



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

RAFAEL AUGUSTO DOS ANJOS ROSA

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DAS IMPUREZAS ALCALINAS E
HIDROGÊNIO NO QUARTZO SUBMETIDO À ELETRODIFUSÃO E
RADIAÇÃO IONIZANTE**

Ilha Solteira

2014

RAFAEL AUGUSTO DOS ANJOS ROSA

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DAS IMPUREZAS ALCALINAS E
HIDROGÊNIO NO QUARTZO SUBMETIDO À ELETRODIFUSÃO E
RADIAÇÃO IONIZANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Ilha Solteira

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

R788i Rosa, Rafael Augusto dos Anjos.
Investigação dos efeitos das impurezas alcalinas e hidrogênio no quartzo submetido à eletrodifusão e radiação ionizante / Rafael Augusto dos Anjos Rosa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014
90 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2014

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Quartzo. 2. Eletrodifusão. 3. Radiação . 4. Ft-Ir. 5. Uv-Vis.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

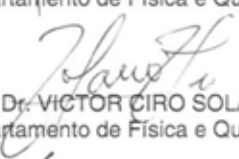
TÍTULO: Investigação dos efeitos das impurezas alcalinas e hidrogênio no quartzo submetido à eletrodifusão e radiação ionizante

AUTOR: RAFAEL AUGUSTO DOS ANJOS ROSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. VÍCTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA
Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 26 de junho de 2014.

À minha mãe, pelo incentivo, educação e participação durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr Keizo Yukimitu pela orientação, empenho no trabalho, diálogos e amizade construída durante esse período;

Ao Prof. Dr José Antonio Malmonge pela amizade criada e consolidada ao longo dos anos de pós-graduação;

Aos Professores do Departamento de Física e Química que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos meus pais e irmãos por nunca desistirem do meu sonho e pelo companheirismo.

A minha namorada e futura esposa Amanda Carvalho por todos esses anos de companheirismo e dedicação.

Aos amigos Carlos e Willian pelos momentos de descontração vividos durante esses anos e pela amizade.

Aos companheiros de trabalho Ellen, Moisés, Edi Carlos, Giovana, Francine e Fabrícia, pela colaboração no trabalho experimental e pelos momentos diversos vividos no laboratório de vidros.

Aos amigos dos grupos GVC, GDAM e GPol pelas discussões e reuniões agradáveis que vivemos ao longo desses anos.

A Deus, por me dar oportunidade de conviver com pessoas tão interessantes, pela vida e por viver um momento tão belo e importante para minha carreira.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar (1829-1847)

RESUMO

No presente trabalho, investigaram-se os efeitos dos íons alcalinos Na^+ , Li^+ substituídos pelo íon H^+ e Na^+ nos centros relacionados ao alumínio que é uma impureza encontrada naturalmente nas matrizes de quartzo natural. Foram realizadas medidas de absorção óptica na região do visível e do ultravioleta, assim como medidas no infravermelho de amostras de quartzo natural que passaram ou não pelo processo de eletrodifusão. Foi investigado um efeito de escurecimento no quartzo citrino quando este é exposto ao sol, correlacionando com os centros estudados no presente trabalho, $[\text{AlO}_4/\text{H}]$, $[\text{Li-OH}]$ e $[\text{Na-OH}]$, identificáveis na região do infravermelho e os centros $[\text{AlO}_4]^0$ e E' identificáveis no espectro de absorção óptica. A existência desses centros, chamados de centros de impurezas, é facilitada pela presença de um canal estrutural no quartzo, o qual permite a entrada de íons substitucionais como Al^{3+} e intersticiais Na^+ , Li^+ e H^+ junto a cadeia cristalina do quartzo. As amostras foram submetidas à radiação gama de dose aproximada a 20kGy, o resultado foi analisado com base nos centros estudados e os efeitos da eletrodifusão foram analisados por espectroscopia na região do UV-Vis e Infravermelho.

A análise infravermelha indicou que a eletrodifusão de hidrogênio no quartzo citrino e hialino foi bem sucedida, uma vez que observa-se um incremento no centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e um decréscimo no centro $[\text{Li-OH}]$, localizado na banda em 3484cm^{-1} . A interação entre a radiação gama e o quartzo faz com que os centros relacionados à presença de hidrogênio com o alumínio aumentem, pois, a radiação ao excitar os átomos da rede do quartzo acaba por afetar diretamente os centros cujo compensador de carga são os átomos alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+ do centro $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$, havendo então a compensação por átomos de hidrogênio, formando então mais centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

O aparecimento das bandas em 430 e 620 nm associadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ no quartzo citrino e hialino após a irradiação, possibilita afirmar que é este o centro causador do tom esfumado do quartzo, e a eletrodifusão não é capaz de eliminar os efeitos da radiação, uma vez que os precursores do centro $[\text{AlO}_4]^0$, gerado na irradiação, são os íons alcalinos de centros $[\text{AlO}_4/\text{M}]$.

Palavras-Chave: Quartzo. Eletrodifusão. Radiação. FTIR. UV-Vis.

ABSTRACT

In the present study, we investigated the effects of alkali ions Na^+ , Li^+ replaced by ion H^+ and Na^+ in the center related to the aluminum that is found naturally in motrices natural quartz. Measurements of optical absorption in the visible and ultraviolet region and measures infrared samples of natural quartz that have passed or not by electrodiffusion process were performed. An effect of browning in citrine quartz was investigated when exposed to the sun, correlating with the centers studied in this work, $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, $[\text{Li-OH}]$ and $[\text{Na-OH}]$, identifiable in the infrared region in the centers $[\text{AlO}_4]^0$ and E' that are identifiable in the optical absorption spectrum. The existence of such centers, centers called impurities is facilitated by the presence of a structural channel quartz, which allows the entry of ions such as substitutional Al^{3+} substitutional and interstitial as Na^+ , Li^+ and H^+ along the crystal quartz chain. The samples were submitted to gamma radiation dose of approximately 20kGy, the outcome was analyzed based on the centers and the effects of electrodiffusion were analyzed by spectroscopy, UV-Vis and IR region.

Infrared analysis indicated that the hydrogen electrodiffusion in citrine and hyaline quartz was successful, since there is an increase in the center $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ and a decrease in the $[\text{Li-OH}]$, located in the band at 3484cm^{-1} . The interaction between gamma radiation and quartz causes the centers related to the presence of hydrogen with aluminum increase, because the radiation to excite the atoms of the quartz network ultimately directly affect the centers whose compensator load are the alkali atoms Li^+ , Na^+ and K^+ center $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$, then there is compensation for hydrogen atoms, thus forming more centers $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

The appearance of bands at 430 and 620 nm associated to the center $[\text{AlO}_4]^0$ in the citrine and hyaline quartz after irradiation, enables us to state that this is the causing the center of the tone smoky quartz, and the electrodiffusion not able to eliminate the effects of radiation since the precursors of $[\text{AlO}_4]^0$ center generated in the irradiation are the alkali ions centers $[\text{AlO}_4/\text{M}]$.

Keywords: Quartz. Electrodiffusion. Radiation. FTIR. UV-Vis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura tetraédrica do quartzo.....	14
Figura 2 - Estrutura cristalina do quartzo- α . Representação bidimensional.....	16
Figura 3- Quartzo- α : Levógiro(a) e Dextrógiro(b) estes cristais são capazes de girar o plano de polarização da luz que os atravessa, dependendo da simetria do cristal ⁽²⁾	19
Figura 4 - Classificação dos estados de impurezas no quartzo natural	20
Figura 5 - Defeitos do tipo Frenkel (a) e Schottky (b)	22
Figura 6 - Inclusão de íons M^+ na rede do quartzo.....	24
Figura 7- Centro Al-OH ou $[AlO_4/H]^0$	25
Figura 8 - Centro Al-h.....	27
Figura 9 - Absorção e emissão de fótons por um material.....	29
Figura 10- Cristais de quartzo verde produzido por irradiação e tratamento térmico de gemas de quartzo hialino.....	30
Figura 12- Esquema do processo de eletrodifusão no quartzo- α do tipo citrino. Íons alcalinos sendo substituídos por íons de hidrogênio que se movem ao longo do eixo óptico.	33
Figura 13- Esquema de um espectroscópio infravermelho	38
Figura 14 - Deformações angulares e axiais	39
Figura 15 - Espectro eletromagnético	40
Figura 16- Esquema de um espectrofotômetro.....	42
Figura 17- Máquina de polimento utilizada no processo de polimento e desbaste das amostras de quartzo.....	44
Figura 18- Amostra de quartzo citrino (a) à esquerda e hialino (b) à direita.....	45
FIGURA 19- Amostras de quartzo citrino submetidas ao processo de exposição solar, radiação ultravioleta e tratamento térmico a 200°C.....	46
Figura 20 - Esquematização de montagem de equipamento para realizar eletrodifusão (<i>sweeping</i>). ...	46
Figura 21- Aparato para realização da eletrodifusão no quartzo natural.....	47
Figura 22- Aparato completo e uma amostra de quartzo citrino.....	48
Figura 23- Aparato montado dentro do forno.	49
Figura 24- Sistema completo pronto para início da eletrodifusão.	49
Figura 25 - Quartzo citrino e hialino após os processos de eletrodifusão e tratamento térmico à 500°C	50
Figura 26 - Amostras de quartzo citrino e hialino, após exposição à radiação ionizante	52
FIGURA 27- Amostras de quartzo citrino, após irradiação com fonte de cobalto-60, (A) Recebida; (B) Tratamento térmico à 200°C; (C) exposto ao sol e (D) exposto à radiação ultra-violeta.....	53
FIGURA 28 - Gráficos da densidade de corrente em função da temperatura (a) e densidade de corrente e temperatura em função do tempo (b) na eletrodifusão de hidrogênio no quartzo citrino.....	55
FIGURA 29 - Curvas de eletrodifusão de sódio no quartzo citrino (a) curva da densidade de corrente em função da temperatura e (b) densidade de corrente em função do tempo e rampa de temperatura.	57
Figura 30 - Curvas de eletrodifusão no sódio no quartzo hialino (a) densidade de corrente em função da temperatura e (b) densidade de corrente em função do tempo e rampa de temperatura.....	59
Figura 31 - Curva de eletrodifusão no quartzo hialino (a) densidade de corrente em função da temperatura e (b) densidade de corrente em função do tempo e rampa de temperatura	59
Figura 32 - Espectro infravermelho de um conjunto de amostras de quartzo citrino, submetidos ao tratamento térmico, eletrodifusão com hidrogênio e sódio comparadas com a amostra como recebida.	61

FIGURA 33– Sobreposição de espectros infravermelho do quartzo citrino. Antes e após os processos de tratamento térmico a 500°C, eletrodifusão de hidrogênio e Eletrodifusão de sódio.....	63
Figura 34- Espectro infravermelho de um conjunto de amostras de quartzo Hialino, submetidos ao tratamento térmico, eletrodifusão com hidrogênio e sódio comparadas com a amostra como recebida.	64
Figura 35- Espectro infravermelho do quartzo hialino. Amostra como recebida no laboratório, submetida ao tratamento térmico a 500°C, eletrodifusão de hidrogênio e Eletrodifusão de sódio.	65
Figura 36 – Conjunto de espectro infravermelho em amostras de quartzo citrino submetidas à exposição solar, exposição à radiação ultravioleta, tratamento térmico em 200 °C e amostra como recebida no laboratório.....	66
Figura 37– Espectro infravermelho do quartzo citrino submetido à exposição solar, exposto a radiação ultravioleta, Tratamento térmico e amostra como recebida no laboratório.....	68
Figura 38– Espectro óptico do quartzo citrino submetido aos processos de tratamento térmico, eletrodifusão de hidrogênio e sódio comparado com a amostra trazida ao laboratório.	69
Figura 39 – Espectro óptico do quartzo hialino após o tratamento térmico, eletrodifusão de hidrogênio e sódio sendo comparado com a amostra como recebida no laboratório.	70
Figura 40 – Espectros ópticos de quartzo citrino submetidos à exposição, solar, ultravioleta e tratamento térmico a 200°C, comparado com a amostra trazida ao laboratório.....	71
Figura 41 – Gráficos Infravermelho de quartzo hialino, submetido à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante.(a) Eletrodifusão de sódio; (b) Eletrodifusão de Hidrogênio.	72
Figura 42 – Gráficos Infravermelho de quartzo citrino, submetido à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante.(a) Eletrodifusão de sódio; (b) Eletrodifusão de Hidrogênio.	74
Figura 43 – Gráfico das amostras inicialmente submetidas a exposição solar, tratamento térmico a 200°C, exposição ultravioleta e amostra como recebida no laboratório e posteriormente submetidas à radiação ionizante.....	75
Figura 44- Gráficos UV-Vis das amostras de quartzo citrino após serem submetidas à dose de radiação ionizante.	76
Figura 45 – Gráficos na região do UV-Vis das amostras de quartzo hialino após o processo de irradiação por fonte de ⁶⁰ Co.	77
Figura 46 – Grafico UV-Vis do quartzo citrino submetido à exposição solar, tratamento térmico a 200°C, exposição ao ultravioleta comparado com amostra recebida,todas irradiadas por fonte de ⁶⁰ Co.	78
Figura 47 - Modelo em AutoCAD da máquina de polimento usada para polir e desbastar as amostras de quartzo.	86
Figura 48- Equipamentos para a construção da maquina de polimento, capa de fibra de vidro, base de ferro, disco de alumínio e motor trifásico.	87
Figura 49 - Estrutura interna da maquina de polimento, montada sobre a placa de ferro e acoplada ao inversor de frequência.	87
Figura 50- Inversor de Frequência CFW-08, usado para controle de velocidade e torque do disco principal da maquina de polimento.	
Figura 51- Disco de aço inox acoplado ao disco superior de Alumínio para realização do desbaste polimento das amostras de quartzo.	89
Figura 52 - Suporte para polimento e desbaste das amostras de quartzo.	89
Figura 53 – Amostras de quartzo hialino à esquerda e quartzo citrino à direita após o processo de polimento e desbaste.	90

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E IMPUREZAS NO QUARTZO	18
2.1 DEFEITOS PRESENTES NA ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO	20
2.1.1 Centros de defeitos	23
2.2 A FORMAÇÃO DE COR	28
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
3.1 ELETRODIFUSÃO	32
3.2 RADIAÇÃO IONIZANTE.....	35
3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	37
3.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 ELETRODIFUSÃO	46
4.2 INFRAVERMELHO E UV-VIS	50
4.3 RADIAÇÃO IONIZANTE.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O quartzo é um dos materiais mais utilizados na história humana. Possui características úteis em diversas áreas das ciências físicas, humanas e biológicas. Sua fórmula química é o (SiO₂), popularmente o dióxido de silício é chamado de sílica. A sílica é formada basicamente pelo grupo Si-O, e pode ser dividida entre grupos com a cadeia organizada e/ou desorganizada que são chamados de estado cristalino e amorfo, respectivamente^(1,2,3). O vidro pode ser citado como a sílica no estado amorfo e o quartzo no estado cristalino⁽³⁾.

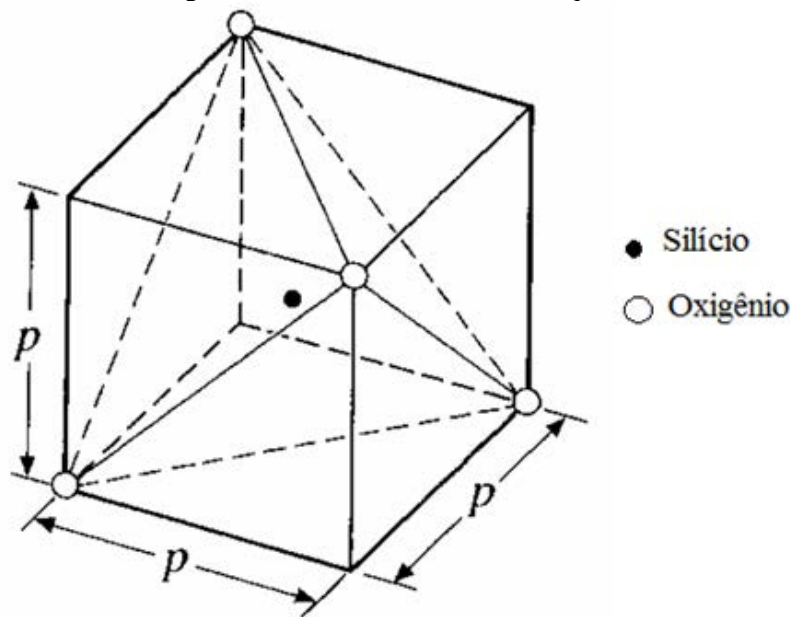
Pertencente à família dos tectossilicatos, o quartzo possui propriedades como: piezoelectricidade (confere ao material polarização elétrica quando deformado pela ação de uma força); termoluminescência (verifica-se a emissão de luz quando o material é aquecido após ser irradiado com raios ionizantes) e triboluminescência (há produção de luz quando o quartzo é atritado com outro material)^(1,2).

Diversos tipos de quartzos podem ser encontrados na crosta terrestre, tendo suas estruturas cristalinas variando de acordo com o meio em que crescem os cristais. O quartzo- α possui estrutura romboédrica e compõe cerca de 12% da crosta terrestre^(1,3,4), pode ser encontrado na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista e citrino, por exemplo) e policristalina (quartzito, calcedônia e ágata)⁽⁴⁾. Por ter ligação principalmente do tipo covalente é um material com alta dureza, chegando aos sete mohs.

O quartzo natural inicialmente foi utilizado na fabricação de ressonadores devido sua propriedade piezométrica que garante a estabilidade ao sinal (o ressonador é um componente eletrônico que combinado com outros componentes, produzem oscilações em uma frequência específica). Hoje, com o desenvolvimento do quartzo sintético, possui utilidade principalmente na fabricação de objetos de adorno⁽⁵⁾.

O quartzo- α apresenta uma estrutura estável até uma temperatura de 573°C. Para temperaturas superiores a esta, tem-se uma mudança de fase passando para sua forma β , também sendo estável a temperaturas próximas a 870 °C. Acima dessa temperatura, encontra-se sua forma alotrópica chamada de tridimita⁽⁴⁾. Embora na fase α o quartzo apresente estrutura romboédrica e na fase β uma estrutura hexagonal, verifica-se que a disposição dos átomos de oxigênio e silício na unidade fundamental está disposta na forma de tetraedro⁽³⁾, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura tetraédrica do quartzo.



Fonte: Farias (2008).

Grande parte das reservas mundiais de quartzo natural está no Brasil. Por aqui se encontram os maiores cristais naturais de quartzo. Com relação à qualidade das gemas pode-se classificá-las com base no seu local de crescimento, da seguinte forma ⁽⁴⁾: Veios hidrotermais, Pegmatitos, Drusas em basalto e Depósitos eluviais e aluviais.

Os veios hidrotermais são onde os cristais de quartzo são encontrados em grandes dimensões e alta perfeição cristalina. Grande parte dos depósitos foram localizados e descritos morfológicamente durante a segunda guerra mundial ⁽⁴⁾. Veios hidrotermais de quartzo, em resumo, são explicados pela baixa solubilidade da sílica em água nas pressões e temperaturas observadas nas proximidades das superfícies terrestres ⁽⁴⁾. Acredita-se que a cristalização do quartzo nos veios é devida ao fluxo unidirecional da solução hidrotermal, rico em SiO_2 ⁽⁴⁾.

Os pegmatitos correspondem a rochas magmáticas que sofreram uma cristalização mais tardia por serem mais hidratados. A maioria dos pegmatitos são praticamente rochas graníticas compostas por quartzo, feldspato potássio e albita ⁽⁴⁾. A cristalização do quartzo nos pegmatitos é devido à solidificação do magma dentro de cavidades onde a direção do fluxo mineralizante varia durante a cristalização ⁽⁴⁾.

As drusas de quartzo ocorrem no interior de cavidades ou zonas vesiculares, formando os depósitos do tipo geodo. As drusas são pequenos cristais de quartzo que crescem em aglomerados em solo do tipo basalto. O geodo é um determinado formato de concha do solo que é preenchido pelos cristais de quartzo formado principalmente de erupções

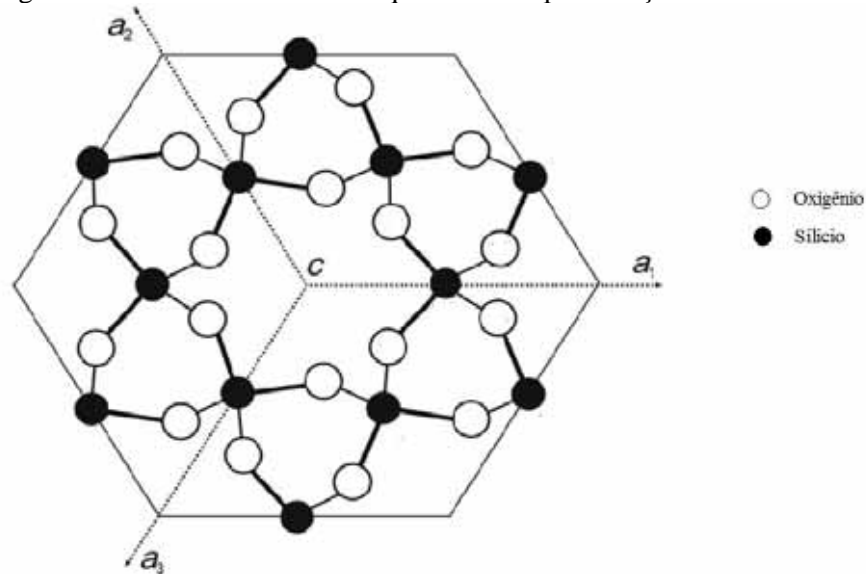
vulcânicas ⁽⁴⁾. Nesses depósitos são encontradas pedras como o quartzo leitoso, ametista e ágata. Os principais depósitos no Brasil se encontram no Rio Grande do Sul, em uma área de aproximadamente 300 km²⁽⁴⁾.

O quartzo encontrado nos depósitos eluviais e aluviais são resultantes de erosões dos depósitos primários, como veios hidrotermais, e estão situados próximos a igarapés e leitos de rios, são levados pela correnteza e depositados ao longo das extensões dos rios. Esses depósitos são encontrados abaixo de uma camada de material argiloso. Assim é possível encontrar cristais de alta qualidade envolvidos por argilas e outros sedimentos. Eles também são conhecidos como depósitos secundários ⁽⁴⁾.

Outra característica do quartzo é a possibilidade da manipulação das impurezas presentes no material. Estas impurezas são átomos diferentes do silício e do oxigênio que entram naturalmente na estrutura do quartzo e acabam sendo responsáveis pela mudança de densidade, tenacidade de cor e brilho do material. A existência de canais ao longo do eixo-c óptico permite a entrada desses átomos. Esse eixo é tomado segundo a direção [0001] perpendicular a um conjunto de eixos polares, orientados em 120°. Neste eixo, a densidade de átomos de silício e oxigênio é menor do que nos outros eixos, facilitando a acomodação das impurezas.

