

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

R. A. A Rosa¹,

K. Yukimitu⁽²⁾,

J.C.S Moraes²

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. Foi investigado um efeito de escurecimento no quartzo citrino quando este é exposto ao sol, correlacionando com os centros estudados no presente trabalho, [AlO₄/H], [Li-OH] e [Na-OH], identificáveis na região do infravermelho e os centros [AlO₄]⁰ e E' identificáveis no espectro de absorção óptica. A análise infravermelho indica que a eletrodifusão de hidrogênio no quartzo hialino é bem sucedida, uma vez que se observa um incremento no centro [AlO₄/H]⁰ e um decréscimo no centro [Li-OH], localizado na banda em 3.484cm⁻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 [AlO₄/M]⁰, havendo, então, a compensação por átomos de hidrogênio, formando mais centros [AlO₄/H]⁰. O aparecimento das bandas em 430 e 620 nm associadas ao centro [AlO₄]⁰ no quartzo hialino após a irradiação, possibilita afirmar que é este o centro causador do tom esfumado do quartzo.

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

ABSTRACT

In this study, we investigated the effects of alkali ions Na⁺, Li⁺ ions replaced by H⁺ and Na⁺ in the centers related to aluminum which is an impurity found naturally in arrays of natural quartz. A darkening effect was investigated in citrus quartz when exposed to the sun, correlating with the centers studied in this work, [AlO₄/H], [Li-OH] and [Na-OH], identifiable in the infrared region and centers [AlO₄]⁰ and E' identifiable in the optical

¹Rafael_dos_anjos2@yahoo.com.br. Faculdade Católica do Tocantins.

^{2,(2)}Universidade Estadual paulista (UNESP).

absorption spectrum. The infrared analysis shows that hydrogen electrodiffusion in rock crystal is successful, since there has been an increase in $[AlO_4/H]^0$ and a decrease in $[Li-OH]$, located in the band at 3484cm^{-1} . The interaction of gamma radiation and quartz makes the centers related to the presence of hydrogen with aluminum increase, therefore the radiation to excite the quartz network of atoms eventually directly affect the centers whose load compensator are alkali atoms Li^+ , Na^+ and K^+ from the center $[AlO_4/M]^0$, then there is compensation for hydrogen atoms, thus forming minutes away $[AlO_4/H]^0$. The appearance of bands at 430 and 620 nm associated with the $[AlO_4]^0$ in rock crystal after irradiation makes it possible to state that this is the causative center of smoky tone quartz.

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

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 (SiO_2) .

Uma das principais características 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 pelas mudanças de densidade e tenacidade de cor e brilho do material. A existência de canais ao longo do eixo-c óptico permite a entrada desses átomos.

O alumínio é o elemento mais encontrado como impureza no quartzo. O centro $[AlO_4/M]^0$ é o responsável por grande parte dos defeitos encontrados no quartzo natural.

O M^+ do centro $[AlO_4/M]^0$ está relacionado aos íons alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+ (1,2,3). Estes íons acabam formando centros característicos do quartzo. Os íons M^+ , quando retirados da cadeia do quartzo formam um centro $[AlO_4]^-$, 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 $[AlO_4]^0$ o chamado centro do alumínio (3).

O hidrogênio junto ao alumínio forma o centro $Al-OH$ ou $[AlO_4/H]^0$, as bandas de absorção no infravermelho, causados pela hidroxila estão localizadas para o quartzo natural em $(3380$ e 3318 cm^{-1} à temperatura ambiente).

A associação de radicais OH^- e íons monovalentes Li^+ e Na^+ formam centros do tipo $M-OH$ (4). Estes possuem bandas de absorção na faixa de 3484 e 3451 cm^{-1} para

os defeitos associados aos respectivos centros Li-OH, Na-OH.

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 (5). 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.

