidades existentes entre as rochas graníticas próximas à crosta, quando fluidos hidrotermais ricos em  $\text{SiO}_2$  são submetidos a quedas de pressão e temperatura, monocristais de quartzo hialino crescem inclinados ou perpendiculares às paredes das cavidades. Em geral os cristais hialinos emergem de massas de quartzo leitoso, que por sua vez encontram-se encaixadas em quartzitos, rochas graníticas ou sedimentos. Supõe-se que a cristalização do quartzo hialino tenha ocorrido em um estágio posterior à formação do quartzo leitoso. Os veios hidrotermais de quartzo são irregulares tanto na forma quanto no tamanho, podendo ocorrer na forma de cavidades alongadas com até 50 m de largura e estendendo-se por centenas de metros, ou na forma de diques e bolsões, cortando formações Pré-Cambrianas de granitos, mármore, quartzitos ou filitos (Stoiber et al. 1945). A Figura 4 ilustra a estrutura morfológica de veios hidrotermais encontrados no município de Gouveia (MG).

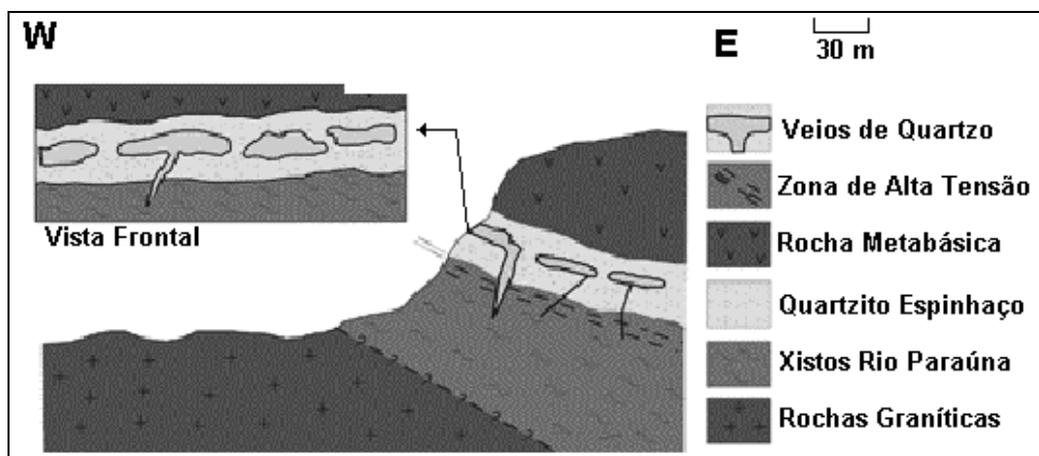


Figura 4 – Esquema do perfil geológico de veios de quartzo do Morro do Juá (Gouveia, MG) e sua inserção nas encaixantes (Chaves et al., 2003).

Os corpos pegmatíticos correspondem a porção mais hidratada e de cristalização mais tardia e diferenciada de um magma (Kuzvart, 1984). Nos últimos estágios da cristalização magmática, os magmas residuais são enriquecidos em voláteis tais como água, flúor e boro. Podem ainda conter outros elementos químicos que não entraram na estrutura dos minerais já formados e que, por isso, concentraram-se neste magma residual, tais como Be e Sn, entre muitos outros. Como resultado disso, com base no magma residual, pode ocorrer a cristalização de minerais raros em que estes elementos são

constituintes essenciais, tais como berilo, topázio e as turmalinas. Os pegmatitos têm composições muito diversas, mas a maioria tem composição granítica, com quartzo, feldspato potássico e albita, designando-se então de pegmatitos graníticos. Enquanto que a cristalização do quartzo nos veios hidrotermais ocorre pelo fluxo unidirecional da solução hidrotermal, acredita-se que as ocorrências de quartzo nos pegmatitos tenham sido formadas pela solidificação do magma dentro de cavidades onde a direção do fluxo varia durante a cristalização. A cristalização do núcleo de quartzo no centro das cavidades dos corpos pegmatíticos ocorre após a solidificação dos feldspatos e de silicatos hidratados como a mica e os anfíbolitos. Algumas peças podem atingir vários decímetros de comprimento ou mesmo metros com o ápice da pirâmide podendo ser hialino. Mas a maior parte dos cristais são peças leitosas com grande quantidade de fissuras e inclusões. A contribuição dos depósitos pegmatíticos para a produção de quartzo hialino é pequena se comparada àquela dos veios hidrotermais. Os principais depósitos de pegmatitos se concentram na Província Oriental de Minas Gerais, na Província do Seridó-Borborema (PB e RN) e na Província de Solonópole (CE). Na Figura 5 ilustra-se um segmento dos corpos pegmatíticos do Ponto da Marambaia (MG) onde cristais hialinos e murion de até 1 m foram encontrados. Cabe destacar a ocorrência de núcleos maciços de quartzo róseo-leitoso com grande quantidade de fraturas e inclusões na Província do Seridó-Borborema.

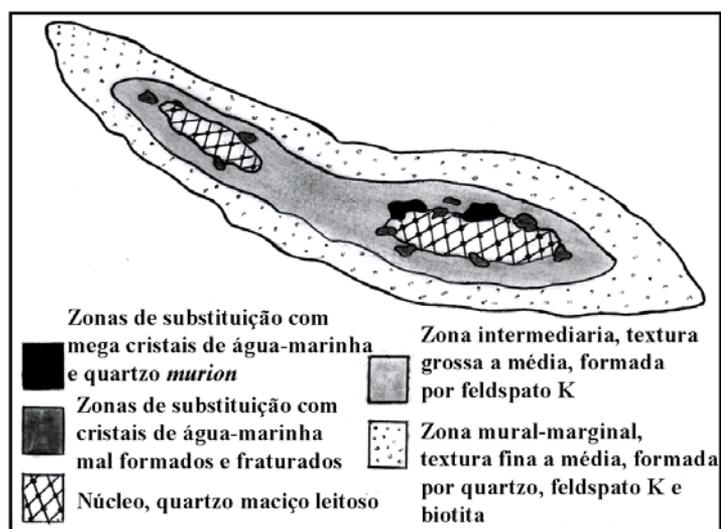


Figura 5 – Representação esquemática de um segmento dos pegmatitos do Ponto da Marambaia (MG) em secção vertical (adaptado de Ferreira et al., 2005).

As drusas de quartzo em basaltos contêm principalmente quartzo leitoso, ametista e ágata. Em geral os cristais de quartzo e ametista ocorrem no interior de cavidades ou zonas vesiculares formando os depósitos do tipo geodo em basalto. No Brasil, os principais depósitos desta natureza estão localizados na região do Alto Uruguai (RS) em uma área de aproximadamente 300 km<sup>2</sup> (Juchem, 1999). Nesta área, caracterizada por derrames basálticos da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná, são comuns geodos cilíndricos com dimensões métricas com a seguinte seqüência de minerais: uma primeira camada (milimétrica a centimétrica) de calcedônia maciça ou ágata, seguida de quartzo mal cristalizado e fraturado, incolor a esbranquiçado, em pacotes de espessura centimétrica. Segundo Juchem (1999), aparece em seguida a ametista, com alguns centímetros de espessura, e que constitui uma gradação progressiva de quartzo incolor ao violeta. Registram-se ainda ocorrências esporádicas de quartzo róseo euédrico, associado aos cristais de ametista. A parte mais externa dos geodos pode estar revestida por uma fina camada de celadonita, resultante da alteração hidrotermal da rocha encaixante. Análises de isotópos de oxigênio na seqüência paragenética ágata, quartzo incolor e ametista revelaram variações pouco significativas para essas fases minerais, indicando que elas se cristalizaram em temperaturas bastante próximas, com base em um fluido com isotópos, <sup>18</sup>O, relativamente constante e em condições geológicas pouco variáveis. A mineralogia dos geodos somadas às características das inclusões fluidas, indicam que a gênese da ametista da região do Alto Uruguai (RS) deve ter ocorrido em um ambiente epitermal, sob temperaturas em torno de 100°C ou até inferiores. Análises microtermométricas indicam que a salinidade dos fluidos das inclusões de ametista é sempre baixa, variando entre 0,7 e 9,0% em equivalente em peso de NaCl, contendo, além do NaCl, uma mistura complexa de sais dissolvidos à base de K, Ca, Mg e Fe (Juchem, 1999).

Os depósitos resultantes do intemperismo e da erosão ocorrem em diversas regiões e não estão distantes dos depósitos primários. São cristais rolados, geralmente recobertos com uma deposição de argila, podendo apresentar alta perfeição cristalina. Os depósitos aluviais são geralmente encontrados abaixo de uma camada de material argiloso. Campbell (1946) classifica-os como depósitos secundários e destaca a significativa produção de quartzo eluvial na região de Cristalina (GO) entre 1942 e 1943. Além do Brasil, depósitos eluviais e aluviais são encontrados em Madagascar, China e Ucrânia (Kuzvart, 1984). Por fim, cabe ressaltar que pouco se conhece sobre as reservas de quartzo do Pará tidas como uma das maiores de Brasil segundo o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2001).

### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### Lavra

A exploração do quartzo natural no Brasil ocorre manualmente, sobretudo em lavras a céu aberto. As lavras subterrâneas, em quantidade muito menor, ocorrem na forma de poços ou túneis. Em torno de um afloramento, são iniciadas escavações utilizando pás e picaretas ou, quando muito, carregadeiras frontais de pequeno porte. A exploração dos veios hidrotermais ocorre verticalmente. Uma vez encontrado, a massa de quartzo, constituída por regiões leitosas e hialinas, é removida pela ação mecânica de marretas, martelos e punções, e em algumas ocasiões, explosivos. Geralmente, a quantidade de quartzo hialino não ultrapassa 1% do total do quartzo explotado (Stoiber et al., 1945; Marko et al., 2006). Os blocos resultantes são fragmentados manualmente dando origem a blocos menores (lascas) com o objetivo de separar os fragmentos em função de sua transparência visual. Se remanescentes das operações de fragmentação, os blocos euédricos hialinos são removidos das cavidades e inspecionados visualmente. As frentes de lavra podem chegar até centenas de metros de comprimento e dezenas de metros de profundidade.