Na Figura 2 observa-se a estrutura cristalina do quartzo do tipo α . Os espaços vazios vistos na figura são da ordem de 1Å de diâmetro, o que pode comportar íons H⁺, Li⁺ e Na⁺ sem que haja grandes alterações na cadeia do material. São nesses canais que conseguimos fazer a remoção ou substituição de impurezas, mediante aplicação de um intenso campo elétrico a uma temperatura de aproximadamente 500°C⁽⁴⁾. Estes dopantes (íons diferentes da rede cristalina Si-O) conseguem entrar na rede cristalina do quartzo durante a formação do cristal, porque o raio atômico desses elementos são compatíveis com o eixo-c ou eixo z óptico do quartzo. Estes elementos causam o que chamamos de defeitos pontuais ⁽⁶⁾ e a técnica de transporte de impurezas por meio de intenso campo elétrico é chamada de eletrodifusão (Sweeping).

Figura 2 - Estrutura cristalina do quartzo- α . Representação bidimensional.



Fonte: Le Page et al (1980)

Ao longo dos anos 50, 60 e 70, diversas pesquisas foram realizadas com o objetivo de estudar as propriedades e os efeitos das impurezas nos diversos tipos de quartzos. Porém, devido à diversidade de matéria prima encontrada, a formação de cor no quartzo é um processo que está em aberto, ou seja, necessita de maiores estudos para explicá-las. Os principais defeitos pontuais encontrados na literatura estão relacionados aos átomos de ferro e alumínio. Os defeitos causados pelo alumínio estão relacionados ao seu posicionamento na rede cristalina SiO_2 . Por isso, este elemento pode ser encontrado na posição substitucional (quando o átomo de alumínio se posiciona no lugar de um átomo de silício) e intersticial, sendo este último raro de ser encontrado⁽¹⁾.

Neste sentido, a principal motivação para este trabalho consiste em estudar um conjunto de amostras de quartzo da região de Cristalina (GO), que sofrem um processo de escurecimento quando são expostas ao sol; isso faz com que o valor agregado aos ornamentos construídos com o material perca o valor comercial.

O objetivo consiste em analisar os efeitos das impurezas presentes no quartzo hialino e citrino, submetidos à eletrodifusão e radiação ionizante, correlacionar os efeitos com a formação de cor do material e identificar os centros de impurezas precursoras do escurecimento observado. A relevância deste estudo concentra-se em avaliar os efeitos da eletrodifusão nas amostras de quartzo, aprender as técnicas de manuseio e polimento que deve ser desenvolvida para atingir os objetivos da pesquisa e fomentar a pesquisa deste cristal neste departamento. O estudo dos efeitos das impurezas no quartzo submetido a eletrodifusão e

radiação ionizante serão tomados como o objetivo principal deste trabalho, para isso houve o desenvolvimento de uma máquina de polimento óptico para polir amostras de maneira adequada, respaldando as investigações ópticas que foram realizadas e o desenvolvimento da técnica de polimento e eletrodifusão empregada para se obter melhor resultado.

2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E IMPUREZAS NO QUARTZO

O quartzo possui predominantemente ligação covalente (60% covalente - 40% iônica), logo suas ligações são fortes e direcionais. Possui dureza 7,0 na escala mohs, e não tem plano de clivagem (modo como os minerais se quebram seguindo planos relacionados à estrutura atômica interna paralela as faces dos cristais) ⁽⁸⁾. À temperatura ambiente só é atacado pelo ácido fluorídrico, isso é devido a sua estrutura ser uma cadeia tridimensional de tetraedros SiO₄ interligados⁽⁴⁾.

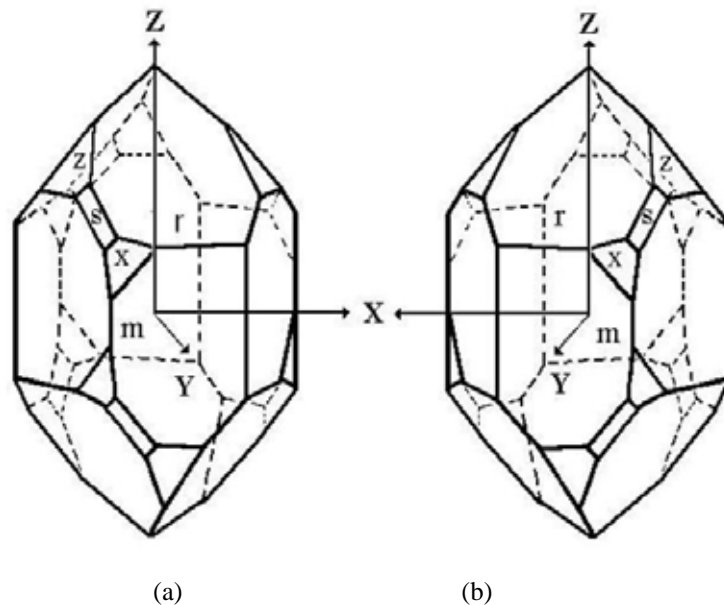
A forma tetraédrica SiO₄⁴⁻ é devida aos vértices formados por oxigênios, estes vão ser compartilhados com tetraedros semelhantes que os circundam, dando origem a fórmula química SiO₂^(1,2). Dados os quatro oxigênios presentes nos tetraedros, sabe-se que estes possuem ligações longas e curtas^(1,4). À temperatura de 298 K a ligação longa Si-O possui 1,612 Å e a ligação curta 1,606 Å^(1,2). Em relação ao quartzo alfa, diz que duas ligações formam um ângulo de 66° com o eixo óptico perpendicular ao plano distante do átomo de silício 1,598Å e as outras duas ligações formam ângulos de 144° e estão a 1,616 Å do átomo de silício⁽³⁾.

Na **tabela 1**, são detalhadas as propriedades encontradas no quartzo do tipo alfa. O quartzo- α pertence ao sistema trigonal, sendo sua classe de simetria cristalina do tipo (32). Essa classe tem como característica a ausência de planos e centro de simetria. Assim, os cristais desta classe são enantiomorfos⁽⁴⁾. Os cristais enantiomorfos são caracterizados por não apresentarem sobreposição de imagens especulares, por isso, encontra-se quartzo com a designação direito ou esquerdo, também chamados de levógiro (virado para esquerda) e dextrógiro (virado para direita). O enantiomorfismo no quartzo é identificado pelo sentido da hélice que os átomos de Si e O estão disposto ao longo da direção do eixo Z⁽⁴⁾. Vide Figura 3.

Tabela 1- propriedades inerentes ao quartzo do tipo α

Cor	Variável, dependendo das impurezas, inclusões, exposição à radiação ionizante e ao calor.
Aparência	Aspecto Hialino
Transparência	Variável
Hábitos cristalinos	Variável, mas o mais comum é o hexagonal.
Clivagem	Muito fraca em três direções
Fratura	Conchoidal
Dureza	7 Mohs
Densidade	2,65 g/cm ³

Fonte: Nunes (2005)

Figura 3- Quartzo- α : Levógiro(a) e Dextrógiro(b) estes cristais são capazes de girar o plano de polarização da luz que os atravessa, dependendo da simetria do cristal⁽²⁾.

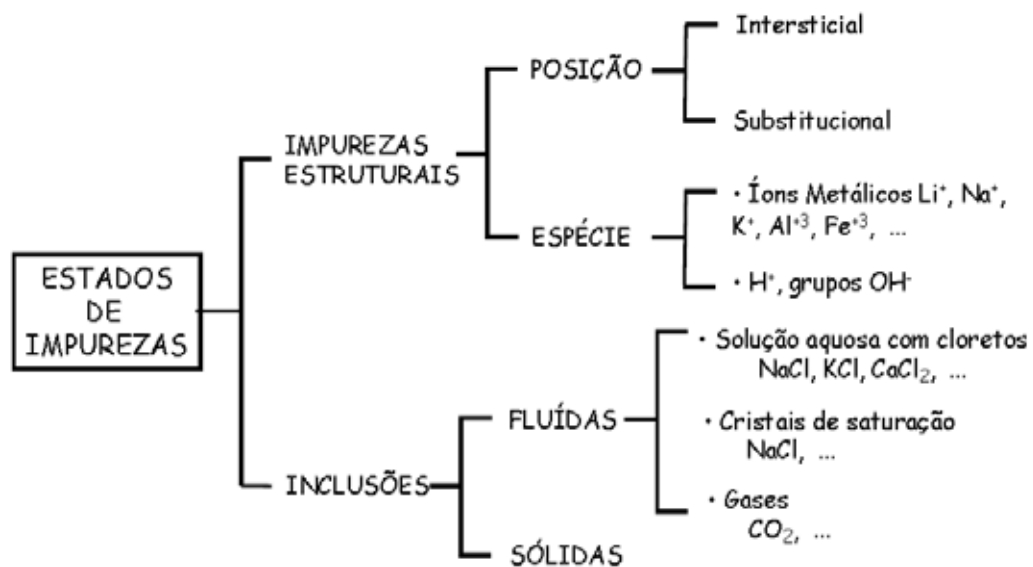
Fonte: Guzzo (2008)

Com relação às impurezas no quartzo, as inclusões sólidas são agregadas de um ou mais minerais presentes nos cristais de quartzo, porém tem ocorrência pequena e minimamente em cristais transparentes, sendo, na maioria das vezes, omitidos das análises de impurezas.

Existem impurezas relacionadas ao fluido mineralizante original que está em microcavidades aprisionadas na matriz do quartzo, chamadas de inclusões fluidas, que podem interferir em resultados de análises de íons do tipo Na, K, e Ca. Para os efeitos das inclusões fluidas serem minimizados, as amostras passam por choque térmico e moagem. Em outros casos, as inclusões fluidas são minimizadas com a técnica de ultrassom⁽⁴⁾.

As impurezas estruturais estão relacionadas aos íons que substituem o silício na sua rede cristalina, como Al^{3+} e Fe^{3+} , fazendo com que sejam alocados na rede cristalina, íons monovalentes como H^+ e alguns metais alcalinos. Tanto inclusões sólidas quanto inclusões fluidas e as impurezas estruturais fazem parte da classificação dos estados das impurezas⁽⁶⁾ que pode ser visto no organograma apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Classificação dos estados de impurezas no quartzo natural



Fonte: Iwasaki et al (1991)

2.1 DEFEITOS PRESENTES NA ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO

O quartzo como todo cristal, possui uma estrutura cuja característica principal, está na forma organizada de suas cadeias. Os defeitos podem ser definidos como qualquer posição na estrutura cristalina que represente uma violação da simetria descrita por um grupo espacial

simétrico do cristal ⁽¹⁰⁾. Sabe-se que um cristal ideal seria aquele em que os defeitos não estivessem presentes, no entanto, esses cristais não existem, principalmente por motivos termodinâmicos e experimentais ⁽³⁾.

Uma vez que é aumentada a temperatura de um cristal nota-se que as vibrações atômicas aumentam. O aumento das vibrações faz com que os íons do material sofram um deslocamento, causando a formação de defeitos ⁽³⁾. Os defeitos pontuais são caracterizados por uma falha no arranjo dos átomos em apenas alguns sítios atômicos da estrutura ⁽³⁾. Os defeitos extensos são inúmeros defeitos pontuais que causam um deslocamento na estrutura ou na fase dentro do cristal. Podemos citar os defeitos planares, lineares e volumétricos como defeitos extensos presentes na estrutura cristalina dos diversos cristais encontrados na natureza. Esses defeitos entram na categoria de defeitos intrínsecos do quartzo ⁽³⁾.

Os íons presentes na rede cristalina que sofrem deslocamento da rede podem parar na posição intersticial. A este tipo de defeito é dado o nome defeito intersticial, já quando os íons são retirados da rede cristalina, forma-se uma vacância ou uma lacuna. As vacâncias podem ser positivas ou negativas ⁽³⁾. Como, em geral, os íons intersticiais são mais leves, é notável que se encontre um número maior de defeitos intersticiais nos cristais.

Os defeitos formados por um cátion intersticial junto a uma vacância catiônica é chamado de defeito Frenkel. Neste tipo de defeito não existe alteração na carga do sólido, uma vez que o cátion intersticial mantém a mesma carga positiva causada pela vacância ⁽¹¹⁾. Um defeito formado por uma vacância aniônica junto a uma vacância catiônica é chamado de defeito Schottky ⁽³⁾ é como se fosse retirado um cátion e um ânion da rede cristalina e estes estivessem depositados em uma camada superior de modo a aumentar o volume e diminuir a densidade do material ⁽¹¹⁾. O número de vacâncias formadas depende da estequiometria do composto, de modo a manter o material neutro ⁽¹¹⁾. Tais defeitos podem ser visualizados segundo a Figura 5.

Os defeitos iônicos são dependentes da temperatura, logo existe uma relação entre o número de defeitos do tipo Frenkel e Schottky e o estado térmico em que se encontram as amostras. Para o defeito Frenkel têm-se:

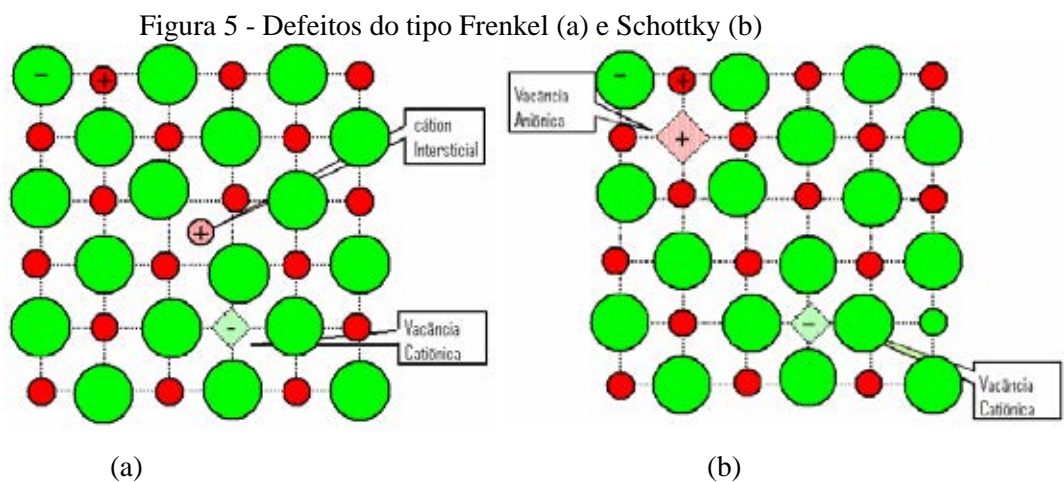
$$n_f = (n \cdot n^*)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-W_f}{2kT}} \quad (1)$$

com: n_f correspondendo ao número de defeitos Frenkel formado, n é o número total de sítios na rede cristalina, n^* é o número de sítios intersticiais, W_f é a energia de ativação para a formação do defeito do tipo Frenkel, T é a temperatura e k a constante de Boltzmann⁽¹¹⁾.

Para o defeito Schottky pode-se dizer que a relação entre a formação deste defeito com a temperatura será:

$$n_s = ne^{-\frac{W_s}{2KT}} \quad (2)$$

com: n_s correspondendo a concentração de defeitos Schottky, n é o número total de sítios na rede cristalina, T é a temperatura e W_s é a energia necessária para a formação do defeito Schottky⁽¹¹⁾.



Fonte: Farias (2008)

Existe também um grupo de defeitos chamado de extrínseco que está ligado a átomos diferentes da cadeia Si-O e que também estão presentes na rede cristalina dos cristais de quartzo natural. Essas impurezas são responsáveis pelos defeitos extrínsecos. No quartzo natural esses dopantes são agregados ao cristal na fase de cristalização⁽³⁾.

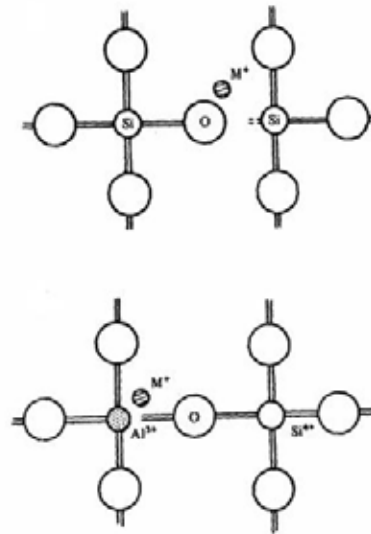
Os defeitos causados na rede pelo alumínio, ferro e o titânio, estão relacionados com a eletronegatividade desses elementos, uma vez que estes elementos possuem valência 3+ e o silício 4+ é necessário que haja um compensador de carga para balancear e manter o equilíbrio da cadeia. Assim, íons de H^+ e metais alcalinos como: Li^+ ; Na^+ e K^+ são encontrados com frequência como os maiores compensadores de carga⁽³⁾.

2.1.1 Centros de defeitos

A entrada de íons com valências diferentes do silício na cadeia do quartzo faz com que surjam centros de defeitos pontuais^(1,2,6). O alumínio é o elemento mais encontrado como impureza no quartzo, por isso o centro associado a ele é bastante descrito em artigos, dissertações e teses^(1,2,6). O centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ é o responsável por grande parte dos defeitos encontrados no quartzo natural.

O M^+ do centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$, está relacionado aos íons alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+ ^(1,2,6). Estes íons acabam formando centros característicos do quartzo. Os íons M^+ , quando retirados da cadeia do quartzo formam um centro $[\text{AlO}_4]^-$, deixando uma vacância nas proximidades do íon Al^{3+} que quando captura um buraco (defeito intrínseco do quartzo), liberado pela irradiação à temperatura ambiente, forma o centro Al-h ou $[\text{AlO}_4]^0$ o chamado centro do alumínio⁽³⁾.

Esquemáticamente se observa a participação das impurezas do tipo M pela Figura 6. A figura ilustra um íon monovalente M^+ sendo incorporado à rede cristalina do quartzo. Em geral, os íons monovalentes ficam próximos dos substitucionais devido à força de atração exercida por estes últimos.

Figura 6 - Inclusão de íons M^+ na rede do quartzo

Fonte: Farias (2008)

Os centros causados pela inserção de impurezas também podem estar ligados à introdução do hidrogênio na rede cristalina do quartzo. O hidrogênio junto ao alumínio forma o centro Al-OH ou $[AlO_4/H]^0$. Este centro tem a característica de ter um hidrogênio ligado a um oxigênio adjacente ao alumínio substitucional, formando uma hidroxila ⁽¹⁾. As bandas de absorção por volta de 3000 cm^{-1} estão fortemente associadas ao grupo OH, por isso a espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta recomendável para estudar os defeitos pontuais associados à hidroxila. Os defeitos contendo OH estão relacionados às vibrações *stretching* das moléculas presas a sítios desconhecidos ⁽¹²⁾. A ligação que ocorre quando o oxigênio está ligado ao hidrogênio é extremamente polar, apresentando como eficiente absorvedor de luz; contudo as bandas de absorção são detectadas por absorção na região do infravermelho ⁽⁶⁾. As bandas relacionadas aos defeitos causados pela hidroxila estão localizadas na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} . Para o quartzo sintético, as bandas relacionadas ao hidrogênio intersticial estão entre 3371 e 3311 cm^{-1} para o quartzo natural (3380 e 3318 cm^{-1} à temperatura ambiente) ⁽¹³⁾.

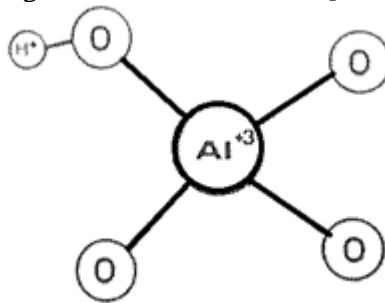
É importante dizer que as bandas de absorção para o quartzo natural aumentam com a irradiação à temperatura ambiente ^(13,14). Acredita-se que o mecanismo que proporciona o aumento dessas bandas no quartzo natural irradiado, ou submetido à eletrodifusão, está relacionado com as trocas de íons M^+ por H^+ ⁽⁶⁾ e verifica-se que a banda em 3380 cm^{-1} é três vezes mais intensa que a banda em 3318 cm^{-1} ^(6,13).

O quartzo natural possui uma ampla faixa de absorção no infravermelho (3200 a 3600 cm^{-1}), assim diversos sítios que possuem grupos OH, ainda não são conhecidos, o que explica o grande número de bandas de absorção no infravermelho que não são correlacionados a sítios conhecidos. Isso dificulta as investigações de formação de cor do quartzo, uma vez que esses centros são instáveis e um simples tratamento térmico pode fazer com que as absorções desapareçam ^(1,15).

Isto acontece porque muitos prótons H^+ (o hidrogênio é chamado de próton por possuir a mesma carga que esta partícula) que estão combinados com átomos de oxigênio originam os grupos OH^- , entretanto, estes prótons são facilmente dissociados. Quando o quartzo é irradiado ou aquecido a altas temperaturas, os prótons liberados se difundem na rede, procurando outros sítios estáveis ⁽¹⁶⁾. Logo temos diversos sítios relacionados aos defeitos OH^- . A

Figura 7 ilustra o hidrogênio ligado ao oxigênio, formando uma hidroxila.

Figura 7- Centro Al-OH ou $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$



Fonte: Halliburton et all (1981)

Os centros ligados aos íons alcalinos M^+ não apresentam picos característicos no infravermelho. O modo com que se pode observar este defeito é por perda acústica ou perda dielétrica em função da temperatura ⁽⁶⁾. Um exemplo está relacionado ao centro Al-Na, que tem um pico forte de perda acústica em 53 K e um pico mais fraco em 135 K ⁽¹⁸⁾.

No quartzo sintético verificou-se que a impureza dominante seria o íon Li^+ na compensação dos centros Al^{3+} ⁽¹⁴⁾. Já para o quartzo natural, a concentração de defeitos Al-Li é constante. A concentração é independente da origem de crescimento e reflete a característica do mecanismo de formação do quartzo natural ⁽⁶⁾.

Os defeitos relacionados aos íons alcalinos Al-M não são afetados quando expostos à irradiação com temperatura inferior a 200 K, isso porque a destruição dos defeitos Al-M só

acontece quando há energia térmica suficiente para deslocar os íons alcalinos ⁽⁶⁾. Os íons H⁺ são deslocados a qualquer temperatura ⁽⁶⁾. Este centro já foi mostrado pela figura 06.

Outro centro bastante importante na rede cristalina do quartzo está associado ao efeito de exposição deste à radiação ionizante, ocasionando uma porção de elétrons que são arrancados de um oxigênio adjacente a um alumínio substitucional ^(1,2,6).

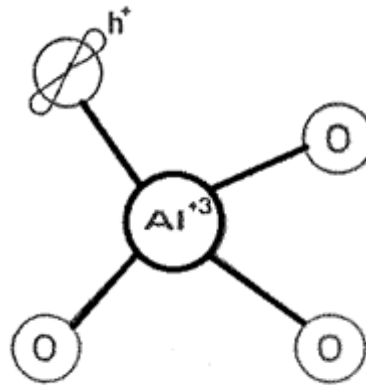
O centro Al-h inicialmente foi observado por GRIFFITHS (1955)⁽¹⁹⁾, posteriormente interpretações surgiram para explicar o aprisionamento de uma vacância nas proximidades de um alumínio substitucional. Acreditou-se primeiro que o defeito Al-h ocorresse devido à radiação ionizante (raios-x, raios γ ...) remover os íons intersticiais (H⁺, Li⁺,...) e um elétron de um dos íons O⁻² adjacentes aos alumínios substitucionais⁽²⁰⁾. Depois as pesquisas mostraram que tal defeito poderia estar ligado somente aos elétrons dos íons do oxigênio adjacente ao alumínio⁽²¹⁾.

