

Estudo da modificação da coloração de quartzo róseo-leitoso procedente da Província da Borborema por radiação gama e tratamentos térmicos

Raysa Sthefany Gomes Gonzaga

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia de Minas, UFPE

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc.

Pedro Luiz Guzzo

Co-orientador, Engenheiro Mecânico, D. Sc.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi complementar, com a técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho, as análises nas mudanças de coloração que sofreram os quartzos róseos e leitosos submetidos a radiação gama na período anterior (2008-2009) e fazer tratamentos térmicos com essas amostras irradiadas buscando-se encontrar outras variedades de cores nesse mineral. Com a espectroscopia infravermelha, foram identificados os defeitos pontuais $[H_4O_4]^0$, Li-OH e $[AlO_4/H]^0$ nas amostras de quartzo róseo. Nas amostras de quartzo leitoso não foi observado defeitos relacionados ao grupos OH devido à pequena transparência das amostras. Após irradiação e tratamentos térmicos, foi feita a análise da coloração através de espectros de absorção óptica na faixa do ultravioleta-visível. Foi observada uma diminuição das bandas relacionadas ao defeito $[AlO_4]^0$ e um deslocamento na banda do centro E'. Após os tratamentos, foi possível encontrar dois tipos de colorações para o quartzo róseo. Para o quartzo leitoso encontrou-se apenas amostras com tons mais claros de cinza.

1. Introdução

Como relatado no trabalho anterior (Gonzaga et. al., 2009), muitos recursos minerais da Província da Borborema (PB e RN) vêm sendo explorados sem controle através de lavras artesanais, gerando um grande acúmulo de pilhas de rejeitos compostos principalmente de quartzos róseo-leitosos. Assim, aplicações inovadoras para tais minerais são de grande importância tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Neste contexto, fizemos um estudo da mudança da coloração dos quartzos róseos e leitosos através de altas doses de radiação gama buscando-se encontrar novos tipos de coloração de quartzos para serem aplicados no artesanato mineral ou serem utilizados como mineral-gema, dando assim uma utilidade a esses insumos minerais. Anteriormente, lotes de quartzos róseos e leitosos foram preparados e irradiados com doses entre 0,5 e 64 kGy. Foi feita a caracterização das amostras antes e depois da irradiação por meio da técnica de espectroscopia de absorção óptica na faixa do ultravioleta-visível. Foram identificados dois centros de defeitos nas amostras irradiadas: o $[AlO_4]^0$, cuja banda de absorção ocorre a 460 nm, e o centro E', relacionado à banda a 230 nm. Segundo a literatura, a coloração esfumada atingida pelas amostras de quartzo quando são submetidas à radiação gama está associada aos centros de alumínio $[AlO_4]^0$ (Nassau e Prescott, 1975; Guzzo et al., 1997).

Outra técnica muito comum utilizada para caracterização de defeitos pontuais do quartzo é a espectroscopia vibracional na faixa do infravermelho que permite encontrar defeitos relacionados aos radicais OH \cdot e às moléculas de água, que ocorrem com frequência em quartzos naturais (Guzzo et. al., 1997). A caracterização desses defeitos é importante, pois se sabe que elevadas concentrações de OH e H $_2$ O na estrutura do quartzo

comprometem a coloração dos cristais mediante altas doses de radiação gama (Guzzo et. al., 2009). Assim, estudos desses defeitos nas variedades de quartzos da Província da Borborema também são importantes.

O tratamento térmico, por meio da energia térmica fornecida, possibilita alterações na estrutura de defeitos pontuais do quartzo que, assim como a radiação ionizante, pode modificar a coloração dos cristais naturais previamente irradiados. Quando quartzos com altas doses de radiação são submetidos a esse tipo de tratamento eles podem se tornar azuis, verdes, amarelos ou amarronzados (Nassau e Prescott, 1975) contribuindo para a obtenção de diferentes variedades de quartzo. Por esse motivo, o estudo combinado de irradiações e tratamentos térmicos nos quartzos róseo-leitosos da Província Pegmatítica da Borborema, acompanhado por medidas de espectroscopia óptica e infravermelha, possibilitará uma melhor compreensão dos mecanismos relacionados à coloração desses cristais.

2. Procedimento Experimental

Para este estudo, foram utilizadas as mesmas amostras de quartzos róseos e leitosos do relatório anterior. Trata-se de cristais provenientes do Pegmatito Taboa (Carnaúba dos Dantas, RN) que foram cortados, lapidados e polidos. As dimensões das amostras foram de aproximadamente 12 x 12 x 3 mm. (Gonzaga et. al., 2009).

