

GEOQUÍMICA DE METAIS DE ALTA TECNOLOGIA

L. Aires-Barros

INTRODUÇÃO

Os homens, ao longo da História, têm usado materiais naturais tais como minerais e rochas, madeira, argila, fibras vegetais e peles.

A fusão de metais, a invenção do bronze, a produção do vidro representam avanços e refinamentos relevantes. No entanto, todos estes materiais naturais se têm revelado demasiado complexos e só recentemente começaram a ser estudados em pormenor. Veja-se o caso da argila: desde há 10000 anos que o Homem a usa na cerâmica, tornando-a um dos primeiros materiais naturais a ser material tecnológico. No entanto, só no século XIX tardio, as suas propriedades começaram a ser estudadas e, conseqüentemente, o seu comportamento previsto.

Considera-se um passo decisivo na compreensão das propriedades dos materiais e na previsão do seu comportamento, a idéia de Sorby, em 1866, de usar o microscópio para observar minérios e aços.

Foi com passos deste tipo que o Homem conseguiu penetrar no âmago da compreensão da organização íntima dos minerais (a sua estrutura), proporcionando a possibilidade de criar novos materiais, prevenindo-lhe as propriedades. Assim chegamos, hoje, às fibras de polímeros sintéticos, aos plásticos, às ligas metálicas de alta temperatura e de alta resistência, às fibras de vidro, aos magnetes feitos de terras raras, às cerâmicas de alta resistência, aos materiais compósitos, aos semicondutores base da indústria de microelectrónica.

Está-se a assistir a uma inversão no relacionamento do Homem com as matérias primas. O Homem está a conhecê-las melhor, indo ao âmago de sua constituição, explorando as suas propriedades. Consegue jogar com a constituição química dos materiais e com o arranjo estrutural dos mesmos, de modo a obter produtos novos, com melhores características físico-químicas (leveza, resistência à corrosão, às altas temperaturas e pressões, menos energívoros) e aproveitando muito do que ao longo da História foi considerado supérfluo e sem aplicação.

Entre os materiais projectados para o ano 2000, figuram os novos compósitos e ligas, as superligas, cerâmicas e vidros, os compósitos carbono-carbono (fibras de carbono em uma matriz de carbono).

Todos estes novos materiais exibem

resistência notável, grande leveza e enorme resistência ao calor.

Os compósitos são, essencialmente, constituídos de uma matriz que pode ser de uma resina orgânica ou de um metal e de fibras de alta resistência embebidas nessa matriz. As fibras mais comuns são de grafite, mas também podem ser de vidro, boro, carboneto de silício, Kevlar (fibra orgânica) e metais filamentosos. A matriz possibilita que o conjunto tome variadas formas. Igualmente permite conferir ao material resistência e dureza.

Os compósitos são mais resistentes do que o aço, mais duros do que o titânio e mais leves do que o alumínio. Acresce que são resistentes à corrosão e às altas temperaturas.

As ligas de alumínio mostram resistência às altas temperaturas e são muito leves. Os compostos de titânio e alumínio são também leves e resistentes às altas temperaturas.

No que concerne às pás das turbinas dos aviões a jacto, está-se usando proteger a sua estrutura da oxidação, corrosão e sulfatação provocadas pelo combustível (jet fuel) com recobrimento de ligas de cromo, alumínio e yttrio com ferro, cobalto ou níquel.

Pode hoje afirmar-se que um avião supersónico possui em todo o seu sistema de propulsão a seguinte composição: 38% de níquel, 28% de aço, 22% de titânio e 8,5% de alumínio, além de pequenas quantidades de compósitos, cobalto e cerâmicas. É de esperar que no ano 2000 um sistema de propulsão contenha 20% de cada um dos seguintes componentes: compósitos, aços, níquel e alumínio, 15% de titânio e o resto formado por ligas de titânio-alumínio ou níquel-alumínio e cerâmicas.

O alumínio, o aço e o titânio continuarão a ser os principais constituintes da estrutura dos aviões subsónicos. Todavia, trabalha-se em ligas destes metais que sejam mais leves. Uma das ligas de maior interesse é a de alumínio-lítio, devido à sua leveza. Outra liga interessante é a de alumínio-ferro-molibdénio-zircónio, que funciona bem a altas temperaturas, competindo com o titânio. A leveza das novas ligas e compósitos repercute-se também, e de modo relevante, na poupança de combustível gasto pelos veículos espaciais.

Deve ter-se em atenção que uma questão que se põe com premência resulta das elevadas temperaturas atingidas nas su-

perfícies dos aviões voando a Mach 3,5 (a velocidades 3,5 superiores à do som). Nestes casos, a temperatura atinge 500°C.

Estes novos materiais estão ganhando influência redobrada na área onde pontificam os ditos minerais estratégicos como os de crómio, de manganês, de cobalto, de volfrâmio, de cobre e de platina.

Na moderna indústria automobilística, verifica-se que é cada vez maior a necessidade de produtos que sejam não só económicos, mas também flexíveis. Aqui os novos materiais estão aumentando de importância. Acresce que a densidade do aço, que é de cerca de 7,8, perde largamente para o plástico (1,2). Admite-se que o carro da próxima década pese menos 1/4 do que actualmente. Isto vai conseguir-se com o uso de materiais e ligas mais leves. Cada quilo que se diminui no peso de um automóvel traduz-se na economia de 7,5 litros de gasolina na vida média desse automóvel.

