INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DA COR NO QUARTZO DE SÃO JOSÉ DA SAFIRA (MG)

Eduardo Henrique Martins Nunes

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais.

Orientador: Fernando Soares Lameiras

Belo Horizonte

2005

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DA COR NO QUARTZO DE SÃO JOSÉ DA SAFIRA (MG)

Eduardo Henrique Martins Nunes

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre

Área de concentração: Ciência dos Materiais e Metalogênese
Orientador: Fernando Soares Lameiras

Belo Horizonte
2005

Dedico essa dissertação de mestrado à minha família e à Patrícia pelo exemplo, incentivo e carinho que sempre me deram.

Em memória ao meu avô JOSÉ NUNES FILHO, que de alguma forma contribuiu para esse trabalho.

"Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e ainda assim, é o que temos de mais valioso."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Para realização desse trabalho muitos contribuíram com incentivo e apoio.

- A DEUS, por ter me dado a oportunidade de vencer mais um obstáculo em minha vida.

- Ao Dr. FERNANDO SOARES LAMEIRAS, pela amizade e orientação durante essa jornada.

- À VÂNIA RAMOS BARBOSA, por sempre estar disposta a ajudar.

- Aos meus amigos KÁSSIO ANDRÉ LACERDA e POLYANA FABRÍCIA FERNANDES MARTINS pela amizade e ajuda.

- Ao mestre JOSÉ MARIA LEAL pela contribuição e ajuda.

- Ao Dr. MILTON BATISTA FRANCO pela orientação nas análises feitas por espectrofotometria de absorção atômica.

- Ao Dr. ROBSON COTA pela orientação nas análises feitas por espectrofotometria de emissão atômica.

- Ao Dr. SIDNEY AUGUSTO VIEIRA FILHO pela amizade, orientação e total apoio.

- Às bibliotecárias LENIRA SANTOS PASSOS FERREIRA, VIRGÍNIA RODRIGUES e NÍVIA DE ALMEIDA LIMA pela ajuda durante todo o trabalho.

- À ESTEFÂNIA MARA DO NASCIMENTO MARTINS pela ajuda na obtenção dos espectros de infravermelho e UV-VIS.

- Ao Dr. KLAUS KRAMBROCK pela orientação nas análises feitas por ressonância paramagnética eletrônica.

- Ao engenheiro RICARDO FERRACINI CORRÊA pelas irradiações das amostras.

- A JOSÉ SERVE MACHADO e MARIA APARECIDA COTA DE CARVALHO pela atenção e total apoio.

- Ao Dr. LUIZ OLIVEIRA FARIA, Dr. WILMAR BARBOSA FERRAZ, Dra. ANA MARIA M. DOS SANTOS e Dra. VILMA CONCEIÇÃO COSTA pela orientação e apoio.

- À Dra. MARIA ANGELA DE BARROS CORREIA MENEZES, Dra. ESTER FIGUEIREDO DE OLIVEIRA e ao Mestre DANIEL CRISTIAN FERREIRA SOARES pela orientação e ajuda nas análises feitas por ativação neutrônica.

- Aos Drs. ROMUEL FIGUEIREDO MACHADO, AMÉRICO TRISTÃO BERNARDES e JONAS DURVAL CREMASCO do departamento de Física da UFOP pela contribuição na escolha da instituição para realização desse mestrado.

- À CAPES pela bolsa concedida e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

1. **Introdução** 16

2. **Estrutura cristalina do quartzo** 19

3. **Defeitos cristalinos do quartzo associados ao alumínio e termoluminescência**

   3.1 **Centro $[Al_{Si}O_4/H^+]^o$** 24

   3.2 **Centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^o$** 26

   3.3 **Centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^o$** 27

   3.4 **Centro [M – OH]** 28

   3.5 **Grupos OH** 29

   3.6 **Termoluminescência** 29

4. **Princípios Básicos das técnicas analíticas utilizadas**

   4.1 **Espectroscopia UV-VIS** 35

   4.2 **Espectroscopia no Infravermelho** 37

   4.3 **Espectroscopia de Absorção Atômica** 38

   4.4 **Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado** 40

   4.5 **Análise por Ativação Neutrônica** 43

   4.6 **Ressonância Paramagnética Eletrônica** 46

5. **Metodologia**

   5.1 **Espectroscopia IF e UV-VIS** 52

5.2 Espectroscopia de Emissão e de Absorção Atômica 53

5.3 Análise por Ativação Neutrônica 54

5.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica 56

6. Apresentação de resultados e discussão 57

7. Conclusões 77

8. Referências Bibliográficas 79

APÊNDICE A 85

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura cristalina sofrendo transformações do tipo reconstrutive e displacive 21