Por fim, temos que a taxa de dose de radiação, forma defeitos Al-h de modo proporcional ao tempo em que o material é exposto à radiação. À baixa temperatura (77 K), cristais de quartzo anteriormente irradiados à temperatura ambiente, geram maior concentração de centros Al-h⁽²²⁾. Investigações mostraram que no quartzo sintético irradiado à temperatura ambiente, os centros Al-M são dissociados para formar centros Al-h e Al-OH⁽⁶⁾.

O desemparelhamento eletrônico causado pela absorção de um buraco no centro $[\text{AlO}_4]^0$, embora não possa, ser identificado na região do infravermelho, possui uma intensa banda de absorção na região do visível do espectro eletromagnético, quando cristais de quartzo são irradiados. Observa-se que essa banda a aproximadamente 460nm à temperatura ambiente, correlaciona-se diretamente com o sinal de ressonância do centro $[\text{AlO}_4]^0$.

Por esses aspectos, esse centro é dado como um dos principais que representam um defeito pontual. A Figura 8 representa tal defeito. Uma vacância é observada dentre um dos oxigênios adjacentes ao íon substitucional Al³⁺.

Figura 8 - Centro Al-h



Fonte: Halliburton et all (1981)

Um centro importante no quartzo é o chamado E' e está relacionado a uma vacância de oxigênio na cadeia SiO₂. Muito das propriedades físicas do material, como a ótica, dependem desses defeitos. Há variedades de centros-E': E'₁, E'₂, E'₄. Desses o mais importante é o centro E'₁, o qual consiste de uma vacância de oxigênio localizado em um dos átomos de silício. Enquanto o centro E'₂ é uma vacância de oxigênio, que tem um próton a ela associado, estes centros em geral são determinados por medidas termoluminescentes⁽³⁾.

Existem outros centros que possuem linhas ou bandas de absorção finas com pouca definição da sua origem e dos seus defeitos no quartzo. Estudos mostram que associação de radicais OH⁻ e íons monovalentes Li⁺, Na⁺ e K⁺ formam centros do tipo M-OH⁽⁸⁾. Estes possuem bandas de absorção na faixa de 3484, 3451 e 3585 cm⁻¹ para os defeitos associados aos respectivos centros Li-OH, Na-OH e K-OH⁽⁸⁾. Verificou-se que os centros associados predominantemente com íons Li⁺ no quartzo natural irradiado à temperatura ambiente sofreram com decréscimos nos seus picos de intensidade. O mesmo não ocorre com o centro Al-OH; este permanece estável, o que mostra que, na dissociação dos centros M-OH devido à irradiação, os prótons liberados avançam na rede cristalina até recombinarem-se, formando centros Al-OH⁽¹⁷⁾.

A eletrodifusão de íons Li⁺ e Na⁺ no quartzo natural possui bandas de absorção específicas em 3484 e 3451 cm⁻¹ no espectro infravermelho⁽¹⁴⁾. Verificou-se que os prótons H⁺ podem ser removidos por irradiação a qualquer temperatura, já os íons Li⁺ e Na⁺ precisam estar à temperatura superior a 200K para adquirirem mobilidade^(13,14).

Os defeitos relacionados aos grupos OH podem ser incorporados na rede cristalina do quartzo da seguinte forma⁽⁶⁾:

- Íons OH^- associados a impurezas metálicas substitucionais ou intersticiais [Al-OH, M-OH,...];
- Moléculas de H_2O ;
- Íons OH^- presos diretamente ao Si, formando centros Si-OH;
- Centros [4H]-O formados pela substituição do Si por prótons H^+ .

Esses defeitos possuem diferentes propriedades. Os centros Al-OH, M-OH e Si-OH são constituídos por espectro no infravermelho com bandas de absorção sobrepostas ⁽⁸⁾. Até agora é desconhecido o defeito OH que causa o aparecimento da banda larga no espectro infravermelho, há sugestões sobre o H_2O molecular em quartzo sintético referente à água aprisionada na estrutura do quartzo ⁽²³⁾ tal explicação é importante porque estudos mostram que as diferentes incorporações dos defeitos OH afetam as propriedades físicas do cristal de quartzo ⁽⁶⁾. A intensidade da banda larga pode estar relacionada com a temperatura e velocidade de crescimento dos cristais.

2.2 A FORMAÇÃO DE COR

A formação de cor no quartzo está ligada às condições de formação do material ao longo do seu crescimento. Existem quartzos de diversas cores e podemos destacar o quartzo hialino (transparente), quartzo citrino (amarelo), quartzo verde e o quartzo fumê (cinza amarronzado).

Alguns trabalhos^(3,10) apresentam resultado no qual as variedades de quartzo podem ser classificadas baseadas na sua formação em macrocristalinas e criptocristalinas. A primeira está relacionada aos minerais com cristais bem definidos e possuem estruturas macroscopicamente visíveis; já a segunda, seus cristais só podem ser observados quando fazemos uma grande ampliação. As estruturas macrocristalinas podem ser descritas de acordo com sua cor ⁽¹⁰⁾.

A cor é uma resposta do olho a um determinado comprimento de onda que não é absorvido por um determinado material. Nos cristais esse fenômeno ocorre quando eles absorvem, refletem ou transmitem a luz; isto não é causado apenas pela composição química do material, impurezas e defeitos na estrutura cristalina do quartzo também podem ser responsáveis pela cor de um cristal⁽¹⁰⁾. No quartzo, os fatores principais que podem influenciar na formação de cor são ⁽¹⁰⁾: Íons metálicos; Centros de cor; Transferência de carga; Inclusões minerais.

Os íons metálicos substitucionais presentes nas redes do quartzo podem ser responsáveis pela cor do material, uma vez que, estes possuem uma emissão de comprimentos de ondas do espectro visível⁽²⁴⁾. Em geral, os elétrons podem ser levados a um nível maior de energia quando estes são incididos por comprimentos de ondas específicos que faz com que estes absorvam a energia e realizem um salto para os orbitais mais energéticos.

Essa transição é suficiente para que haja passagem do elétron de um estado de repouso para o estado excitado, contudo, é sabido que o elétron retorna ao seu estado de menor energia na forma de calor ou luminescência⁽²⁵⁾, que é a capacidade do material ao receber um estímulo (elétrico, térmico, etc...) emitir luz.

Figura 9 - Absorção e emissão de fótons por um material.



Fonte: Tauhata et al(2003)

Os centros de cor estão relacionados aos defeitos pontuais causados pela interação da radiação com a matéria e que provocam vacâncias e/ou elétrons excitados dos orbitais⁽⁸⁾. Na maioria das vezes, a cor do mineral está ligada à substituição do silício pelos íons Al^{3+} , Fe^{3+} , OH^- e H_2O , que devido ao desequilíbrio eletrônico entre suas valências e a do silício, estão sujeitas à inserção de íons monovalentes como Li^+ , Na^+ , K^+ e H^+ , que fazem o balanço de carga⁽¹⁰⁾.

Observa-se que o conteúdo dos íons monovalentes Li, Na e K estão diretamente ligados aos íons substitucionais Fe e Al, já as quantidades de H^+ só podem ser obtidas quando houver OH^- ou H_2O na estrutura do mineral no quartzo. O teor de Fe está por volta de 10 a 350 ppm, já o alumínio está entre 13 e 15000 ppm⁽¹⁰⁾.

O Li e H junto ao Al e ao Fe são os principais responsáveis pela cor nas variedades naturais do quartzo. A coloração se deve à formação de centros de cores que ao serem

irradiados, faz com que o elemento bombardeado perca seus elétrons e compense tal desequilíbrio com a inserção de íons substitucionais na rede cristalina⁽¹⁰⁾.

Na transferência de carga, ocorre uma movimentação de elétrons entre os íons que constituem o material, podendo dar origem a íons de valência diferente. Os elétrons podem saltar de um átomo a outro de várias formas, podendo levar ao surgimento de cores. As variedades como quartzo rosa e o citrino, proveniente do tratamento térmico, são minerais cujo fenômeno de transferência de carga pode estar ligado ao surgimento dessas cores⁽²⁷⁾.

As inclusões minerais influenciam na cor do quartzo devido o fato de minerais diferentes na cadeia do quartzo interferir na reflexão, difração e espalhamento da luz no mineral. Os minerais presentes no quartzo estão diretamente ligados ao ambiente de cristalização do cristal⁽¹⁰⁾.

Algumas variedades de quartzo têm seus mecanismos e formações de cores conhecidos. O quartzo hialino é o quartzo em estado ideal; sendo incolor e transparente. Estudos mostram que o quartzo é incolor quando puro e assume cor quando inclusões de outros elementos e minerais estão presentes na estrutura do cristal⁽¹⁰⁾. Este cristal está bastante presente nos estados de Minas Gerais, Bahia e Rio Grande do Sul. Ultimamente, utiliza-se este tipo de quartzo para obter gemas coradas através de radiação gama.

O quartzo esverdeado, obtido de amostras de Macaubas - BA é um exemplo de obtenção de cor através de outro tipo de quartzo o (quartzo hialino)⁽¹⁰⁾. Vide Figura 10.

Figura 10- Cristais de quartzo verde produzido por irradiação e tratamento térmico de gemas de quartzo hialino.



Fonte: Correa (2010)

O quartzo citrino tem um aspecto amarelo/alaranjado e pode ser dividido entre, citrinos comercializados e citrinos de ocorrência natural.

O citrino comercializado passa por um tratamento térmico a temperaturas de 450 a 600 °C (para obtenção de cor), isto irá variar com o tom que se deseja chegar. No citrino comercializado, os responsáveis pela coloração são os íons de Fe^{3+} que sofrem redução do íon Fe^{4+} por aquecimento⁽¹⁰⁾.

No quartzo de ocorrência natural, a coloração tem um tom acinzentado, sendo possível encontrar gemas de cor cinza amarelado, cinza esverdeado a amarelo pálido amarronzado. A causa de cor do citrino natural também já foi associada aos íons de ferro, hoje é associado a íons Al^{3+} na estrutura do quartzo que causam um desequilíbrio eletrônico que é compensado por íons compensadores de carga H^+ ou Li^+ ⁽¹⁰⁾.

A irradiação também é um importante mecanismo para se obter os tons amarelados do citrino. Hoje são conhecidos sete centros de cor em cristais citrinos que são originados pela irradiação. Este cristal natural raro encontra-se no Brasil em Minas Gerais, Bahia, Goiás e Espírito Santo⁽¹⁰⁾.

O quartzo fumê tem cor acinzentada, esfumaçada, conhecido também como quartzo “Morion”. Tem essa cor devido à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} . O balanço é realizado por íons H^+ , Na^+ e Li^+ . O responsável pela cor é o centro Al-Li, formado em ambientes pegmatitos ou Al-OH, em ambientes hidrotermais.

Sua cor é perdida com facilidade quando aquecida a temperaturas superiores a 140°C. As principais ocorrências no Brasil estão associadas a Serra do Espinhaço que abrange os estados de Minas Gerais e Bahia⁽¹⁰⁾.

O quartzo verde tem tons que variam entre o verde claro e o acinzentado; este é produzido em laboratório por irradiação gama em quartzo hialino. Os cristais de quartzo verde possuem pouco teor de ferro e alta porcentagem de H_2O e OH^- em suas estruturas, estes são os principais causadores de cor do quartzo verde⁽¹⁸⁾.

A cor do quartzo verde é facilmente perdida quando ele é aquecido à temperatura acima de 150°C, ele é produzido principalmente com quartzo hialino extraído do Rio Grande do Sul, Paraná, Minas Gerais e Bahia⁽¹⁰⁾.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 ELETRODIFUSÃO

A eletrodifusão é um processo de eletrólise em alta temperatura em que se trocam os íons compensadores de carga alcalinos de centros do alumínio por outros íons alcalinos ou prótons⁽³⁰⁾. O processo ocorre quando o material, já à alta temperatura, é exposto a um campo elétrico intenso que seletivamente troca íons monovalentes ligados aos centros de impurezas do Al substitucional. Isto acontece porque a altas temperaturas, os íons intersticiais monovalentes são capazes de difundirem através dos canais do eixo-c do quartzo devido à aplicação de um campo elétrico intenso⁽³⁰⁾.

O termo eletrodifusão (*sweeping*) inicialmente foi usado por J. C. King⁽³⁰⁾ é um processo realizado a altas temperaturas (acima de 500°C) inicialmente usado para evitar a formação de canais gerados por ataque químico ao longo da linha de discordância, presentes no quartzo sintético e natural, quando este material é usado em dispositivos eletrônicos. Tal experimento surgiu do estudo da difusão de íons em quartzo natural⁽³¹⁾.

Este ataque químico faz com que apareçam canais na estrutura do quartzo que causam um efeito de curto circuito, tornando inviável o uso do material para dispositivos eletrônicos como ressonadores de alta frequência. O ressonador é um componente eletrônico que produz oscilação em uma determinada frequência⁽³¹⁾.

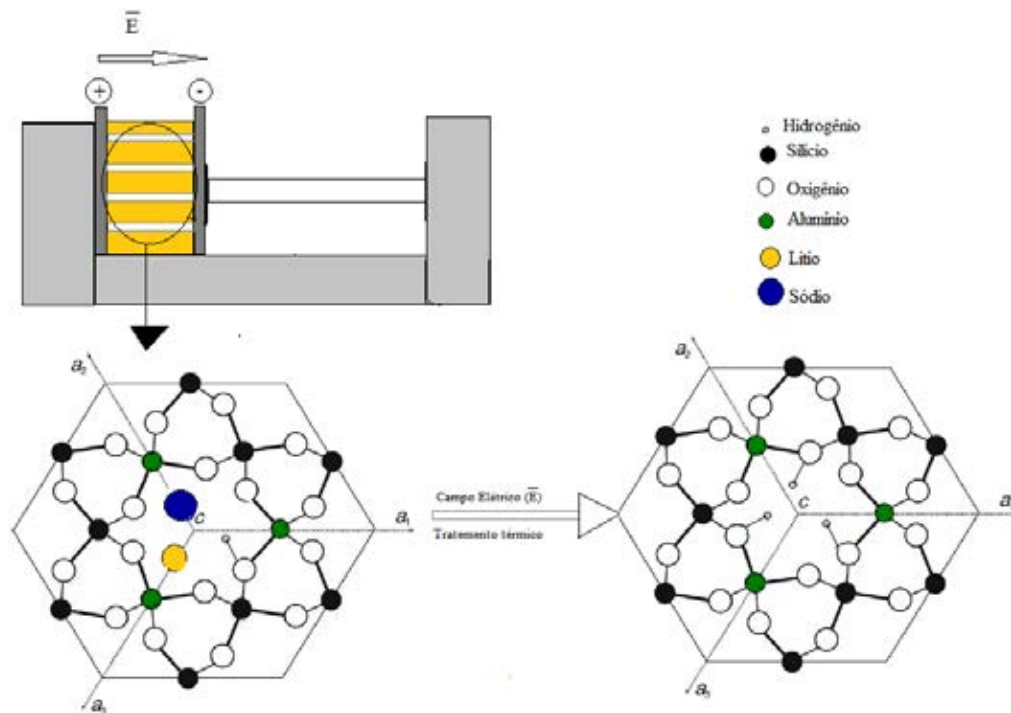
A eletrodifusão afeta os defeitos pontuais e estendidos do quartzo. Podemos tomar como exemplo a substituição do íon alcalino intersticial aprisionado adjacente ao alumínio substitucional com o hidrogênio, fato este que acontece quando a eletrodifusão ocorre em atmosfera de hidrogênio ou do ar⁽³⁰⁾.

Com relação aos defeitos estendidos, observou-se que os defeitos em linhas de discordâncias estão correlacionados com os canais gerados por ataque químico, na maior parte dos casos. A forma de túneis ao longo das linhas de discordância, após o ataque químico, é explicada pela anisotropia da velocidade do ataque químico no cristal e, os mecanismos de formação desses canais são interpretados pelo campo de tensão ao longo dos defeitos em linha. A anisotropia é um comportamento das propriedades físicas do cristal, neste caso tais propriedades dependem da direção cristalográfica.

O processo de eletrodifusão acontece pelo fato do alumínio substitucional aceitar um íon alcalino para a compensação de carga, uma vez que, estes íons são liberados termicamente

dos lugares aprisionados, podem mover-se pelos canais do eixo-c presente na estrutura do quartzo – α , pela ação de um campo elétrico, passando por um processo de recombinação e gerando novos centros de impurezas ⁽³¹⁾.

Figura 11- Esquema do processo de eletrodifusão no quartzo- α do tipo citrino. Íons alcalinos sendo substituídos por íons de hidrogênio que se movem ao longo do eixo óptico.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Ao aplicar um campo elétrico paralelo ao eixo z ou c, com uma amostra a alta temperatura, os íons intersticiais positivos serão arrastados para o cátodo (eletrodo negativo). Quando uma fonte de íons intersticiais positiva é depositada no mesmo lado do eletrodo positivo (ânodo) os novos íons positivos se difundem pela amostra ao mesmo tempo em que os “velhos” íons intersticiais positivos movem-se para dentro do eletrodo negativo ⁽³⁰⁾.

O processo de eletrodifusão estará completo quando a curva da corrente em função do tempo se tornar um valor estável, assim, toda troca iônica estará realizada.

É importante dizer que as impurezas substitucionais não são removidas pelo processo de eletrodifusão; isso acontece para íons metálicos monovalentes localizados adjacentes aos íons substitucionais trivalentes. Com relação aos defeitos relacionados ao oxigênio, uma vez que estes podem aprisionar prótons e formar uma molécula OH ou elétrons no orbital p do oxigênio não ligado, é preciso dizer que tanto os elétrons quanto os prótons procuram um defeito estabilizado e ficam aprisionados. Na eletrodifusão, as condições em que é realizado

este processo são determinantes para saber quais defeitos estão presentes com mais preponderância no material.

A difusão de íons alcalinos pela estrutura cristalina do quartzo não acontece de forma aleatória. Para difundir os íons M^+ ao longo de um cristal de quartzo é necessário que um campo elétrico de aproximadamente 30 V/cm seja direcionado ao longo do eixo óptico do quartzo, também chamado de eixo-c ou z. A ação do campo elétrico junto com o aquecimento do material é o que faz com que os íons alcalinos se movimentem dentro da estrutura do quartzo fazendo com que crie uma corrente iônica, a qual é detectada por um multímetro conectado aos eletrodos.

O aquecimento fornece energia suficiente para que os íons alcalinos criem um grau de mobilidade, tornando-os mais livres. O campo elétrico faz com que estes íons sejam deslocados para o eletrodo positivo (negativo) e o trânsito destes íons faz com que surja uma corrente elétrica detectada no multímetro. O mesmo acontece para a eletrodifusão de átomos de hidrogênio, contudo, o campo elétrico para o deslocamento destes átomos deve ser da ordem de 1000 V/cm. O valor maior para o deslocamento de hidrogênio pela matriz cristalina do quartzo pode ser explicado pelo fato de que os íons alcalinos sofrem uma interação coulombiana do átomo substitucional, enquanto que o hidrogênio está fortemente ligado adjacientemente a um átomo de oxigênio.

Ainda com relação à eletrodifusão de hidrogênio, ela é comumente realizada no ar, uma vez que, os mecanismos e os efeitos da eletrodifusão no vácuo carecem de explicações. No ar os íons alcalinos originais são substituídos por prótons que vem do vapor de água presente na atmosfera, provavelmente eles são catalisados por um eletrodo positivo de filme metálico (ânodo) e que acaba por se mover para dentro da amostra⁽³³⁾.

Embora a eletrodifusão seja uma técnica bastante utilizada na manipulação de impurezas no quartzo, a sua conclusão, ou seja, a substituição de íons alcalinos por outros íons é sujeita a críticas sobre a sua real eficácia, contudo, a avaliação de uma eletrodifusão completa pode ser analisada segundo o comportamento da corrente ou o controle desta, com o intuito de verificar se ela é do tipo ôhmica, ou seja, é proporcional à tensão aplicada e inversamente proporcional à resistência do material, há também testes com irradiação das amostras: caso estas sofram coloração, a amostra não foi completamente eletrodifundida essa análise é ineficaz em quartzo sintético com baixo teor de alumínio. Por último, também há testes que envolvem medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), relacionados ao centro do alumínio.

3.2 RADIAÇÃO IONIZANTE

Radiação ionizante é a radiação cuja energia é maior que a energia de ligação dos elétrons de um átomo com o seu núcleo, logo é suficiente para arrancar elétrons de seus orbitais.

A interação da radiação com a matéria causa determinados efeitos atômicos no material, desde excitação atômica até a ionização iônica / molecular causando defeitos estruturais no quartzo.

A excitação atômica está relacionada às interações por meio de elétrons que são deslocados dos seus orbitais estáveis e equilibrados para níveis superiores instáveis devido à interação com um fóton, ao retornar ao orbital inicial, emite energia sob a forma de luz ou raios X característicos ⁽²⁶⁾.

A ionização é o tipo de interação com a matéria onde elétrons são removidos dos orbitais pela radiação incidente, resultando em elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando ocorrem quebra de ligações químicas. Por último, existe a interação da radiação com o núcleo dos átomos que podem causar ativação nuclear ⁽²⁶⁾.

O fenômeno de ativação do núcleo surge, quando este absorve energia superior à energia de ligação dos átomos que o compõe, o efeito ocorre pela absorção de nêutrons de baixa energia, chamados de nêutrons térmicos, o que provoca reações nucleares, resultando em um núcleo residual e emissão de radiação. O processo se dá quando o núcleo instável emite uma partícula para tentar se estabilizar, porém o núcleo resultante não elimina toda energia necessária, logo há uma emissão de uma onda eletromagnética (radiação gama) que ajuda o núcleo instável se tornar estável.

Dentre os tipos de radiação ionizante podemos citar: partículas carregadas pesadas (prótons), partículas carregadas leves (elétrons, pósitrons), nêutrons e radiação eletromagnética (raios X e raios γ). Os efeitos da radiação ionizante em materiais cristalinos se dá por alteração das propriedades dos materiais como dureza, condutibilidade térmica e elétrica, cor, padrão e ductilidade.

Os materiais metálicos são os menos afetados pela radiação ionizante, já os materiais não metálicos, sofrem com a absorção de energia que nesse tipo de material que ocorre via excitação eletrônica e deslocamento atômico, acarretando em danos para o material ^(3,4,5).

O estudo de radiação ionizante em materiais tipo quartzo é importante porque explica as cores deste material, uma vez que, as cores do quartzo estão associadas à presença de

elétrons desemparelhados em centros de elétrons e buracos que induzem à formação de cor nos materiais irradiados.

No Brasil, o quartzo incolor é irradiado com raios gama e posteriormente aquecido para adquirir cores que segue desde o verde-oliva ao marrom-avermelhado⁽³²⁾.