Na revolução fotónica a que estamos assistindo, os produtos constituintes dos semicondutores como o arseneto de gálio têm grande futuro. O mesmo se deverá passar com fosfatos de índio, de gálio e com os arsenetos de índio para vários sistemas fotónicos.

A vida na sociedade industrial é mantida pelo contínuo gasto simultâneo de matérias primas e de energia. Sem esta, as matérias primas não podem ser trabalhadas e modificadas e sem aquelas, as fontes de energia não podem ser convenientemente exploradas. Acresce que, à medida que o consumo de energia aumenta e se exploram novas fontes energéticas, torna-se necessário o uso de tecnologias utilizando materiais mais trabalhados e transformados.

O aumento do custo das fontes tradicionais de energia provocou o incremento da investigação no domínio dos materiais. Assim tem sido no campo das células fotovoltaicas.

Deve mencionar-se as perspectivas abertas pela liga intermetálica que é o alumínio de níquel (Ni_3Al). Os átomos destes dois elementos não se dispõem aleatoriamente, a disposição orientada que adoptam dá origem a um produto altamente estável, resistente à corrosão, à oxidação e às altas temperaturas.

Estudos recentes mostraram que a adição de pequenas quantidades de boro provoca aumento de coesão entre os grãos da liga e que a substituição de algum alumínio por háfnio aumenta a resistência da liga, a

qual atinge o máximo à temperatura de 850°C. Isto mostra que esta liga terá elevada eficiência em situações de trabalho árduo, à temperaturas elevadas (v.g. pás de turbina, unidades de transferência de calor, fundição com alta pressão, etc.).

Sabe-se que um dos problemas que vem preocupando a humanidade é o acondicionamento dos resíduos radioactivos. Os estudos mais recentes apontam para a colocação do combustível sob a forma de um vidro silicoborotado, constituindo um material homogéneo e sem porosidade. O Prof. Ringwood propôs o célebre SYNROC - mistura de compostos como óxido de titânio e de zircónio, como um produto altamente estável e resistente, capaz de sequestrar elementos radioactivos durante centenas de milhões de anos. Este vidro sintético deve ser introduzido em contentores especiais à base de ligas de Cu, Ti, Ni e Al.

As necessidades energéticas estão provocando o desenvolvimento das tecnologias da liquefação do carvão. Esta liquefação exige a adição de hidrogénio no carvão por meio de uma reacção química. A reacção directa do hidrogénio com o carvão exige altas temperaturas e pressões que supõem reacções realizando-se em condições severas, o que impõe contentores adequados. A investigação sobre catalizadores mais adequados prossegue.

Assim fazem-se grandes esforços para o melhor conhecimento do comportamento dos óxidos hidratados de Zr, Nb e Ta, que agem como estruturas de suporte de metais catalíticos como o Pd, a Pt, o Mo ou o Ni.

Tomemos uma parte da tabela periódica que contém alguns dos elementos químicos cruciais e que mencionámos (Tabela 1).

Esta parte da tabela periódica lista os

Tabela 1 - Parte da Tabela Periódica envolvendo elementos químicos de importância para a indústria de "ponta".

II B	III B	IV B	V B	VI B
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

elementos químicos que se combinam para formar semicondutores binários, ternários ou quaternários (v.g. GaAs, CdTe, etc.).

Se a esta listagem juntarmos os componentes das superligas baseados no Ni, no Co e no Ti, teremos uma imagem dos materiais do futuro fabricados pelo Homem, pelo que há que privilegiar a pesquisa e exploração dos minerais que possam ser seus minérios.

Há minerais que são portadores de metais essenciais à alta tecnologia industrial pelo que são avidamente procurados, mas cuja ocorrência é discreta e dispersa (v.g. sulfuretos complexos, certos minerais dos pegmatitos e das auréolas de transformação pneumatolítico-hidrotermal). São os chamados "high tech metals" (v.g. Ge, Ga, In, T.R., Li, Y, Tl, Ta, etc.).

Sucede que estes metais foram transportados selectivamente pelos fluidos geradores das jazidas minerais onde ocorrem, pelo que a sua diagnose supõe cuidada e pormenorizada caracterização mineralógica, geoquímica e cristalquímica.

A metalogenia é a ciência que procura a compreensão das lógicas internas e externas das associações minerais a que chamados jazidas minerais. A lógica interna das associações minerais suporta-se, por um lado, na lógica termodinâmica que explica a cristalização de um dado mineral em determinado ambiente e, por outro lado, em uma lógica de associações químicas que explica as causas físico-químicas que controlam as associações minerais (e de metais).

No entanto, a complexidade natural não se compadece com a linearidade das lógicas termodinâmica e química que são, no geral, insuficientes para promoverem as concentrações anormais dos metais em dado local, tornando essa concentração uma jazida mineral. Entram agora em jogo os factores favoráveis múltiplos, o que explica a poligenia de muitas jazidas minerais.

