

Espectroscopia Infravermelha à Baixa Temperatura em Quartzos e Ametistas com Alta Concentração de OH

Milena Ribas de Miranda

Bolsista de Iniciação Científica, Graduando Engenharia de Minas, UFPE

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc., CETEM

Pedro Luiz Guzzo

Co-orientador, Engenheiro Mecânico, D. Sc., UFPE

Resumo

O objetivo deste trabalho é investigar a influência dos defeitos pontuais relacionados aos grupos OH e H₂O sobre a coloração de ametistas procedentes do Rio Grande do Sul usando a espectroscopia no infravermelho (IV) a -175 °C. Em uma das ametistas, os espectros foram realizados nos setores de crescimento $r\{10\bar{1}1\}$ e $z\{01\bar{1}1\}$. Os espectros IV entre 3800 e 3000 cm⁻¹ apresentaram várias bandas de absorção superpostas a uma intensa banda larga. As bandas atribuídas ao defeito [H₄O₄]⁰ foram identificadas em todos os cristais, independentemente da coloração, enquanto que as bandas atribuídas ao centro [AlO₄/H]⁰ ocorreram nos quartzos translúcido e esfumado. Os espectros das ametistas se diferenciaram pela intensidade da banda a 3595 cm⁻¹, atribuída às vibrações K-OH. Verificou-se que a coloração violeta é mais intensa na região central dos setores r e z . Ao contrário do relatado por outros autores, tanto a coloração quanto as concentrações de OH e H₂O são maiores nos setores z . Concluiu-se que a intensidade da coloração da ametista não é afetada pelas altas concentrações de OH e H₂O, típicas de cristais oriundos de geódos em basalto.

1. Introdução

Em trabalho anterior foi explicitada a variação da resposta termoluminescente (TL) do quartzo em função da quantidade de impurezas OH e H₂O presente em sua estrutura cristalina. Neste estudo, foi verificado que a quantidade desta impureza influencia a resposta termoluminescente do quartzo, fazendo com que esta diminua com o aumento da quantidade de OH (Miranda et al., 2007).

Os defeitos pontuais relacionados aos radicais OH⁻ e moléculas de água ocorrem com frequência em cristais de quartzo, natural ou sintético, e também em suas variedades de interesse gemológico como ametistas e citrinos. A espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) é o método mais utilizado para identificar e semi-quantificar os defeitos OH em minerais (Aines e Rossman, 1984). Na região do IV médio, entre 3700 e 3000 cm⁻¹, as vibrações OH ocorrem na forma de bandas estreitas superpostas a uma banda larga isotrópica. A posição das bandas estreitas depende da impureza presente na vizinhança dos radicais OH⁻, enquanto que a banda larga é consequência das vibrações de estiramento dos grupos OH e das moléculas de H₂O. A visualização das bandas estreitas torna-se tanto mais difícil quanto maior a concentração de OH e H₂O devido ao excessivo aumento do sinal da banda larga. A separação das bandas estreitas da banda larga torna-se possível quando os espectros são realizados à baixas temperaturas (Kats, 1962). Defeitos relacionados ao OH e H₂O no quartzo, sob

condições de altas temperaturas e pressões, deixam cristais hidratados passíveis de deformação plástica (*enfraquecimento hidrolítico*) que explica a plasticidade observada nas rochas da crosta terrestre. Do ponto de vista tecnológico, as impurezas OH no quartzo sintético afetam o desempenho metrológico de ressonadores piezelétricos. Além disso, elevadas concentrações de OH e H₂O comprometem a coloração dos cristais hialinos mediante altas doses de radiação gama (Guzzo et al., 1997).