FIGURA 2 – Estrutura cristalina do quartzo α 22

FIGURA 3 – Classificação dos estados de impurezas do quartzo natural 23

FIGURA 4 – Representação esquemática do centro $[Al_{Si}O_4 / H^+]^0$ 25

FIGURA 5 – Representação esquemática do centro $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$ 26

FIGURA 6 – Representação esquemática do centro $[Al_{Si}O_4 / M^+]^o$ 28

FIGURA 7 – Diagrama esquemático dos estágios da termoluminescência 30

FIGURA 8 – Representação esquemática da termoluminescência 31

FIGURA 9 – Curva de emissão do LiF (TLD 100) 31

FIGURA 10 – Curvas de emissão de amostras de quartzo irradiadas com uma dose de 0,5 kGy e aquecidas a diferentes taxas 34

FIGURA 11 – Representação esquemática das transições nos estados eletrônico, vibracional e rotacional 35

FIGURA 12 – Figura esquemática de um espectrofotômetro de feixe duplo ... 37

FIGURA 13 – Diagrama esquemático da transição entre o estado vibracional fundamental e excitado de uma molécula após absorção de fóton com comprimento de onda na região do infravermelho 38

FIGURA 14 – Diagrama esquemático com os principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica 39

FIGURA 15 – Esquema dos processos de excitação e emissão 40

FIGURA 16 – Esquema dos componentes de um Espectrômetro de Emissão Atômica 42

FIGURA 17 – Esquema de uma reação (n,γ) 43

FIGURA 18 – O experimento de Stern-Gerlach 47

FIGURA 19 – Degenerescência do nível de energia E_0 48

FIGURA 20 – Representação esquemática de transições eletrônicas observadas no átomo de hidrogênio na ausência e na presença de um campo magnético externo 49

FIGURA 21 – Esquema de transição entre níveis de energia induzida pela emissão ou absorção de fóton de energia $h\upsilon$ 49

FIGURA 22 – Representação esquemática de um espectrômetro EPR 50

FIGURA 23 – Esquema de espectro obtido por EPR 51

FIGURA 24 – Esquema das etapas seguidas para preparação das soluções-amostra 53

FIGURA 25 – Representação esquemática das etapas seguidas na AAN 55

FIGURA 26 – Gráfico das concentrações obtidas e certificadas para o material de referência GBW 07602 57

FIGURA 27 – Gráfico das concentrações obtidas e certificadas para o material de referência GBW 07603 58

FIGURA 28 – Gráfico das concentrações obtidas e certificadas para o material de referência 1573 a 59

FIGURA 29 – Gráfico das concentrações obtidas e certificadas para elementos presentes no material de referência SOIL 7 (IAEA) 60

FIGURA 30 – Representação da estrutura do quartzo puro e contendo Al_{Si} com hidrogênio como compensador de carga 64

FIGURA 31 – Espectro de absorção de luz na região visível e ultravioleta para amostras irradiadas e aquecidas de São José da Safira..... 67

FIGURA 32 – Espectros UV-VIS antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira irradiada com dose de 80 KGy 67

FIGURA 33 – Transições esperadas para os defeitos $[Al_{Si}O_4]^-$ e $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$ 68

FIGURA 34 – Espectros no infravermelho antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira (MG) irradiada com dose de 80 kGy 68

FIGURA 35 – Espectros de EPR a 30 K antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira irradiada com dose de 200 kGy 69

FIGURA 36 – Espectros de EPR a 50 K antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira irradiada com dose de 200 kGy 70

FIGURA 37 – Espectros de EPR a 80 K antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira irradiada com dose de 200 kGy 70

FIGURA 38 – Espectros de EPR a 120 K antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira irradiada com dose de 200 kGy 71

FIGURA 39 – Estados de energia existentes no quartzo fume 72

FIGURA 40 – Espectros de EPR a 300 K antes e após aquecimento de amostra de quartzo de São José da Safira irradiada com dose de 200 kGy 72

FIGURA 41 – Representação gráfica esquemática do espectro de absorção de luz de amostras de quartzo irradiadas e aquecidas de São José da Safira 73

FIGURA 42 – Ajustes para o espectro UV-VIS da amostra somente irradiada 74

FIGURA 43 – Ajustes para o espectro UV-VIS da amostra irradiada e aquecida 75

FIGURA 44 – Espectros no infravermelho antes e após irradiação de amostra de quartzo natural de São José da Safira com dose de 80 kGy 76

FIGURA 45 – Diagrama de Lewis da estrutura do quartzo α 85

FIGURA 46 – Átomo de alumínio no interior de um tetraedro SiO_4 86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Estruturas polimórficas da Sílica 20

