

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

TESE DE DOUTORADO

“Caracterização de Ametistas Naturais”

Autor: Eduardo Henrique Martins Nunes

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Março/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Eduardo Henrique Martins Nunes

CARACTERIZAÇÃO DE AMETISTAS NATURAIS

Tese de doutorado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Minas
da Universidade Federal de Minas
Gerais.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte, 26 de Março de 2008

Escola de Engenharia da UFMG

Dedico esse trabalho aos meus pais, aos meus amigos e à Patrícia pelo exemplo, incentivo e carinho que sempre me deram.

À memória do 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; ainda assim, é o que temos de mais valioso.”

“Só quem não procura se livra do erro.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- A DEUS, por ter me dado a oportunidade de vencer mais um obstáculo em minha vida.
- Ao Prof. Dr. WANDER LUIZ VASCONCELOS, pela amizade e orientação durante essa jornada.
- Ao Prof. Dr. FERNANDO SOARES LAMEIRAS, grande mestre e amigo pela ajuda e incentivo.
- Ao Prof. Dr. LUIZ OLIVEIRA FARIA e à Mestre EDNA CARLA DA SILVA pela orientação e auxílio nos ensaios de termoluminescência.
- À VÂNIA RAMOS BARBOSA, PAULO ANTÔNIO DE PÁDUA, NELSON ANTÔNIO DE AZEVEDO e MARIA APARECIDA PACHECO pela grande colaboração que me deram desde o meu primeiro dia de doutorado.
- Aos amigos do LABESPEC (Ivan, Valéria, Otávio, Paulo Henrique, André, Fabrício, Geraldo e Adalberto) e do LMC (Carlos, Weber, Sônia, Daniela, Vilma e Sávia) pelo incentivo e pela colaboração me deram.
- Ao Dr. JOSÉ MARIA LEAL e à GTTC (Gems Trust Trade Center) pela doação de grande parte das amostras utilizadas nesse trabalho.
- À ÂNGELA MARIA AMARAL e ao Mestre DANIEL CRISTIAN FERREIRA SOARES pela orientação e ajuda nas análises feitas por ativação neutrônica.
- Ao mestre IGOR CARVALHO do CETEC pela grande ajuda na obtenção dos teores das impurezas por ICP/AES
- Ao Prof. Dr. VICENTE TADEU LOPES BUONO e à ANDRÉIA BICALHO HENRIQUES pela orientação e ajuda na difração de raios X.

- Ao pesquisador WALTER DE BRITO pelo auxílio na interpretação dos difratogramas.
- A LUIZ CARLOS DA SILVA pela obtenção dos teores de impurezas por fluorescência de raios X.
- Ao Prof. Dr. KLAUS KRAMBROCK pela orientação nas análises feitas por ressonância paramagnética eletrônica.
- Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro durante essa pesquisa.
- A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xxiii
Glossário	xxvi
Resumo	xxviii
Abstract	xxx
1. Introdução	1
2. Objetivos	7
3. Revisão Bibliográfica	
3.1 Características gerais do quartzo	8
3.2 Defeitos cristalinos do quartzo	16
3.2.1 Defeitos cristalinos associados ao alumínio	17
3.2.1.1 Centro $[Al_{Si}O_4/H^+]^{\circ}$	17
3.2.1.2 Centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^{\circ}$	19
3.2.1.3 Centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^{\circ}$	22
3.2.2 Defeitos cristalinos associados ao hidrogênio	23
3.2.3 Defeitos cristalinos associados ao oxigênio	25
3.2.4 Defeitos cristalinos associados ao ferro	26
3.2.4.1 Centro $[Fe_{Si}^{3+}O_4/Li^+]^{\circ}$	30
3.2.4.2 Centro $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^{\circ}$	31
3.2.4.3 Centro $[Fe_{Si}^{3+}O_4/Na^+]^{\circ}$	35

3.2.4.4	Centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+} \text{O}_4]^-$	36
3.2.4.5	Centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+} \text{O}_4]^0$	36
3.3	Ametista, Prasiolita e Citrino: propriedades ópticas e modelos de formação da cor	37
3.4	Radiação Ionizante	
3.4.1	Interação da radiação com a matéria	51
3.4.2	Efeitos da radiação ionizante nos materiais	56
3.5	Princípios básicos das técnicas analíticas utilizadas	74
3.5.1	Espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta-visível	74
3.5.2	Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado	78
3.5.3	Análise por ativação neutrônica	81
3.5.4	Ressonância Paramagnética Eletrônica	86
3.5.5	Ensaio de termoluminescência	92
3.5.6	Difração e Fluorescência de raios X	100
3.5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	105
4.	Procedimento Experimental	
4.1	Espectrofotometria no infravermelho e no ultravioleta-visível	108
4.2	Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado	110
4.3	Análise por ativação	112
4.4	Ressonância paramagnética eletrônica	114
4.5	Ensaio de termoluminescência	116