Mas para além da lógica interna apontada, há uma lógica externa, que nos diz que estes não se formam, nem se distribuem, ao acaso.

Com efeito, a compreensão das dispersões, primária e/ou secundária, dos elementos menores, que é o objectivo da geoquímica, é indispensável à prospecção mineira. A análise multielementar de rochas, solos e águas permite estabelecer correlações metalogenéticas em determinado ambiente geotectónico.

Do ponto de vista tecnológico, urge o

adequado conhecimento do valor dos nossos recursos minerais nos chamados "high tech metals".

Acresce que este conhecimento supõe a existência de "know how" científico suportado por equipamento laboratorial adequado que permita os estudos de base necessários, tais como reconhecimento geoquímico global por espectrometria de fluorescência de raios-X, localização mineralógica específica e selectiva de elementos estratégicos com recurso a analisador de imagens e a microscopia electrónica de varrimento.

A aplicação conjugada dos conhecimentos teóricos e dos dados laboratoriais levará à descoberta das leis de concentração específica de metais raros nos distintos ambientes geológicos e será inovadora quanto ao uso dos princípios de cristalquímica na metalogénese dos minerais portadores dos "high tech metals". Por outro lado, haverá inovação na metodologia que se procurará usar quanto à caracterização das ocorrências metalogenéticas mais promissoras.

Parece prioritário um programa de investigação para detecção e compreensão do alojamento mineralógico-cristalquímico do seguinte cortejo, amplo de elementos químicos: Li, Ga, Ge, Y, TR, In, Tl, Hg, Ag, Sn e Platinídeos (Pt, Ir, Os, Rh).

É conveniente e lógico supor várias linhas de investigação: umas ligadas aos sulfuretos complexos e ao cortejo Ge, In, Tl, Hg, Ag, Sn e Platinídeos; outras, às formações granitóides e corpos filonianos correlacionados, vinculados ao cortejo Li, Ga, Ge, Y e TR.

A Estratégia Geopolítica e os Metais de Alta Tecnologia

Os metais de alta tecnologia ocorrem em minerais cons ados estratégicos. Com efeito, estes "minérios e metais estratégicos" aparecem em minerais escassos e a sua falta pode repercutir-se por consequências importantes nas actividades civis e/ou militares dos países. Estas substâncias ganham especial relevância para os países desenvolvidos industrialmente. No entanto, é muito importante que os países em vias de desenvolvimento tenham consciência da relevância destes minérios de que são, no geral, os grandes produtores.

No que concerne aos minérios e metais estratégicos, são os países desenvolvidos

que determinam o seu grau de utilização, arrastando, como satélites, os países produtores, normalmente em vias de desenvolvimento.

Acresce que o uso destes "high tech metals" estão, inclusivamente, substituindo os metais tradicionais. Estas substituições podem dar-se por:

- i - reposição, quando razões de economia o justificam, como quando o preço do minério tradicional sobe a níveis que torna a sua utilização proibitiva;
- ii - deslocamento, quando se verifica que a introdução do material novo arrasta vantagens tecnológicas tais que, inclusivamente, compensam o maior custo do novo produto;
- iii - alternativa, quando a escassez do produto tradicional leva à procura e descoberta de novos materiais alternativos tecnológica e economicamente.

Consideram-se actualmente como metais estratégicos entre outros, o Cr, Co, Mn, Mo, Ge, Nb, os platinídeos, o Ta, W, Ti e V. Verifica-se que o aumento do consumo de matérias primas requeridas pela electrónica e informática condiciona fortemente a produção de As, Ga, Ge, In, Li, Nb, Si, TR e Zr.

Deve ter-se em atenção que o mercado dos minérios e metais estratégicos têm especificidades que convém salientar. Assim:

- i) não exibem mercados terminais pelo que não têm cotação oficial;
- ii) o mercado é livre e aberto com preços negociados entre compradores e vendedores individuais;
- iii) os negócios estão centralizados em número restrito de "praças" (v.g. Londres, Nova York, Tóquio, Paris);
- iv) não são sempre comercializados com teores e lotes uniformes;
- v) na constituição dos preços destes materiais, há relevante especulação, função de estoques estratégicos que muitos países organizam e função de prioridades geopolíticas.

A análise da economia de três "high tech metals" como o índio, o germânio e o selénio, vai permitir ter visão mais nítida da importância destes produtos.

Para o índio, os seus principais minerais portadores são a blenda (com teores médios de 20 a 50 ppm), a galena e sulfosais de Cu, Zn e Pb. As reservas de índio contido nas blendas estima-se em 1555 t

para o mundo ocidental. Este valor quase que duplica se considerarmos os carvões que são portadores deste metal. Em contrapartida, a sua produção em 1986, apenas foi de 85 t, com particular relevância para os USA, o Japão, a URSS e o Canadá. Estes países produtores foram, também, os principais consumidores.

O índio é recuperado como subproduto da fusão e refinação de minérios de Zn, Pb, Sn e Cu, pelo que só poderá ser obtido por tecnologias sofisticadas.