Para obter uma cor específica, existe um tratamento térmico e uma exposição à radiação adequada, porém os especialistas chamados pedristas não revelam tais informações para assegurar o segredo das técnicas e obtenção de cores. Muitos se guiam pelo instinto, uma vez que, a obtenção de uma determinada cor varia devido aos locais específicos onde a gema foi encontrada. Isso pode ser explicado devido às diversas impurezas que são encontradas no quartzo, tendo em vista que estas variam de região para região⁽³²⁾.

Dentre inúmeras gemas de quartzo presentes na crosta terrestre, existe um tipo chamado de zircão que contém elementos radioativos com porcentagens de urânio e tório, porém como a quantidade é muito pequena acaba por ser ignorada e liberada para o comércio, isto acontece principalmente em materiais de joalheria. Existem também tratamentos de gemas que podem induzir radioatividade e que em diversas ocasiões foram liberadas para o comércio mesmo com níveis radioativos significativos, por isso existem laboratórios gemológicos que verificam rotineiramente a radioatividade das pedras. As gemas com alto índice de radioatividade devem ser blindadas adequadamente.

Estudos espectroscópicos na região do infravermelho sobre a interação da radiação gama e o quartzo, indica que o crescimento da banda em 3380 cm^{-1} referente à concentração do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ se dá por meio da liberação de prótons de defeitos $[\text{M-OH}]$, juntamente com liberação de M^+ do centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$, formando assim o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

Durante a irradiação, o quartzo sofre reações como a descrita acima, após a irradiação o quartzo apresenta-se escurecido, de cor preta devido à presença do alumínio substitucional ao silício. O processo se dá quando os raios gama arrancam um elétron do oxigênio adjacente ao alumínio o elétron arrancado é capturado por um íon alcalino(M^+) ou pelo próton(H^+), que fica neutro. Desta maneira, devido à perda de necessidade de compensação de carga, o íon pode migrar para outra posição da rede cristalina. A falta de um elétron na nuvem eletrônica do oxigênio faz com que os elétrons remanescentes possam realizar transições eletrônicas absorvendo luz em todo o espectro visível.

3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Inicialmente para que ocorra absorção ou emissão da radiação no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico da molécula (μ). Durante o movimento vibracional de uma molécula pode ocorrer uma mudança periódica no momento de dipolo elétrico e essa mudança pode ocorrer somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço^(34,35,36). Quando a frequência desta oscilação entra em ressonância com a frequência da radiação incidente ocorre a absorção no infravermelho^(34,35).

Classifica-se como ativa uma absorção no infravermelho quando as frequências normais de vibração estiverem associadas à mudança no momento de dipolo da molécula. Logo, a absorção da radiação envolve transições entre estados vibracionais e a probabilidade com que estas transições aconteçam depende do estado vibracional inicial, do estado vibracional final e do momento de dipolo elétrico da molécula (μ)^(34,35,36).

A espectroscopia estuda a interação da radiação com a matéria. Toda energia molecular é dada pela soma das energias de ligação ou eletrônica, rotacional, vibracional e translacional de seus átomos^(4,5), logo, a energia total de uma molécula pode ser dada por:

$$E_{Total} = E_{Eletrônica} + E_{Vibracional} + E_{Translacional} + E_{Rotacional} \quad (3)$$

A espectroscopia no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas existentes: teve seu início comercial em 1940, mas foi em 1950 com a introdução das redes de difração, que a técnica popularizou-se no meio científico. Hoje, a introdução das Transformadas de Fourier tornou a técnica ainda mais essencial, para isso é utilizado um interferômetro e uma exploração do processo matemático bem estabelecido facilitado com a introdução dos computadores, o que ocasionou um grande avanço⁽³⁷⁾.

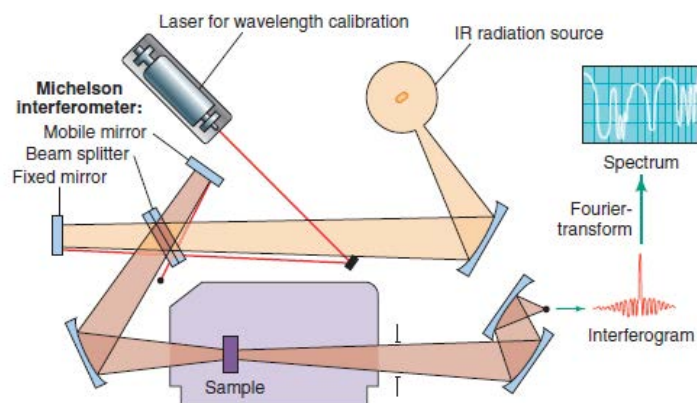
Os primeiros equipamentos desenvolvidos para fazer medidas de vibração molecular, eram conhecidos como espectrofotômetros dispersivos por usarem um prisma para fazer a separação dos comprimentos de onda da radiação eletromagnética incidente sobre a amostra.

Posteriormente os prismas foram substituídos por redes de difração e na década de 1980, os espectrofotômetros dispersivos foram substituídos pelos espectrofotômetros de transformada de Fourier e seu funcionamento é baseado na interferometria.

A técnica então é chamada de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier^(34,35). O aparelho é chamado de FT-IR e tem por característica um interferômetro de Michelson. O procedimento de medida se estabelece da seguinte forma: A luz de uma fonte de infravermelho é uma combinação de radiações com diferentes comprimentos de onda. Esta luz depois de colimada com um espelho é introduzida no interferômetro de Michelson, que é formado por um divisor de feixe (“beam splitter”), um espelho fixo e outro móvel. A radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos (pelos espelhos fixos e o móvel) em direção ao “beam splitter”. Quando essas partes se recombinaem, devido à diferença de caminho ocorre um processo de interferência. A onda resultante do processo de interferência, passa pela amostra e é registrada em um detector. O processo gera um interferograma, então ocorre o cálculo da transformada de Fourier por um software computacional e o espectro é obtido^(34,35,36).

Os equipamentos FT-IR trabalham com um único feixe, logo para realizar um espectro de uma amostra é necessário coletar dois espectros, o primeiro para coletar a situação ambiente (“background”) e o segundo espectro realiza a medida da amostra mais o ambiente. faz-se a razão entre os espectros e tem-se informações da amostra.

Figura 12- Esquema de um espectroscópio infravermelho



Fonte: Solomons (2010)

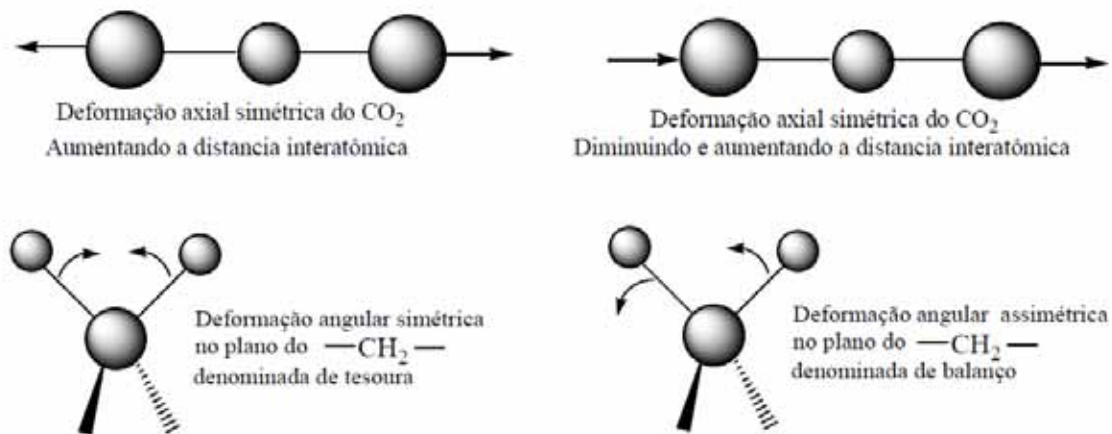
A intensidade da banda é medida pela transmitância ou absorbância; a transmitância é dada pela energia transmitida (I_t) sobre a energia incidente (I_i) na amostra analisada, enquanto que a absorbância é o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância.

$$T = \frac{I_t}{I_i} \qquad A = \log \frac{1}{T} \qquad (4)$$

A região onde ocorre a maioria das análises infravermelho é designada infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). A energia fornecida pela radiação afeta os níveis vibracionais, os quais podem ser de dois tipos: deformações axiais e angulares.

As deformações que ocorrem no eixo da molécula, fazendo com que a distância interatômica aumente ou diminua, são chamadas de estiramento (*stretching*) ou deformação axial. As deformações angulares (*bending*) envolvem mudanças nos ângulos entre as ligações ou, no modo de vibração assimétrica fora do plano^(34,35,36).

Figura 13 - Deformações angulares e axiais



Fonte: Solomons (2005)

As frequências de vibrações das moléculas podem ser comparadas a um sistema massa-mola. Elas podem vibrar apenas em determinadas frequências, como se estivessem “sintonizadas”; por isso, átomos ligados há outros possuem níveis vibracionais específicos^(34,35). A frequência de vibração em um espectro infravermelho pode estar relacionada à massa relativa dos átomos e às constantes das forças das ligações da seguinte forma:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (5)$$

onde “k” é relacionado as forças das ligações moleculares e “μ” esta associada as massas reduzidas dos átomos que formam as moléculas.

As vibrações das moléculas também dependem de como os átomos irão se acoplar para formar as moléculas, como por exemplo, no centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ referente a um íon Al^{3+} substitucional ao íon Si^{4+} no quartzo, como já foi dito anteriormente. A compensação é feita por um íon de hidrogênio que se posiciona adjacente ao átomo de oxigênio, porém as ligações dos oxigênios com os átomos de alumínio apresentam duas ligações longas e outras duas curtas, Logo o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]$ possui duas bandas de absorção no infravermelho, a banda em 3318cm^{-1} está relacionada a ligação curta e a em 3380cm^{-1} a ligação longa.

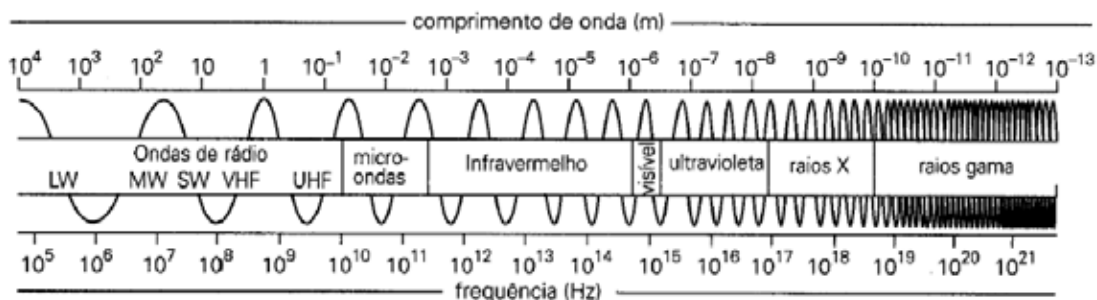
Na região de estiramento axial, $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$, as bandas fortes indicam a presença do grupo $-\text{OH}$, por isso usa-se as investigações de impurezas no quartzo majoritariamente nesta faixa espectroscópica. Boa parte dos defeitos no quartzo é correspondente a átomos de Li, Na e H que se ligam ao oxigênio presente na rede Si-O do quartzo.

3.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Sabemos que as ondas eletromagnéticas apresentam propriedades ondulatórias e corpusculares. Quando ocorre uma absorção de luz ultravioleta ou visível por certo material, significa que acertadamente observaremos uma transição eletrônica que pode ser estudada pela espectroscopia eletrônica.

Dependendo da energia para a transição eletrônica, a estrutura da matéria absorve a luz ultravioleta ou visível. A faixa abrangente pela luz ultravioleta é de 180 a 400 nanômetros (nm), enquanto que a faixa do visível correspondente aos comprimentos de onda, por volta de 400 a 780 (nm).

Figura 14 - Espectro eletromagnético



Fonte: Portugal (2007)

A luz ultravioleta possui mais energia que a luz visível, isto pode ser visto pela análise do comprimento de onda (λ) que é inversamente proporcional à energia. A molécula quando irradiada por luz visível ou ultravioleta absorve energia suficiente para que haja uma transição eletrônica. Esta acontece por meio de uma absorção de um quantum de luz por elétrons que são excitados do orbital no estado fundamental da molécula para outro orbital de maior energia e instável. A relação entre energia e o comprimento de onda em uma absorção é dada por:

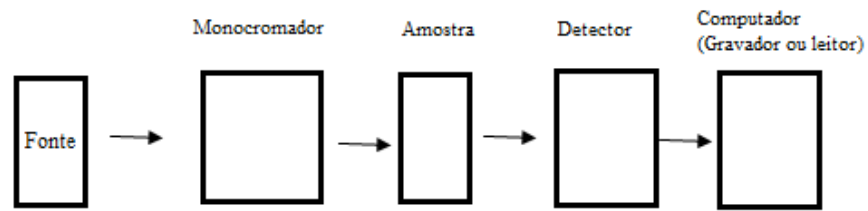
$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

Como a transição eletrônica é um fenômeno quântico, a transição só ocorre se a frequência da radiação absorvida for correspondente à separação de energia entre dois orbitais moleculares.

Na região do ultravioleta ocorre à transição de elétrons da camada de valência da molécula, devido à excitação de um elétron de um orbital molecular, praticamente todo ocupado, a um orbital de energia superior. Não são todos os elétrons que estão envolvidos na ligação entre os elementos químicos, o oxigênio, por exemplo, na molécula de água, apresenta dois elétrons na ligação com o hidrogênio e os outros quatro se encontram em orbitais não ligantes.

Os espectros na região do UV-Visível são espectros de absorção e são obtidos colocando as substâncias em um espectrômetro que analisa a energia transmitida e a compara com a energia incidente, a cada comprimento de onda.

Figura 15- Esquema de um espectrofotômetro.



Fonte:do próprio autor

O comprimento de onda máximo (λ_{\max}) corresponde ao máximo de absorção realizada por uma amostra. A intensidade da banda é dada pelo coeficiente de absorvidade molar ϵ , que pela lei de Lambert-Beer é dado por:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (7)$$

na equação, (I_0) é a intensidade de luz incidente, (I) é a intensidade da luz transmitida, (A) é a absorbância que caracteriza o registro de dados, (L) é o comprimento da amostra e (c) é a concentração em moles de amostra.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho, foi necessário que, equipamentos fossem construídos ou adaptados. A máquina de polimento foi desenvolvida especialmente para este trabalho, assim como o aparelho de eletrodifusão (a primeira pode ser visualizada no apêndice deste trabalho e o aparelho de eletrodifusão se encontra na seção seguinte a esta).

As amostras de quartzo utilizadas nesse trabalho foram obtidas da região de Cristalina(Go), e a partir de uma única pedra de quartzo citrino e uma outra de quartzo hialino cortou-se todas as amostras deste trabalho, todas foram cortadas perpendicularmente ao eixo óptico, no aparelho SBT (*South Bay Teccnology inc*), modelo 650, *low speed*, que possui disco diamantado para o corte das gemas de vidros e cerâmicas, ao todo 12 amostras foram separadas.

Foram cortadas oito amostras de quartzo citrino e quatro amostras de quartzo hialino. É importante ressaltar o interesse no efeito de impurezas no quartzo, tanto no quartzo hialino quanto no quartzo citrino; para isso foi separada uma amostra de cada tipo de quartzo para servir como referência; Deu-se o nome de (S/E) para as amostras que não passaram por nenhum tipo de processo ou de tratamento, sendo analisada do jeito que chegou ao laboratório. As amostras de quartzo citrino foram divididas da seguinte forma:

- (S/E): amostra de quartzo citrino como recebida no laboratório; quantidade (2).
- Eletrodifundidas: Amostras de quartzo citrino separadas para eletrodifusão de sódio e hidrogênio; quantidade (2).
- Tratamento térmico: amostras em que se realizou o tratamento, aquecendo-as da temperatura ambiente até 200°C ou 500°C; quantidade (2).
- Irradiadas: Amostras de quartzo citrino que sofreram exposição ao sol e ultravioleta; quantidades (2).

As amostras de quartzo hialino foram separadas, de modo semelhante, ao quartzo citrino, todavia, somente o quartzo citrino foi irradiado com exposição ao sol e ultravioleta porque nos testes foi notado um leve escurecimento nas amostras de quartzo citrino, o mesmo não acontecendo para o quartzo hialino.

A radiação ultravioleta e o espectro visível fornece energia de 3 a 4 eV, para as amostras, o que à princípio não é suficiente para que o quartzo perca sua cor ou que sofra

efeitos decorrentes dessa luz incidente, mas como este efeito havia sido relatado com relação ao quartzo verde, resolveu-se analisar tal efeito no quartzo citrino, já como projeto piloto para o entendimento do escurecimento de amostras de quartzo exposto ao sol.

Para que a análise espectroscópica fosse realizada com sucesso foi necessária a construção de uma máquina para proceder ao polimento dessas amostras, (os procedimentos de construção e método de polimento da máquina estão descrito no anexo do trabalho).

A vantagem desta máquina está no fato de ser construída especificamente para o polimento do quartzo e por ter um custo bem menor que as máquinas de polimento convencionais. O quartzo é um material muito mais resistente do que os vidros e lentes que em geral são polidos pelas máquinas convencionais, este material acaba por estragar a médio prazo tais máquinas, por esse motivo tivemos que construir uma máquina específica para o polimento do material em que o disco de polimento fosse mais resistente e o processo de polimento adequado ao quartzo. A Figura 16 mostra a máquina de polimento construída neste departamento.

Figura 16– Máquina de polimento utilizada no processo de polimento e desbaste das amostras de quartzo.



Fonte: Rosa et al (2013)

As amostras após as etapas de corte, desbaste e polimento é mostrada na Figura 17

Figura 17– Amostra de quartzo citrino (a) à esquerda e hialino (b) à direita.



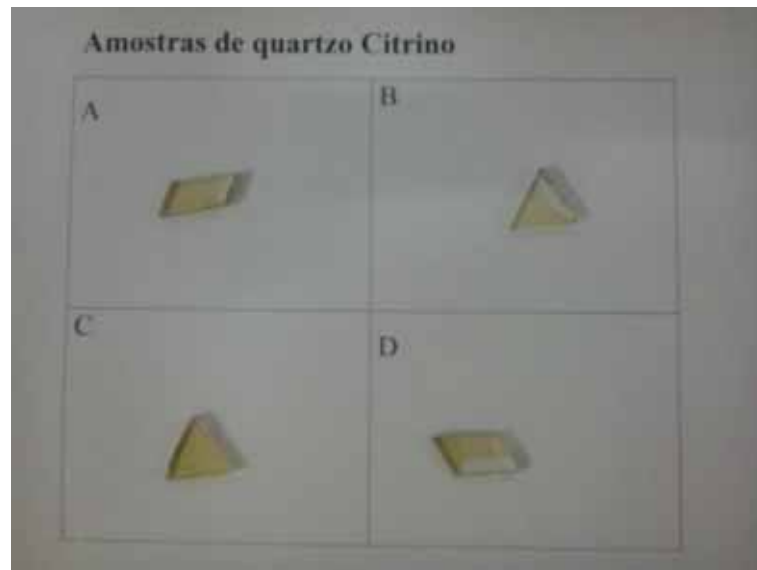
Fonte: Elaboração do próprio autor

As siglas utilizadas na significam os seguintes processos:

- (S/E) amostras que não passaram por nenhum tipo de processo;
- (E/H) amostras que passaram pelo processo de eletrodifusão de hidrogênio;
- (E/Na) amostras que passaram pelo processo de eletrodifusão de sódio;
- (Tratamento térmico) amostras que só sofreram o tratamento térmico a 500°C.

Os processos de eletrodifusão e tratamento térmico foram iguais tanto para o quartzo citrino quanto para o quartzo hialino, as outras quatro amostras de quartzo citrino que passaram pelo processo de exposição solar, exposição à radiação ultravioleta e tratamento térmico a 200°C, junto a uma amostra que não passou por nenhum tipo de tratamento, podem ser visualizadas na FIGURA 18

FIGURA 18- Amostras de quartzo citrino submetidas ao processo de exposição solar, radiação ultravioleta e tratamento térmico a 200°C.



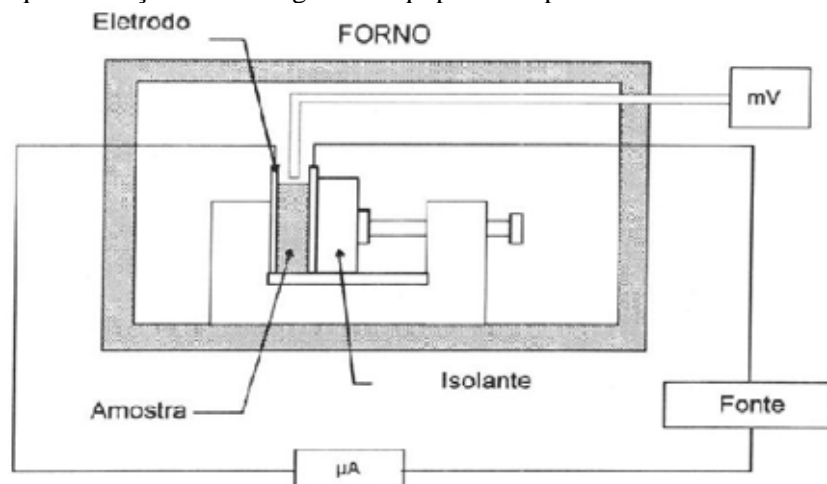
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1 ELETRODIFUSÃO

O processo de difusão de átomos alcalinos no quartzo, chamado de eletrodifusão (*Sweeping*) não é algo simples, no entanto, os princípios básicos para montar o aparelho seguem as leis da termodinâmica e do eletromagnetismo.

Inicialmente não tínhamos um formato específico de um aparato para a realização da eletrodifusão, entretanto, encontramos um desenho esquemático desse tipo de aparato e a partir dele montamos o nosso.

Figura 19 - Esquemática de montagem de equipamento para realizar eletrodifusão (*sweeping*).



Fonte: Argonz (1996)

O aparato foi montado com o intuito de obter uma base sólida e isolante de modo que não houvesse fuga de corrente.

A base inferior foi construída com aço inoxidável, assim como as bases laterais. O aço inox é utilizado para evitar a oxidação e o deterioramento das bases do aparato, as paredes destas bases foram revestidas por mica que é um isolante bastante utilizado em secadores de cabelo. Utilizou-se a mica, pois este material é resistente a temperaturas superiores a 500 °C, que foi a temperatura limite, atingida durante a eletrodifusão no quartzo.

Figura 20– Aparato para realização da eletrodifusão no quartzo natural.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O aparato possui dois eletrodos que foram conectados a uma bateria de corrente (tensão) contínua. Inicialmente utilizamos pilhas, mas devido à resistência interna, presente neste tipo de fonte, as baterias foram substituídas por uma fonte de corrente contínua. A solda envolvida entre os eletrodos de aço inoxidável e os fios Kantal foi de gás acetileno e oxigênio, chamada de soldagem oxiacetilênica, o que possibilitou a reutilização destes eletrodos durante os diversos processos de eletrodifusão que iríamos fazer.