Espectros de infravermelho foram obtidos nas amostras irradiadas do lote anterior e em amostras na condição natural que foram preparadas para permitir uma análise comparativa. Foi utilizado um espectrômetro ABB Bomem FTLA 2000 com feixe de luz não-polarizada a temperatura ambiente. Cada espectro foi obtido após 50 scans entre 6000 e 500 cm^{-1} com resolução melhor que 4 cm^{-1} . Foi utilizada uma janela de 3 mm de diâmetro (diante da amostra) para garantir que os espectros fossem obtidos nas regiões de maior transparência.

Amostras adicionais de quartzo róseo e leitoso foram irradiadas antes de serem tratadas termicamente. Para isso utilizou-se um irradiador Gamma Cell com fonte de ^{60}Co com taxa de dose absorvida de aproximadamente 7,6 kGy/h. As amostras foram irradiadas com doses de radiação gama de 96 kGy (quilo-Gray).

Os tratamentos térmicos ocorreram à atmosfera ambiente usando um forno Linm High Therm com câmara de aproximadamente 2 litros. As amostras foram submetidas a tratamentos sucessivos a temperaturas de 50, 100, 125, 150, 200, 250 e 300 °C. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de permanência nas respectivas temperaturas foi de uma hora. O resfriamento ocorreu lentamente, com as amostras dentro do forno. Antes e depois de cada tratamento térmico foi obtido o espectro de absorção óptica. Para isso, foi utilizado um espectrômetro ultravioleta-visível de feixe duplo, modelo Lambda 35 da Perkin Elmer com varredura de 60 nm/min, feixe de luz não polarizado e comprimento de onda variando de 190 a 1100 nm. A abertura da fenda utilizada foi de 4 nm. Também foi utilizado uma janela de 3 mm de delimitação de diâmetro no espectrômetro.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 apresentamos os espectros de infravermelho de algumas amostras de quartzo róseo nas condições natural e irradiada com diferentes doses. No quartzo róseo notamos que os espectros tanto na condição natural quanto na condição irradiada são bastante parecidos. Eles apresentam várias bandas de absorção superpostas

a uma banda larga causada por vibrações de estiramento da água e dos radicais OH (Putnis, 1992). Podemos destacar cinco bandas principais, aquelas que temos conhecimento dos defeitos a qual estão relacionadas. A 3585 cm^{-1} observamos a banda relacionada ao centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ formado pela substituição do íon Si^{4+} por quatro prótons H^+ (Nuttall e Weil, 1980). Ela aparece com a mesma intensidade em todos os espectros, tanto na condição natural quanto na condição irradiada. Este defeito também é conhecido como *as-grown* OH e é comum nos cristais de quartzo sintético de qualidade inferior. A 3484 cm^{-1} notamos o aparecimento da banda de absorção relacionada às vibrações dos radicais O-H com íons Li^+ na vizinhança, caracterizando os centros Li-OH (Kats, 1962; Guzzo et al. 1997). Notamos que a banda associada ao defeito Li-OH nas amostras na condição natural é mais intensa do que nas amostras irradiadas. Percebemos também que à medida que a dose de radiação aumenta há uma diminuição na intensidade dessa banda, como mostra a Figura 1(b). Este efeito está provavelmente relacionado com a migração dos íons Li^+ das posições originais.

Ainda na Figura 1, podemos observar outra banda de absorção a 3380 cm^{-1} que é atribuída ao defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ (Kats, 1962) indicando a presença de alumínio como impureza nas amostras como relatado no relatório anterior. Percebemos também que, nas amostras irradiadas, à medida que se aumenta a dose, a intensidade da banda relacionada ao Li-OH diminui enquanto que a banda $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ aumenta. O aumento da banda $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ deve-se à dissociação dos centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$, conforme proposto anteriormente (Guzzo et al. 1997). E, por fim, observamos as bandas de absorção a 3300 e 3200 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações das ligações Si-O (Kats, 1962). Elas aparecem nas amostras de quartzo róseo em condições naturais e irradiadas. Essas bandas são típicas de todas as variedades de quartzo.