A utilização do índio é feita, fundamentalmente, em componentes electrónicos, em soldas de baixo ponto de fusão e em ligas de baixo ponto de fusão para instrumentos ópticos, em varas de controlo em centrais nucleares (em ligas de prata-índio-cádmio) e vedantes de vácuo e, ainda, em detectores de infravermelhos em instrumentação militar e em células fotovoltaicas, etc.

Quanto ao germânio, ele ocorre nos minérios de zinco e em sulfuretos complexos de Cu-Pb-Zn. Tal como o índio, a sua recuperação é feita como subproduto da refinação de metais não-ferrosos, em especial o Zn e o Cu.

A sua produção anual ronda as 80 t, com forte relevância para os USA que são, também, os maiores consumidores.

As principais aplicações deste metal residem na produção de lentes para sistemas de detecção e identificação de raios infravermelhos, bem como nas fibras ópticas, na produção de semi-condutores e em detectores de radiação gama.

Os substitutos do germânio são o silício, e os compostos de telúrio, selénio, índio e gálio.

O selénio é um elemento raro que ocorre em alguns sulfuretos de metais não-ferrosos.

As reservas mundiais computam-se em 130000 t concentradas, principalmente no Chile, nos USA e Canadá.

A maior parte do selénio é obtido como subproduto de recuperação a partir das lamas dos ânodos de refinação electrolítica do cobre, bem como de sucatas e resíduos industriais.

A produção anual ronda as 1500 a 2000 t.

Os principais produtores são o Japão, o Canadá, os USA. Os maiores consumidores são os USA (mais de um terço do total), seguidos da Europa e do Japão.

Quanto às aplicações, salientam-se as

ligas de selênio de elevada pureza usadas em fotoreceptores na indústria de fotocópia, em chapas de raios-X, em células fotoelétricas. Os filmes de seleneto de zinco são usados em lasers e em detectores de infravermelhos.

De todos os minerais industriais correntemente explorados, as "terras raras" são os que se relacionam imediatamente com os "high tech metals". É compreensível esta associação se considerarmos que o seu uso está ligado a inovações industriais, tais como supercondutores de alta temperatura, lasers, cerâmicas piezoelétricas, autocatalizadores, magnetes permanentes, etc.

Os minerais das terras raras são os que contêm quantidades variáveis de elementos das terras raras. Estes constituem uma série de elementos que vão do lantânio ao lutécio, conhecidos pela designação de lantanídeos, sendo comum associar-se-lhes o yttrio, o tório e o escândio.

Os três minerais de terras raras mais comumente explorados são a bastnaesite - CO_3CeF -, a monazite - $\text{PO}_4(\text{Ce},\text{Y})$ - e o xenótimo - PO_4Y . Fundamentalmente, as formações exploradas para a obtenção das terras raras são os carbonatitos, que constituem intrusões associadas a complexos ígneos alcalinos e subsaturados, e os depósitos sedimentares aluvionares. Nos primeiros, explora-se a bastnaesite, a monazite e, ainda, a alanite - $(\text{SiO}_4)_3\text{OH}(\text{Ca},\text{Ce},\text{Th})_2(\text{Al},\text{Fe},\text{Mn},\text{Mg})$ -, nos segundos, ocorre, preferencialmente, a monazite normalmente associada à ilmenite, ao rútilo e ao zircão.

Em 1987, a China tornou-se o maior produtor mundial de terras raras. Este país possui as maiores reservas mundiais de bastnaesite, monazite e xenótimo do mundo. As maiores minas localizam-se na Mongólia Interior e produzem cerca de 80% da produção chinesa. A Índia produz monazite como subproduto da exploração de ilmenite, rútilo e zircão minerados no sul do país, no Tamil Nadu. O Brasil produz, principalmente, monazite explorada pela Nuclebrás no sul do Estado da Bahia e no Estado do Espírito Santo. Estudos realizados dão conta das potencialidades das formações alcalinas, carbonatíticas da área de Poços de Caldas.

A exploração dos "placers" australianos levou a colocar este país em posição invejável como produtor de terras raras. Os países do sudoeste asiático como a Índia, o Sri Lanka, a Malásia e a Indonésia são

produtores de monazite explorada como subproduto da cassiterite.

Há, contudo, algumas outras regiões que se apresentam como potenciais produtores de minerais de terras raras, como o Canadá, a Groenlândia, a URSS, Madagascar, Angola e Moçambique.

É importante salientar o interesse na retoma cuidada das ocorrências carbonatíticas e sienítico-alcalinas da África austral com correlações geotectónicas aceitáveis com as formações brasileiras de Poços de Caldas. São vários os estudos de geoquímica e de geocronologia que suportam tais correlações. Urge a retoma adequada do estudo do rosário carbonatítico de Angola que a atravessa longitudinalmente de SW para NE. Quanto a Moçambique, quer as formações carbonatíticas do Zambeze, quer as ocorrências de monazite e do amplo cortejo de minerais metamórficos bem estudados por investigadores portugueses, merecem atenção especial.

Quanto às aplicações das terras raras, elas têm vindo a expandir-se continuamente, prevendo-se que no início do próximo século a procura duplique a actual.

O desenvolvimento vertiginoso dos países do Extremo Oriente quanto à produção de televisores em cores e de monitores em cores para computadores levou à procura crescente de európio, térbio, gadolínio e yttrio.