Os quartzos dos corpos pegmatíticos são geralmente subprodutos oriundos da exploração de gemas como água-marinha, berilo, topázio e turmalinas ou ainda daquela de feldspatos. Os pegmatitos são lavrados em sub-superfície, segundo escavação de galerias de pequeno porte, abertas com pá e picareta na cobertura de alteração. As lavras a céu aberto concentram-se principalmente em depósitos secundários, em aluviões, colúvios e elúvios e em pegmatitos intemperizados (Ferreira et al., 2005). Já a lavra dos geodos de ametista é feita na rocha inalterada e pode se desenvolver a céu aberto ou em galerias horizontais subterrâneas que atingem em média 50 a 100 m de comprimento (Juchem, 1999).

Acredita-se que a exploração artesanal de um depósito por um pequeno grupo de garimpeiros seja mais produtiva do que o uso de explosivos e equipamentos sofisticados. Entretanto, em razão da cultura instalada pela alta demanda provocada pela II GM, quando a prioridade era produzir a qualquer custo, consolidou-se a prática de executar uma lavra ambiciosa, em muito facilitada pelo grande número de veios e pegmatitos aflorantes (Luz et al., 2003). Atualmente, é provável que muitos depósitos de quartzo localizados nas tradicionais regiões produtoras se encontrem em estado de completo abandono. Marko et al. (2006) relatam essa situação para os veios de quartzo nos

municípios de Cristalândia e Pium (TO). Na Figura 6 ilustra-se a situação de depósitos de quartzo localizados no município Solonópole (CE) visitados pelo autor em 2005.

A pesquisa e prospecção dos veios hidrotermais e corpos pegmatíticos de quartzo são praticamente inexistentes, comprometendo tanto a avaliação econômica quanto o seu projeto de lavra dos depósitos. No Brasil, essa situação não diz respeito apenas ao quartzo, mas à maioria dos minerais industriais. Conforme exposto por Ciminelli (2005), o volume e a distribuição esparsa das ocorrências dificulta a exploração sistematizada desses recursos naturais, tanto em termos de mecanização quanto no emprego de mão-de-obra especializada nas operações de planejamento e gerência da lavra. Por outro lado, esta peculiaridade dos depósitos de minerais industriais pode ser considerada como um fator positivo quando se leva em conta a grande disponibilidade de mão-de-obra pouco qualificada. Tecnicamente assistidos e assegurados por um preço de mercado que lhes dê condição digna de existência, inúmeras frentes de lavra poderiam ser conduzidas pelos garimpeiros.

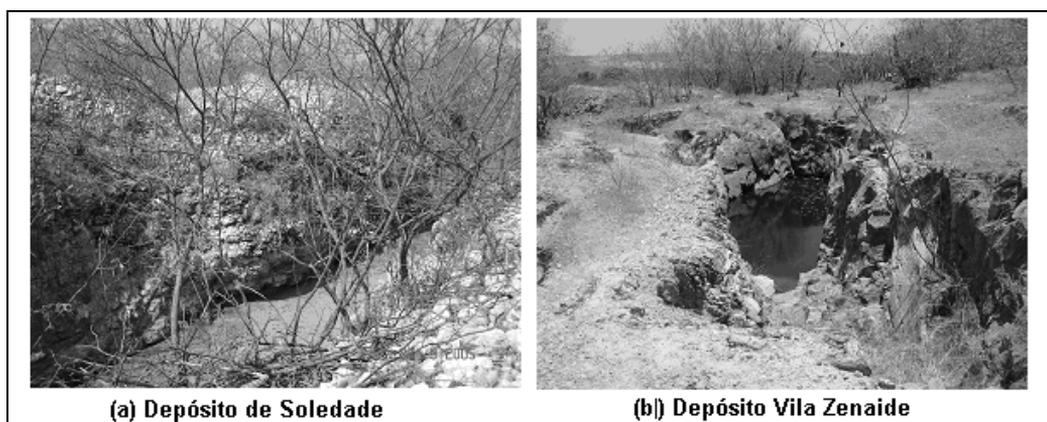


Figura 6 – Situação de abandono dos depósitos de quartzo do município de Solonópole (CE) registrada em 2005.

### Processamento

O quartzo natural é processado em função do seu tamanho, da sua transparência visual e da definição de sua morfologia externa ou seja, da existência de faces naturais. Com o propósito de suprir a demanda das indústrias de dispositivos eletrônicos e ópticos, o seu processamento ocorre com duas finalidades, quais sejam: a produção de lascas e o processamento dos monocristais de grandes dimensões.

A maior parte do quartzo natural lavrado dos veios hidrotermais destina-se à produção de pequenos fragmentos, da ordem de 20 a 50 g, conhecidos internacionalmente como lascas. De acordo com sua transparência visual, as lascas são classificadas em seis classes: primeira, mista, segunda, terceira, quarta e quinta. Apesar desta classificação ser meramente subjetiva, ela está associada ao teor de inclusões fluidas (regiões leitosas) e fissuras contidas na peça. Assim, uma lasca de primeira, é aquela que com transparência total, desprovida de inclusões e fissuras internas que possam ser observadas a olho nu em ambiente bem iluminado. Para as classes subseqüentes, a transparência visual diminui gradativamente pois o teor de inclusões e fissuras tende a aumentar. Na Figura 7 constam algumas lascas de quartzo classificadas de acordo com a inspeção visual adotada pelos garimpeiros.

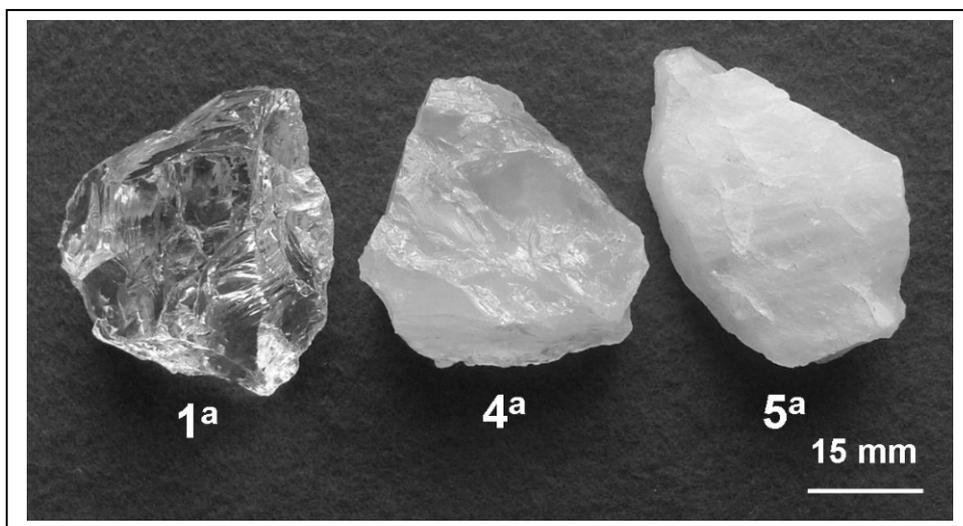


Figura 7 – Lascas de quartzo natural classificada por inspeção visual.

O critério visual de classificação das lascas não está baseado em nenhum parâmetro que leve em consideração aspectos como pureza ou perfeição cristalina. No passado, vários estudos foram efetuados com o objetivo de estabelecer uma relação entre a graduação visual, totalmente subjetiva no que diz respeito à características estruturais, propriedades físicas, e como densidade, perfeição cristalina e concentração de impurezas estruturais (Iwasaki et al., 1986; Suzuki et al., 1986; Iwasaki et al., 1991; Guzzo et al., 1997). Por exemplo, análises químicas na estrutura e nas inclusões fluidas revelaram que a concentração de Al, Fe e Li, não estão relacionados à transparência visual enquanto as concentrações de Na e K aumentam à medida que a transparência

visual das lascas diminuí. As lascas de primeira são usadas na obtenção de sílica vítrea de alta pureza para confecção de vidros especiais e pré-formas de fibras ópticas pelo processo MCVD (deposição fase vapor quimicamente modificado). As lascas de terceira são destinadas à produção de quartzo cultivado, enquanto que as lascas de terceira, quarta e quinta são hoje usadas na produção de silício grau metalúrgico que, após purificação química, é empregado na produção de fibras ópticas e silício grau semicondutor. As lascas de transparência inferior também são destinadas a diversas aplicações convencionais como a produção de vidros, tintas anticorrosivas etc.

Os blocos de quartzo natural de alta transparência com pelo menos uma das faces naturais identificadas são destinados a dois segmentos estratégicos na obtenção de:

- (i) sementes para a produção das barras-mãe de quartzo cultivado;
- (ii) ressonadores monolíticos de geometria tridimensional destinados à produção de sensores de pressão que atuam em ambientes severos.

Em ambas as situações, as etapas de processamento estão associadas às operações de corte, orientação cristalográfica, lapidação e ataque químico descritas detalhadamente no livro texto organizado por Heising (1946).

A orientação cristalográfica é a etapa crucial no processamento dos grandes blocos. Ela é tão mais fácil quanto maior for a existência de faces naturais pois, com base nelas, é possível determinar a direção do eixo Z para, em seguida, determinar a direção e o sentido do eixo X. Com base nas figuras de corrosão em lâminas cortadas perpendiculares às direções +X e -X, é possível determinar a natureza enantiomorfa do cristal, se direita ou esquerda. Em seguida, de acordo com a Figura 1, defini-se o sistema de eixos ortogonais do qual os cortes cristalinos serão efetuados. As técnicas empregadas na orientação cristalográfica são:

- (i) corte usando serra diamantada;
- (ii) ataque químico em solução de HF ou  $\text{NH}_4\text{F}_2$ ;
- (iii) inspectoscopia usando luz polarizada;
- (iv) goniometria por difração de raios-X (Heising, 1946).