O presente trabalho tem por objetivo estudar a relação da coloração de quartzos naturais de diferentes procedências em função da concentração de OH e H₂O, abrindo também o caminho para o estudo da contribuição destas impurezas para o processamento das variedades de quartzo para finalidades gemológicas. Para isso, cristais de quartzo natural e ametistas com alta concentração de OH e H₂O foram caracterizados por espectroscopia IV realizadas à baixa temperatura e a intensidade de coloração dos cristais foi caracterizada por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS). Embora se saiba que a coloração da ametista esteja relacionada com impurezas férricas e a disponibilidade de radiação ionizante no local de crescimento (Sunagawa, 2005), a estrutura dos centros de cor responsáveis pela coloração violeta ainda não é satisfatoriamente conhecida.

2. Materiais e Métodos

Neste estudo foram utilizados duas ametistas, dois quartzos translúcidos e um esfumado, procedentes de depósitos localizados no município de Ametista do Sul (RS) e no distrito de Morro Cristal (Caxias do Sul, RS). Como mostra a Figura 1, os cristais são de pequenas dimensões, desprovidos das faces prismáticas *m* e com as faces piramidais *r* e *z*. Apenas a região terminal dos cristais é transparente. Observa-se ainda que as faces *r* e *z* das ametistas são relativamente maiores do que nos outros cristais.

Lâminas de aproximadamente 2,5 mm de espessura foram cortadas perpendiculares ao eixo *c* (eixo óptico) e lapidadas manualmente sobre placas de vidro em alumina de granulometria decrescente. Em seguida, limpas em banho de acetona e então polidas opticamente em suspensão de alumina a 1 µm sobre disco rotativo com feltro. Após o polimento, observou-se que os setores de crescimento $r\{10\bar{1}1\}$ e $z\{01\bar{1}1\}$ aparecem com grande definição na ametista de Ametista do Sul, conforme mostrado na Figura 2(a). A identificação dos setores foi confirmada pela visualização das franjas de Brewster com microscópio petrográfico usando luz polarizada. Essas franjas, detalhe na Figura 2(b), se concentram principalmente nos setores *r* (McLaren e Pitkethly, 1982) e correspondem às fronteiras da estrutura de domínios dos geminados que seguem a Lei do Brasil. Segundo Sunagawa (2005), esses geminados ocorrem preferencialmente nos quartzos crescidos a baixas temperaturas.

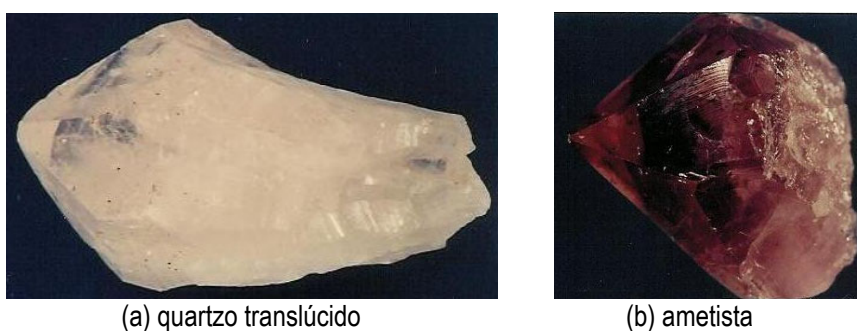


Figura 1. Cristais procedentes de Ametista do Sul (RS).