Estudos espectroscópicos na região do infravermelho sobre a interação da radiação gama e o quartzo, indica que o crescimento da banda em 3.380 cm^{-1} referente à concentração do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ se dá por meio da liberação de prótons de defeitos $[\text{M}-\text{OH}]$, juntamente com liberação de M^+ do centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$, formando assim o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

Neste trabalho analisaram-se os efeitos das impurezas presentes no quartzo hialino e citrino, submetidos à eletrodifusão e radiação ionizante, e foram correlacionados os efeitos com a formação de cor do material.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram cortadas oito amostras de quartzo citrino e quatro amostras de quartzo hialino, todas foram cortadas perpendicularmente ao eixo óptico, no aparelho SBT (South Bay Technology inc), modelo 650, low speed, as amostras foram polidas na máquina construída no DFQ (Departamento de Física e Química) e foram submetidas à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante.

As medidas no infravermelho foram realizadas no aparelho (UV-VI-NIR – 3600 SHIMADZU) da Universidade Federal de Uberlândia – (UFU) e as medidas UV-Vis no aparelho fabricado pela Varian modelo Cary 50 do Departamento de Física e Química (DFQ).

As amostras possuem espessuras de 0,7 a 0,8 mm com área variando entre 100 mm^2 e 150 mm^2 . Após as análises espectroscópicas, as amostras passaram ainda por 17 horas de exposição à radiação ionizante na Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) no aparelho GAMMACELL Com fonte de cobalto-60 (^{60}Co).

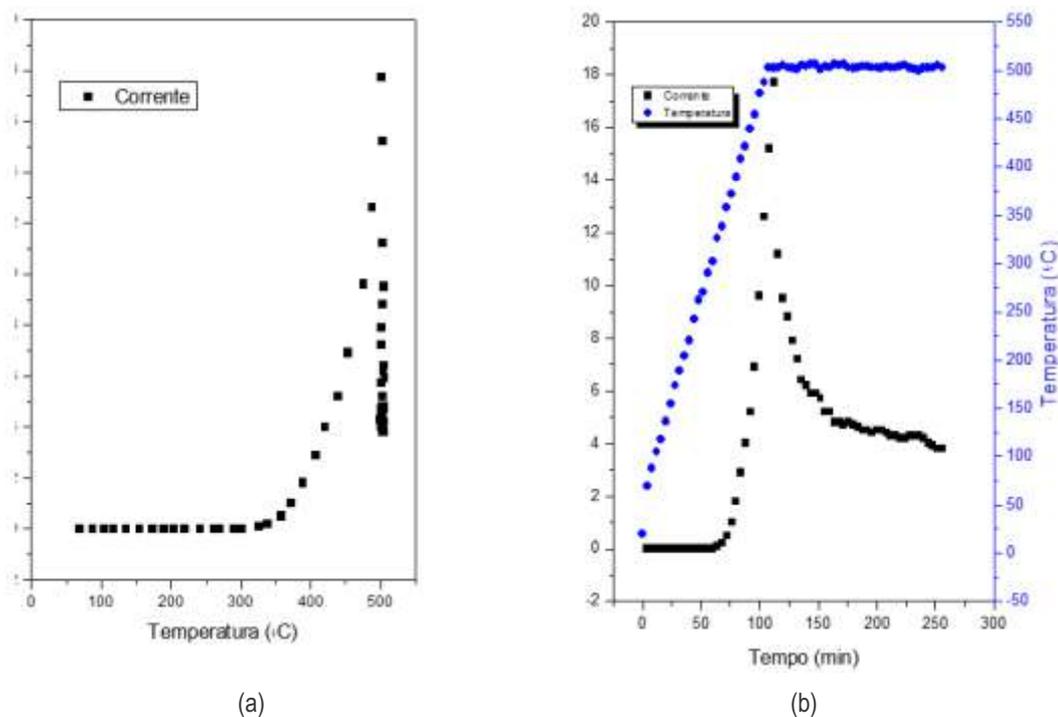
2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As primeiras análises realizadas estão associadas ao processo de eletrodifusão nas amostras de quartzo citrino e hialino. Foi realizada eletrólise com campo elétrico de 1.000 V/cm e 40 V/cm .

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 1 – 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.