Na preparação das sementes, outras etapas de conformação por processos abrasivos são utilizadas além do corte. Na lapidação, partículas abrasivas livres existem entre a superfície do prato, dotado de movimento de rotação, e a superfície do cristal. A remoção de matéria ocorre por meio de múltiplas riscagens e indentações devido à interação interfacial entre as superfícies antagônicas e as partículas abrasivas (Buijs e Korpel-van Houten, 1993). A lapidação é feita com abrasivos (alumina ou carbetto de silício) com granulometrias decrescentes, geralmente entre 75 e 1  $\mu\text{m}$ , com o propósito de remover as tensões superficiais introduzidas na etapa anterior. Após a lapidação as sementes são submetidas a um ataque químico com finalidade de remover ainda mais as tensões residuais inerentes ao processamento mecânico.

Na Figura 8 consta o desenho esquemático da estrutura monolítica de um protótipo de sensor de pressão usinado por abrasão ultrassônica. Neste processo de fabricação, empregado na produção de ressonadores e outros dispositivos produzidos à base de materiais duros e frágeis, partículas abrasivas são marteladas contra a superfície da amostra por meio de uma massa em vibração unidirecional (Thoe et al., 1998; Guzzo et al., 2004). Uma ferramenta com geometria oposta àquela da peça desejada é fixada em um sonotrodo que, por sua vez, está acoplado a um transdutor piezelétrico que vibra com freqüência da ordem de 20 kHz. Durante a usinagem, o par sonotrodo-ferramenta vibra na freqüência de ressonância do sistema e uma mistura abrasiva é jateada contra a interface ferramenta-amostra. Assim, progressivamente, vai se reproduzindo a geometria desejada dentro do material que é usinado. O mecanismo de remoção de matéria predominante também é o microlascamento causado por múltiplas indentações.

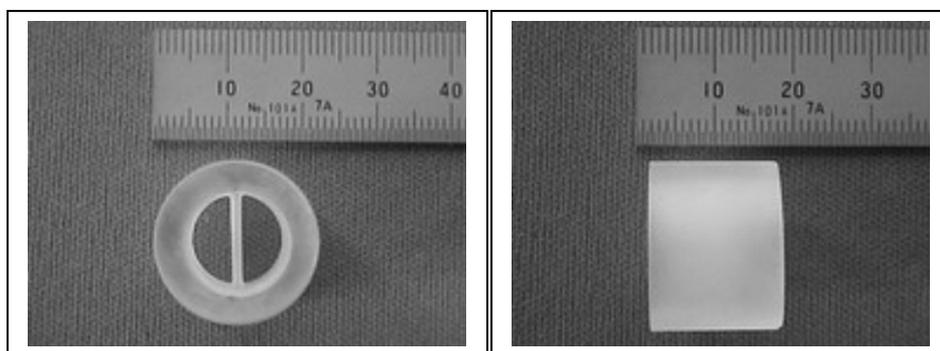


Figura 8 – Vistas de um protótipo de sensor de pressão de quartzo usinado por abrasão ultrassônica (Costa et al., 2006).

## 4. USOS E FUNÇÕES

Os recursos de quartzo natural são aplicados em diversos segmentos, desde aplicações convencionais, onde, quando muito, o mineral é utilizado diretamente após algum processamento primário, como britagem, moagem, lavagem ou classificação, até as aplicações que requerem um grande aporte de conhecimento tecnológico para processá-lo. Neste item, serão consideradas as aplicações do segundo caso, ainda pouco difundidas nos setores de extração mineral do Brasil e cujo impacto tecnológico e econômico é muito superior. Em particular serão focalizadas a produção de quartzo cultivado e produção de silício e sílica vítrea de alta pureza. As aplicações do quartzo, quartzitos e arenitos visando a produção de vidros (planos, embalagens, tubos e bulbos, etc), cerâmicas refratárias, porcelanas, fibras de vidro e como carga e extensores para a indústria de produtos químicos e farmacêuticos não serão aqui consideradas. Tais aplicações estão contempladas no capítulo "Areia Industrial" deste volume, muito menos, serão consideradas aquelas aplicações destinadas à produção de agregados para a construção civil. Revisões abrangentes dos usos e funções da sílica são apresentadas por Beall (1994), Luz e Braz (2000) e Sinton (2006).

### Quartzo Cultivado

A idéia de sintetizar quartzo pelo processo hidrotérmico foi do italiano G. Spezia (1845-1912). Em artigo sobre a história do crescimento hidrotérmico, Iwasaki e Iwasaki (2002) resgatam a importância dos trabalhos de Spezia para o desenvolvimento da indústria de quartzo cultivado. Durante a II GM, os estudos sobre a síntese hidrotérmica do quartzo foram retomados por R. Nachen na Alemanha e, em seguida, por W. Wooster, C.S. Brown e colaboradores na Inglaterra. Esses estudos prosseguiram em vários laboratórios norte-americanos (D.R. Hale, R.C.Walker, C.B. Sawyer e R.A. Laudise) permitindo que a primeira indústria de cristais cultivados fosse implantada em 1956 (Sawyer Research Products) e com início da produção comercial em 1958. A partir de 1971, o uso do quartzo cultivado na produção de dispositivos piezelétricos ultrapassou o uso do quartzo natural. Embora o princípio do crescimento hidrotérmico do quartzo produzido hoje seja o mesmo daquele desenvolvido nos anos 1950, ininterruptas investigações, realizadas principalmente nos EUA, Japão e Rússia, permitiram um grande avanço na qualidade cristalina, pureza e tamanho dos cristais cultivados (Demianets e Lobachev, 1981; Laudise e Barns, 1988; Taki, 1991).

O quartzo cultivado (ou quartzo sintético) é obtido pela dissolução e recristalização do quartzo natural sob altas pressões e temperaturas, sendo denominado crescimento hidrotérmico. Neste processo, o cristal cresce com base em sementes posicionadas na parte superior de um vaso de pressão de aço denominado autoclave. A autoclave pode chegar a ter até 15 m de altura e 80 cm de diâmetro interno. Na Figura 9(a) ilustra-se o esquema de uma autoclave com seus principais componentes. Na sua parte inferior é colocado o nutriente, i.e., lascas de quartzo hialino de terceira, com massa entre 20 e 30 g. Antes de colocadas na autoclave, as lascas são lavadas em solução ácida para remoção de impurezas superficiais. Após a introdução do nutriente e das sementes, o volume interno da autoclave é preenchido (até cerca de 80%) com uma solução composta de água deionizada e pequenas concentrações de NaOH (ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e sais de lítio (0,01 a 0,1 moles/litro). A finalidade dessas substâncias é aumentar a solubilidade da sílica. O aquecimento é feito de tal forma a manter um gradiente de temperatura entre a zona de dissolução (nutriente) e a zona de crescimento (sementes). Essas zonas são separadas por um diafragma, com abertura de até 10% da área superficial, cuja finalidade é manter a diferença de temperatura. No início, o gradiente é pequeno para que a superfície da semente seja levemente corroída pela solução mineralizante. Depois, a temperatura da zona de dissolução aumenta até cerca de 400°C estabelecendo um gradiente de temperatura da ordem de 20 a 80°C entre as duas zonas. Este gradiente provoca o aparecimento de correntes de convecção no interior da autoclave, fazendo com que o fluido hidrotérmico transporte a sílica dissolvida para a zona de crescimento. Nesta zona, a solução torna-se supersaturada e a sílica é depositada sobre a superfície das sementes promovendo o crescimento dos cristais. Quando se usa 1M de NaOH, a pressão interna na autoclave é da ordem de 1,4 kbar; e aproximadamente 0,8 kbar quando o crescimento ocorre com 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A duração de uma corrida varia em função das dimensões e do nível de perfeição cristalina desejado para as barras de quartzo. Usualmente, as corridas variam entre 40 e 60 dias, entretanto, podem chegar até 6 meses. Menores gradientes de temperatura implicam em períodos de crescimento mais longos.

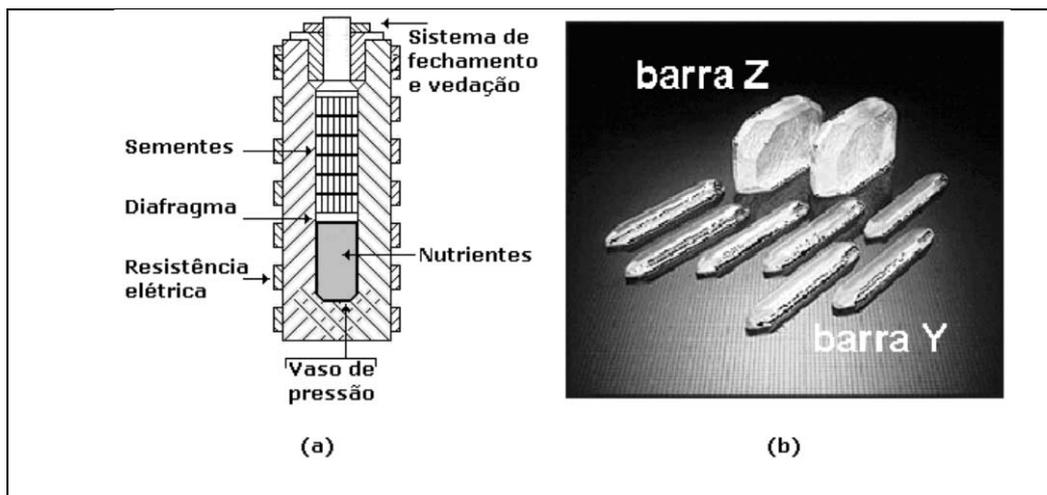


Figura 9 – Esquema de uma autoclave (a) (adaptado de Brice, 1985) e quartzo cultivado com base em sementes barra Y e placa Z (b) (NDK, 2004).