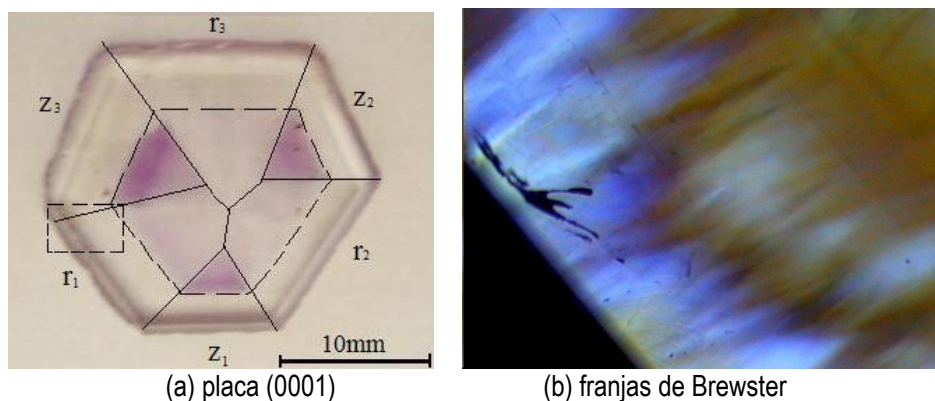


Figura 2. Placa de ametista, os setores de crescimento e franjas de Brewster observadas no setor r incolor (i).

Espectros UV/VIS foram realizados no equipamento Perkin Elmer, Lambda 35 nos setores da ametista da Figura 2(a). Foi utilizada uma janela de 3 mm de diâmetro de cor preta, para que não houvesse interferência na leitura, a fim de individualizar cada setor. Os espectros foram obtidos no modo absorbância.

Os espectros IV foram obtidos com um espectrômetro Perkin Elmer 580B de duplo feixe à temperatura próxima àquela do nitrogênio líquido (-175°C). Para isso, cada amostra foi colocada em um criostato cujas janelas permaneceram aquecidas durante todo o experimento. O vácuo e a estabilização da temperatura foram atingidos antes do início da varredura, realizada entre 3800 e 2500 cm^{-1} . O feixe foi limitado com uma janela suplementar de 4 mm de diâmetro e os espectros foram obtidos no modo de transmitância. Espectros adicionais foram obtidos à temperatura ambiente. O coeficiente de absorção decimal (α) das bandas foi calculado pela equação de Beer-Lambert, ou seja :

$$\alpha = \frac{1}{t} \log \left(\frac{T_{3800}}{T_x} \right) \quad (1)$$

onde t é a espessura da amostra (cm), T_{3800} é o valor da transmitância na posição de referência (3800 cm^{-1}) e T_x é o valor da transmitância na extremidade da banda de absorção. A influência da banda larga sobre a intensidade das bandas estreitas foi minimizada subtraindo-se o valor da intensidade de absorção em 3500 cm^{-1} e então obtida a intensidade relativa de absorção.

3. Resultados e Discussão

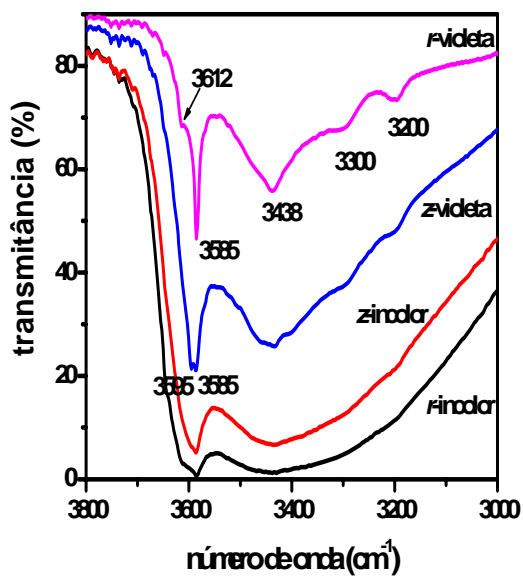
A Figura 3 apresenta os espectros IV dos setores r e z da ametista apresentada na Figura 2(a). Na Figura 3(a), observa-se que cada espectro obtido à temperatura ambiente é constituído por uma intensa banda larga sobre a qual está superposta uma banda mais estreita a 3585 cm^{-1} . Esta banda foi atribuída ao defeito denominado *as-grown OH* observado em cristais sintéticos obtidos por crescimento hidrotérmico em soluções de NaOH ou Na_2CO_3 (Halliburton, 1985). Atualmente, a estrutura mais aceita para este defeito é o centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^{0-}$, formado pela substituição do íon Si^{4+} por quatro prótons H^+ (Halliburton, 1985). As bandas de absorção a 3300 e 3200 cm^{-1} , atribuídas aos harmônicos das vibrações Si-O (Kats, 1962), não são claramente observadas nos espectros das regiões incolores devido à intensa banda larga associada aos grupos OH e H_2O . Os sinais presentes a 3612

e 3595 cm^{-1} ocorrem, respectivamente, nas regiões coloridas (internas) dos setores r e z . Os centros de defeitos responsáveis por essas bandas ainda não são conhecidos.