Este protótipo deveria ser de fácil manipulação e durável, uma vez que, ao término de um processo, rapidamente poderíamos montá-lo e reutilizá-lo, por isso usamos uma mola e pequenos adaptadores de aço inox que ficaram em contato com um dos eletrodos e com uma das paredes isoladas com a mica.

Figura 21- Aparato completo e uma amostra de quartzo citrino.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A corrente foi medida com um amperímetro ligado ao sistema e a temperatura foi acompanhada com um termopar. Foi realizado um acompanhamento do aparato, de modo a medir se havia fuga de carga entre os eletrodos e a base do aparato, assim como, da mola e das bases, em todos os acompanhamentos antes, durante e depois da eletrodifusão mostraram que não havia nenhuma fuga de carga, ou seja, o material estava completamente isolado. O forno utilizado para fazer a elevação e controle de temperatura é o EDG (Modelo EDGON 3P).

Foram realizados quatro processos de eletrodifusão com este aparato (excluindo os testes). Realizamos a eletrodifusão no ar com um campo elétrico de intensidade de 1000 V/cm para a eletrodifusão do hidrogênio e 40 V/cm, para eletrodifusão do sódio. O contato entre a amostra e o eletrodo foi feito com grafite de modo a tornar a superfície de contato entre os materiais homogêneos, no sentido de que toda área dos eletrodos estariam em contato com a amostra.

Na eletrodifusão do sódio foi utilizado cloreto de sódio (NaCl) em solução do lado do eletrodo positivo com o propósito de difundir o sódio (Na^+) no material e o íon de cloro (Cl^-) seria facilmente atraído para o eletrodo, enquanto este mesmo eletrodo teria o papel de “empurrar” os átomos de sódio para dentro da amostra de quartzo^[41]. A inserção do sódio está associada à exclusão de outro íon alcalino, que no caso poderia ser Li, H, K ou o próprio sódio Na.

Figura 22- Aparato montado dentro do forno.



Fonte: Elaboração do próprio autor

O mesmo sistema foi utilizado para fazer o tratamento térmico das amostras. Ao todo, o aparato foi utilizado para a eletrodifusão de sódio e hidrogênio no quartzo citrino e hialino, assim como, nos tratamentos térmicos dos dois tipos de quartzo investigados neste trabalho.

Figura 23– Sistema completo pronto para início da eletrodifusão.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Por fim ao término do processo de eletrodifusão as amostras de quartzo citrino perdem o tom amarelado, ganhando a aparência do quartzo hialino.

Figura 24 – Quartzo citrino e hialino após os processos de eletrodifusão e tratamento térmico à 500°C



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2 INFRAVERMELHO E UV-VIS

Após o processo de eletrodifusão nas amostras de quartzo, foram realizadas medidas no UV-Vis no aparelho (*UV-VI-NIR – 3600 SHIMADZU*) da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, anteriormente foram realizadas medidas UV-Vis no aparelho fabricado pela *Varian* modelo *Cary 50* do Departamento de Física e Química (DFQ), sendo obtidos espectros semelhantes, no entanto, na faixa do ultravioleta o espectro da UFMG ficou mais bem definido, por essa razão, foi adotado neste trabalho.

Em uma etapa anterior às medidas no UV-Visível, algumas amostras de quartzo citrino foram submetidas à irradiação solar e a luz ultravioleta. Este processo foi realizado devido a um aparente escurecimento nos quartzos citrinos em amostras previamente estudadas.

Como já tínhamos feito o tratamento térmico das amostras de quartzo citrino à 500°C, resolvemos fazer um tratamento térmico a uma temperatura inferior, escolhemos 200°C por estar próxima à metade da temperatura já trabalhada, podendo posteriormente fazer

uma análise dos efeitos da temperatura nas amostras de quartzo. Este estudo prévio da relação da radiação solar com o escurecimento do quartzo é bem vindo porque ajudará nas pesquisas posteriores de escurecimento no quartzo verde, que tem valor comercial maior que o quartzo citrino.

Foram separadas duas amostras de quartzo citrino para passar pelo processo de irradiação ao sol e luz ultravioleta, assim como foi separada uma amostra para o tratamento térmico a 200°C. Por fim, mantivemos uma amostra do quartzo citrino como foi recebida no laboratório.

Foram realizadas medidas no infravermelho em todas as amostras de quartzo utilizadas neste trabalho, tais medidas foram realizadas no espectrômetro *Nexus 870 FT-IR* da *Nicolet*. O espectro foi obtido em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹ com scanner de 128 vezes. O espectro foi analisado de 3000 a 3600 cm⁻¹, o diâmetro da janela foi de 5 mm e os resultados são apresentados em gráficos de absorbância em função do número de onda. As amostras possuem espessuras de 0,7 à 0,8 mm com área variando entre 100 mm² e 150 mm².

4.3 RADIAÇÃO IONIZANTE

Após as análises espectroscópicas as amostras foram submetidas por 17 horas à radiação ionizante na Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) no aparelho GAMMACELL Com fonte de cobalto-60(⁶⁰Co).

As fontes de ⁶⁰Co são produzidas em reator nuclear a partir do isótopo ⁵⁹Co usando uma reação de captura radioativa de nêutrons térmicos. Este fenômeno é chamado de ativação do núcleo (o fenômeno de ativação do núcleo já foi descrito neste trabalho).

Todas as amostras deste trabalho foram expostas a radiação gama de uma fonte de ⁶⁰Co. A radiação gama é formada por ondas eletromagnéticas emitidas por núcleos instáveis, por isso sua penetração no material é maior, que as radiações alfa e beta que são constituídas de partículas, a radiação gama é considerada uma radiação indiretamente ionizante, porque interage individualmente com elétrons do material, transferindo sua energia a eles, esta energia acaba por ser superior à energia de ligação dos elétrons com o átomo, logo esses elétrons irão interagir com novos elétrons causando ionização de vários átomos do material.

As 12 amostras de quartzo deste trabalho foram submetidas à dose de radiação de 20KGy, onde, 1 Gray equivale à 1 joule por quilograma. Tendo por fim os seguintes aspectos:

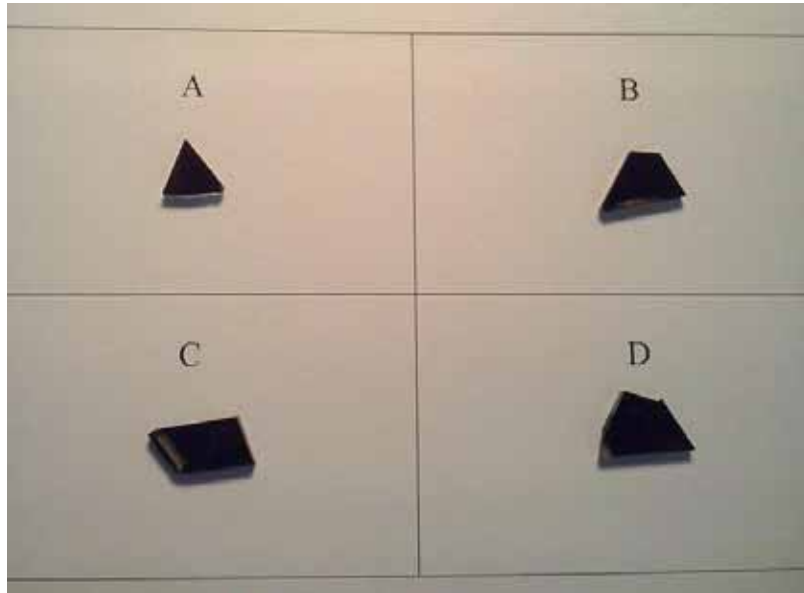
Figura 25 – Amostras de quartzo citrino e hialino, após exposição à radiação ionizante



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para analisar os efeitos da radiação ionizante no quartzo, foi realizado novamente medidas na região do infravermelho e UV-Vis. As amostras que passaram por exposição solar, ultravioleta e tratamento térmico à 200°C também passaram pela exposição à radiação ionizante, obtendo o aspecto mostrado pela FIGURA 26.

FIGURA 26-Amostras de quartzo citrino, após irradiação com fonte de cobalto-60, (A) Recebida; (B) Tratamento térmico à 200°C;(C) exposto ao sol e (D) exposto à radiação ultra-violeta



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foi utilizado como referencial o estudo de BAHADUR⁽¹⁴⁾ sobre as descobertas de KATS⁽¹³⁾, com relação aos defeitos OH⁻ e eletrodifusão (*sweeping*) nos cristais de quartzo natural. Portanto, no presente trabalho foi realizada análise do espectro infravermelho em quartzo que passaram pelo processo de eletrodifusão dos íons alcalinos, Na⁺ e H⁺ e exposição à radiação ionizante.

O estudo dessas impurezas se dá através das ligações Li-OH, Na-OH e Al-OH que são sensíveis ao infravermelho principalmente na faixa de 3200 a 3600 cm⁻¹ devido às ligações *stretching* já mencionadas neste trabalho⁽¹⁴⁾.

No quartzo natural as bandas de absorção para o centro Li-OH está na faixa de 3484 cm⁻¹, a do Na-OH está entre 3433 e 3451 cm⁻¹ e a do alumínio está localizada em duas bandas características uma em 3318 e a outra em 3380 cm⁻¹⁽¹⁴⁾.

As bandas em 3318 e 3380 surgem devido a um próton (H⁺) preso a um orbital não ligante *p* do oxigênio(O²⁻) adjacente ao alumínio substitucional (Al³⁺) no quartzo. A banda em 3380 cm⁻¹ é devido a um próton(H⁺) preso em uma das ligações longas entre o oxigênio (O²⁻) e o alumínio (Al³⁺) e a banda em 3318 resulta na captura pelo oxigênio de um próton(H⁺) na ligação curta, estes centros são chamados de Al-OH⁻ ou [AlO₄/H]⁰. Estes centros são chamados de E₁ e E₂, enquanto no quartzo sintético estas bandas só aparecem quando o quartzo é irradiado, no quartzo natural elas estão presentes naturalmente⁽¹⁴⁾.

As primeiras análises realizadas estão associadas ao processo de eletrodifusão nas amostras de quartzo citrino e hialino. Foi realizada eletrólise com campo elétrico de 1000 V/cm na eletrodifusão do hidrogênio e 40 V/cm na eletrodifusão do sódio este valores foram obtidos através de uma normalização pela espessura das amostras seguindo a seguinte equação:

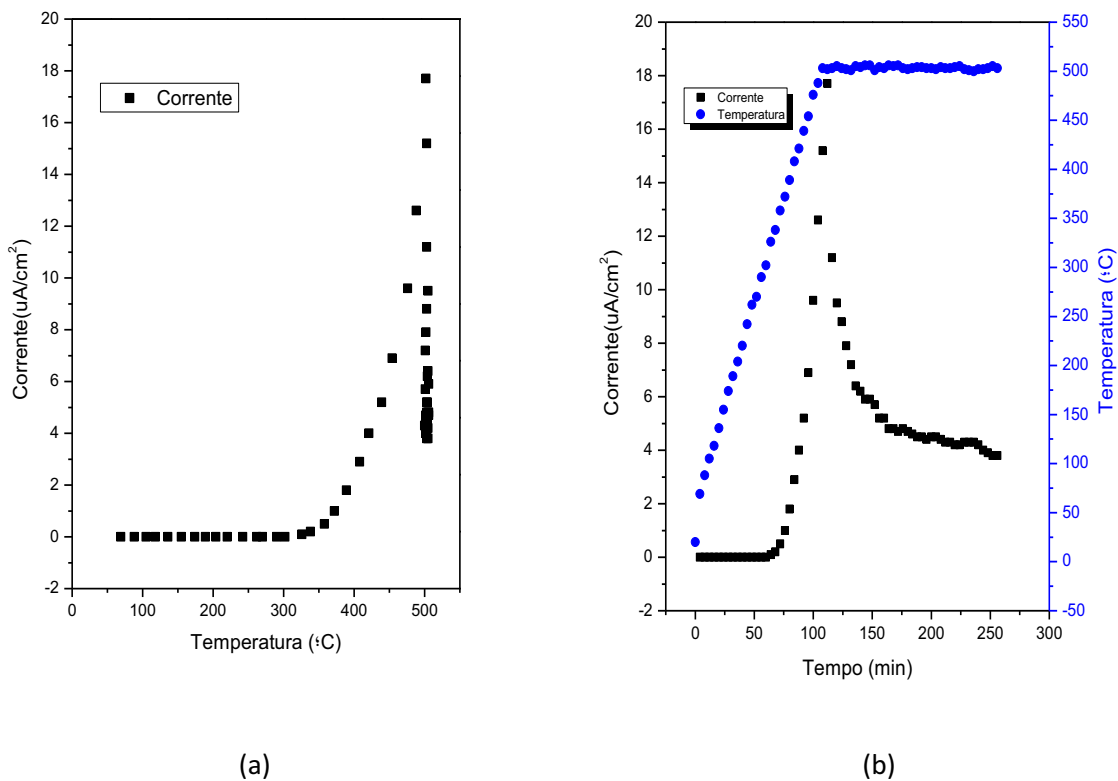
$$E = \frac{V}{d} \quad (7)$$

Nesta equação (E) é o campo elétrico, (V) é o potencial utilizado e (d) é a espessura da amostra. O processo de eletrodifusão com hidrogênio esta relacionado à eletrólise da água presente no ambiente.

A energia térmica fornecida ao quartzo faz com que os íons alcalinos presentes no quartzo ganhem certo grau de liberdade ao mesmo tempo em que moléculas de água estão sendo quebradas no processo de eletrólise. O eletrodo positivo (ânodo) atrai a hidroxila OH^- ao mesmo tempo em que repele os íons alcalinos presentes no quartzo e o íon H^+ na direção do eletrodo negativo (catodo). A eletrodifusão com o hidrogênio deve ocorrer com campo elétrico de intensidade maior que os íons alcalinos, devido ao fato que os íons alcalinos estão em sua maioria ligados a estrutura Si-O apenas pela força de atração de Coulomb^(42,43,44), enquanto o hidrogênio geralmente se associa adjacientemente a um oxigênio presente na ligação Al-O como na Figura 7.

O resultado específico dos íons eletrodifundido é apresentado em pares de gráficos: da curva de densidade de corrente(J) em função da temperatura (JxT) e outro da densidade de corrente e temperatura em função do tempo(JxTx t).

FIGURA 27 – Gráficos da densidade de corrente em função da temperatura (a) e densidade de corrente e temperatura em função do tempo (b) na eletrodifusão de hidrogênio no quartzo citrino.



Fonte: Elaboração do próprio autor

Na FIGURA 27 está ilustrada a curva de eletrodifusão de hidrogênio no quartzo citrino. Nele a curva assintótica está relacionada aos prótons da rede cristalina do quartzo que sofre uma difusão pelo material ⁽³¹⁾. À medida que a taxa de aquecimento aumenta é verificado que a taxa da corrente também aumenta (Fig-28b). A corrente apresentada no gráfico é chamada de corrente de eletrólise, que é devido aos íons dentro do material que percorrem o caminho, do eletrodo positivo ao negativo. Entende-se como ciclo de eletrólise, as fases de aquecimento partindo da temperatura ambiente, com campo aplicado, até a temperatura de 500°C atingida pelo forno, chamada de temperatura de eletrólise. A intensidade da corrente varia com o formato do aparato utilizado para realizar a eletrodifusão⁽⁴⁵⁾.

O comportamento assintótico da corrente é verificado para todos os gráficos de eletrodifusão. Com relação ao aparecimento da corrente (figura 28), a temperatura onde se inicia o surgimento da corrente esta por volta de 325°C, depois de fixada a temperatura em 500°C a corrente decai no tempo, tal comportamento é explicado devido à influência da temperatura e da intensidade do campo elétrico pré-estabelecido.

A energia térmica fornecida ao sistema faz com que os íons H⁺ e alcalinos, se desprendam dos centros de impurezas, o campo elétrico orienta estes íons a caminho de um dos eletrodos, quanto mais energia é fornecida ao sistema, mais íons estão se deslocando. Quando esta energia é fixada não há mais aumento no número de íons deslocados para os eletrodos, posteriormente estes íons estão se rearranjando em novos centros cuja energia térmica para desprendê-los desses novos centros deve ser cada vez maior, portanto há uma queda no número de íons alcalinos percorrendo a amostra, logo, a corrente após as trocas de íons no material acabam por se estabilizar, neste momento a eletrodifusão esta concluída, pois todos os íons que estão entrando no material também estão saindo ⁽⁴⁵⁾.

Para que o processo de eletrodifusão seja considerado completo é analisado o comportamento da corrente, o processo de eletrodifusão é considerado completo quando a corrente permanece estável ⁽³¹⁾.

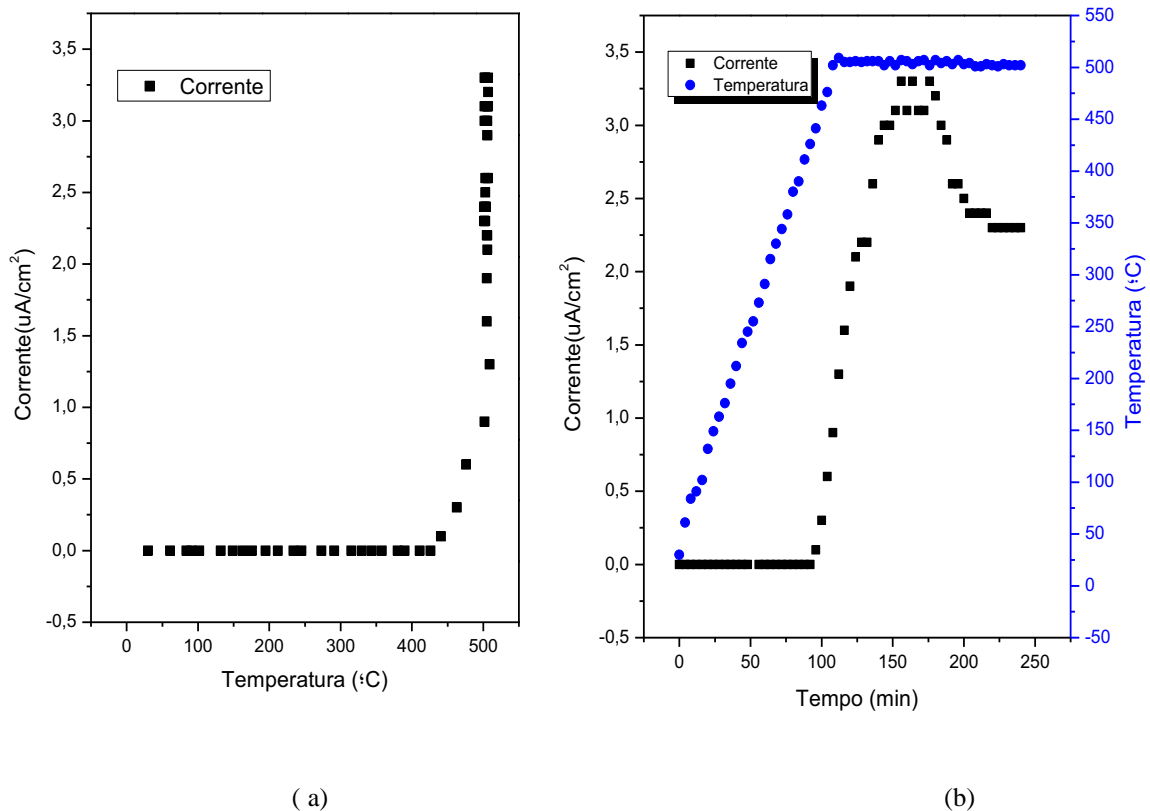
Ainda com relação à eletrodifusão, pode-se comprovar a sua efetividade através dos gráficos de espectroscopia no infravermelho uma vez que a eletrodifusão de íons alcalinos faz com que haja mudança nas posições e nas intensidades das bandas referentes ao íon eletrodifundido, contudo, não ha alteração na posição dos defeitos [AlO₄/H]⁰, também é notado um aumento desta banda na eletrodifusão do hidrogênio^(14,30). A FIGURA 28,

está relacionada à eletrodifusão de sódio no quartzo citrino, o campo elétrico utilizado foi de 40 V/cm. Os parâmetros utilizados para a montagem dos gráficos seguem os mesmos critérios do gráfico anterior. É possível notar que: a corrente de eletrólise se inicia a uma temperatura maior que a do gráfico anterior; o valor da corrente é bem menor e; há um descompasso entre

a corrente de eletrólise e a temperatura. Esperava-se que à medida que a temperatura se estabilizasse a corrente deveria cair e posteriormente se manter constante, no entanto, vemos que a corrente, continua a aumentar durante um tempo e depois decresce até se estabilizar em $2,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Embora o comportamento não esperado da corrente iônica, pouco se pode afirmar sobre os efeitos causados por esse fenômeno, a corrente continua tendo o mesmo padrão das curvas anteriores, este pode ser um efeito do campo elétrico estabelecido, pois a Figura 29 apresenta o mesmo fenômeno, para uma amostra de quartzo hialino com o mesmo campo elétrico aplicado. Este efeito também pode ocorrer devido à espessura da amostra, uma vez que, a temperatura na mesma pode continuar a subir, mesmo depois que a taxa de aquecimento foi cessada, ou seja, depois de estabelecida a temperatura fixa de 500°C , isso faz com que a corrente iônica momentaneamente aumente, em consequência observa-se um retardamento na sua queda, que é verificada minutos depois.

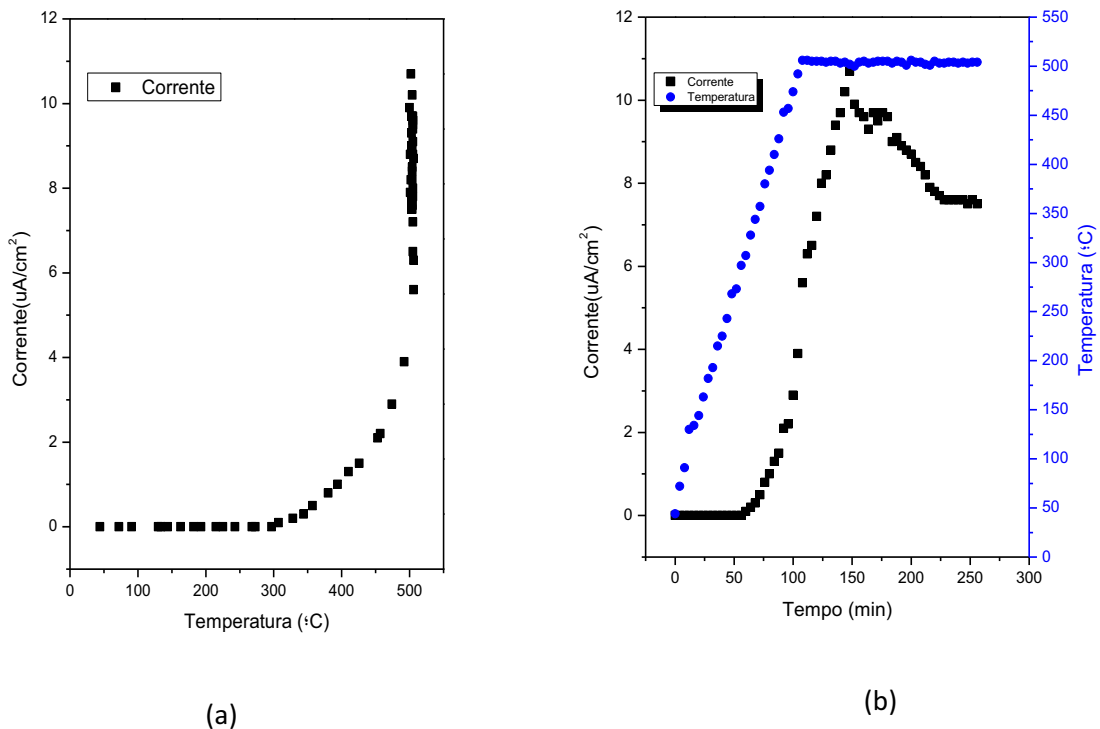
FIGURA 28 – Curvas de eletrodifusão de sódio no quartzo citrino (a) curva da densidade de corrente em função da temperatura e (b) densidade de corrente em função do tempo e rampa de temperatura



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Destaca-se na Figura 29 (a), a intensidade da corrente iônica no quartzo hialino, uma vez que, mesmo o campo sendo normalizado, em relação às diferentes espessuras das amostras, a densidade de corrente iônica do quartzo hialino é visivelmente maior quando comparada com a amostra de quartzo citrino FIGURA 28(a), submetido a um campo elétrico de mesma intensidade.