O desenvolvimento da electrónica e da indústria aero-espacial só tem sido possível pelo advento das cerâmicas avançadas ou finas ou, ainda, ditas especiais. Estes materiais repartem-se em cerâmicas estruturais e em cerâmicas electrónicas, ditas funcionais.

Uma nova cerâmica construída com base em óxidos de terras raras e de cobre combinados com metais alcalino-terrosos, como o bário e o estrôncio, tornou-se na grande vedeta da comunidade científica, devido a estes materiais serem supercondutores para temperaturas superiores ao ponto de ebulição do azoto líquido (-196°C).

A supercondutividade é uma propriedade física que se manifesta pelo desaparecimento, em certos materiais, da sua resistência à passagem da corrente eléctrica. Em 1911, a descoberta da supercondutividade valeu o prémio Nobel ao holandês Kamerlingh-Onnes. Foram precisos cinquenta anos para, em 1957, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer proporem a cé-

lebre teoria BCS que lhes valeu o prêmio Nobel e que explicitou que o mecanismo fundamental da supercondutividade reside na formação de pares de elétrons entre os quais a atração é tal que a dispersão se torna impossível.

As cerâmicas avançadas usando ytrio produzem cerâmicas de alta temperatura que são e serão usadas nos motores de automóveis. Os ímãs permanentes usando neodímio e samário apareceram há escassos seis anos. São fundamentais nas aplicações aeroespaciais militares e pacíficas. O desenvolvimento de autocatalizadores requer cério e lantânio de elevada pureza. Os supercondutores, em amplo desenvolvimento nos últimos anos, têm sido modificados e melhorados graças a substituições de elementos comuns ou mesmo TR por outras TR, de modo a aumentar-lhes as propriedades de supercondução para altas temperaturas. A nova geração de supercondutores é formada por compostos de ytrio ou holmíum com óxidos de bário e cobre, que permite a transmissão de electricidade, sem perda de energia à temperaturas de 85-95°K.

Geoquímica e Metalogénese de Metais de Alta Tecnologia

Actualmente, produzem-se mais de 600000 novas substâncias químicas por ano. Estão catalogadas perto de dez milhões de substâncias contra cinco milhões há dez anos e um milhão há 20 anos.

Sem dúvida que a maioria destas substâncias apenas tem interesse puramente teórico e é pouco provável que saiam dos laboratórios de investigação. Estima-se em 70000 o número de substâncias actualmente usadas na indústria, na agricultura e nos bens de consumo, em geral. Este número aumenta ao ritmo de 1000 por ano.

Tem papel relevante na génese de novos materiais, a introdução de elementos químicos raros que, muitas vezes, aparecem dispersos nas redes dos minerais comuns.

Saber "onde" e "como", se alojam nas redes desses seus hospedeiros, prever que "hóspedes" deveremos encontrar como singularidades cada vez mais importantes é algo a que os cristalóquímicos e geoquímicos têm de saber responder.

Pelo exposto, verificamos como é importante, quer no campo da prospecção geo-mineira, quer no do processamento metalúrgico, o conhecimento do "onde" e

"como" ocorrem os escassos, discretos e dispersos metais essenciais à alta tecnologia. É a geoquímica e a cristalóquímica que podem avançar alguns princípios orientadores que iremos procurar salientar.

Tomaremos para paradigma a desenvolver o caso da cristalóquímica das estruturas dos sulfuretos e sulfossais e o papel desempenhado na geoquímica por um cortejo de elementos menores dispersos. Seguiremos de perto trabalhos de investigação realizados e em curso por um grupo de investigadores que, em Lisboa, no Instituto de Investigação Científica Tropical e no nosso Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico, desde há uma vintena de anos, dedica-se aprofundadamente aos estudos de cristalóquímica de alguns grupos específicos de minerais como filossilicatos, sulfuretos e sulfossais, etc. (Figueiredo, 1979; Figueiredo & Basto, 1986; Figueiredo & Basto, 1988 e Basto & Figueiredo, 1991).

As estruturas cristalinas tetraédricas ocorrentes nos minerais são caracterizadas pela coordenação tetraédrica de cada átomo. Quanto ao que vai interessar à nossa exposição e para os compostos binários, estas estruturas tetraédricas são bem representadas pelo caso de dimorfismo ilustrado pela blenda e pela wurtzite (ZnS), onde os átomos de zinco têm coordenação tetraédrica e os átomos de enxofre têm empacotamento atómico compacto, cúbico e hexagonal, respectivamente. Sucede que, para além das estruturas tetraédricas normais há outras que exibem lacunas devidas ao preenchimento incompleto das posições de empacotamento aniónico. Acresce que, nestas estruturas deficitárias, alguns cationes exibem coordenação três e configuração piramidal favorável ao alojamento do As e do Pb, promovendo o aparecimento dos sulfossais.

Há, ainda, outros arranjos estruturais derivados das estruturas tetraédricas e ligados a mecanismos como preenchimentos de outros interstícios disponíveis, substituições múltiplas, como a argirodite portadora de Ag e Ge.