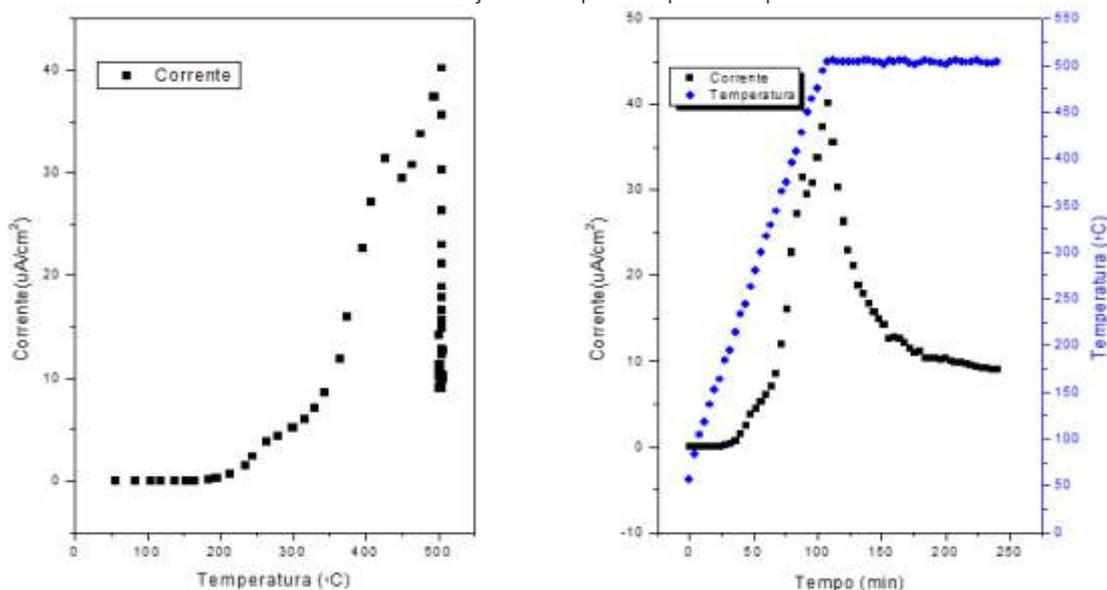


Fonte: Elaboração do próprio autor

Na figura 1 está ilustrada a curva de eletrodifusão de hidrogênio no quartzo citrino. 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.

O gráfico de eletrodifusão de hidrogênio no quartzo hialino, figura 2, é semelhante ao do quartzo citrino. 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.

Figura 2 – 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



Fonte: Elaboração do próprio autor

Para estudar o escurecimento do quartzo e o efeito da eletrodifusão foi realizada a exposição do material à radiação ionizante. As amostras foram irradiadas por meio de uma fonte de radiação gama, sendo expostas à uma dose de 20kGray, os efeitos da radiação no quartzo submetido à eletrodifusão foram analisados novamente por meio da espectroscopia infravermelho e no UV-Vis. Os efeitos da radiação no quartzo hialino submetido ou não à eletrodifusão de sódio, (a), foram observados pelas bandas em 3318, 3380, 3428 e 3484 respectivamente relacionadas ao centro [AlO₄/H], [Na-OH] e [Li-OH].