Figura 29 – Curvas de eletrodifusão no sódio no quartzo hialino (a) densidade de corrente em função da temperatura e (b) densidade de corrente em função do tempo e rampa de temperatura



Fonte: Elaboração do próprio autor

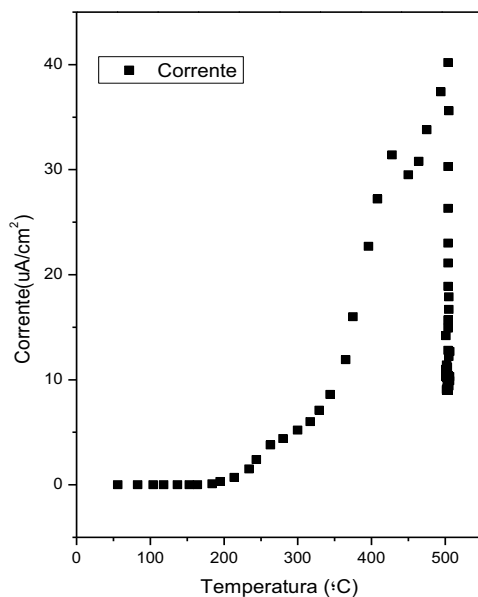
O gráfico de eletrodifusão de hidrogênio no quartzo hialino Figura 30, é semelhante ao do quartzo citrino FIGURA 27.

Com relação à corrente de eletrólise pode-se dizer que no quartzo hialino ela é maior que no quartzo citrino, uma vez que, os campos estão normalizados pela espessura da amostra e o efeito é observado também para a eletrodifusão de sódio que acontece em um campo menor.

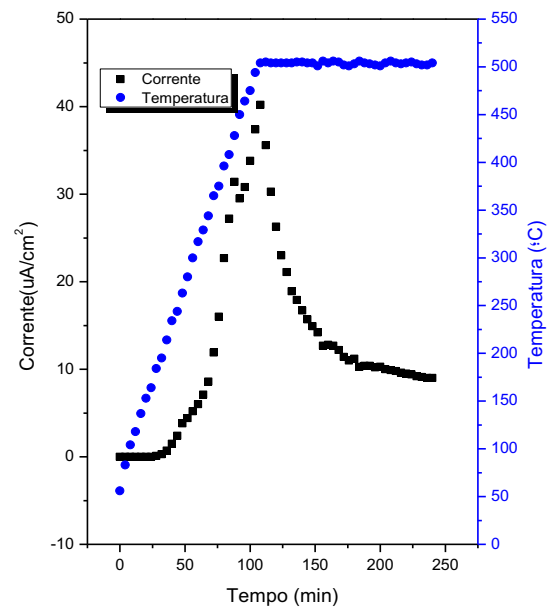
Tendo em vista que utilizou-se o mesmo aparato, pode-se dizer que há uma maior facilidade na difusão dos íons pelo quartzo hialino em relação ao citrino, entretanto, pouco se pode afirmar sobre as causas deste efeito.

A Figura 30 apresenta picos próximos a 270°C e 430°C, não há certeza sobre quais dos picos é responsável pelo movimento dos íons, porém este efeito na corrente de eletrólise é característico de íons se movimentando, ou seja, sendo trocados por outros íons.

Figura 30 – Curva de eletrodifusão no quartzo hialino (a) densidade de corrente em função da temperatura e (b) densidade de corrente em função do tempo e rampa de temperatura



(a)



(b)

Fonte: Elaboração do próprio autor.

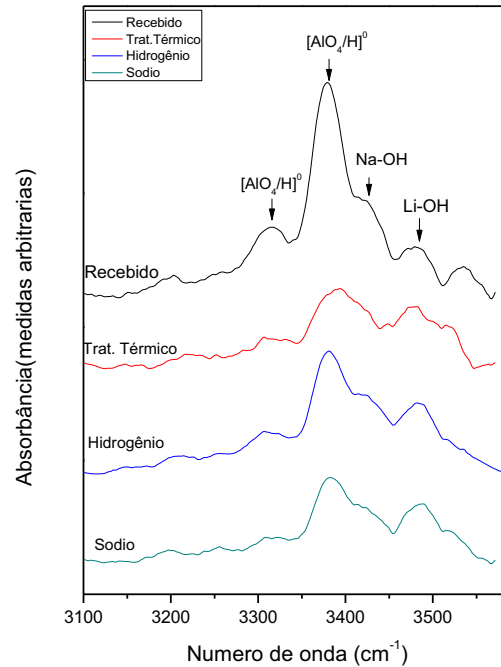
Existem efeitos eletrônicos ligados a recombinação de elétrons-buraco que ocorrem a altas temperaturas, estes efeitos podem estar ligados aos picos observados nos gráficos acima, especula-se que o pico por volta de 430°C pode estar relacionado à troca iônica entre íons alcalinos e prótons (H^+) que são difundidos pelo material, isso por que a energia para movimentar os átomos de hidrogênio pelo material deve ser maior que os íons alcalinos, contudo, pouco se pode afirmar somente com os gráficos de eletrodifusão.

Para estudar os efeitos da eletrodifusão no quartzo citrino e hialino foi utilizada a técnica do infravermelho, porque os efeitos das trocas iônicas são sentidos em escalas vibracionais e as substituições mencionadas nos gráficos de eletrodifusão estão relacionadas às ligações OH⁻ junto aos íons alcalinos monovalentes que estão presentes no material.

Os gráficos na região do infravermelho de um conjunto de amostras de quartzo citrino são apresentados na Figura 1 e Figura 31. Inicialmente bandas específicas estão sendo comparados em relação ao posicionamento e intensidade. As bandas analisadas são em 3318, 3380, 3428 e 3484 cm⁻¹ estas bandas estão relacionadas aos centros [AlO₄/H]⁰, [Na-OH] e [Li-OH].

O centro [AlO₄/H]⁰ possui duas bandas de absorção. As bandas em 3318 e 3380 cm⁻¹ estão relacionadas a um próton (H⁺) preso a um orbital do oxigênio adjacente ao alumínio, o primeiro é devido a um próton (H⁺) preso na ligação curta, também chamado de (E₂), enquanto o segundo é devido a um próton preso há ligação longa entre um alumínio substitucional e o orbital *p* não ligante de um oxigênio adjacente (Figura 7), chamado de (E₁).

Figura 31 – Espectro infravermelho de um conjunto de amostras de quartzo citrino, submetidos ao tratamento térmico, eletrodifusão com hidrogênio e sódio comparadas com a amostra como recebida.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise a seguir esta relacionada aos processos realizados com cada amostra, os gráficos foram colocados na mesma linha base, foi feito a normalização por meio da espessura de cada amostra, logo os resultados a seguir, nos dá indícios do que ocorre com os centros estudados nesse trabalho.

A causa da forte banda em 3380cm^{-1} no gráfico da amostra recebida FIGURA 32, pode ser explicada devido a ação da exposição do material a radiação durante longo anos o que acarretou na formação dos centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, estudos anteriores⁽⁴⁵⁾ desta banda mostraram que ela decresce drasticamente para tratamentos térmicos à 400°C por longas horas, vemos que o tratamento térmico realizado à 500°C causa um efeito semelhante, podemos dizer que o efeito térmico é destrutivo aos centros de defeitos $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

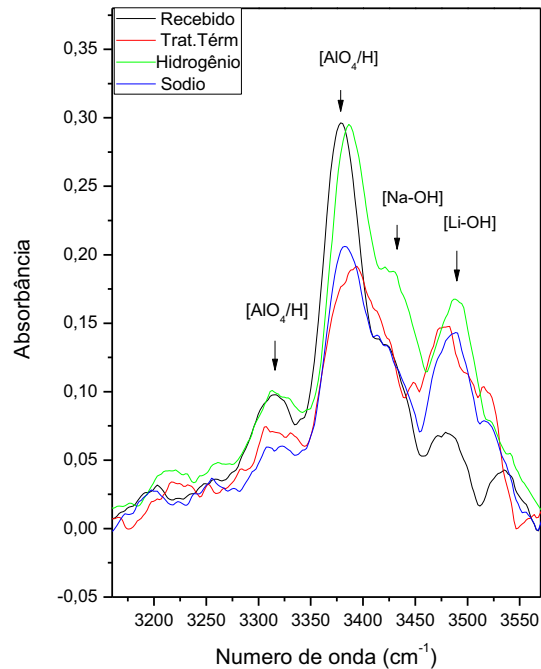
O efeito da eletrodifusão no quartzo citrino com campo de 1000 V/cm^2 é de reconstrução no centro E_1 do alumínio, não foi observado o mesmo efeito para o centro E_2 , nota-se também uma definição na banda referente ao lítio. Mesmo sobre alto campo elétrico o centro do lítio e do sódio não parece ser afetado, a formação destes centros é desconhecida, contudo, elas são relatadas em trabalhos anteriores^(12, 14, 30,45), estes estudos relacionam a

maioria das absorções observadas no espectro infravermelho do quartzo natural aos íons Li^+ [42].

A eletrodifusão com sódio tem o mesmo efeito da eletrodifusão do hidrogênio, embora, tenha intensidade inferior, vemos que as bandas em 3380 e 3484 cm^{-1} estão bem definidas. A FIGURA 32 mostra as linhas de absorção nas amostras de quartzo citrino para cada tratamento realizado.

O gráfico de eletrodifusão do sódio se assemelha ao gráfico do tratamento térmico, as bandas de absorção tem intensidades praticamente iguais, inexplicavelmente o tratamento térmico na amostra de quartzo citrino esta repleto de bandas que sobrepõem os centros estudados, estas bandas não aparecem nas amostras eletrodifundidas e são formadas pela recombinação dos centros devido a energia térmica fornecida as amostras e o campo elétrico aplicado.

FIGURA 32– Sobreposição de espectros infravermelho do quartzo citrino. Antes e após os processos de tratamento térmico a 500°C, eletrodifusão de hidrogênio e Eletrodifusão de sódio.

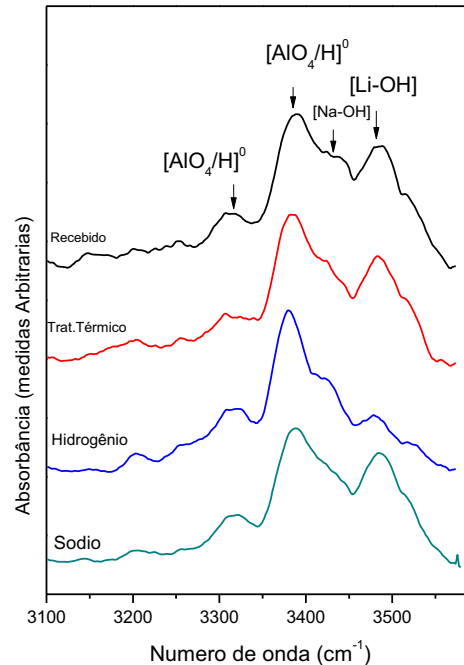


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A eletrodifusão no quartzo hialino, tem efeitos semelhantes ao quartzo citrino (Figura 33), entretanto, na eletrodifusão de hidrogênio vemos que o pico em 3484 cm^{-1} referente ao centro [Li-OH] praticamente desaparece, provavelmente os íons Li deste centro são varridos ao mesmo tempo em que os íons H^+ estão entrando no material, assim, as bandas referente aos centros E_s são mais definidas.

Esta análise vai ao encontro do gráfico de eletrodifusão realizada com campo de 1000 V/cm , o pico naquele gráfico estava sendo relacionado à remoção de íons alcalinos (Figura 30), sendo trocados por íons H^+ o espectro infravermelho corrobora com as informações uma vez que o decréscimo da banda em 3484 é notável em relação aos outros gráficos.

Figura 33- Espectro infravermelho de um conjunto de amostras de quartzo Hialino, submetidos ao tratamento térmico, eletrodifusão com hidrogênio e sódio comparadas com a amostra como recebida.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A eletrodifusão com sódio apresentou certas complicações, vemos que a faixa relacionada neste trabalho ao sódio 3433 a 3451 cm^{-1} fica sobreposta a outras bandas que não foi possível definir, o mesmo acontece com a banda relacionada ao lítio.

É importante dizer que, os íons que entram no material não necessariamente preenchem o lugar dos íons que estão sendo varridos e detectados no infravermelho.

Um exemplo pode ser dado com relação aos centros do lítio como $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ que não é detectado na espectroscopia infravermelho este pode fornecer os íons alcalinos Li que são desalojados deste centro devido a energia térmica recebida e que podem se unir a um OH^- formando o centro $[\text{Li-OH}]$ o que faz com que a banda do lítio se destaque no gráfico referente a eletrodifusão com sódio, vemos que mesmo com a ausência do campo elétrico o efeito é semelhante tendo em vista o gráfico do tratamento térmico.

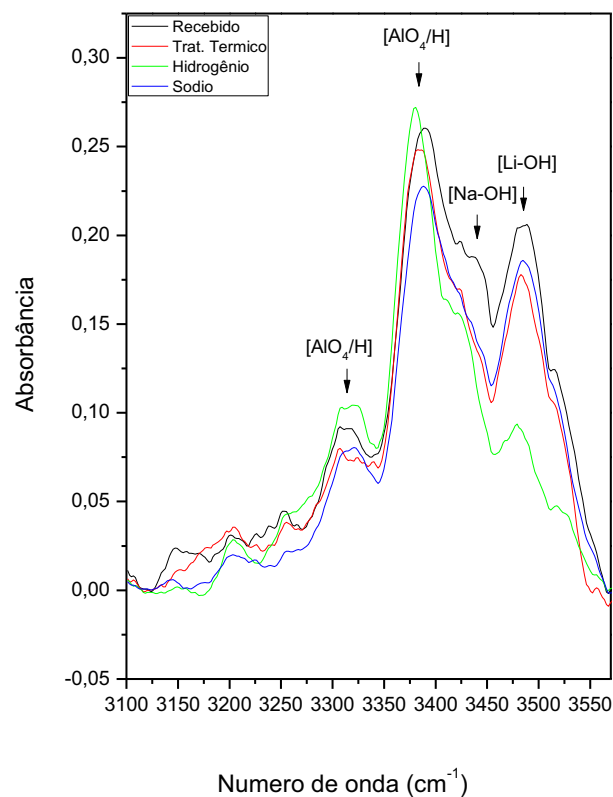
Em relação ao sódio a falta de definição deste pico pode ser explicada pelo mesmo raciocínio. Quando aplica-se um campo elétrico e retiramos íons alcalinos do material, dentre estes íons também se encontra o sódio, assim como lítio, potássio e hidrogênio, contudo já foi dito que a eletrodifusão com o hidrogênio necessita de maior energia porque a ligação entre o

hidrogênio adjacente a um oxigênio é mais intensa que a ligação entre os íons substitucionais de alumínio e a impureza alcalina, isso faz com que diminua os centros em que os íons de sódio podem preencher.

Existem ainda diversos centros de defeitos relacionados aos íons alcalinos e íons substitucionais que podem estar absorvendo os íons de sódio que são difundidos pelo material e que não são detectados pela espectroscopia no infravermelho.

As investigações anteriores mostram que a banda característica da eletrodifusão do sódio estaria entre 3433 e 3451 cm^{-1} ^(12, 14, 45), para se colocar íons de sódio no material e não correr o risco de difundir outros íons alcalinos presentes na atmosfera, deveríamos colocar as amostras em uma situação propícia evitando ao máximo a presença de hidrogênio presente no vapor d'água, tal situação seria durante o procedimento de eletrodifusão ao realizar o experimento no vácuo ou com gás inerte sem vapor d'água. A figura exibe os gráficos no processo de eletrodifusão de íons alcalinos no quartzo hialino.

Figura 34- Espectro infravermelho do quartzo hialino. Amostra como recebida no laboratório, submetida ao tratamento térmico a 500°C , eletrodifusão de hidrogênio e Eletrodifusão de sódio.

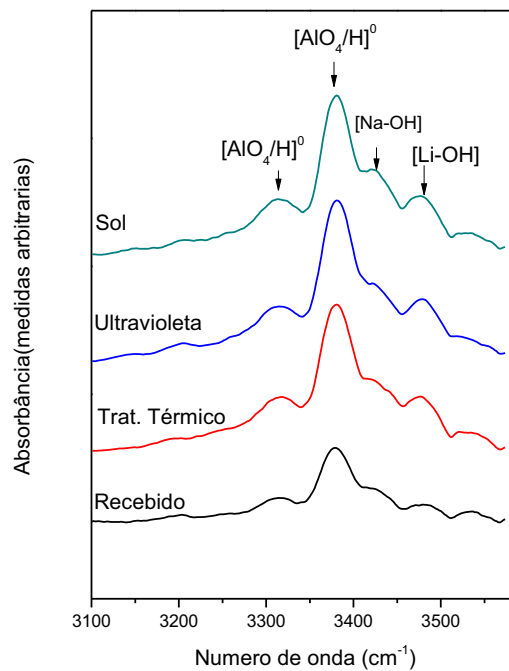


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Foram realizadas medidas no infravermelho com quartzo citrino exposto 24 horas a raios ultravioletas e 24 horas exposto ao sol, também foi realizado tratamento térmico a 200°C de uma das amostras de quartzo citrino, estas amostras foram comparadas entre si e com a amostra como recebida no laboratório.

O intuito é saber se há participação nos centros de defeitos estudados neste trabalho com o escurecimento das amostras de quartzo citrino, não houve análise no quartzo hialino porque nas análises prévias foi observado que não há nenhum efeito referente ao escurecimento nas amostras desse tipo de quartzo.

Figura 35 – Conjunto de espectro infravermelho em amostras de quartzo citrino submetidas à exposição solar, exposição à radiação ultravioleta, tratamento térmico em 200 °C e amostra como recebida no laboratório.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 35 ilustra os gráficos referentes às análises espectroscópicas no infravermelho nos diferentes processos em que passaram as amostras de quartzo citrino. O tratamento térmico a 200°C foi realizado devido já termos feito anteriormente um tratamento térmico a 500°C, desta vez resolvemos analisar os efeitos de um tratamento térmico com uma temperatura menor.

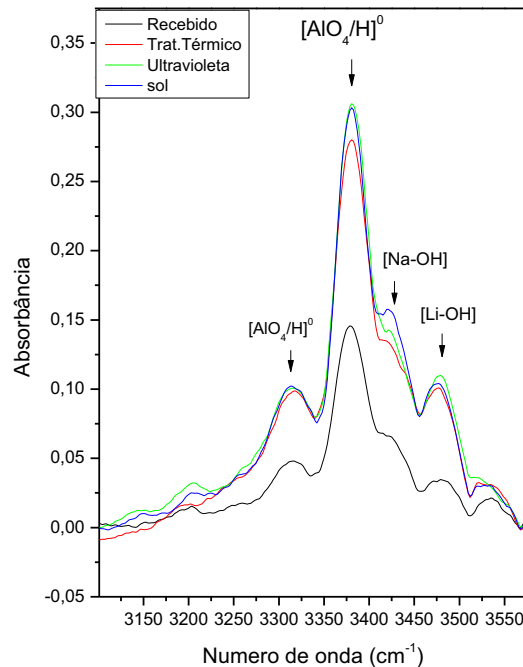
O efeito do tratamento térmico em menor temperatura é praticamente o inverso do que foi realizado anteriormente. Vimos que a 500°C os centros relacionados ao alumínio e o lítio sofrem um processo de decrescimento, no entanto para temperaturas inferiores notamos que há formação destes centros este efeito segundo alguns autores ^(14, 44) é devido ao relaxamento das vibrações O-H⁽¹⁴⁾.

Não há diferenças entre os gráficos com exposição à radiação ultravioleta e solar em relação à amostra com tratamento térmico, esse efeito é importante porque o gráfico considerado para relacionar os efeitos das respectivas exposições à radiação é justamente o tratamento térmico porque o gráfico como recebido vem carregado de efeitos de acúmulo de radiação natural após o tratamento térmico pode-se comparar e relacionar os efeitos com os centros estudados.

A semelhança entre os gráficos acima, incluindo a amostra como recebida no laboratório, nos asseguraria dizer que a causa do escurecimento exclusivo das amostras de quartzo citrino trazidas a este laboratório, não estaria relacionada aos centros de alumínio relacionados com as vibrações O-H, muito menos com os centros alcalinos estudados neste trabalho, porém esta afirmação carece de mais análises, principalmente aumentando o tempo de exposição do material a radiação solar e ultravioleta ou, como foi feito, expondo as amostras à radiação ionizante e novamente fazendo medidas no infravermelho.

A ausência de mudanças significativas nos gráficos mencionados acima não permite dizer que o efeito de esfumaçamento do quartzo citrino não é vibracional e que o efeito da radiação ultravioleta não é molecular, no entanto este efeito pode ser puramente eletrônico, por isso foram realizadas medidas no UV-Vis para identificar mudanças significativas que podem ser correlacionadas com o escurecimento do quartzo estudado. Na Figura 36 estão os gráficos no infravermelho do quartzo citrino submetidos aos processos de exposição ao sol, ultravioleta, tratamento térmico e amostra como recebida.