TABELA 2 – Propriedades do quartzo α 22

TABELA 3 – Valores medidos e valores certificados para o material dereferência GBW 07602 57

TABELA 4 – Valores medidos e valores certificados para o material de referência GBW 07603 58

TABELA 5 – Valores medidos e valores certificados para o material de referência 1573 a 59

TABELA 6 – Valores medidos e valores certificados para o material de referência SL7 60

TABELA 7 – Concentraçõesde diversos elementos em amostra de quartzo de São José da Safira determinadas por AAN 61

TABELA 8 – Concentrações de diversos elementos em amostra de quartzo de São José da Safira determinadas por AAS 62

TABELA 9 – Concentrações de diversos elementos em amostra de quartzo de São José da Safira determinadas por ICP/AES 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAN = Análise por Ativação Neutrônica

AAS = Espectroscopia de Absorção Atômica

CDTN = Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CNEN = Comissão Nacional de Energia Nuclear

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy

EPR = Ressonância Paramagnética Eletrônica

Gy = gray (unidade padrão de dose absorvida da radiação ionizante)

IAEA = International Atomic Energy Agency

IBGM = Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos

Icex = Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

ICP/AES = Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

IF = Infravermelho

IGGE = Institute of Geophysical and Geochemical Exploration

LIG = Laboratório de Irradiação Gama

NIST = National Institute of Standards and Technology

UFMG = Universidade Federal de Minas Gerais

UV-VIS = Ultravioleta – Visível

ABSTRACT

This research intends to propose a model that explains the colors obtained in samples of natural quartz from São José da Safira (MG) after submitting them to gamma irradiation and heat treatment. In the gemstone industry colorless quartz is routinely exposed to gamma rays and heat to become greenish, yellowish or brownish. This change in coloration of gemstone involves a valorization of its economic value.

The techniques of infrared, ultraviolet-visible, atomic absorption and emission spectroscopy combined with neutron activation analysis and electronic paramagnetic resonance were utilized to characterize and to study the impurities and defects in samples of natural quartz from São José da Safira.

It is well established that the $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$ defect, formed during the exposition of quartz to gamma rays, is the responsible for its smokening. The concentration of this defect is proportional to the dose. During heating of the sample, the $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$ defect is eliminated. Because of this reaction, the clearing up of quartz can be observed during the heating. We suggest that a $[Al_{Si}O_4]^-$ related defect, produced from $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$ defect by heating, has absorption bands of light in the near UV region with extension into the visible region, causing successively the greenish, yellowish, and brownish colors as the irradiation dose increases.

The population of $[Al_{Si}O_4]^-$ and the color after heating depends on the nature of the alkaline charge compensator. Lithium gives the best condition for color formation. Sodium and hydrogen make the smoky quartz colorless after heating.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo elaborar um modelo que explique as cores obtidas em amostras de quartzo de São José da Safira (MG) após submetê-las a tratamento (irradiação e tratamento térmico). O quartzo natural sem cor é rotineiramente irradiado com raios gama e depois aquecido para adquirir cores que vão desde o verde-oliva até o marrom-avermelhado, passando entre essas cores por tons de amarelo-esverdeado e amarelo-marrom. Com essa mudança na coloração da gema, há um aumento considerável no seu valor econômico.

As técnicas de espectroscopia no infravermelho, ultravioleta-visível, de absorção e de emissão atômica juntamente com análise por ativação neutrônica e ressonância paramagnética eletrônica foram empregadas para caracterizar e estudar impurezas e defeitos nas amostras de quartzo de São José da Safira.

Pela interpretação dos resultados obtidos, pôde ser verificado que o defeito $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$, formado durante a exposição do quartzo a raios gama, é o responsável pelo enegrecimento do mesmo. Quanto maior a exposição aos raios gama, maior será a concentração desse defeito e mais acentuado será o enegrecimento da amostra. Durante o aquecimento da amostra, o defeito $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$ é eliminado, motivo pelo qual se observa o clareamento do quartzo. O defeito relacionado com $[Al_{Si}O_4]^-$, produzido na eliminação do defeito $[Al_{Si}O_4 / h^+]^o$, causa absorções de luz nas regiões do ultravioleta próximo e visível, causando sucessivamente as cores verde, amarelo e marrom à medida que a dose aumenta. A população de defeitos $[Al_{Si}O_4]^-$ e a cor após o aquecimento dependem da natureza do íon alcalino compensador de carga. O lítio proporciona a melhor condição para a existência de uma significativa população de defeitos $[Al_{Si}O_4]^-$ após o aquecimento. Sódio e hidrogênio tornam o quartzo fumê sem cor após o aquecimento.