É conveniente ter noção exacta destas variantes cristalóquímicas e das suas repercussões na grande diversidade de compostos químicos existentes na Natureza.

Sabe-se que as combinações estáveis binárias dos elementos químicos que figuram no Grupo VI B da Tabela Periódica, em especial o S, Se e Te, com elementos de

outros grupos da Tabela Periódica, são regidas pelas diferenças das electronegatividades, pelas razões dos raios covalentes tetraédricos, bem como por factores electrónicos que impõem uma concentração média de electrões de valência (o VEC - valence electron concentration) de quatro electrões por átomo.

Foi com a consideração destes condicionantes que se definiram os limites morfotrópicos das estruturas tetraédricas, ou seja, os limites químicos de estabilidade dos arranjos estruturais tetraédricos.

A Tabela 2 refere-se à parte da Tabela Periódica em que se demarcam os limites morfotrópicos das estruturas tetraédricas, agrupamentos tipificados pela associação blenda/calcopirite, que nos evidenciam que os elementos de transição como o manganês, o ferro, o cobalto e o níquel, tal como o chumbo e o bismuto não estão incluídos naqueles limites. Em contrapartida, metais de grande valor económico e geo-estratégico, como salientámos precedentemente, caem em tal domínio. É o caso da prata, do índio, do gálio, do germânio, do estanho e, por outro lado, alguns metais penalizantes, como o mercúrio, o cádmio e o arsénio o que não é despreciando.

Decorre do exposto um conjunto de conseqüências importantes, quer do ponto de vista geoquímico, quer metalogenético. É que as paragénese de minerais com calcogénios como o S, Se e Te terão desenvolvimentos específicos, função dos condicionantes cristalóquímicos apontados. Assim:

- os metais como o ferro, aliás elemento maior, portanto largamente presente e ubíquo, e os seus acompanhantes e afins elementos de transição, darão origem à pirite (para o ferro) e a minerais estruturalmente semelhantes envolvendo os metais de transição das três séries da Tabela Periódica. A pirite e afins têm estrutura interna baseada em coordenação octaédrica do metal e abrangendo compostos polianiónicos com ligação dimérica entre dois calcogénios, mantendo-se cada um em coordenação tetraédrica.
- os metais pesados como o chumbo, o antimónio, o bismuto e o mercúrio e, ainda, a prata e o cobre seguirão outras tendências estruturais que variarão segundo as suas coordenações mais elevadas. A galena é o paradigma deste tipo geral de estruturas de coordenação octaédrica de cada átomo metálico por seis calcogénios

Tabela 2 - Domínios morfotrópicos dos principais grupos mineralógicos dos sulfuretos e sulfossais (* - Domínio morfotrópico da pirite; ** - Domínio morfotrópico da blenda/calcopirite; *** - Domínio morfotrópico da galena/sulfossais; **** - Calcogénios com afinidade para se combinarem com os componentes dos domínios morfotrópicos definidos).

	VII A		VIII A		I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B
2							B	C	N	O	F
3							Al	Si	P	S ****	Cl
4	Mn *	Fe *	Co *	Ni *	Cu * *** **	Zn ***	Ga **	Ge **	As **** **	Se ****	Br
5	Tc	Ru *	Rh *	Pd *	Ag * ***	Cd **	In *** **	Sn *** **	Sb **** ***	Te ****	I
6	Re	Os *	Ir *	Pt *	Au * ***	Hg ** ***	Tl ***	Pb ***	Bi **** ***	Po	At

e vice-versa. Neste grupo, estão incluídos muitos sulfossais com estruturas cristalóquímicas afins envolvendo o Sb e o Bi e a Ag e o Cu.

- os minerais de estrutura tetraédrica são tipificados pela blenda/calcopirite. Aqui tem-se um empacotamento atómico compacto dos átomos de enxofre com os átomos de zinco em coordenação tetraédrica. Verifica-se a configuração tetraédrica em redor, quer dos átomos metálicos, quer dos elementos calcogénios como o S, o Se e o Te.

Na Tabela 2, assinalam-se os limites morfotrópicos dos tipos estruturais da pirite, da blenda/calcopirite e da galena/sulfossais.

A grande riqueza potencial do conceito de domínio morfotrópico reside no facto de tornar compreensível o isomorfismo típico dos sulfuretos tetraédricos. Como salientam Figueiredo & Basto (1988, p.10), "as propriedades de incorporação e transporte de oligoelementos em sulfuretos só podem ser entendidas e preconizadas de forma proffcua para a prospecção geoquímica, se forem tidas em devida conta alguns aspectos químico-estruturais em moldes estabelecidos pelas modernas teorias das orbitais moleculares, do campo cristalino e das bandas de energia".

Se nos detivermos na análise da Tabela 2, onde se demarcam os três domínios morfotrópicos referentes à pirite, à blenda/calcopirite e à galena/sulfossais, verificamos que:

- i) o domínio morfotrópico da pirite inclui as tríades de elementos de transição mais o Cu, Ag e Au.
- ii) os metais mais pesados localizam-se no domínio morfotrópico da galena/sulfossais.
- iii) os elementos com carácter aniónico, componentes das colunas V e VI, têm predominante tendência calcogénia.
- iv) a Ag e o Cu estão na intersecção dos três domínios morfotrópicos definidos.
- v) o Hg, o In e o Sn pertencem simultaneamente aos domínios das estruturas tetraédricas (blenda/calcopirite) e das estruturas octaédricas (galena/sulfossais).