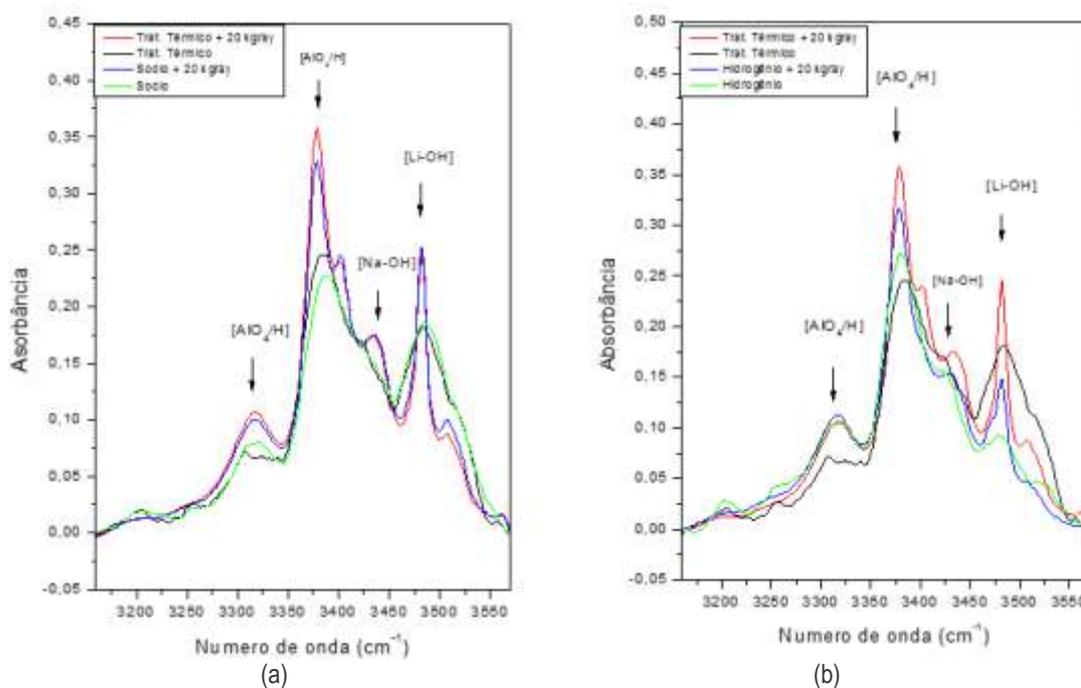
A eletrodifusão de hidrogênio, na amostra de quartzo hialino, inibe a formação de centros de lítio, este efeito pode ser observado pela banda de absorção em 3.484cm⁻¹ da (b), mesmo o quartzo hialino sendo irradiado, a formação do centro do lítio ficou abaixo da amostra que passou apenas pelo tratamento térmico, contrariando o efeito do gráfico anterior, (a). Nesse caso, a banda referente ao lítio acompanhou o gráfico da amostra que foi irradiada, contudo, assim como no gráfico ao lado temos que a exposição à radiação gerou o aumento nos centros [AlO₄/H]0.

Figura 3 – Amostras de quartzo citrino e hialino, após exposição à radiação ionizante



Fonte: Elaboração do próprio autor

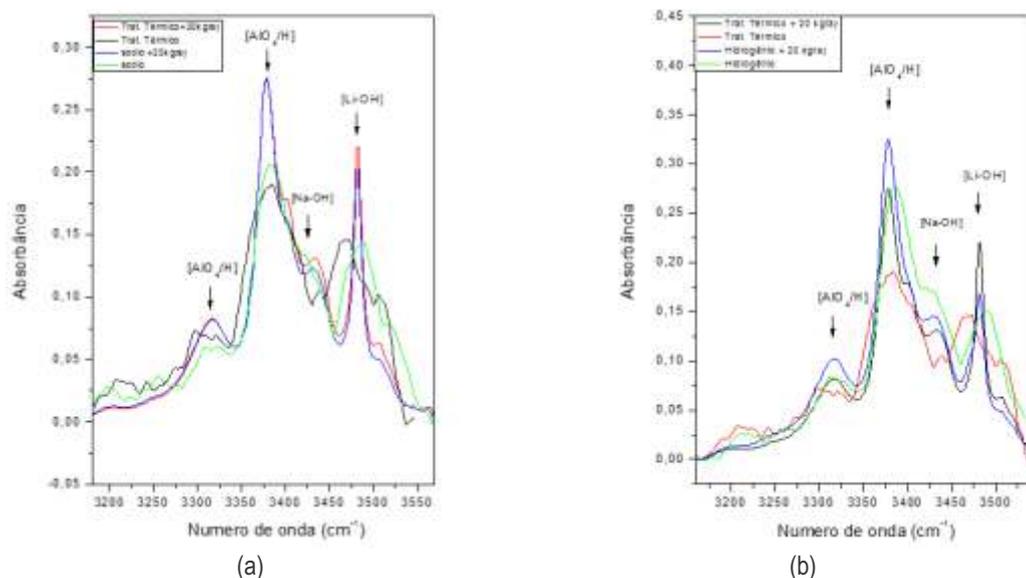
Figura 4 – Gráficos Infravermelho de quartzo hialino, submetido à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante. (a) Eletrodifusão de sódio; (b) Eletrodifusão de Hidrogênio.



Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 5 – Gráficos Infravermelho de quartzo citrino, submetido à eletrodifusão e posteriormente a radiação ionizante. (a)

Eletrodifusão de sódio; (b) Eletrodifusão de Hidrogênio.