Durante crescimento hidrotérmico pode ocorrer a formação de defeitos pontuais, associados à incorporação de impurezas, discordâncias, estrias ou bandas de crescimento e ainda pode ocorrer o aprisionamento de inclusões sólidas ou fluidas (Laudise e Barns, 1988; Taki, 1991). Por este motivo às condições de crescimento são cuidadosamente acompanhadas durante todo o processo. Os principais parâmetros que influenciam a taxa de crescimento são: gradiente de temperatura, pressão, natureza química e concentração dos solventes; coeficiente de solubilidade e pureza do nutriente; orientação cristalográfica e condição superficial da semente; revestimento e tamanho da autoclave.

Especial atenção é destinada à preparação das sementes uma vez que a população de discordâncias nos cristais cultivados está relacionada à qualidade cristalina e superficial das sementes (Suzuki et al., 1986b; Taki, 1991; Guzzo et al., 2001). No início do crescimento, as discordâncias existentes na semente se propagam à medida que a frente de crescimento avança. Ao mesmo tempo, imperfeições como fissuras e inclusões sólidas, existentes na superfície da semente, podem nuclear novos pacotes de discordâncias. Assim, os cristais oriundos de uma geração (ou corrida), terão, invariavelmente, maior número de discordâncias do que aqueles da corrida anterior. Além disso, considerando que barras da corrida precedente forneçam sementes para a próxima corrida, o comprimento das barras na direção Y será cada vez menor devido à formação das faces naturais R ( $10\bar{1}1$ ) e r ( $1\bar{1}01$ ). Portanto, cabe ressaltar a importância

estratégica dos blocos naturais de alta perfeição cristalina, ditos de qualidade piezelétrica ou óptica, para a produção de quartzo cultivado. Usualmente, as sementes de quartzo natural são usadas para produzir a primeira geração de cristais sintéticos, com base nestes cristais são extraídas as sementes para a produção das barras comerciais. Na Figura 9(b) ilustram-se barras de quartzo cultivado crescidas à base de sementes tipo placa-Z e barra-Y.

Pelo fato da velocidade de crescimento variar em função da direção cristalográfica, a orientação e geometria da semente afetam a morfologia dos cristais crescidos. A morfologia interna resulta da configuração dos setores de crescimento em torno da semente. Como a velocidade da frente de crescimento varia de um setor para outro, a existência e o tamanho dos setores, assim como sua susceptibilidade à incorporação de impurezas, dependem da orientação e geometria da semente (Yoshimura e Khora, 1976; Iwasaki et al., 1990; Guzzo et al., 2004b). As sementes utilizadas para o crescimento de cristais comerciais possuem seu maior comprimento ao longo do eixo Y, pelo fato da velocidade de crescimento ser praticamente zero nesta direção. Atualmente, a geometria mais empregada é a placa Z (Z-plate) que corresponde à maior superfície perpendicular ao eixo Z. As sementes barra-Y (Y-bar), muito usadas até 1980, possuem as mesmas dimensões nas direções X e Z. Na Figura 10 consta a distribuição dos setores de crescimento em torno das sementes barra-Y e placa-Z. A distinção entre os setores é possível mediante aplicação de elevadas doses de radiação ionizante devido à incorporação diferenciada de centros  $[AlO_4/Li^+]^0$  e grupos OH (Guzzo et al., 2004b). Na Figura 10 observa-se também os setores de crescimento formados em torno de uma semente cilíndrica paralela a Y. Além dos setores Z, S, +X e -X, nota-se o aparecimento dos setores -S, não observados nas placas convencionais.

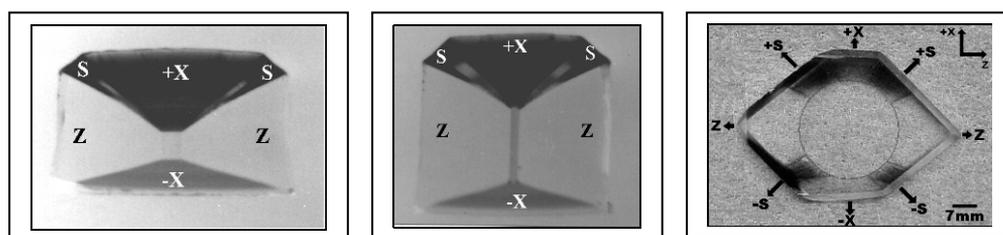


Figura 10 – Setores de crescimento em torno do eixo Y para sementes barra-Y, placa-Z e cilíndrica, irradiados com raios- $\gamma$ , fonte  $^{60}Co$ . (a) e (b) irradiado com dose de 200 kGy (Shinohara, 1990) e (c) com dose de 50 kGy (Guzzo et al., 2004b).

## Silício e Sílica Vítreo de Alta Pureza

As lascas de quartzo classificadas pela transparência visual como terceira, quarta e quinta são destinadas à obtenção de compostos de silício usados na produção de células solares, vidros especiais, fibras ópticas e semicondutores. Porém, entre as lascas e as fibras ópticas ou as lascas e os wafers de silício grau semicondutor, três importantes transformações ocorrem. A primeira delas é a redução carbo-térmica do  $\text{SiO}_2$  em silício grau metalúrgico (SGM). A segunda consiste na purificação do SGM via processos químicos e/ou térmicos dando origem aos compostos triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) e tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ). A terceira etapa trata da obtenção dos materiais de base, sílica vítrea e silício monocristalino, ambos com alta pureza e perfeição cristalina. A Figura 11 ilustra a rota de processamento das lascas de quartzo desde sua lavra até a obtenção de dispositivos de alta tecnologia destinados à diversos segmentos industriais.

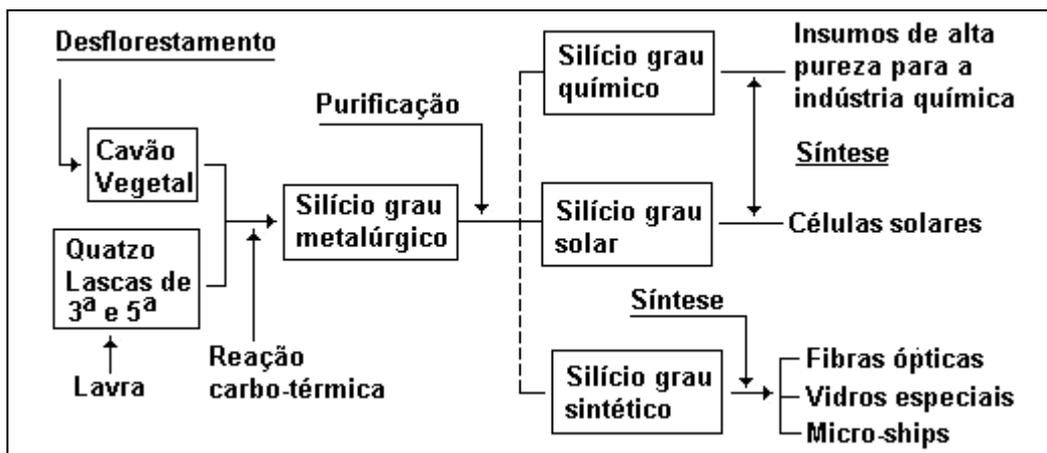
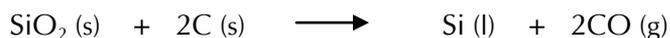


Figura 11 – Rota de processamento das lascas de quartzo para produção de materiais de uso na eletrônica e nas comunicações (adaptado de Suzuki, 1998).

A obtenção do SGM ocorre por um processo de redução carbo-térmica, que teoricamente é descrito por :



Esta reação ocorre em fornos elétricos a arco de plasma com eletrodos submersos. Na prática, outras reações ocorrem em paralelo resultando na formação de  $\text{SiC}$  e  $\text{SiO}$ , algo constatado pelo balanço estequiométrico (Bathey e Cretella, 1982). No Brasil, que produz cerca de 1 milhão de toneladas de ligas Fe-Si e SGM por ano, os fornos são abertos, os eletrodos são de carbono amorfo

e a energia provém de hidrelétricas. Três eletrodos de 100 a 120 cm de diâmetro, posicionados de tal forma a descreverem um triângulo equilátero, são introduzidos dentro da mistura contendo fragmentos de quartzo, carvão vegetal e pedaços de madeira. Em torno dos eletrodos, a temperatura pode chegar até 1.800°C. A função dos pedaços de madeira é aumentar a permeabilidade da mistura. Para cada tonelada de silício produzido, são consumidos cerca de 2,7 t de lascas de quartzo, 1,2 t de carvão vegetal, 0,8 t de madeira e entre 12 a 25 MWh de energia elétrica. O alto consumo energético deve-se à natureza altamente endotérmica das reações e aos gastos com o sistema de refrigeração do reator. Em parte, a baixa eficiência do processo deve-se ao fato de que uma significativa fração de quartzo e carvão está fora das especificações granulométricas. Além dos finos gerados na fragmentação das lascas e do carvão, uma quantidade expressiva de silício é perdida na forma de SiO gasoso que, ao reagir com o oxigênio, provoca a precipitação de partículas submicrométricas de SiO<sub>2</sub>. A baixa eficiência também se deve a grande emissão de CO pois, para cada kg de SGM são produzidos 2 kg de CO (Suzuki, 1998; Godoy et al., 1998).