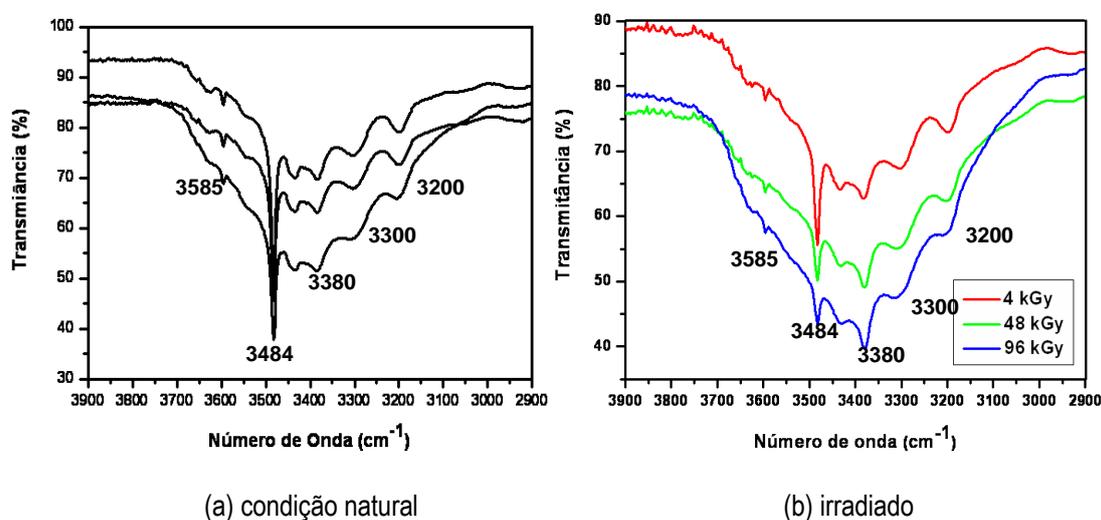


Figura 1: Espectros de absorção no infravermelho de quartzos róseos antes e depois de serem irradiados.

A Figura 2 mostra alguns espectros de infravermelho de quartzo leitoso antes e depois de serem irradiados. Para ambas as condições, notamos o aparecimento de uma grande banda larga sem a presença significativa de outras bandas. Isso provavelmente deve ter ocorrido devido à pequena transparência das amostras causada pela grande quantidade de fraturas e inclusões, normalmente apresentadas por este tipo de quartzo. Nota-se que mesmo as bandas relacionadas às vibrações Si-O não são observadas.

Na Figura 3 são mostradas as imagens das amostras de quartzo róseo e leitoso, inicialmente com 96 kGy, que foram submetidas a sucessivos tratamentos térmicos. Notamos que a amostra de quartzo róseo até o tratamento

de 150°C não apresentou modificação significativa na coloração. Já a partir dessa temperatura ela apresentou colorações diferentes. Após 200°C, podemos notar uma coloração um pouco amarronzada e a 250°C notamos que a amostra ficou amarelada. Na amostra de quartzo leitoso notamos também que não há muita mudança até 150°C. A partir dessa temperatura, a amostra fica apenas com tons de cinzas mais claros, não apresentando cores diferentes como o quartzo róseo.

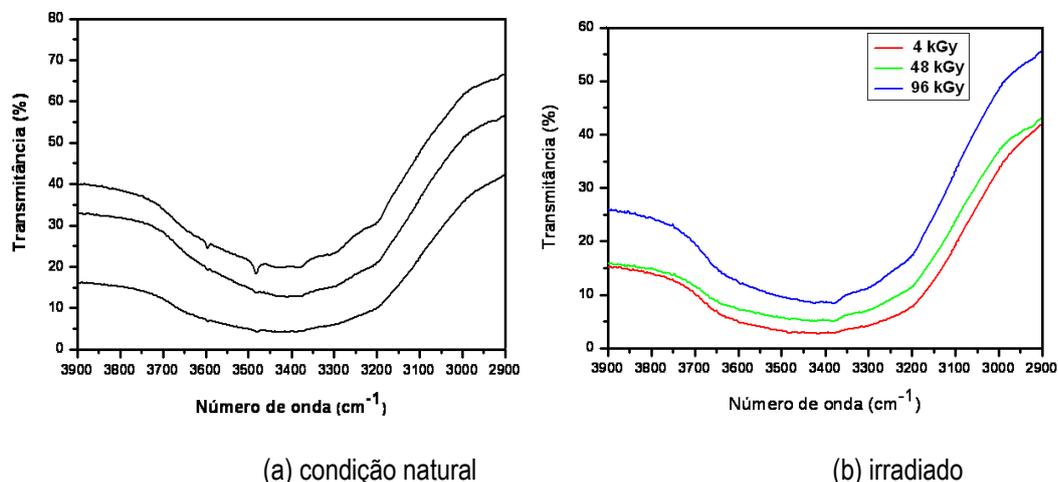
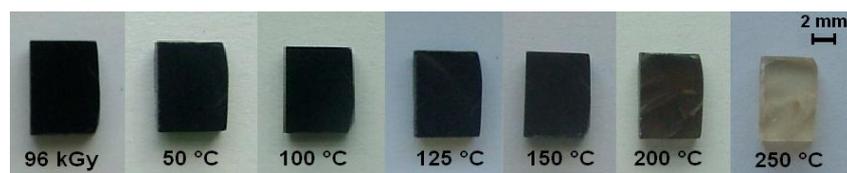
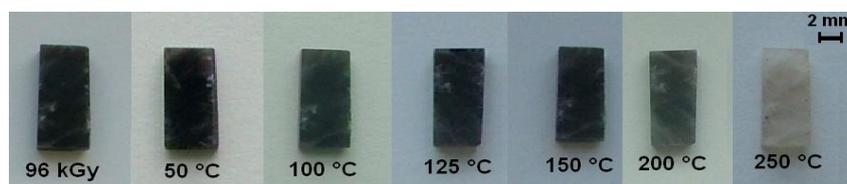