Figura 36– Espectro infravermelho do quartzo citrino submetido à exposição solar, exposto a radiação ultravioleta, Tratamento térmico e amostra como recebida no laboratório.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

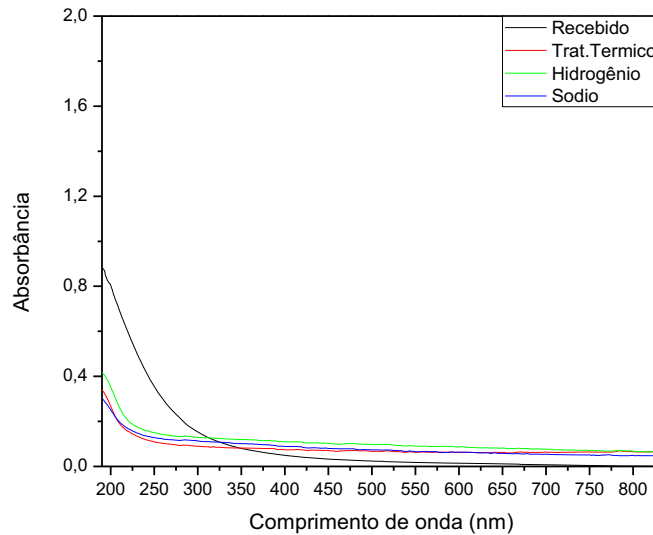
Uma consequência do tratamento térmico a altas temperaturas no quartzo natural é a perda de sua coloração devido à recombinação dos centros de impurezas o que pode ser observado com o gráfico no UV- Visível da Figura 37 com quartzo citrino submetido ao tratamento térmico e eletrodifusão a 500°C.

Não há diferença espectroscópica entre a amostra que passou por tratamento térmico e as amostras que passaram pelo processo de eletrodifusão. A amostra como recebida tem uma forte banda de absorção na faixa de 190 nm seguindo até próximo a 400 nm.

Nesta faixa estão localizados centros importantes do quartzo como o centro E' que esta localizado por volta de 230nm, relacionado a uma vacância de oxigênio adjacente a um átomo de silício $[\text{SiO}_3]$ e o centro $[\text{AlO}_4]^\ominus$ (relacionado à vacância em um oxigênio adjacente ao alumínio) ⁽⁴⁶⁾, A absorção próxima a 200nm, também é atribuída à transições eletrônicas dentro de níveis de energia da banda de valência.

Nada se pode afirmar sobre a ação do campo elétrico nas amostras que passaram pela eletrodifusão, porque os espectros são iguais a amostra que passou apenas pelo tratamento térmico.

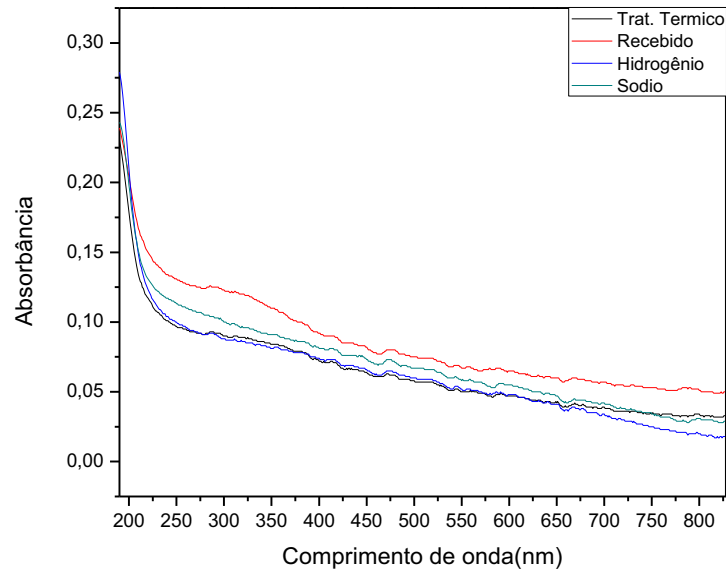
Figura 37– Espectro óptico do quartzo citrino submetido aos processos de tratamento térmico, eletrodifusão de hidrogênio e sódio comparado com a amostra trazida ao laboratório.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

No quartzo hialino representado pelo espectro da Figura 38, não é possível ver a extensa banda de absorção encontrada para o quartzo citrino, existe uma banda próxima a 300 nm que não sabemos a que centro ela esta relacionada, mas esta banda apresenta uma absorção muito baixa quando comparada com amostras de quartzo citrino, é notado que ele praticamente desaparece quando se é realizado tratamento térmico a temperatura de 500°C, o deslocamento desta banda pode ser explicado pela redução da absorvância em toda faixa de comprimento de onda do quartzo hialino e pode ser que a leitura de outras bandas afetem a leitura deste centro⁽⁴⁶⁾.

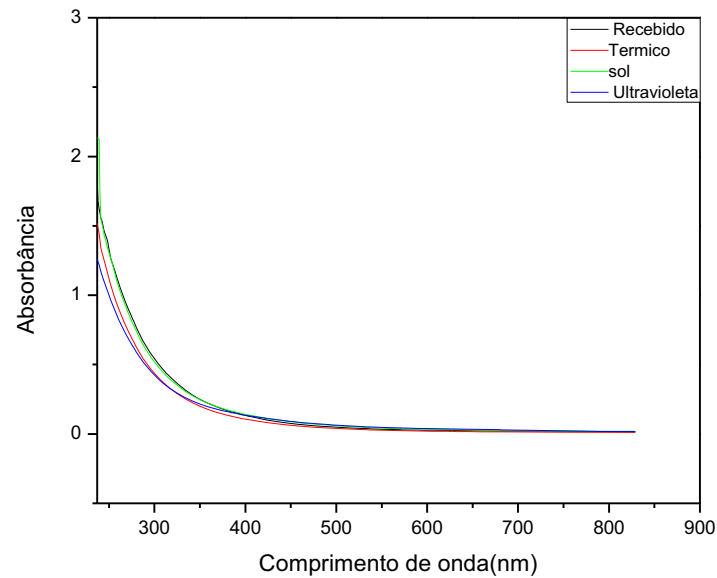
Figura 38 – Espectro óptico do quartzo hialino após o tratamento térmico, eletrodifusão de hidrogênio e sódio sendo comparado com a amostra como recebida no laboratório.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise do quartzo citrino que passou pelo processo de exposição ao sol, ultravioleta e tratamento térmico de 200°C (Figura 39) é semelhante à amostra como recebida no laboratório, podemos dizer que a energia térmica fornecida quando se deseja minimizar o centro com uma vacância de oxigênio não deve ser escolhida aleatoriamente, esta temperatura deve estar por volta dos 500°C, os gráficos referentes à exposição solar e ultravioleta são idênticos ao gráfico com tratamento térmico a 200°C, em consequência, pode-se dizer que o efeito de escurecimento pode não estar ligado aos centros estudados, porque a absorção do quartzo com tratamento térmico não causa efeito de escurecimento, enquanto a exposição à luz solar e a radiação ultravioleta são os agentes causadores do escurecimento no quartzo.

Figura 39 – Espectros ópticos de quartzo citrino submetidos à exposição, solar, ultravioleta e tratamento térmico a 200°C, comparado com a amostra trazida ao laboratório.



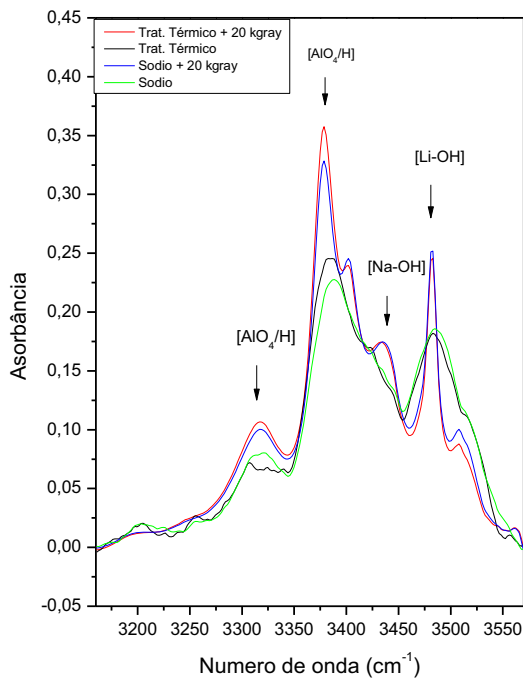
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Sabe-se que a energia na região do ultravioleta é da ordem de 3 a 4 eV, aparentemente essa energia não causa mudanças significativas nos centros estudados neste trabalho.

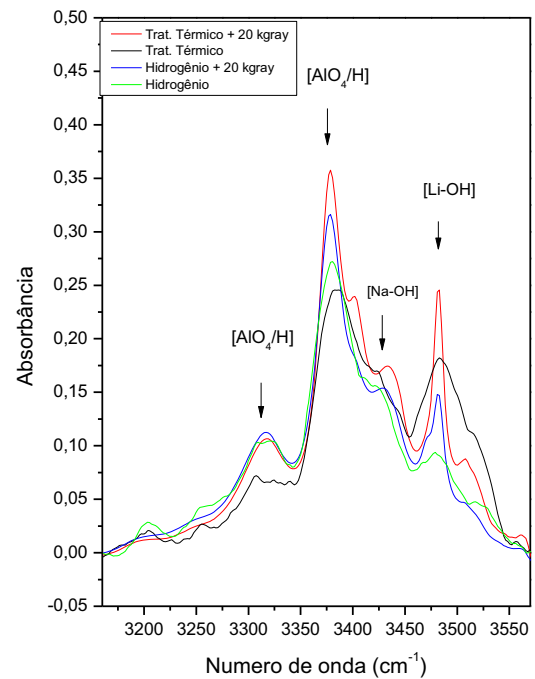
Para estudar as causas do escurecimento do quartzo e o efeito da eletrodifusão, foi realizada a exposição do material a radiação ionizante, como já mencionado as amostras foram irradiadas por meio de uma fonte de radiação gama, sendo expostas a uma dose de 20kGray, após a irradiação foi notado o escurecimento das amostras como na FIGURA 26 e os efeitos da radiação no quartzo submetido a eletrodifusão foi analisado novamente por meio da espectroscopia infravermelho e no UV-Vis.

Figura 40 – Gráficos Infravermelho de quartzo hialino, submetido à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante.(a) Eletrodifusão de sódio; (b) Eletrodifusão de Hidrogênio.

a)



b)



Fonte: Elaboração do próprio autor

Os efeitos da radiação, no quartzo hialino submetido ou não à eletrodifusão de sódio Figura 40(a), é observado pelas bandas em 3318, 3380, 3428 e 3484 respectivamente relacionadas ao centro $[AlO_4/H]$, $[Na-OH]$ e $[Li-OH]$.

A análise dos gráficos de tratamento térmico e sódio que passaram pela irradiação (Figura 40(a)), indica que o processo de eletrodifusão de sódio na amostra de quartzo hialino, não tem efeito significativo quando essas amostras são irradiadas, o crescimento das bandas relacionadas ao centro $[AlO_4/H]$, não está associada a diminuição da banda em 3384 cm^{-1} , como estudos anteriores apontavam, logo, o centro $[Li-OH]$ não pode ser considerado o precursor do aumento do centro $[AlO_4/H]^0$. As bandas em 3403 cm^{-1} e 3510 cm^{-1} provavelmente estão associadas a íons alcalinos, uma vez que, aparecem nas amostras de sódio e tratamento térmico irradiadas Figura 40 (a), mas, não são notadas no gráfico de hidrogênio

irradiado Figura 40 (b), contudo, nada se pode afirmar sobre a sua origem, muito menos dos seus precursores.

A eletrodifusão de hidrogênio, na amostra de quartzo hialino, inibe a formação de centros de lítio, este efeito pode ser observado pela banda de absorção em 3484cm^{-1} da Figura 40(b), mesmo o quartzo hialino sendo irradiado, a formação do centro do lítio fica abaixo da amostra que passou apenas pelo tratamento térmico, contrariando o efeito do gráfico anterior Figura 40 (a), onde a banda referente ao lítio acompanha o gráfico da amostra que foi irradiada, contudo, assim como no gráfico ao lado temos que a exposição a radiação gera aumento nos centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

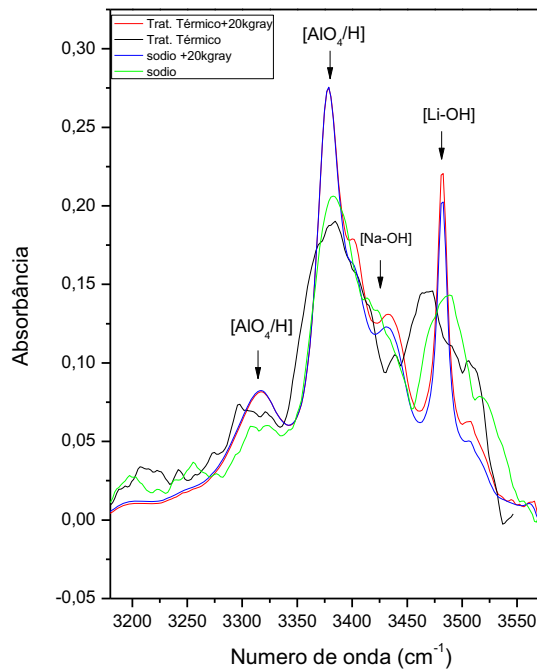
Na Figura 41 são apresentados os gráficos da radiação no quartzo citrino submetido à radiação ionizante, as bandas analisadas são as mesmas do gráfico anterior, nota-se que na Figura 41 (a), ligada a eletrodifusão de sódio, os gráficos das duas amostras que passaram pelo processo de irradiação são praticamente iguais, esse efeito indica que o processo de eletrodifusão do sódio não interfere nos centros estudados neste trabalho.

A inibida presença do centro característico do sódio $[\text{Na-OH}]$ em 3428cm^{-1} , indica que este centro não é afetado no processo de eletrodifusão, e mesmo após a irradiação nota-se que os efeitos da eletrodifusão de sódio é mínima, no sentido de que, no comparativo entre a amostra que passou pelo processo de eletrodifusão e a amostra que passou apenas pelo tratamento térmico, apresentem após a irradiação bandas de absorção de intensidades praticamente iguais.

A irradiação no quartzo citrino submetido à eletrodifusão de hidrogênio, Figura 41 (b), Apresenta como em todos os outros uma grande banda de absorção referente ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ em 3380cm^{-1} , porém semelhante aos efeitos da eletrodifusão no quartzo hialino, a banda em 3484cm^{-1} , da amostra submetida a eletrodifusão possui intensidade menor, quando comparada com a amostra submetida ao tratamento térmico.

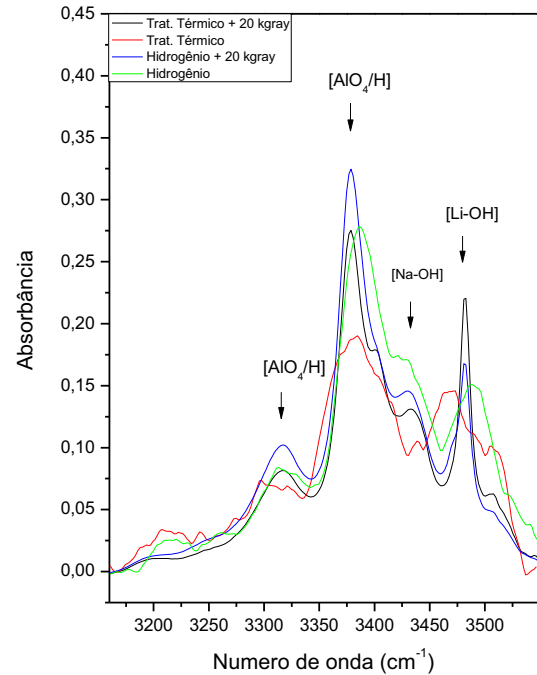
Em ambos os casos as análises na região do infravermelho mostra a efetividade da eletrodifusão de hidrogênio, uma vez que, a aplicação do campo elétrico junto à temperatura de eletrólise, varre as impurezas alcalinas trocando-as pelo hidrogênio, dessa forma as bandas referentes às impurezas alcalinas não deveriam ser de mesma intensidade que as bandas que passaram apenas pelo tratamento térmico e esse efeito é observado em ambos os gráficos que passaram pelo processo de eletrodifusão do hidrogênio.

Figura 41 – Gráficos Infravermelho de quartzo citrino, submetido à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante.(a) Eletrodifusão de sódio; (b) Eletrodifusão de Hidrogênio.



a)

Fonte: Elaboração do próprio autor.



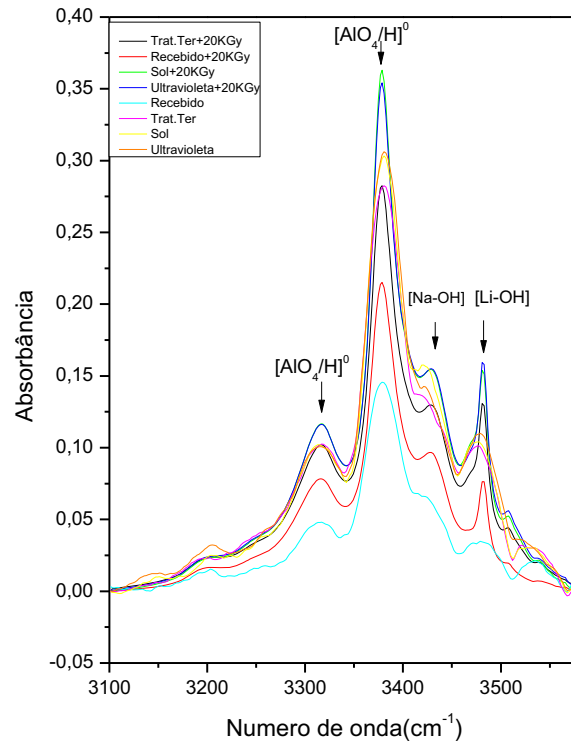
b)

O comparativo das amostras que passaram por exposição solar, tratamento térmico a 200°C e exposição ultravioleta, junto à amostra nas condições como recebida no laboratório é mostrado na Figura 42.

Todas as amostras passaram pelo processo de exposição à radiação ionizante, baseado neste gráfico é observado o crescimento nos centros estudados neste trabalho, por isso temos que em caráter geral a exposição à radiação causa o aumento dos centros relacionados às impurezas alcalinas e ao hidrogênio.

Nota-se que a radiação tem menor efeito no centro $[AlO_4/H]^0$ da amostra que passou pelo tratamento térmico, o mesmo não se pode dizer dos centros relacionados as impurezas alcalinas, pois no mesmo gráfico é observado a formação do centro $[Li-OH]$. Nos outros gráficos é observado o crescimento em ambos os centros.

Figura 42 – Gráfico das amostras inicialmente submetidas a exposição solar, tratamento térmico a 200°C, exposição ultravioleta e amostra como recebida no laboratório e posteriormente submetidas à radiação ionizante.

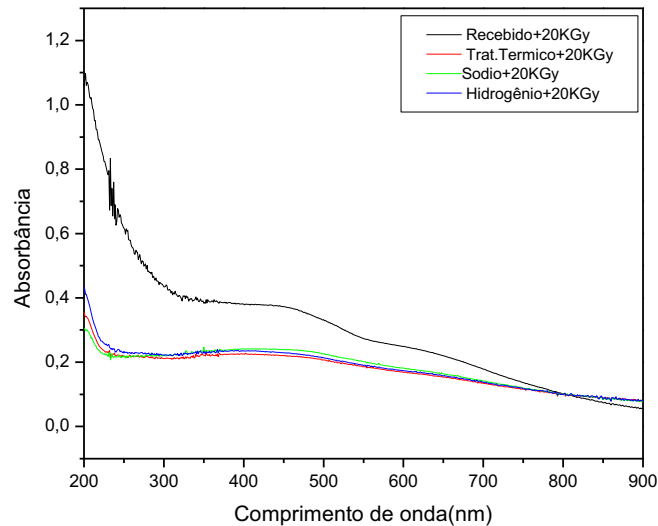


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise na região do infravermelho nos dá indício da difusão de impurezas alcalinas e hidrogênio nas amostras de quartzo. Para avaliar os efeitos dessas impurezas na formação de cor do quartzo as amostras foram submetidas à análise UV-Vis e após esse processo foram submetidas à exposição à radiação ionizante, o resultado foi o escurecimento das amostras utilizadas nesse trabalho, tal efeito pode ser observado pela Figura 25 e FIGURA 26.

Pode-se então avaliar os efeitos da eletrodifusão no quartzo irradiado através das análises na região do visível, a Figura 43 esta relacionada aos gráficos das amostras de quartzo citrino após as amostras serem irradiadas.

Figura 43- Gráficos UV-Vis das amostras de quartzo citrino após serem submetidas à dose de radiação ionizante.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As bandas de absorção observadas em 430 nm e 620 nm são relacionadas ao centro $[AlO_4]^0$ este centro está presente em todas as amostras deste trabalho submetidas a irradiação da fonte ^{60}Co .

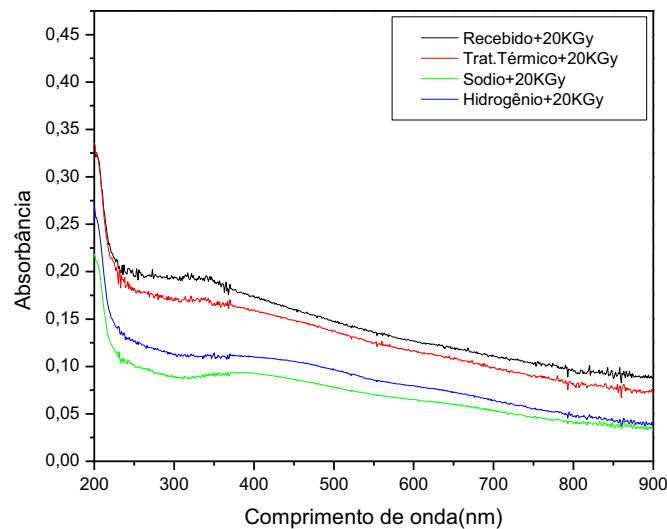
O surgimento deste centro já foi descrito neste trabalho e está ligado ao fato do alumínio ter valência menor que o silício, Al^{3+} e Si^{4+} respectivamente, o alumínio é uma impureza comum no quartzo e entra na cadeia do cristal durante o processo de cristalização, a compensação de carga é feita por um íon alcalino ou por hidrogênio.

Quando submetido à irradiação, os raios gama arrancam um elétron dos oxigênios que circundam o alumínio, esse elétron é capturado pelo íon alcalino ou pelo hidrogênio, que ficam neutro, não havendo mais necessidade da compensação de carga no centro $[AlO_4/H]^0$, a falta de um elétron na nuvem eletrônica dos oxigênios permite aos elétrons remanescentes realizar várias transições eletrônicas, absorvendo luz em todo o espectro visível.

Com relação à banda de absorção observada por volta de 200nm referente ao centro E' nota-se um aumento nessa banda evidenciando que a

exposição à radiação faz com que mais centros E' sejam criados, porém a região em que ocorre a absorção do centro E' não está na região do visível, por isso não é associado ao escurecimento do quartzo.

Figura 44 – Gráficos na região do UV-Vis das amostras de quartzo hialino após o processo de irradiação por fonte de ^{60}Co .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O quartzo hialino submetido à radiação ionizante apresenta banda de absorção óptica em comprimento de onda semelhante ao quartzo citrino. As absorções próximas a 430 e 620nm estão relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$, nota-se que esta banda cujo precursor é o alumínio independe do tipo de quartzo que estamos trabalhando.