A pureza alcançada pelo SGM produzido no Brasil (chegando até 99,5%) deve-se ao alto grau de pureza das matérias-primas utilizadas. Além da qualidade das lascas de quartzo, o uso do carvão vegetal não causa contaminação por metais, como ocorre quando se utiliza carvão mineral, coque ou petróleo. A pureza do SGM produzido em outros países varia entre 95 e 99% (Bathey e Cretella, 1982). Entretanto, apesar de farta matéria-prima e fontes renováveis de energia, o Brasil exporta a maior parte da produção de SGM. Este produto de silício é reprocessado com tecnologias de menor impacto ambiental nos países detentores de maior conhecimento tecnológico. No Quadro 1 sumariza-se os processos de purificação do SGM e os segmentos industriais ao qual se destina o material purificado.

Quadro 1 – Alguns métodos de purificação e uso do SGM.

Rota de Processamento	Nível de pureza	Aplicação
Lixiviação ácida seguida por fusão por feixe de elétrons ou por solidificação unidirecional	Pureza intermediária : < 0,5% (peso) de impurezas	Indústrias químicas (silicone) e cerâmicas
Lixiviação ácida seguida de fusão na presença de Cl <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e/ou H <sub>2</sub> ou solidificação unidirecional	Alta pureza : < 50 ppm em impurezas metálicas	Células solares e sílica vítrea
Lixiviação ácida seguida de reação com HCl e posterior decomposição térmica do SiCl <sub>4</sub> (ou SiHCl <sub>3</sub> )	Ultra pureza : < 1ppb em impurezas metálicas	Silício monocristalino para semicondutores e sílica vítrea para fibras ópticas

No SGM produzido comercialmente, as impurezas se encontram nos contornos de grão de Si formando compostos complexos (Bathey e Cretella 1982). A maneira mais simples de remover parte das impurezas metálicas (Al, Fe, Ti e V) consiste em cominuir o SGM até uma granulometria de 50 a 70  $\mu\text{m}$  e em seguida promover a lixiviação do material pulverizado com vários tipos de ácidos (HCl, HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ). Com este processo, mais de 90% em peso das impurezas são eliminadas. Porém, a lixiviação ácida mostra-se ineficiente para a remoção de P, B e Cu (Bathey e Cretella 1982). Uma vez que teores acima de 20 ppm de P e B tornam o Si inadequado para as aplicações como células solares e semicondutores, a lixiviação ácida, por si só, não é suficiente para purificar o SGM.

Uma rota de purificação muito empregada consiste na fusão do SGM em uma mistura de gases à base de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ . Com esta técnica pode-se atingir o índice de pureza da ordem de 99,99%. Dependendo do grau de pureza do material de partida, a lixiviação ácida poderá ou não anteceder a fusão. Este processo é adequado para a remoção de C, Ca, Al, B, P e Ti por meio da formação de cloretos e hidretos que se tornam voláteis à temperatura de fusão do Si (Bathey e Cretella 1982). Uma alternativa à fusão em ambiente gasoso consiste na fusão do SGM com uso de feixe de elétrons, cuja vantagem é reduzir o impacto ambiental.

A sílica vítrea de ultrapureza é obtida pela reação do SGM de alta pureza com o HCl. O produto desta reação, o haleto  $\text{SiCl}_4$  na fase vapor, será o precursor para obtenção de sílica vítrea destinada a uma variedade de produtos tais como: bulbos de lâmpadas de halogênio, espelhos de telescópios, cadinhos para produção de silício grau semicondutor e fibras ópticas. Em maior ou menor grau de intensidade, essas aplicações requerem um conjunto de propriedades físicas que só pode ser atingido com o uso de sílica vítrea de ultra pureza, quais sejam: resistência à corrosão e ao choque térmico; expansão térmica desprezível à temperaturas elevadas; transparência óptica e resistência mecânica. A pequena expansão térmica da sílica vítrea a torna atrativa para todas aquelas aplicações ópticas para as quais a estabilidade dimensional é crítica, como é o caso dos espelhos dos telescópios. Por sua vez, a sílica vítrea usada na produção das fibras ópticas deve ser completamente livre de contaminações como os metais de transição, grupos OH e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que atenuam o sinal luminoso.

As fibras ópticas são obtidas com base em tarugos de sílica vítrea transparente, denominados pré-forma, por um processo de fusão e puxamento do material vítreo. A obtenção da pré-forma é crucial, pois ela deve possuir as mesmas propriedades ópticas da fibra. Basicamente, há três processos industriais para a fabricação das pré-formas: MCVD (modified chemical vapor deposition), OVD (outside vapor deposition) e VAD (vapor axial deposition). No processo VAD,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$  são sintetizados pela oxidação e hidrólise do  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{GeCl}_4$  em uma chama composta por  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  e Ar. Os óxidos são sintetizados no interior de um maçarico de sílica vítrea na forma de partículas amorfas submicrométricas (denominadas soot) que são progressivamente depositadas sobre um substrato em rotação (por. ex. Sekiya et al., 2000). Na Figura 12 observa-se um esquema do processo VAD e duas etapas de obtenção das pré-formas. A consolidação consiste na remoção de  $\text{H}_2\text{O}$  por meio do tratamento térmico em atmosfera controlada. Estima-se que o consumo mundial de fibras ópticas nos primeiros anos deste século tenha sido próximo a 100 Mkm/ano.

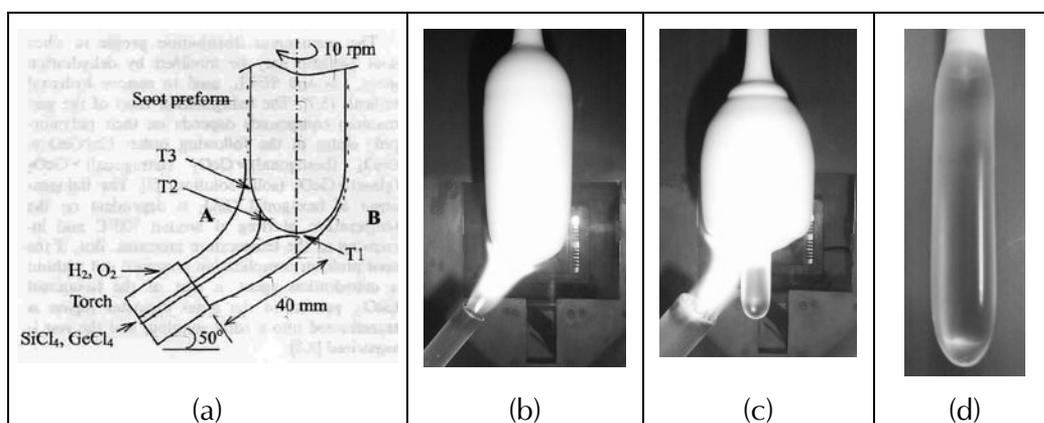


Figura 12 – Esquema da técnica VAD (a) (Sekiya et al., 2000) e etapas de deposição (b) e consolidação (c, d) da pré-forma para fibras ópticas (Sunquartz, 2007).

## 5. ESPECIFICAÇÕES

Como consequência do amplo espectro de aplicação dos recursos naturais de sílica e quartzo, existe um grande número de especificações físicas e químicas para tais insumos. Em geral, pureza, distribuição granulométrica, morfologia da partícula e a existência de inclusões sólidas são parâmetros de grande relevância. Por exemplo, o aumento da pureza e a redução do tamanho de partícula são parâmetros determinantes para a produção de sílica vítrea,

vidros convencionais e corpos de porcelana. Já pureza e ausência de defeitos, como discordâncias e geminações, são cruciais à indústria de quartzo cultivado. Neste item, dar-se-á atenção às especificações das lascas e blocos de quartzo para a indústria de cristais cultivados e, em seguida, nas características necessárias das lascas para a produção de silício grau metalúrgico destinados à fabricação de fibras ópticas e silício grau semicondutor. Nesses dois setores os recursos de quartzo natural são aplicados para finalidades cruciais na era atual e que ainda não possuem protocolos técnicos de especificação suficientemente divulgados. As especificações relativas às demais aplicações podem ser encontradas em Sinton (2006) e no capítulo "Areia Industrial" deste volume.

No Quadro 2 relacionam-se as prováveis especificações para as lascas e monocristais de grande dimensão usados na produção de quartzo cultivado. Essa relação foi elaborada baseando-se nas especificações de alguns fabricantes de quartzo sintético e em resultados de caracterização estrutural de cristais naturais e cultivados. Deve-se enfatizar que a produção de quartzo sintético é realizada com lascas de terceira. Se desprovidas de outras fases minerais, tais como inclusões sólidas de micas e rutilo, as lascas oriundas dos depósitos brasileiros atendem às especificações requeridas pelas empresas produtoras de quartzo cultivado. Invariavelmente, o quartzo natural inclui elevados teores de alumínio e grupos OH, da ordem de dezenas a centenas de ppm. Em menor teor ocorrem íons alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e alcalino-terrosos ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e também íons de Ti, Mn e Fe (Iwasaki et al., 1986; Iwasaki et al., 1991). Foi verificado que as concentrações de Al, Li e grupos OH incorporados à estrutura cristalina estão diretamente relacionadas à procedência geológica dos depósitos (Guzzo et al., 1997). Mostrou-se também que o alto teor de Al nas lascas afeta a distribuição dos setores de crescimento das barras cultivadas (Suzuki et al., 1986; Iwasaki et al., 1989; Shinohara, 1990). Tais observações têm grande importância tecnológica pois apenas os setores Z da barra cultivada (Figura 10) são utilizados na produção de ressonadores e sensores piezelétricos. Apesar disso, a classificação das lascas ainda é feita pela transparência visual que absolutamente não reflete os teores de Al, grupos OH e outras impurezas estruturais. A concentração dessas impurezas, poderia ser avaliada de forma semi-quantitativa, sem muita dificuldade, combinando-se as espectrometrias de ultravioleta-visível e infravermelho com a radiação ionizante (Guzzo et al., 1997; Guzzo et al., 2004b).