Figura 2: Alguns espectros de infravermelho de quartzos leitosos antes e depois de serem irradiados.



(a) Quartzo Róseo



(b) Quartzo Leitoso

Figura 3: Quartzo róseo e leitoso após sucessivas etapas de tratamento térmico durante uma hora.

A Figura 4 apresenta os espectros de absorção óptica das amostras de quartzo róseo e leitoso, inicialmente com 96 kGy e após tratamento térmico com diferentes temperaturas. Nesses espectros, a intensidade de absorção corresponde à absorvância líquida, i.e., resultante da subtração da absorvância da amostra na condição natural. Notamos que a banda a 460 nm relacionada ao defeito $[AlO_4]^0$ diminui à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico tanto pro quartzo leitoso quando para o róseo. A diminuição da banda relacionada ao defeito $[AlO_4]^0$ ocorre devido ao processo de difusão onde os átomos e íons se movem pela estrutura cristalina dos minerais ocupando espaços antes ocupado por seus vizinhos mediante o recebimento de energia (Putnis, 1992). No caso do quartzo, acredita-se que os íons Li^+ removidos pela radiação gama, retornem às suas posições de origem.

Já em relação ao centro E' (relacionados às vacâncias de oxigênio) percebemos que, à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, a banda relacionada a esse defeito, que aparece a 230 nm, se desloca a comprimentos de ondas menores. A princípio, este deslocamento pode ser explicado pela redução da absorvância em toda a faixa de comprimentos de onda, ou seja, a diminuição da banda a 460 nm pode estar afetando a leitura da posição da banda do centro E'. No quartzo leitoso essa banda passa a não mais aparecer para as temperaturas de 250 e 300 °C no intervalo de comprimento de onda utilizado. Isso demonstra o desaparecimento desse defeito ao receber energia térmica acima de 250 °C para esta variedade de quartzo.

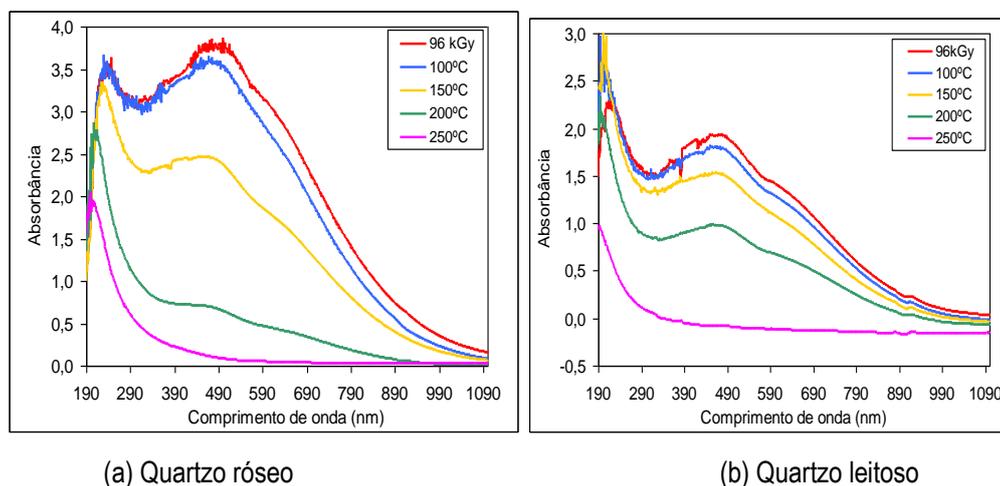


Figura 4: Espectros de absorção óptica dos quartzos róseo e leitoso irradiados com 96 kGy e após tratamentos térmicos sucessivos com diferentes temperaturas. A absorvância na condição natural foi subtraída de cada espectro.