Um bom exemplo que permite ilustrar os princípios cristalóquímicos expostos é-nos fornecido pela associação mineralógica ocorrente em jazidas de pirites cupríferas de Aljustrel, no sul de Portugal.

Tomámos da literatura (Gaspar, 1984 e

Figueiredo & Basto, 1986) os elementos sobre a mineralogia daquelas jazidas que figuram na Tabela 3.

Os minerais principais desta jazida são a pirite, a calcopirite, a blenda e a galena. Estes minerais além de portadores de ferro, cobre, zinco e chumbo são colectores estruturais de um grande cortejo de elementos químicos presentes de acordo com as regras definidas pelos domínios morfotrópicos da pirite, da blenda/calcopirite e da galena/sulfossais como se pormenoriza na Tabela 3.

A análise do arranjo dos minerais pelas características cristalóquímicas com base no conceito de domínio morfotrópico permite agregar no grupo pirite a marcasite e a arsenopirite com coordenação estrutural octaédrica, bem como os isotipos da pirite e da arsenopirite, respectivamente, o glaucodoto e a gudmundite. Este grupo mineralógico é portador dos metais de transição (Grupo VIII A) e dos elementos dos grupos V e VI B.

É de ter presente a ocorrência do selénio e da prata na pirite e, ainda, do Ge e Ga neste mesmo mineral, ainda que estes elementos pertençam normalmente ao domínio morfotrópico da calcopirite e afins.

O grupo estrutural tetraédrico tipificado pela blenda/calcopirite engloba ainda a estanita, a série tetraedrite-tenantite e a enargite. Neste grupo, acolhem-se os calcogénios pesados Se, Te, Sb e Bi a par com elementos metálicos também pesados In/Hg/Ag. Os casos da calcopirite e da série tetraedrite-tenantite são de grande interesse como portadores, a primeira dos pares Se/Te e In/Ag, a segunda dos pares Sb/Bi e Hg/Ag.

O último grupo encabeçado pela galena engloba um vasto cortejo de sulfossais ricos de metais pesados.

Com o exemplo apresentado, procurou-se ilustrar de modo concreto o interesse fundamental em acompanhar os estudos geoquímicos e metalogenéticos com os conhecimentos cristalóquímicos que são óptimos indicadores de atitudes científicas, técnicas e económicas, a tomar em devido tempo.

Estudos recentes (Basto & Figueiredo, 1991), levando em consideração a formulação dos princípios orientadores da sistematização dos sulfatos e sulfossais, levam à inclusão do tálio no domínio morfotrópico do tipo estrutural da galena/sulfossais.

Isto explica porque os minerais porta-

Tabela 3 – Associações mineralógicas ocorrentes na jazida de pirites cupríferas de Aljustrel.

Domínio Morfotrópico	Mineralogia principal da jazida	Grupos da Tabela Periódica																					
		S	Se	Te	As	Sb	Bi	Ge	Sn	Pb	Ga	In	Tl	Zn	Cd	Hg	Cu	Ag	Au	Mn	Fe	Co	Ni
da pirite	Pirite	S	<i>Se</i>		As			<i>(Ge)</i>			<i>(Ga)</i>						Cu	Ag			Fe		<i>Ni</i>
	Glaucodoto (1)	S			As																Fe	Co	
	Marcassite (1)	S																			Fe		
	Arsenopirite	S			As	Sb								Zn			Cu				Fe	Co	
	Gudmundite (1)	S				Sb															Fe		
da blenda/calcopirite	Blenda	S			As									Zn	Cd		Cu				Fe		
	Calcopirite	S	<i>Se</i>	<i>Te</i>	As						In			Zn			Cu	Ag			Fe	(Ni)	
	Estanite (1)	S						Sn									Cu				Fe		
	Tetraedrite	S			As	Sb	Bi							Zn		Hg	Cu	Ag			Fe		
	Tenantite	S			As					Pb				Zn			Cu	Ag			Fe		
	Enargite (1)	S			As												Cu				Fe		
da galena/sulfossais	Galena	S	<i>Se</i>	<i>Te</i>	As	Sb	Bi			Pb							Ag				Fe		
	Boulangerite (1)	S				Sb				Pb													
	Plagionite (1)	S				Sb				Pb													
	Kobelite	S				Sb	Bi			Pb						Hg							
	Bournonite	S			As	Sb	Bi			Pb				Zn		Hg	Cu	Ag			Fe		
	Meneghinite (1)	S				Sb				Pb							Cu						
	Aikinite (1)	S					Bi			Pb							Cu						
	Betehtinite (1)	S								Pb							Cu				Fe		
	Horobetsuite (1)	S				Sb	Bi																

(1) - Não foram pesquisados elementos menores nestes minerais

S - elementos maiores; **Cd** - elemento menor doseado; *Ge* - elemento menor detectado; () - presença anómala a ser explicada

dores do tálio são predominantemente sulfuretos e sulfossais, embora haja também hologenetos e compostos com oxigénio.