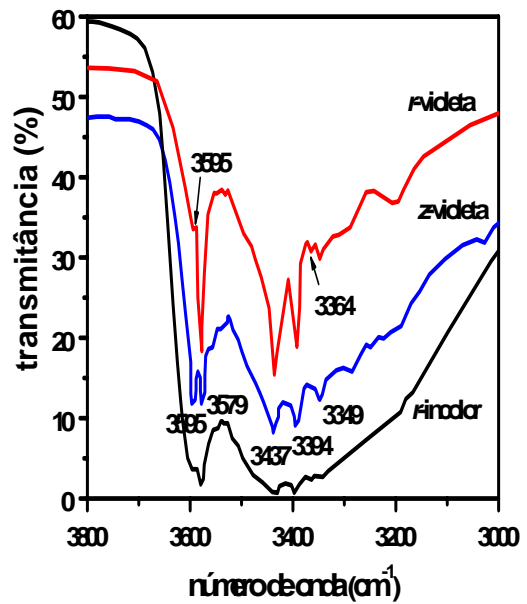
Os espectros obtidos à baixa temperatura (Figura 3(b)) mostram maior diferença entre os setores de crescimento da ametista. Novamente, a intensidade da banda larga é maior para as regiões incolores dos setores r e z . As bandas de absorção observadas a 3579 , 3437 , 3394 e 3349 cm^{-1} são atribuídas ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$, sendo que a banda a 3579 cm^{-1} corresponde àquela observada a 3585 cm^{-1} à temperatura ambiente. Além do quartzo sintético crescido em solução convencional (NaOH ou Na_2CO_3), as bandas atribuídas ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ foram observadas em cristais crescidos em solução de KCl ou em água pura (Hosaka et al., 1981). Observa-se que os espectros da região colorida do setor r , obtidos a temperatura ambiente e $-175\text{ }^\circ\text{C}$, são semelhantes àqueles do quartzo crescido em solução de KCl . Em ambos os casos, o sinal a 3612 cm^{-1} se desloca para 3595 cm^{-1} quando o espectro é realizado à $-175\text{ }^\circ\text{C}$. No espectro IV da região violeta do setor z , este sinal é mais intenso, caracterizando uma banda a 3595 cm^{-1} cuja posição não varia com a temperatura. Por meio da eletrodifusão, Kats (1962) realizou a troca de íons Li^+ por K^+ em um cristal hialino e verificou que novas bandas absorção aparecem a 3610 e 3585 cm^{-1} . Portanto, é possível que a banda observada a 3595 cm^{-1} nas regiões coloridas dos setores r e z esteja relacionada a defeitos envolvendo radicais OH^\cdot e íons K^+ . Ainda na Figura 3(b), as bandas atribuídas ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ são maiores na região violeta do setor r .

A Figura 4 apresenta espectros IV de quartzos e ametista procedentes de Ametista do Sul (SG) e Morro Cristal (MC). Os espectros têm características semelhantes àqueles apresentados na Figura 3(b), com a presença das bandas associadas ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$. No espectro do quartzo esfumado (Figura 4(b)) também ocorrem as bandas a 3364 e 3305 cm^{-1} , típicas dos cristais hialinos na condição natural e dos cristais sintéticos irradiados com raios γ ou raios X (Halliburton, 1985). Trata-se das bandas atribuídas ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, resultante da compensação de carga efetuada pelo próton H^+ vizinho ao Al^{3+} substitucional (Kats, 1962). A coloração esfumada do quartzo irradiado está relacionada com a ocorrência dos centros paramagnéticos $[\text{AlO}_4]^0$ (Halliburton, 1985). Logo, a presença das bandas atribuídas ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ é uma evidência de que o cristal sofreu irradiação natural. Embora com menor intensidade, a banda a 3595 cm^{-1} também ocorre nos cristais translúcido e esfumado, sugerindo a presença de íons K^+ na solução de crescimento.