Na Figura 5 observamos o comportamento da banda a 460 nm, relacionada ao centro $[AlO_4]^0$, em função da temperatura dos tratamentos térmicos. Notamos que, apesar de apresentarem níveis de absorvância diferentes, tanto o quartzo róseo quanto o leitoso apresentaram comportamentos parecidos. Percebemos que até 125 °C a absorvância dessa banda diminui lentamente, sugerindo que a concentração de defeitos $[AlO_4]^0$ é pouco afetada. Já após 150 °C notamos que há uma queda grande da absorvância, indicando uma grande redução na concentração desses defeitos. Entre as temperaturas de 150 e 250 °C observamos as maiores mudanças tanto na intensidade da banda a 460 nm quanto na coloração das amostras. A 300°C, a absorvância já é bem próxima de zero, indicando que ambas as amostras (róseo e leitoso) já não possuem quantidades significativas de defeitos $[AlO_4]^0$ produzidos pela radiação gama.

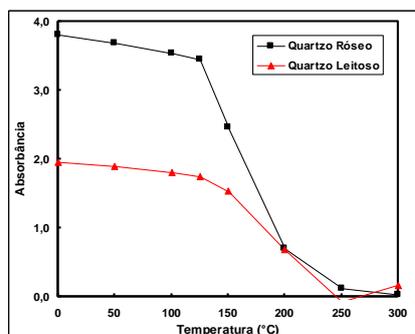


Figura 6: Absorbância a 460 nm em função das temperaturas de tratamento térmico para amostras de quartzo róseo e leitoso irradiadas com 96 kGy.

4. Conclusão

No quartzo róseo foram identificados os defeitos $[H_4O_4]^0$, Li-OH e $[AlO_4/H]^0$ nas amostras na condição natural e irradiada. A medida que a dose de radiação aumenta observou-se uma diminuição da banda relacionada aos defeitos Li-OH e um pequeno aumento da banda $[AlO_4/H]^0$. Nos tratamentos térmicos com quartzo róseo foram encontradas duas cores diferentes, uma marrom a 200 °C e a outra amarela a 250 °C e com quartzo leitoso obtivemos amostras com tons de cinza mais claros. Nos espectros de absorção óptica, observou-se um deslocamento da banda relacionada ao centro E' para comprimentos de onda abaixo de 230 nm e uma diminuição da banda $[AlO_4]^0$ à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico para as amostras de quartzo róseo e leitoso. Conclui-se o início da destruição dos centros $[AlO_4]^0$ nestes quartzos ocorre na temperatura de 150 °C quando os tratamentos são realizados por uma hora.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos à Professora Sandra B. Barreto (Departamento de Geologia, UFPE) pela disponibilização das amostras de quartzo utilizado na pesquisa e pela ajuda na concepção dos experimentos e análises dos resultados. As irradiações e os espectros de infravermelho foram realizados no Laboratório Gamalab (Departamento de Energia Nuclear) e Laboratório de Combustíveis (Departamento de Engenharia Química) da UFPE, respectivamente. RSSG agradece ao programa PIBIC/CNPq/CETEM pela bolsa de iniciação científica.

6. Referências Bibliográficas

- GUZZO, P.L., IWASAKI, F., IWASAKI, H. Al-related centers in relation to γ -irradiation in response in natural quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.24, p. 254-263, 1997.
- GUZZO, P.L., MIRANDA, M.R., da LUZ, A.B. Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H₂O. **Revista Escola de Minas**, v.62(3), p.349-356, 2009.
- KATS, A. Hydrogen in alpha-quartz. **Philips Research Reports**, v. 17, p. 113-195, 201-279.
- NASSAU, K., PRESCOTT, B.E. A Reinterpretation of Smoky Quartz. **Physics Status Solidi.**, v.9, p.659-664, 1975.
- NUTTALL, R.H.D., WEIL, J.A. Two hydrogenic trapped-hole species in alpha-quartz. **Solid State Communications**, v.33, p.99-102, 1980.
- PUTNIS, A. **Introduction to mineral sciences**. Cambridge University, 1992. 457p.