Os blocos de grandes dimensões para extração de sementes devem ser livres de geminações, discordâncias e bandas ou setores de crescimento (Sunagawa, 2005). Os cristais geminados encerram regiões onde constantes elásticas e piezelétricas têm sinal oposto ao restante do cristal, tornando-os inviáveis para aplicações como ressonadores e sensores. Ocorrem-se na semente, as geminações evoluirão para o cristal em crescimento. Da mesma forma, as discordâncias da semente se propagam para o interior do cristal. Novas discordâncias também podem ser geradas segundo irregularidades superficiais ou deposição de inclusões sobre a superfície das sementes (Laudise e Barns, 1988; Taki, 1991; Guzzo et al., 2001). Por serem regiões com alto acúmulo de energia elástica, uma vez nos cristais crescidos, as linhas de discordâncias sofrerão ação dos processos de usinagem química à que as placas de quartzo são submetidas durante o seu processamento. Soluções de HF ou  $\text{NH}_4\text{HF}$  atacam preferencialmente as regiões mais tencionadas dando origem aos chamados canais de corrosão (Brice, 1985; Taki, 1991). Assim, a existência das discordâncias é tão mais dramática quanto menor for a espessura das placas de quartzo, como é o caso dos filtros e ressonadores a ondas de superfície que operam na faixa de GHz. Tanto a densidade de discordâncias quanto o conteúdo de impurezas afeta o desempenho metrológico dos ressonadores a quartzo. O parâmetro mais adequado para a avaliação do desempenho de um ressonador piezelétrico é a medida de seu fator de qualidade (Q), que exprime a energia mecânica dissipada em cada ciclo de vibração, a partir da determinação das grandezas elétricas (capacitância, indutância e resistência) que compõem o circuito equivalente do elemento vibrante (Hafner, 1974). A influência das imperfeições cristalinas sobre o fator Q de ressonadores produzidos com cristais naturais e sintéticos ainda não foi devidamente estudada.

Quadro 2 – Especificações propostas para blocos e lascas de quartzo natural destinado ao crescimento de quartzo cultivado.

Insumo	Parâmetro	Especificação
	Dimensões	X > 50 mm; Y > 200 mm
Grandes Blocos	Fraturas	Mínima
	Inclusões Sólidas	Mínima
	Inclusões Fluidas	Não afeta
	Geminações	Inadmissível
	Discordâncias	Mínima (< 1 disc/cm <sup>2</sup> )
	Alumínio	< 300 ppma
	Metais Alcalinos	< 100 ppma
	Ferro e outros metais	< 50 ppma
	Grupos OH e H <sub>2</sub> O	< 300 ppma
	Tamanho	15 a 25 mm (< 20 g)
	Fraturas	Não afeta
Lascas	Inclusões Sólidas	Mínima
	Inclusões Fluidas	Não afeta
	Geminações	Não afeta
	Discordâncias	Não afeta
	Alumínio	< 75 ppma
	Metais Alcalinos	< 25 ppma
	Ferro	< 10 ppma
	Grupos OH e H <sub>2</sub> O	< 100 ppma

ppma : partes por milhão atômico [N/10<sup>6</sup>Si].

No Quadro 3 relacionam-se as prováveis especificações para as lascas usadas na produção de silício grau metalúrgico e das lascas usadas diretamente para a produção de sílica vítrea pela técnica de fusão por chama de Verneuil (Sekiya et al., 1998). Enquanto a redução carbo-térmica para a produção de SGM se faz com lascas de terceira a quinta, o pó de quartzo usado na fusão direta da sílica vítrea é obtido com lascas de primeira. Um procedimento que poderia contribuir com o aumento da pureza do SGM, seria efetuar a lixiviação das lascas de quartzo com uma solução de água destilada e HF para remoção das incrustações e impurezas superficiais. Em seguida, o emprego do choque térmico das lascas em água destilada, aquecidas à acima da transição  $\alpha$ - $\beta$ , também poderia contribuir para a purificação do material pela crepitação das inclusões fluidas e, conseqüentemente, remoção das impurezas ali existentes.

Além disso, o choque térmico poderia minimizar o consumo energético associado às etapas de fragmentação das lascas pois, a contração dimensional promove a indução de uma rede de trincas e microtrincas no interior do cristal (Iwasaki e Torikai, 1993).

Quadro 3 – Especificações propostas para lascas de quartzo usadas na produção de silício grau metalúrgico SGM e sílica vítrea por fusão direta.

Insumo	Parâmetro	SGM	Sílica Vítrea
Lascas	Tamanho de Partícula	1 mm	0,1 a 0,4 mm
	Fraturas	Não afeta	Mínima
	Inclusões Sólidas	Mínima	Inadmissível
	Inclusões Fluidas	Não afeta	Inadmissível
	Geminações	Não afeta	Não afeta
	Discordâncias	Não afeta	Não afeta
	Alumínio	< 200 ppma	< 10 ppma
	Metais de transição	< 50 ppma	< 2 ppma
	Metais alcalinos	< 100 ppma	< 5 ppma
	Grupos OH e H <sub>2</sub> O molecular	< 300 ppma	< 30 ppma

ppma : partes por milhão atômico [N/10<sup>6</sup>Si].

Com o objetivo de minimizar a atenuação do sinal luminoso, a sílica vítrea para fibras ópticas deve ser livre de impurezas metálicas e propor concentrações mínimas de grupos OH e H<sub>2</sub>O molecular. Para a indústria de semicondutores, tubos e cadinhos de sílica vítrea são também produzidos na fusão direta do pó de quartzo obtido com produto resultante da britagem e moagem do cristal de rocha de primeira. O conteúdo total de impurezas do quartzo pulverizado para essa aplicação não deve ultrapassar a 50 ppm. Baixos teores de OH e íons alcalinos são críticos para essas aplicações porque podem induzir a nucleação de cristobalita e a conseqüente desvitrificação dos cadinhos de sílica vítrea, induzindo a diminuição da resistência mecânica (Sinton, 2006). Tais propriedades são altamente dependentes da pureza do material de partida. Por esse motivo, muitas vezes é necessário submeter o material pulverizado a processos de lixiviação para remoção de impurezas estruturais e também ferro e manganês incorporados durante as etapas de cominuição. O tamanho de partícula usualmente empregado nos processos de fusão direta tem diâmetro nominal entre 100 e 400 µm.

## 6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Por se encontrar na base das tecnologias digitais de instrumentação, comunicação e da informação, o sistema quartzo-silício pode ser considerado como uma das mais importantes atividades de transformação de materiais da nossa época. Como mencionado anteriormente, a maior parte dos dispositivos utilizados nesses segmentos são produzidos de quartzo cultivado, sílica vítrea e silício semiconductor; todos eles oriundos do quartzo natural. Nesse sentido, é difícil apontar minerais ou materiais alternativos para finalidades de natureza tão diversificada. Acredita-se que, com o esgotamento das reservas de cristal de rocha, novas tecnologias de purificação e síntese serão desenvolvidas para viabilizar o aproveitamento de silicatos de qualidade inferior. Na verdade, esse movimento não é novidade neste setor. Devido à inserção continuada de novas tecnologias na escala produtiva, o hiato entre recursos naturais de quartzo e dispositivos eletrônicos tem aumentado significativamente. Assim, numa perspectiva simplesmente linear, os substitutos das lascas oriundas dos veios hidrotermais e dos depósitos de pegmatitos serão os recursos de quartzitos e as areias com elevado teor de sílica. Isso para aqueles segmentos que utilizam o quartzo natural para a obtenção de vidros e cerâmicas convencionais, produtos químicos e SGM para sílica vítrea e silício monocristalino. Entretanto, a conjuntura para o segmento de quartzo cultivado é diferente.

Apesar do domínio do processo hidrotérmico em escala industrial, da disponibilidade de matéria-prima a baixo custo e do alto fator de qualidade dos ressonadores a quartzo, cristais piezelétricos alternativos ao quartzo cultivado têm sido alvo de pesquisa em diversos grupos na Europa, EUA, Japão, Rússia, China e Coréia. Desde o início da década de 1980, a procura por materiais piezelétricos industrialmente viáveis esteve respaldada pelos seguintes motivos:

- (i) o quartzo- $\alpha$  possui baixo fator de acoplamento eletromecânico ( $k$ ) e isso limita sua aplicação em transdutores piezelétricos e dispositivos que operam com ondas acústicas de superfície (OAS) na faixa de GHz;
- (ii) a transição de fase  $\alpha$ - $\beta$  a 573°C impede seu uso como filtros e sensores que operam em temperaturas superiores a 500°C.

Na Tabela 3 exemplificam-se algumas características de vários materiais piezelétricos. Dentre eles, o grupo das turmalinas é o único de natureza mineral. Cristais, com pureza elevada, exibem estabilidade e resistência mecânica semelhantes ao quartzo, podendo ser usados em temperaturas superiores a

750°C. Porém, o estudo das propriedades piezelétricas das turmalinas ainda é insipiente. O tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ), apesar de possuir um fator de acoplamento muito superior ao quartzo, tem sua aplicação limitada devido ao pequeno fator de qualidade (Q).

Tabela 3 – Características de cristais piezelétricos alternativos ao quartzo cultivado.

	Simetria	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$T_{\alpha\beta}(\text{°C})$	$Q \times 10^6$	k (%)	Método de obtenção
Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )	32	2,65	573	2,7	8,5	Hidrotermal
Turmalina (silicato de Al e B)	3m	2,82- 3,32	n.o.	-	-	Grupo mineral
Tantalato de Lítio ( $\text{LiTaO}_3$ )	3m	7,45	n.o.	0,002	47,0	Puxamento (Czochralski)
Berlinita ( $\text{AlPO}_4$ )	32	2,62	586	0,85	11,0	Hidrotermal, em solução de $\text{NaAlO}_2$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$
Fosfato de Gálio ( $\text{GaPO}_4$ )	32	3,57	n.o.	0,075	18,0	Hidrotermal, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$ (3 etapas)
Langasita ( $\text{La}_2\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ )	32	5,74	n.o.	0,135	15,8	Puxamento (Czochralski)

k: fator de acoplamento eletromecânico para o corte AT; n.o.: não observado; Q : fator de qualidade medido a 5 MHz, corte AT.