Com efeito para além da afinidade do tálio para o potássio, o rubídio e o cézio em hologenetos, sulfatos e silicatos, ele exhibe também carácter calcófilo associando-se ao arsénio, antimónio, prata bismuto e chumbo em sulfuretos e sulfossais. Esta afinidade confere ao tálio a possibilidade de ocorrer não só em minerais específicos, mas ainda em minerais considerados concentradores, dada a particularidade de reterem e concentrarem certos elementos (o tálio no caso em apreço) em determinadas posições das suas redes. No que concerne ao tálio a jordanite - $Pb_{14}(As,Sb)_6S_{23}$ aparece como um desses concentradores por troca daquele elemento pelo chumbo.

Será, pois, relevante ter em atenção estes pressupostos na procura de mineralizações portadoras de tálio. É que estamos em presença de mais um elemento químico disperso, raro da "linhagem de alta tecnologia" como o gálio, o germânio, o índio, etc., cuja pesquisa supõe conhecimento adequado das bases cristal químicas que presidem ao seu alojamento nas estruturas dos minerais.

O tálio conhece uma vasta, e cada vez mais generalizada, gama de aplicações nas tecnologias de ponta como incorporação em ligas metálicas, aumentando a resistência à corrosão, formação de compostos de baixo ponto de fusão utilizados em comutadores de baixa temperatura (em associação com o Ag e In), e equipamento de detecção de raios-X, como aditivo em vidros para fins ópticos, modificando-lhe a densidade e o índice de refração e, ainda em cerâmicas super-condutores em associação com outros

elementos como o Tl, Ba, Ca e Cu.

E terminarei servindo-me de outro caso, também paradigmático que envolve o minério cuprífero das minas de Neves-Corvo, uma das principais e mais promissoras jazidas de cobre e estanho descobertas nos últimos anos não só a nível europeu, mas mundial.

Dentro do paradigma dos limites morfotrópicos, para a associação estrutural calcopirite/blenda e para o cortejo dos elementos químicos referidos à Tabela 4, é notório o ajuste às previsões da cristalquímica.

Retenhamos apenas os casos do selénio, do germânio e do índio a que já aludimos anteriormente. Nessa altura apresentamos algo da metalogénese destes metais, bem como dos condicionalismos geo-estratégicos que lhes são peculiares.

O desconhecimento dos princípios cristalquímicos apresentados pode levar os produtores mineiros a aceitarem cegamente a ser penalizados pela presença de substâncias ocorrentes de que não suspeitam e, conseqüentemente, não pesquisaram. A situação deverá e poderá ser diversa: o conhecimento da presença de determinados metais, acompanhantes adequados dos portadores principais, minerais tradicionais, podem e devem ser "moeda de troca" adequada na mesa das negociações. E isto para além dos processos metalúrgicos escaparem, na generalidade dos casos, não só às empresas exploradoras, como ainda aos países em que se situam. É que os processos de extracção de metais como o germânio ou o índio são delicados, sofisticados e dominados pelos países de mais elaborada tecnologia.

Tabela 4

Elemento	S	Se	As	Sb	Bi	Ge	Sn	Pb	In	Zn	Cd	Hg	Cu	Ag	Au	Co	Ni
%	38		0.2	0.05	0.015		0.4	0.2		1.5			25				
ppm	-	250				30			200	-	300	50		75	0.5	250	50

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIRES-BARROS, L. (1988) Inovação e minerais matérias-primas de alta tecnologia. Bol.

Minas, 25: 3-6.

BASTO, M.J. & FIGUEIREDO, M.O. (1991)

Aspectos cristaloquímicos da geoquímica do tálio. Geociências.

- FIGUEIREDO, M.O. (1979) Características de empilhamento e modelos condensados das micas e filossilicatos afins. Est. Ens. e Doc., IICT/Lisboa, **131**: 290.
- FIGUEIREDO, M.O. & BASTO, M.J. (1986) Cristaloquímica das estruturas tetraédricas nos sulfuretos e sulfossais naturais. Garcia de Orta, Serv. Geol., **9**: 41-53.
- FIGUEIREDO, M.O. & BASTO, M.J. (1988) Minerais propiciadores de mineralizações na metalogenia de elementos escassos. Cong. Ordem dos Engenheiros, Porto, tema 4, 14p.
- GASPAR, O. (1984) Geoquímica dos minérios de Moinho e Feitais, Aljustrel, e suas implicações nas tecnologias de beneficiação e metalurgia extractiva. Mem. e Not., **98**: 137-150.
- LOPES, A.T. & FRANCO, A. (1988) Nota sobre aspectos de metais de alta tecnologia contidos nos sulfuretos de Neves-Corvo. Cong. Ordem dos Engenheiros, Porto, tema 4, 12p.
- O'DRISCOLL, M. (1988) Rare earths. Enter the dragon. Industrial Minerals, Nov., 21-55.
- ROGADO, J.Q. (1988) Aspectos do comércio de minérios e metais estratégicos. Cong. Ordem dos Engenheiros, Porto, tema 4, 10p.