4.6	Difração e Fluorescência de raios X	116
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	117
4.8	Irradiação de cristais com raios UV	118
5.	Resultados e Discussão	120
5.1	Análises químicas: impurezas e fases presentes nos materiais estudados	120
5.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho	129
5.2.1	FTIR em baixas temperaturas	129
5.2.2	Efeitos da radiação gama nos espectros de FTIR dos materiais investigados	137
5.2.3	Métodos de identificação de cristais incolores com potencial para desenvolvimento da cor	151
5.3	Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta/visível e ressonância paramagnética eletrônica	156
5.4	Irradiação de cristais com raios UV	173
5.5	Modelos de formação da cor	181
6.	Conclusões	195
7.	Sugestões para trabalhos futuros	197
8.	Referências Bibliográficas	198

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Processos envolvidos no beneficiamento de quartzo para joalheria	3
FIGURA 3.1 – Orientação de tetraedro SiO_4^{4-} no quartzo α	9
FIGURA 3.2 – Célula unitária do quartzo- α	9
FIGURA 3.3 – Estrutura cristalina sofrendo transformações do tipo reconstrutiva e displaciva	12
FIGURA 3.4 – Variação das energias livre e interna com a temperatura para três formas polimórficas de um mesmo material	13
FIGURA 3.5 – Estrutura cristalina do quartzo- α	14
FIGURA 3.6 – Cristal de quartzo levogiro e dextrogiro	14
FIGURA 3.7 – Formas de cristais de quartzo	15
FIGURA 3.8 – Classificação dos estados de impureza do quartzo natural	16
FIGURA 3.9 – Representação esquemática do centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^{\circ}$	18
FIGURA 3.10 – Esquema do centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^{\circ}$	20
FIGURA 3.11 – Representação esquemática da estrutura do quartzo puro e contendo alumínio como impureza	21
FIGURA 3.12 – Representação esquemática do centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{M}^+]^{\circ}$	22
FIGURA 3.13 – Modelo do centro E_1'	26
FIGURA 3.14 – Desenho esquemático dos sítios intersticiais I_1 e I_2 na estrutura do quartzo- α	27
FIGURA 3.15 – Mecanismo proposto para o deslocamento de íons alcalinos intersticiais associados aos íons substitucionais Al^{3+} e Fe^{3+}	29

FIGURA 3.16 – Representação esquemática do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$	30
FIGURA 3.17 – Representação esquemática do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$	31
FIGURA 3.18 – Concentração dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ em função da temperatura de irradiação em amostras de ametista eletrodifundidas com Na^+	32
FIGURA 3.19 – Linhas de EPR dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ em amostras de ametista eletrodifundidas com Na^+ antes e após a irradiação das mesmas	33
FIGURA 3.20 – Concentração dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ em função da temperatura de aquecimento em amostras de ametista sintética eletrodifundidas com Na^+	34
FIGURA 3.21 – Variação em função da temperatura da concentração de centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ e de diversas bandas de absorção no infravermelho presentes no espectro da ametista natural	35
FIGURA 3.22 – Representação esquemática do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$	35
FIGURA 3.23 – Espectro Mössbauer de amostras de quartzo dopadas com Fe^{3+} antes e depois da irradiação	43
FIGURA 3.24 – Esquema do modelo proposto por Cohen e Hasan	45
FIGURA 3.25 – Mudanças provocadas pela irradiação e aquecimento da ametista natural	46
FIGURA 3.26 – Concentrações de centros presentes na ametista natural em função da temperatura de aquecimento	48
FIGURA 3.27 – Relação entre os centros de cor presentes na ametista e as bandas de absorção associadas a eles	50