Embora conhecida desde meados do século passado, foi somente no início dos anos de 1980 que a berlinita, ou fosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ), despontou como um potencial substituto ao quartzo cultivado. Além do seu maior fator de acoplamento, permitindo atingir frequências de ressonância mais elevadas, suas propriedades elásticas incluem efeito de compensação em relação à temperatura semelhante ao quartzo- $\alpha$ . A estrutura da berlinita é facilmente obtida pela substituição direta de metade dos silícios dos tetraedros

$\text{SiO}_4$  por íons  $\text{Al}^{3+}$  e a outra metade por íons  $\text{P}^{5+}$ . Pequenas relaxações da rede permitem que os oxigênios acomodem as diferenças de raio iônico existente entre os dois cátions (Halliburton e Martin, 1985). Embora com propriedades elásticas e piezelétricas desejáveis, as dificuldades encontradas no seu crescimento não foram superadas, inviabilizando a obtenção desse material em escala industrial. A maior dificuldade para a obtenção de cristais bem formados de berlinita repousa na ausência de minerais que possam servir como semente e nutriente. Além disso, o coeficiente de solubilidade do  $\text{AlPO}_4$  em meio ácido diminui com o aumento da temperatura, podendo causar a dissolução dos cristais durante o resfriamento. Quando resfriada rapidamente, a berlinita é susceptível a fraturas paralelas ao plano  $(11 \bar{2} 0)$  (Philippot et al., 1993).

Monocristais de fosfato (ou ortofosfato) de gálio ( $\text{GaPO}_4$ ) são obtidos via crescimento hidrotérmico, como nutriente utilizam-se partículas sintetizadas de  $\text{GaPO}_4$ , com pureza superior a 90%. Os primeiros cristais bem formados foram originalmente crescidos na França sobre sementes de berlinita, pois  $\text{GaPO}_4$  também com solubilidade negativa em meio ácido (Philippot et al., 1993). Desde a divulgação das condições adequadas de crescimento em 1993, o  $\text{GaPO}_4$  passou a ser produzido em escala industrial e sua utilização na produção de dispositivos piezelétricos tem crescido rapidamente (Piezocryst, 2007). O seu fator de acoplamento eletromecânico pode ser mais de duas vezes superior ao do quartzo cultivado e a transição  $\alpha$ - $\beta$  não foi observada neste material. Tal comportamento permite que o  $\text{GaPO}_4$  seja utilizado em ambientes com temperaturas acima de  $550^\circ\text{C}$ , tornando-o extremamente atrativo para a produção de sensores de temperatura e pressão que operam em ambientes rigorosos (por ex. motores e turbinas). Além disso, o  $\text{GaPO}_4$  também é usado em dispositivos a ondas de superfície (filtros, sensores de controle remoto, etc) e ondas de volume (ressonadores, transdutores ultrassônicos, acelerômetros, viscosímetros, etc).

A langasita ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) é outro cristal sintético que tem se mostrado muito promissor para diversas aplicações piezelétricas (Smythe et al., 1999). Originalmente crescido na ex-URSS no início dos anos 1980, cristais com mais de 100 mm de diâmetro são atualmente produzidos pelo método de Czochraski (puxamento a partir da fase líquida) em diversos países (por ex. Fomos, 2007). Com fator de acoplamento próximo a 16% para o corte AT, a langasita tem sua principal aplicação na produção de wafers para os dispositivos OAS e filtros acústicos de estrutura monolítica. Dada a estabilidade de suas propriedades elásticas em função da temperatura e as baixas velocidades de propagação das ondas acústicas nos dispositivos OAS, acredita-se que o espectro de utilização

da langasita seja ampliado nos próximos anos. Outros materiais da família da langasita que já são produzidos industrialmente são a langanita ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ ) e a langatita ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ ).

O crescente uso do quartzo para o controle de frequências elevadas (GHz) requer dispositivos com 100  $\mu\text{m}$  ou até 10  $\mu\text{m}$  de espessura. Atualmente, as dimensões finais das placas de quartzo são obtidas por meio de processos de usinagem por abrasão (lapidação e polimento) associado às etapas de ataque químico. Tais processos de remoção de matéria são demorados e onerosos. Nesse contexto, deve-se mencionar os progressos atingidos na obtenção de filmes finos de quartzo monocristalino, crescidos a pressão atmosférica sobre substratos de safira (Takahashi et al., 2003). Caso o crescimento desses filmes se torne viável do ponto de vista industrial, ressonadores extremamente finos poderão ser obtidos de maneira mais rápida pois, já foi mostrado experimentalmente que esses filmes produzem o efeito piezelétrico e podem operar em frequências de ressonância semelhante àquelas do corte AT convencional (Takahashi et al., 2005). No futuro, o quartzo crescido pelo método hidrotérmico, os filmes monocristalinos produzidos epitaxialmente por deposição da fase vapor e os cristais da família da langasita poderão ser complementares para o suprimento da crescente demanda por dispositivos piezelétricos. De acordo com a Associação das Indústrias Japonesas de Cristais de Quartzo (QIAJ), em 2002 foram produzidos naquele país mais de 4,6 milhões de ressonadores e filtros piezelétricos à base de quartzo cultivado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIZU, K. (1973). Second-order ferroic state shifts. *Journal Physical Society of Japan*, vol. 34, nº 1, p. 121-128.
- BATHEY, B. A. e CRETELLA M. C. (1982). Review: Solar-grade silicon. *Journal of Materials Science*, vol. 17, p. 3077-3096.
- BEALL, G. H. (1994). Industrial applications of silica. In: *Reviews in Mineralogy*. Editores: P. J. Heaney, C.T. Prewitt e G. V. Gibbs. *Mineralogical Society of America*, vol. 29, p. 469-506.
- BECHMANN, R. (1958). Elastic and piezoelectric properties of  $\alpha$ -quartz. *Physical Review*, vol. 110, p. 1060-1061.

- BRICE, J. C. (1985). Crystals for quartz resonators. *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, nº 1, p. 105-146.
- BUIJS, M. e KORPEL-van HOUTEN, K. (1993). Three-body abrasion of brittle materials as studied by lapping. *Wear*, vol. 166, p. 237-245.
- CAMPBELL, D. F. (1946). Quartz crystal deposits in the state of Goyaz, Brazil. *Economic Geology*, vol. 41, nº 8, p. 773-799.
- CARVALHO, A. S. (1982). Geologia e Gênese das Mineralizações de Quartzo no Espinhaço Meridional, Minas Gerais - Brasil. Dissertação de Mestrado em Geociências, Dep. de Geociências/UnB, 94p.
- CASSEDANNE, J. P. (1971). Le quartz au Brésil. *Bulletin de l'Association Française de Gemmologie*, vol. 27, p. 8-11.
- CHAVES, M. L. S. C.; KARFUNKEL, J. e TUPINAMBÁ, M. (2003). Estruturação "em rosário" dos depósitos de quartzo hidrotermal do Morro do Juá (Gouveia, MG). *Revista da Escola de Minas*, vol. 56, nº 1, p. 15-20.
- CIMINELLI, R. R. (2005). Desempenho funcional dos minerais industriais: Desafios tecnológicos, ferramentas de marketing e estratégia de valorização. In: *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Editores : A. B. Luz e F. F. Lins, CETEM/MCT, 1ª edição, p. 31-83.
- COSTA, F. L.; GUZZO, P. L.; SHINOHARA, A. H.; SANTOS, E. J. P. e ROLIM, T. L. (2006). Usinagem e análise dimensional de protótipos de sensores de pressão a quartzo de estrutura monolítica. In: *IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, Recife, p. 1-10 (cd-room).
- DEMIANETS, L. N.; LOBACHEV, A. N. (1981). Current state of the art of hydrothermal crystal synthesis. In: *Current Topics in Materials Science*. Editor: E. Kaldis, North-Holland Pub. Co., vol. 7, p. 483-586.
- DNPM (2001). Estatística mineral por substância - Quartzo. In: *Anuário Mineral Brasileiro 2001*. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, p. 360-361.
- DOLINO, G. (1990). The  $\alpha$ -inc- $\beta$  transitions of quartz: A century of research on displacive phase transitions. *Phase Transitions*, vol. 21, p. 59-72.

- FAVACHO-SILVA, M. D. (2000). Variedades Gemológicas de Quartzo em Minas Gerais: Geologia, Mineralogia, Causas de Cor, Técnicas de Tratamento e Aspectos Mercadológicos. Dissertação de Mestrado em Geociências, IG/UFMG, 182p.
- FERREIRA, M. S. F.; FONSECA, M. A. e PIRES, F. R. M. (2005). Pegmatitos mineralizados em água-marinha e topázio do Ponto da Marambaia, Minas Gerais: Tipologia e relações com o Granito Caladão. *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 35, nº 4, p. 463-473.
- FYFE, W. S. (1978). *Fluids in the Earth's Crust (Developments in Geochemistry)*. Elsevier. Nova York. 402p.
- FOMOS (2007). In : <<http://www.newpiezo.com/langasite.html>>
- FRONDEL, C. (1962). *The System of Mineralogy: Silica Minerals*. vol. 3, 7ª edição, John Wiley & Sons. Nova York. 334p.
- GODOY, P. H.; MORALES, R. C. e SUZUKI, C. K. (1998). The process of reducing quartz to silicon: a feasibility study for improvement of production efficiency. In: *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Sustainable Development*. Campinas, p. 47-54.
- GUZZO, P. L.; IWASAKI, F. e IWASAKI H. (1997). Al-related centers in relation to  $\gamma$ -irradiation response in natural quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 24, p. 254-263.
- GUZZO, P. L. e BOY, J. J. (2000). The roles of crystallographic orientation and crystal origin in ferrobielastic twinning of quartz under uniaxial stress. *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 12, p. 17-30.
- GUZZO, P. L.; RASLAN, A. A.; SHINOHARA, A. H.; SUZUKI, C. K. e MIKAWA, Y. (2001). Characterization of synthetic quartz crystals grown from cylindrical seeds produced by ultrasonic machining. *Journal of Crystal Growth*, vol. 229, p. 275-282.
- GUZZO, P. L.; RASLAN, A. A. e De MELLO, J. D. B. (2003). Ultrasonic abrasion of quartz crystals. *Wear*, vol. 255, p. 67-77.