A Tabela 1 apresenta os coeficientes de absorção das bandas identificadas nas Figuras 3 e 4. São apresentados os valores de α_{3500} , diretamente relacionado à intensidade da banda larga e, portanto, proporcional à concentração dos grupos OH e H_2O . Comparando os coeficientes de absorção dos setores r e z , observa-se que a intensidade das bandas associadas aos defeitos $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ é menor na região de maior intensidade de coloração violeta. Ao mesmo tempo esta região apresenta uma banda larga de intensidade intermediária entre as regiões levemente violeta e incolor. Logo, a coloração violeta da região interna do setor z não está relacionada com a intensidade dessas bandas de absorção. Além disso, como a banda de absorção a 3595 cm^{-1} ocorre nos cristais translúcido e esfumado, o defeito puntual associado a esta banda não pode ser o único responsável pela coloração da ametista. Por fim, a Tabela 1 também mostra a incompatibilidade da coloração violeta com a presença do Al^{3+} substitucional, ou seja, as bandas associadas ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ não são observada na ametista de Morro Cristal e na região violeta do setor z da ametista de Ametista do Sul.

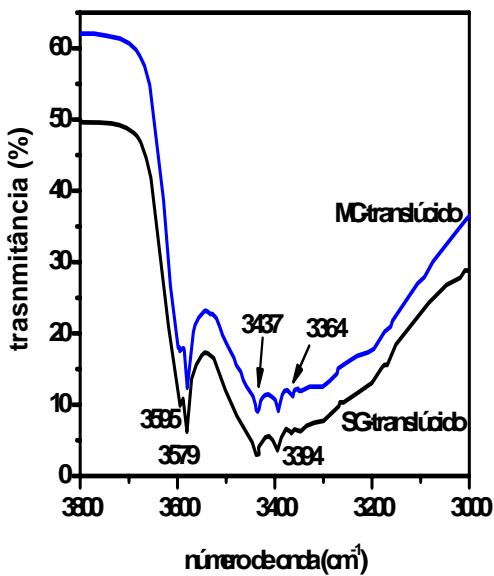


(a) temperatura ambiente

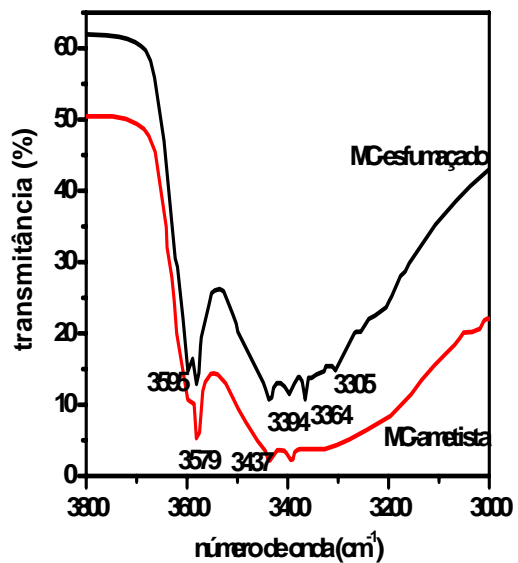


(b) -175 °C

Figura 3 - Espectros IV dos setores de crescimento da ametista obtidos a temperatura ambiente e à -175 °C.



(a) quartzo translúcido



(b) esfumado e ametista

Figura 4 - Espectros IV obtidos a -175 °C em placas (0001) de quartzos do Rio Grande do Sul.