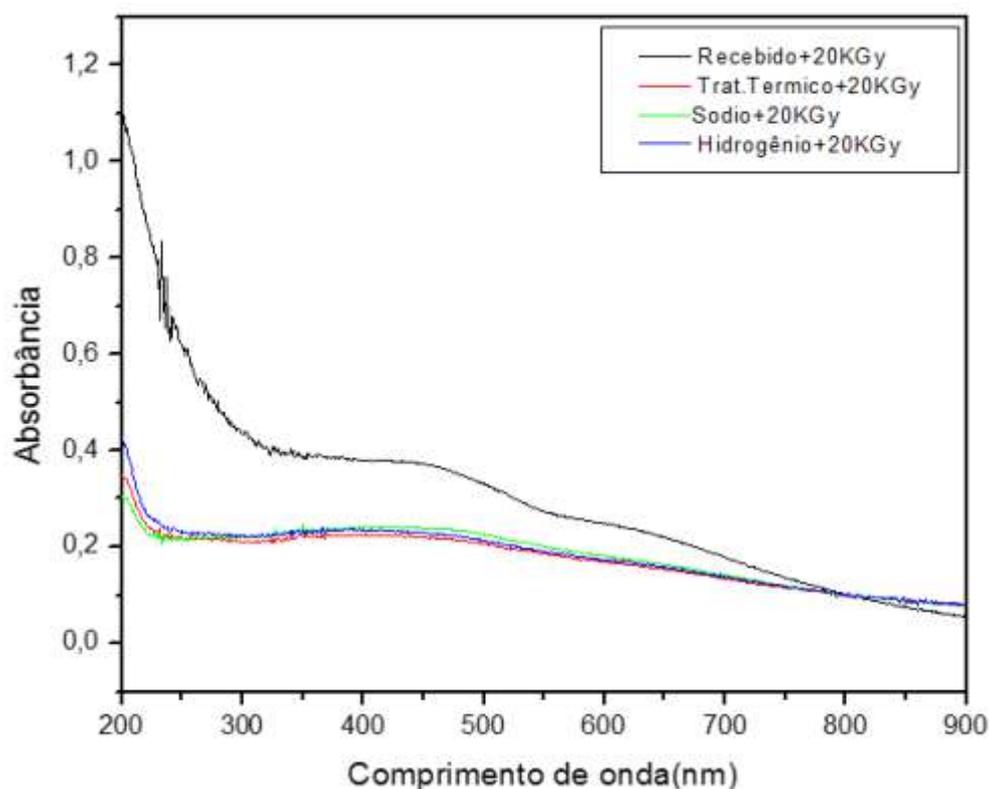
Fonte: Elaboração do próprio autor

O gráfico anterior (Figura 5) é referente ao quartzo citrino submetido à eletrodifusão e radiação. A 5 (b), apresenta uma grande banda de absorção referente ao centro $[AlO_4/H]0$ em 3.380 cm^{-1} , porém semelhante aos efeitos da eletrodifusão no quartzo hialino, a banda em 3.484 cm^{-1} , da amostra submetida à eletrodifusão possui intensidade menor, quando comparada com a amostra submetida ao tratamento térmico.

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 à irradiação da fonte $60Co$.

O surgimento deste centro 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.

Figura 6- Gráficos UV-Vis das amostras de quartzo citrino após serem submetidas à dose de radiação ionizante.



Fonte: Elaboração do próprio autor

CONCLUSÃO

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 (4 e 5) sugere que íons alcalinos estão sendo trocados e substituídos por átomos de hidrogênio, os precursores do incremento na banda em 3.380cm^{-1} relacionada ao hidrogênio no quartzo hialino é o centro $[Li-OH]$, localizado na banda em 3.484cm^{-1} , uma vez que essa banda decresce à medida que o centro $[AlO_4/H]_0$ aumenta. Por fim, observa-se pelo gráfico no UV-Vis que o escurecimento do quartzo natural é algo que depende do teor de alumínio no material.

REFERÊNCIAS

- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002.
- CAMPOS, L. L. **Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 44, n. 290, p. 1-7. 1998.
- 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.

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.

_____. **Caracterização de ametistas naturais**. 2008. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.