- GUZZO, P. L.; SHINOHARA, A. H. e RASLAN, A. A. (2004). A comparative study on ultrasonic machining of hard and brittle materials. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 26, nº 1, p. 56-61.
- GUZZO, P. L.; SANTOS, A. E. F.; CABRAL, C. V. D.; SHINOHARA A. H., RASLAN, A. A.; SUZUKI, C. K. e KAGAMI, T. (2004b). Distribution of aluminium and hydroxyl impurity-centers in synthetic quartz grown from cylindrical seeds. In: 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, Montreal, p. 46-51.
- HAFNER, E. (1974). Crystal resonators. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, vol. 21, nº 4, p. 220-237.
- HALLIBURTON, L. E. e MARTIN, J. J. (1985). Properties of piezoelectric materials. In: *Precision Frequency Control*, vol. 1 : Acoustic Resonators and Filters. Editores: E. A. Gerber e A. Ballato. Academic Press, Inc. Orlando. p. 1-23.
- HEANEY, P. J. e PREWITT, C. T. (1994). Silica. *Reviews in Mineralogy*, vol. 29. Mineralogical Society of America. 606p.
- HEISING, R. A. (1946). *Quartz Crystal for Electrical Circuits*. Van Nostrands Co., Inc. Nova York. 563p.
- HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. (1985). Optical dating of sediments. *Nature*, vol. 313, p. 105-107.
- I.R.E. (1949). Standard on Piezoelectric Crystals. In: *Proceedings of The Institute of Radio Engineers* vol. 37, p. 1378-1395.
- IWASAKI, F.; IWASAKI, H. e SUZUKI, C.K. (1989). Al impurity purification in quartz grown by the hydrothermal method. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, nº 1, p. 68-72.
- IWASAKI, F.; SHINOHARA, A.H.; IWASAKI, H. e SUZUKI, C.K. (1990). Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, nº 6, p. 1139-1142.
- IWASAKI, F. e IWASAKI, H. (2002). Historical review of quartz crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, p. 820-827.

- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; SUZUKI, C. K.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A. e SHINOHARA, A. H. (1986). Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic quartz. Part I: Lascas study. In: Proceedings of the 40<sup>th</sup> Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, p. 39-46.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N. e SUZUKI, C. K. (1991). Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 30, n° 7, p. 1489-1495.
- IWASAKI, H. e TORIKAI, D. (1993). Thermal shock of quartz lascas. Journal of Materials Science, vol. 28, p. 5223-5228.
- JOHNSTON Jr., W. D. e BUTLER R. D. (1946). Quartz in Brazil. Bulletin of the Geological Society of America, vol. 57, p. 601-650.
- JUCHEM, P. L. (1999). Minerologia, Geologia e Gênese dos Depósitos de Ametista da Região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Geociências, IG-USP.
- KUŠVART, M. (1984). Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology, vol. 18. Elsevier. Praga. p. 25-30 e 234-240.
- LAUDISE, R. A. e BARNS, R. L. (1988). Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 35, n° 3, p. 277-287.
- LUZ, A. B. e BRAZ, E. (2000). Quartzo. Série Rochas e Minerais Industriais, n° 2, CETEM/MCT, 18p.
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.; PIQUET, B.; COSTA, M. J. e COELHO, J. M. 2003. Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o Aproveitamento Racional Integrado. Série Rochas e Minerais Industriais, n° 9, CETEM/MCT, 97p.
- MARKO, F.; HURAI, V.; DYDA, M.; ALMEIDA, G.; PROCHASKA, W. e THOMAS, R. (2006). Tectonic and fluid inclusion constraints on the origin of quartz veins with giant crystals in the Tocantins structural province (Cristalândia, central Brazil). Journal of South American Earth Sciences, vol. 21, p. 239-251.

- MARTIN, J. J. (1987). Electrodiffusion or sweeping of ions in quartz. In: Proceedings of the 41<sup>st</sup> Annual Symposium on Frequency Control, p. 167-174.
- MECHIE, J.; SOBOLEV, S. V.; RATSCHBACHER, L.; BABEYKO, A.; BOCK, G.; JONES, A.; NELSON, K. D.; SOLON, K. D.; BROWN, L. D. e ZHAO, W. (2004). Precise temperature estimation in the Tibetan crust from seismic detection of the  $\alpha$ - $\beta$  quartz transition. *Geology*, vol. 32, n<sup>o</sup> 7, p. 601-604.
- NDK (2004). In: <[www.ndk.com/en/index.cfm](http://www.ndk.com/en/index.cfm)>
- NYE, J. F. (1985). *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 2ª edição, Oxford. 329p.
- PIEZOCRYST (2007). In: <[http://www.piezocryst.com/gapo4\\_prod.php](http://www.piezocryst.com/gapo4_prod.php)>
- PHILIPPOT, E.; IBANEZ, A.; GOIFFON, A.; COCHEZ, M.; ZARKA, A.; CAPELLE, B.; SCHWARTZEL, J. e DETAINT, J. (1993). A quartz like material: gallium phosphate (GaPO<sub>4</sub>); crystal growth and characterization. *Journal of Crystal Growth*, vol. 130, p. 195-208.
- RYKART, R. (1995). *Quarz Monographie*, Ott-Verlag, 2ª edição, Thun. 462p.
- SEKIYA, E. H.; TORIKAI, D.; SHIMIZU, H. e SUZUKI, C. K. (1998). Technology for fabrication of transparent vitreous silica by the Verneuil technique. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Sustainable Development. Campinas, p. 85-91.
- SEKIYA, E. H.; TORIKAI, D.; GUSKEN, E.; OGATA, D.Y.; CUEVAS, R. F. e SUZUKI, C. K. (2000). Crystalline and amorphous phases of GeO<sub>2</sub> in VAD silica-germania soot preform. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, p. 228-232.
- SHINOHARA, A. H. (1990). *Influência do Al na Tecnologia do Quartzo Sintético*. Dissertação de Mestrado Eng. Mecânica, FEM/UNICAMP, 113p.
- SINTON, C. W. (2006). *Raw Materials for Glass and Ceramics: Sources, Processes and Quality Control*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. p.63-87.

- SMYTHE, R. C.; HELMBOLD, R. C.; HAGUE, G. E. e SNOW, K. A. (1999). Langasite, langanite and langatate resonators: Recent results. In: Proceedings of the 1999 Joint Meeting of The European Frequency and Time Forum and The IEEE International Frequency Control Symposium, vol. 2, p. 816-820.
- STOIBER, R. E.; TOLMAN, C.; BUTLER, R. D. (1945). Geology of quartz crystal deposits. *American Mineralogist*, vol. 30, p. 245-268.
- SUNAGAWA, I. (2005). *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*. Cambridge University Press. Cambridge. p.198-224.
- SUNQUARTZ (2007). In: < [www.sunquartz.com.br/index2.htm](http://www.sunquartz.com.br/index2.htm)>
- SUZUKI, C. K.; SHINOHARA, A. H., OLIVEIRA, V. A. R., TAKIYA, S. e KISS, J. (1986). Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic quartz. Part II: Properties correlation. In: Proceedings of the 40<sup>th</sup> Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, p. 47-53.
- SUZUKI, C. K.; FARIAS, C.; TAKIYA, S. M. e KISS J. (1986b). Tecnologia de sementes para quartzo sintético. *Cerâmica*, vol. 32, p. 303-306.
- SUZUKI, C. K. (1998). Integrated quartz cycle processing and sustainable development. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Sustainable Development. Campinas, p. 11-20.
- TAKAHASHI, N.; MAJIMA, J.; NAKAMURA, T.; NONAKA, S.; YAGI, H.; SINRIKI, Y. e TAMANUKI, K. (2003). Growth of a high quality quartz film on sapphire by catalyst-enhanced atmospheric pressure vapor-phase epitaxy using buffer layers. *Chemistry of Materials*, vol. 15, p. 2889-2891.
- TAKAHASHI, N.; NAKAMURA, T.; NONAKA, S.; KUBO, Y.; SINRIKI, Y. e TAMANUKI, K. (2005). Growth of crystalline quartz films with AT-cut plane by means of catalyst-enhanced vapor-phase epitaxy under atmospheric pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, p. 1145-1149.
- TAKI, S. (1991). Improvements of growth process and characterization of quartz crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 23, p. 313-339.

- TELLIER, C. R. (1984). Etch figures and etch rates in AT, BT, X, and Y cut quartz plates. In: Proceedings of the 38<sup>th</sup> Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, p. 105-113.
- THOE, T. B.; ASPINWALL, D. K. e WISE, M. L. H. (1998). Review on ultrasonic machining. International Journal of Machining Tools & Manufacturing, vol. 38, p. 239-255.
- WENK, H. R. (1994). Preferred orientation patterns in deformed quartzites. In: Reviews in Mineralogy. Editores :P. J. Heaney, C. T. Prewitt e G. V. Gibbs. Mineralogical Society of America, vol. 29, p. 177-208.
- YOSHIMURA, J. e KHORA, K. (1976). Studies on growth defects in synthetic quartz by X-ray topography. Journal of Crystal Growth, vol. 33, p. 311-323.