O mapeamento dos defeitos OH nos setores de crescimento da ametista foi realizado por Kats (1962) e depois por Balitsky e Balitskaya (1986). Utilizando uma ametista natural, Kats (1962) observou que maiores bandas largas e menores bandas estreitas ocorrem nos setores de intensa coloração violeta. Por sua vez, Balitsky e Balitskaya (1986) observaram que, em ametista cultivada em solução alcalina de K_2CO_3 contendo ferro, as maiores colorações e as maiores bandas de absorção no IV ocorrem simultaneamente nos setores *r*.

Tabela 1 - Coeficientes de absorção das bandas atribuídas aos defeitos $[H_4O_4]^0$ e $[AlO_4/H]^0$ obtidos a $-175^\circ C$.

| Defeito | K-OH | $[H_4O_4]^0$ | | | | $[AlO_4/H]^0$ | OH+H ₂ O |
|-------------------|--|--------------------------------|------|------|------|---------------|---------------------|
| | | n° de onda (cm ⁻¹) | 3579 | 3437 | 3394 | 3349 | 3364 |
| amostra | $(\alpha_w - \alpha_{3500})/\alpha_{3500}$ | | | | | | (cm ⁻¹) |
| SG-translúcido | 0.08 | 0.40 | 0.89 | 0.76 | 0.36 | 0.36 | 3.41 |
| MC-translúcido | 0.04 | 0.33 | 0.59 | 0.58 | - | 0.42 | 2.77 |
| MC-esfumado | 0.27 | 0.39 | 0.53 | 0.49 | * | 0.55 | 2.46 |
| MC-ametista | * | 0.37 | 0.91 | 0.88 | - | - | 7.18 |
| SG-ametista r (v) | * | 1.32 | 1.70 | 1.25 | 0.27 | 0.20 | 0.91 |
| SG-ametista r (i) | * | 0.48 | 0.88 | 0.88 | - | 0.37 | 4.66 |
| SG-ametista z (v) | 0.45 | 0.45 | 0.83 | 0.72 | 0.41 | - | 1.90 |

- banda não observada (v) violeta (i) incolor
 * banda observada, mas com pequena intensidade

A Figura 5 apresenta o espectro UV/VIS realizado nos setores da ametista. Como esperado, a região violeta do setor z apresenta maior percentagem de absorbância em seu espectro que ambas as regiões do setor r, que têm menores intensidades na coloração. Os espectros apresentam uma banda de absorção em torno de 350 nm, sendo mais definido na região violeta do no setor z. Assim como outra banda em 540 nm, que é levemente observada nas regiões do setores r. Estas bandas caracterizam as cores violeta das ametistas. Os espectros das regiões (v) e (i) do setor r estão praticamente sobrepostos até 300 nm, mas o espectro da região (i) aumenta a partir deste número de onda, mesmo apresentando uma coloração violeta menos intensa que a da região (v).

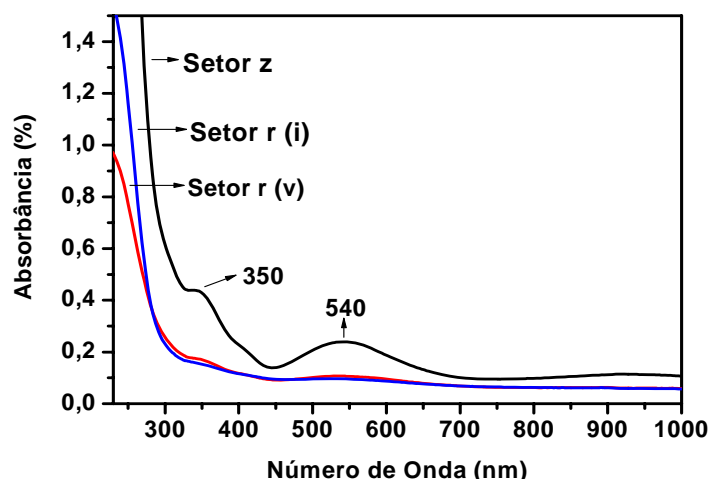


Figura 5. Espectro UV-VIS dos setores r e z da ametista a temperatura ambiente.