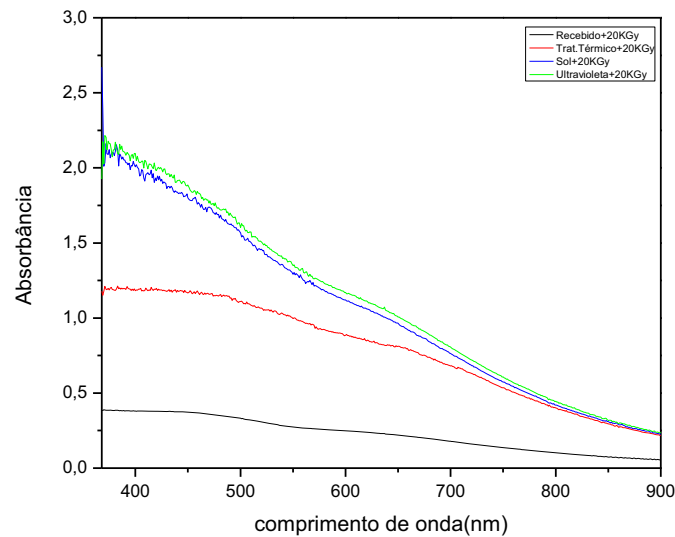
As amostras de quartzo hialino submetidas à eletrodifusão, possuem banda de absorção de menor intensidade que as amostras que passaram apenas pelo tratamento térmico, isso indica que a formação dos centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ do quartzo hialino na eletrodifusão de hidrogênio e sódio, faz com que os efeitos da radiação sejam minimizados e o reflexo está no centro $[\text{AlO}_4]^0$ na região do visível no gráfico acima.

Para as amostras que passaram por irradiação após exposição solar, tratamento térmico a 200°C e exposição ao ultravioleta dado pelo gráfico UV-Vis da Figura 45 nota-se que o efeito da radiação aumenta o número de centros $[\text{AlO}_4]^0$, as amostras onde há maior crescimento destes centros são as que previamente haviam sofrido exposição ao sol e ao

ultravioleta, indicando que os efeitos solares causam naturalmente centros de impurezas $[AlO_4]^0$, isso significa que o quartzo citrino, quando é exposto ao sol, naturalmente devido a presença do alumínio tem uma pré disposição a escurecer.

O tratamento térmico a 200°C praticamente não tem efeito em amostras submetidas à radiação ionizante, embora menor a absorção ótica nesta amostra observa-se que em comprimentos de onda próximos a 600nm a absorção já foi total diferente do tratamento térmico a 500°C que reduz o nível de absorção no centro $[AlO_4]^0$ esta comparação é feita baseado nos gráficos da amostra recebida nas Figura 43 e Figura 45.

Figura 45 – Grafico UV-Vis do quartzo citrino submetido à exposição solar, tratamento térmico a 200°C, exposição ao ultravioleta comparado com amostra recebida,todas irradiadas por fonte de ^{60}Co .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora a corrente iônica seja observada, para o quartzo hialino e citrino submetidos à eletrodifusão de sódio e hidrogênio, não se pode afirmar que esta havendo troca de íons apenas analisando o surgimento da corrente. Este indício é mais bem discutido quando são analisados os gráficos no infravermelho.

A análise infravermelho indica que a eletrodifusão de hidrogênio no quartzo citrino e hialino é bem sucedida, o incremento no centro $[AlO_4/H]^0$ em ambos os gráficos (Figura 33 e 34) sugere que íons alcalinos estão sendo trocados e substituídos por átomos de hidrogênio, os precursores do incremento na banda em 3380cm^{-1} relacionada ao hidrogênio no quartzo hialino é o centro $[Li-OH]$, localizado na banda em 3484cm^{-1} , uma vez que essa banda decresce a medida que o centro $[AlO_4/H]^0$ aumenta.

Não se pode afirmar que os precursores do aumento do centro $[AlO_4/H]^0$ no quartzo citrino seja o mesmo do quartzo hialino, uma vez que ao mesmo tempo em que observa-se um crescimento na banda em 3380cm^{-1} referente ao centro $[AlO_4/H]^0$ é notado que a banda em 3484cm^{-1} referente ao centro do lítio $[Li-OH]$ também aumenta, o incremento nessas bandas provavelmente ocorre devido a centros que não são observados no infravermelho como, $[AlO_4/M]^0$ onde M são os íons alcalinos Na^+ , Li^+ e K^+ terem estes últimos arrancados no processo de eletrodifusão deixando o centro do alumínio carregado negativamente $[AlO_4]^-$, o íon compensador de carga passa a ser o hidrogênio por estar presente em abundância no material durante o processo de eletrodifusão, formando então centros $[AlO_4/H]^0$.

Realizou-se uma análise cuidadosa da eletrodifusão de sódio e, embora a banda específica do sódio não apareça nas bandas de absorção esperadas 3433 e 3451cm^{-1} , o centro atribuído ao sódio está próximo destas bandas em 3428cm^{-1} podendo estar deslocado devido à sobreposição de outras bandas, para trabalhos futuros uma análise quantitativa será necessária para esclarecer a eletrodifusão no sódio.

A interação entre a radiação gama e o quartzo faz com que os centros relacionados à presença de hidrogênio com o alumínio aumentem, pois, a radiação ao excitar os átomos da rede do quartzo acaba por afetar diretamente os centros cujo compensador de carga são os átomos alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+ do centro $[AlO_4/M]^0$, havendo então a compensação por átomos de hidrogênio, formando então mais centros $[AlO_4/H]^0$.

O aparecimento das bandas em 430 e 620nm associadas ao centro $[AlO_4]^0$ no quartzo citrino e hialino após a irradiação (Figura 43, Figura 44 e Figura 45), possibilita afirmar

que é este o centro causador do tom esfumado do quartzo, e embora a eletrodifusão amenize os efeitos da radiação o que pode ser visto pela FIGURA 26 e pelos gráficos no UV-Vis, o processo de eletrodifusão não é capaz de eliminar os efeitos da radiação, uma vez que os precursores do centro $[\text{AlO}_4]^0$ gerado na irradiação são os íons alcalinos de centros $[\text{AlO}_4/\text{M}]$, já os precursores do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]$ observado apenas na região do infravermelho, ou seja, que não está associado a formação de cor no quartzo, são os centros de impurezas relacionados ao grupo OH^- , como o centro $[\text{Li-OH}]$, $[\text{Na-OH}]$, os centros de impurezas alcalinas $[\text{AlO}_4/\text{M}]$ e o centro $[\text{AlO}_4]^-$.

Pelo fato de existirem diversos centros que podem ser os precursores dos centros $[\text{AlO}_4]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ se torna difícil analisar a influência do primeiro no segundo, a princípio, a medida que há maior formação de um deles menor será a influência do outro, assim, quanto mais centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ formado, menor será as bandas relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ observadas na região do UV-Vis, é por esse motivo que as bandas em 430 e 620nm possuem intensidades menores para as amostras que passaram pelo processo de eletrodifusão de sódio e hidrogênio, uma vez que, essa banda possui grande absorção na região de 3380cm^{-1} no gráfico na região do infravermelho, porém, esse efeito não é uma regra. Nota-se que para as amostras irradiadas (Figura 42 e Figura 45) há um incremento na banda relacionada ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ quando as amostras são submetidas a exposição solar e ultravioleta, com a exposição a radiação, observa-se uma absorção ainda maior, por exemplo para o gráfico na região do UV-Vis nota-se fortes transições nos comprimento de onda relacionados ao centro $[\text{AlO}_4]^0$, por isso a afirmação acima trata-se de um indício, a resposta a este efeito pode estar nos precursores dos centros $[\text{AlO}_4]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

Não há neste trabalho como associar o centro E' na formação de cor do quartzo, o comprimento de onda onde ele está localizado 230nm é referente à região ultravioleta não sendo possível associá-lo com a cor do quartzo citrino, muito menos com o escurecimento observado quando as amostras foram expostas a radiação, observa-se um aumento deste centro quando as amostras são irradiadas e um decréscimo quando é realizado o tratamento térmico, essa é uma consequência já descrita neste trabalho e se deve a interação dos centros SiO_4 com a radiação.

Por fim observa-se que o escurecimento do quartzo natural é algo que depende do teor de alumínio no material, como nas amostras naturais a presença de alumínio é abundante o escurecimento passa ser algo intrínseco de cada amostra variando de acordo com o teor ou a quantidade de alumínio encontrado em cada amostra de quartzo. Para amenizar o

escurecimento das amostras de quartzo a eletrodifusão de sódio e hidrogênio se mostrou eficiente, porém, não é uma técnica simples de ser utilizada, principalmente quando se é desejado trocar íons alcalinos como sódio e lítio, por isso o tratamento térmico a 500°C é a melhor solução para amenizar os efeitos do escurecimento em amostras expostas a radiação.

REFERÊNCIAS

- 1 NUNES, E. H. M. **Investigação da formação da cor no quartzo de São José da Safira**. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- 2 NUNES, E. H. M. **Caracterização de ametistas naturais**. 2008. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- 3 FARIAS, T. M. B. **Estudos das propriedades termoluminescentes e de absorção óptica de oito variedades de quartzo**. 2008. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 4 GUZZO, P. L. **Rochas minerais e industriais: usos e especificações: parte 2**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2008.
- 5 CORREA, M. **Variedades gemológicas de quartzo na Bahia, geologia, mineralogia, causas de cor e técnicas de tratamento**. 2010. 170 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 6 GUZZO, P. L. **Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural**. 1992. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - materiais e processos) - Universidade de Campinas, Campinas, 1992.
- 7 KLEIN, C; HURLBUT, C. S. **The structure of crystals revisited: tatality consideration of crystals**. [S. l.: s, n.], 2002. Disponível em: <http://www.metafysica.nl/crystals_rev.html>. Acesso em: 12 jul. 2012.
- 8 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002.
- 9 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. **Mineralogia óptica**. Rio Claro, [20--]. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/mocliv.html>>. Acesso em: 30 out. 2013.
- 10 IWASAKI, H. et al. Impurity contents characterization of brazilian quartz lascas. **Japanese journal of applied physics**, Tokyo, v. 30, n. 7, p. 1-7, 1991.
- 11 CORREA, M. **Variedades gemológicas de quartzo na Bahia, geologia mineral, causa de cor e técnicas de tratamento**. 2010. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 12 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - Unicamp. Instituto de Química. Laboratório de Química do Estado Sólido. **Notação Kröger Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos**. Campinas: LQES, [20--]. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf>. Acesso em: 22 out. 2013.

13 BAHADUR, H. Sweeping and Irradiation Effects on Hydroxyl Defects in Crystalline Natural Quartz. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control**, New Delhi, v. 41, n. 6, p. 820-833, 1994.

14 KATS, A. Hydrogen in α -Quartz. **Philips Research Reports**, Eindhoven, n. 17, p. 113-195, 1962.

15 BAHADUR, H. Infrared characterization of natural and cultured quartz: The effect of electrodiffusion and irradiation. **Journal Of Applied Phisics**, New Delhi, v. 66, n. 10, p. 4973-4982, 1989.

16 BAHADUR, H. A brief survey of aluminum and alkali-related hydroxyl defects in quartz crystals and their radiation effects. **Radiation Physics And Chemistry**, New Delhi, v. 51, n. 4-6, p. 513-514, 1998.

17 CORTESÃO, S. U **Caracterização de cristais naturais de ametista brasileiras**. 2001. 152 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

18 HALLIBURTON, L. E. et al. Radiation effects in crystalline SiO₂: The role of aluminum. **Journal of Applied Phisics**, Oklahoma, v. 52, n. 5, p. 3565-3574, 1981.

19 BAHADUR, H. Sweeping Investigations on as Grown Al-Li⁺ and Al-OH Centers in Natural Crystalline Quartz. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, New Delhi, v. 42, n. 2, p.153-158, 1995.

20 GRIFFITHS, J. H. E; OWEN, J; WARD, I. M. Magnetic resonance in irradiated diamond and quartz. In: CONFERENCE ON DEFECTS IN CRYSTALLINE SOLIDS, 1995, London. **Report...** Lodon: Physical Society, 1995. p. 81-88.

21 O'BRIEN, M. C. M. The structure of the colour centres in smoky quartz. **Proceedings of Royal Society**, London, v. 231, n. 1186, p. 404-414, 1955.

22 NASSAU, K. The origins of color in minerals. **American Mineralogist**, New Jersey, v. 63, p. 219-229, 1978.

23 SIBLEY, W. A. et al. The effect of radiation on the OH- infrared absorption of quartz crystals. **Journal of Applied Phisics**, Oklahoma, v. 50, n. 8, p. 5449-5452, 1979.

24 AINES, R. D; ROSSMAN, G R. Water in minerals?: a peak in the infrared. **Journal of Geophysical Researc**, Washington, v. 89, n. 6, p. 4059-4071, 1984.

25 FYFE, W. S. **Geochemistry of solids: an introduction**. New York: Mcgraw-hill Book Company, 1964.

26 FRITSCH, E; ROSSMAN, G, R. An update on color in gems: part 1: introduction and colors caused by dispersed metal ions. **Gems and Gemology**, Santa Monica, v. 23, n. 3, p. 126-139, 1987.

27 TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ird/cnem, 2003.

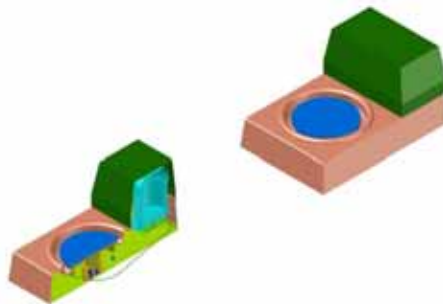
- 28 ROSSMAN, G. R. Colored varieties of the silica minerals. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, Santa Monica, v. 29, p.433-467, 1994.
- 29 UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE. Laboratório de Materiais. **Defeitos cristalinos**. Foz do Iguaçu, [20--]. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2013.
- 30 CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 44, n. 290, p. 1-7. 1998.
- 31 BAHADUR, H. Hydroxyl defects and electrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystals. **Journal of applied physics**, Oklahoma, v. 73, n. 11, p.7790-7797, 1993.
- 32 ARGONZ, R. **Estudo do processo de eliminação de “Etch- Channels” por eletrodifusão em quartzo sintético**. 1996. 133 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- 33 LIZ, O. S. R. **Irradiação e tratamento de quartzos**. Minas Gerais: Cetec, 2007.
- 34 UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ – UFPA. **Espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia na região do ultravioleta e do visível**. Londrina, 2009. Disponível:
<http://www2.ufpa.br/quimdist/livro_novo/quimica_organica_teorica/cap%208%20-%209.pdf>. Acesso em: 13 out. 2013.
- 35 STUART, Barbara; GEORGE, Bill; MCLNTYRE, Peter. **Modern infrared spectroscopy: analytical chemistry by open learning**. 3. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltda, 1998. 180 p.
- 36 CAPANEMA, W.A.J. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não-linear**. 2007.155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha solteira, 2007.
- 37 GUARANY, C.A. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância**. 2009. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
- 38 GOMES, M. C. V.; SAMPAIO, J. A.; GUZZO, P. L. Análise do efeito do tamanho de partícula na resposta termoluminescente do quartzo natural. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Cetem, 2010. p 1- 7. Disponível em:
<http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XVIII_jic_2010/Marcos_Gomes.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2013.
- 39 SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. 8. ed. São Paulo: LTC., 2005. v. 1-2.
- 40 SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 10. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- 41 ROSA, R. A. A; YUKIMITU, K; MORAES, J. C. S; BRITO, G. A. **Máquina de polimento óptico de baixo custo**. Joinville: [s. n.], 2012.

- 42 BISCUOLA, G. J; NEWTON, V. B; DOCA, R. H. **Física 3**. São Paulo: Saraiva, 2010. v. 3.
- 43 YUKIMITU, K. **Eletrodifusão, absorção óptica e termoluminescência no quartzo e berílio**. 1993. 72 f. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- 44 KAITZ, G. S. Extended pressure and temperature operation of BT-CUT temperature transducers. In: ANNUAL FREQUENCY CONTROL SYMPOSIUM, 38. 1984, Oklahoma. **Proceedings...** Oklahoma: IEEE Xplore, 1984. p 245-250.
- 45 MARTIN, J. J. et al. Electrodiffusion of charge-compensating ions in alpha-quartz. **IEEE Xplore**, Oklahoma, v. 3, n. 1857, p. 164-168, 1983. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=01537602>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
- 46 SOUZA, L. B. F; GUZZO, P. L; KHOURY, H. J. Correlating the TL response of γ -irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects. **Journal of luminescence**, Rio de Janeiro, v. 130, n. 8, p 1551-1556, 2010.
- 47 GONZAGA, R. S. G.; LUZ, A. B.; GUZZO, P. L. Estudo da modificação da coloração de quartzo róseo-leitoso procedente da Província da Borborema por radiação gama e tratamentos térmicos. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., 2009, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Cetem, 2009. p. 1-6. Disponível em: <http://www2.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XVII_jic_2009/Raysa_Sthefany_Gomes_Gonzaga.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

APÊNDICE A - MÁQUINA DE POLIMENTO

O objetivo desta máquina era atingir um grau de polimento satisfatório para que as análises espectroscópicas fossem realizadas sem problemas. Nesta construção adaptamos uma estrutura de fibra de vidro já pronta aos equipamentos essenciais para o funcionamento da máquina. Um protótipo foi desenvolvido no AutoCAD 2012 com a seguinte aparência:

Figura 46 - Modelo em AutoCAD da máquina de polimento usada para polir e desbastar as amostras de quartzo.



Fonte: Rosa et al (2012)

O desenho inicial teve o propósito de direcionar o trabalho em relação ao posicionamento das peças utilizadas na máquina, possibilitando um melhor encaixe entre as estruturas, sem prejudicar o desempenho da máquina, principalmente no que se refere a trepidações.

Além da estrutura de vidro, foi utilizada uma chapa de ferro como base, um motor trifásico da WEG de 0,16 cv, um inversor de frequência também da WEG, além de discos de alumínio de sustentação, disco de aço inoxidável, correia de transmissão e rolamentos.

Figura 47- Equipamentos para a construção da máquina de polimento, capa de fibra de vidro, base de ferro, disco de alumínio e motor trifásico.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 48 mostra detalhes da parte interna da máquina de polimento após pintura e montagem.

Figura 48 - Estrutura interna da máquina de polimento, montada sobre a placa de ferro e acoplada ao inversor de frequência.



Fonte: Rosa et al (2012)

O inversor de frequência tem o papel de manter constante a velocidade de rotação do disco de contato com a amostra, mesmo este sofrendo a pressão manual devido à força colocada para polir as amostras de quartzo. Para isso, o aparelho possui um sistema de modo

vetorial que mantém o torque mesmo em baixas rotações, fazendo com que o disco não pare de rodar, quando a amostra é friccionada contra o disco de polimento.

Figura 49- Inversor de Frequência CFW-08, usado para controle de velocidade e torque do disco principal da máquina de polimento.

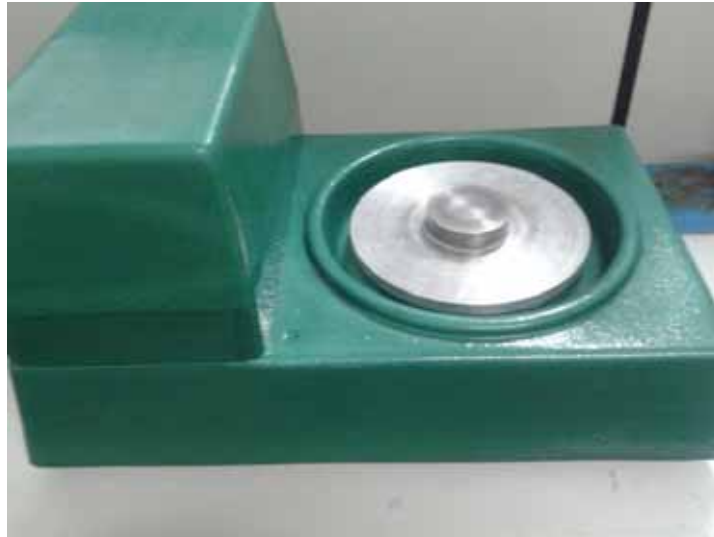


Fonte: Rosa et al (2012)

Durante os testes de funcionamento, os eixos e rolamentos tiveram que ser trocados porque causavam trepidações excessivas na máquina; eles foram substituídos por rolamentos coaxiais mais justos, evitando o movimento do eixo de rotação do disco de alumínio. Por fim os testes serviram para adequar o modo de velocidade que seria utilizado no polimento das amostras.

Os primeiros polimentos com a máquina não tiveram sucesso, uma vez que o disco utilizado para polir as amostras de quartzo era de alumínio. Este erro crasso foi solucionado com o acoplamento de um disco de tamanho menor, de aço inox sobre o disco de alumínio. O aço inox é utilizado por ser mais resistente, porém ainda não é o ideal; o material mais apropriado seria ferro fundido ou latão, porém devido à oxidação destes materiais resolvemos fazer de aço inoxidável.

Figura 50- Disco de aço inox acoplado ao disco superior de Alumínio para realização do desbaste e polimento das amostras de quartzo.



Fonte: Rosa et al (2012)

O método de polimento utilizado foi desenvolvido junto ao Instituto de Física de São Carlos – IFSC, com o grupo de Fotônica, na oficina de óptica e trata-se de um trabalho de desbastação e polimento.

O desbaste das amostras serve também para deixar as amostras com a mesma espessura. Usa-se carbetto de silício (carborundum) de grãos de tamanhos específicos junto a um suporte de mão, geralmente de alumínio, pregado com uma liga de cera de abelha e breu (colofônia).

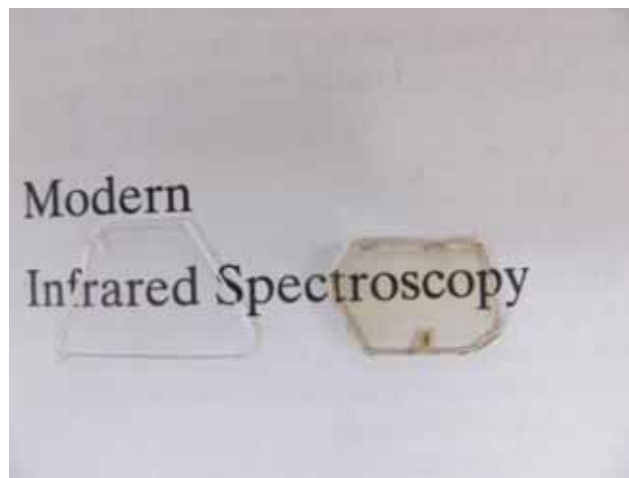
Figura 51 - Suporte para polimento e desbaste das amostras de quartzo.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As amostras foram desbastadas com grãos abrasivos de tamanho médio de 400, 1000 e 2000 micrometros. O polimento foi realizado com óxido de cério junto com uma espuma rígida formada por poliuretano. O processo de polimento e desbaste das amostras teve início em São Carlos e foi finalizado na máquina de polimento construída neste departamento, chegando a resultados semelhantes à figura (23) abaixo:

Figura 52 – Amostras de quartzo hialino à esquerda e quartzo citrino à direita após o processo de polimento e desbaste.



Fonte: Elaboração do próprio autor.