Trabalhos anteriores também relatam que os setores r de ametistas naturais apresentam colorações mais intensas e maiores concentrações de ferro do que nos setores z (Mclaren e Pitkethly, 1982). Os resultados sumarizados na Tabela 1 confirmam apenas as observações de Kats (1962), pois são as regiões mais coloridas dos setores z que apresentam simultaneamente os maiores valores de α_{3500} e os menores valores para as bandas atribuídas aos defeitos $[H_4O_4]^0$. Sunagawa (2005) assume que os defeitos responsáveis pela coloração

violeta da ametista estão relacionados às impurezas de goetita (FeOOH). Supondo que os grupos OH inerentes à goetita contribuam para aumentar a banda larga, pode-se esperar que as maiores colorações ocorram nos setores com maiores intensidades de absorção no IV. Assim, trabalhos futuros são necessários para esclarecer as diferenças observadas na segregação de impurezas nos setores *r* e *z* de ametistas naturais e sintéticas.

4. Conclusão

A análise dos espectros de absorção IV nos setores *r* e *z* da ametista mostraram que as bandas de absorção atribuídas ao centro $[H_4O_4]^0$ são maiores nas regiões que apresentam a menor intensidade da banda larga atribuída aos defeitos OH e H₂O. Esta constatação e as diferenças de coloração observadas dentro de cada setor sugerem que a incorporação dos defeitos responsáveis pela coloração violeta tenham ocorrido em etapa distinta àquela da incorporação dos defeitos OH e H₂O. Assim, e contrariamente ao observado nos cristais esfumaçados irradiados artificialmente, onde o grau de escurecimento diminui com a concentração de grupos OH e H₂O, a coloração violeta não é afetada pela concentração de OH e H₂O. Pela análise comparativa com espectros IV de cristais crescidos em solução de KCl, sugere-se que a banda de absorção a 3595 cm⁻¹ esteja relacionada à vibração OH modificada pelo íon K⁺.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos à Prof^a. Sandra B. Barreto (Dep. Geologia, UFPE) pelo auxílio nas análises por microscopia óptica. MRM agrade ao programa PIBIC/CNPq/CETEM pela bolsa de iniciação científica.

6. Referências

- AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. Water in minerals? A peak in the infrared. *J. Geophys. Res.*, v. 89, p.4059-4071, 1984.
- GUZZO, P.L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to γ -irradiation response in natural quartz. *Phys. Chem. Miner.*, v. 24, p.254-263, 1997.
- HALLIBURTON, L.E. Defect models and radiation damage mechanisms in alpha-quartz. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, v. 12, p.163-190, 1985.
- HOSAKA, M.; TAKI, S.; NAGAI, K.; ASAHARA, J. Synthetic quartz crystals grown in NaCl, KCl solutions and pure water, and their low temperature infrared absorption. In: PROC. 35th ANN. SYMP. ON FREQ. CONTROL, Ft. Monmouth, 1981, v. 1, p.304-311.
- KATS, A. Hydrogen in α -quartz. *Philips Res. Repts.*, v.17, p.113-195, 201-279, 1962.
- McLAREN, A. C.; PITKETHLY, D. R. The twinning microstructure and growth of amethyst quartz. *Phys. Chem. Minerals*, v. 8, p.128-135, 1982.
- MIRANDA, M. R.; LUZ, A. B.; GUZZO, P. L. Caracterização de defeitos em quartzo natural visando aplicação na dosimetria das radiações ionizantes. In: XV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, Rio de Janeiro, p.1-7.
- SUNAGAWA, I. *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005, 295p.