FIGURA 3.28 – Quebra de molécula devido à interação dessa com fóton-gama	52
FIGURA 3.29 – Formação de radical livre em material devido à ação da radiação ionizante	52
FIGURA 3.30 – Diferenças entre as distâncias penetradas num meio-material por raios gama e partículas alfa e beta	54
FIGURA 3.31 – Diagrama mostrando intervalos de energia nos quais cada um dos principais processos de interação de fótons com a matéria é dominante	56
FIGURA 3.32 – Pico de difração relativo à família de planos (002) no grafite em amostra irradiada com diferentes doses de nêutrons	57
FIGURA 3.33 – Formação de defeito Frenkel devido à incidência de partícula de alta energia em um dado material	58
FIGURA 3.34 – Resistividade elétrica em função do fluxo integrado de partículas de deutério em fios de ouro, cobre e prata	60
FIGURA 3.35 – Representação esquemática da formação e destruição de centros de cor em materiais iônicos	62
FIGURA 3.36 – Formação de centro de buraco e de elétron em material antes e após a irradiação	62
FIGURA 3.37 – Condutividade em função do fluxo de partículas para semicondutores de germânio dos tipo p e n	64
FIGURA 3.38 – Níveis de energia de um éxciton presente na estrutura de um material irradiado	66

FIGURA 3.39 – Efeito do nível de éxciton na absorção óptica de um semicondutor para fótons com energias próximas da energia da lacuna da banda E_g no arseneto da gálio a 21 K	66
FIGURA 3.40 – Resistência à radiação de materiais inorgânicos	67
FIGURA 3.41 – Condutividade térmica em cristal e em vidro de quartzo	69
FIGURA 3.42 – Condutividade térmica em função da temperatura para amostra de grafite antes e após a irradiação	70
FIGURA 3.43 – Temperatura em função do tempo para amostra de grafite colocada em forno mantido a 200 °C	71
FIGURA 3.44 – Logaritmo da distância de difusão em função da temperatura para amostras de cobre sujeitas a diversos tratamentos	73
FIGURA 3.45 – Representação esquemática de transições nos estados eletrônico, vibracional e rotacional	74
FIGURA 3.46 – Diagrama esquemático da transição entre o estado vibracional fundamental e o excitado em uma molécula após absorção de fóton com comprimento de onda na região do infravermelho	77
FIGURA 3.47 – Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo	77
FIGURA 3.48 – Esquema dos processos de excitação e emissão atômica	79
FIGURA 3.49 – Esquema dos componentes de um Espectrômetro de Emissão Atômica	81
FIGURA 3.50 – Esquema de reação $A(n,\gamma)B$	83
FIGURA 3.51 – Esquema do experimento de Stern-Gerlach	87

FIGURA 3.52 – Degenerescência do nível eletrônico de energia na presença de um campo magnético externo	88
FIGURA 3.53 – Esquema de transição entre níveis de energia induzida pela emissão ou absorção de fótons de energia $h\nu$	90
FIGURA 3.54 – Representação esquemática de transições eletrônicas observadas no átomo de hidrogênio na ausência e na presença de um campo magnético externo	90
FIGURA 3.55 – Representação esquemática de transições eletrônicas observadas no átomo de hidrogênio na ausência e na presença de um campo magnético externo	91
FIGURA 3.56 – Esquema de espectro de RPE	92
FIGURA 3.57 – Mecanismos de luminescência	93
FIGURA 3.58 – Diagrama esquemático dos estágios da termoluminescência	94
FIGURA 3.59 – Curva de emissão do LiF (TLD 100)	95
FIGURA 3.60 – Curvas de emissão de amostras de quartzo irradiadas com dose de 0,5 kGy	98
FIGURA 3.61 – Diagrama esquemático de um leitor TL	99
FIGURA 3.62 – Espalhamento e difração de raios X por um átomo e por um cristal	101
FIGURA 3.63 – Interação construtiva e destrutiva de feixes de raios X em material cristalino	101
FIGURA 3.64 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X	103
FIGURA 3.65 – Difratograma de amostra de ouro pulverizada	103

FIGURA 3.66 – Difratoograma de material cristalino, sólido amorfo e gás monoatômico	104
FIGURA 3.67 – Processo de emissão de raio X característico	105
FIGURA 3.68 – Esquema dos sinais gerados pela interação de feixe de elétrons com material	106
FIGURA 3.69 – Volume de interação típico gerado por microscópio eletrônico de varredura	106
FIGURA 3.70 – Esquema de microscópio eletrônico de varredura	107
FIGURA 4.1 – Esquema do ciclo térmico aplicado	109
FIGURA 4.2 – Espectro de emissão da lâmpada UV utilizada	118
FIGURA 5.1 – Concentrações obtidas e certificadas para o material de referência SOIL7	120
FIGURA 5.2 – Concentrações obtidas e certificadas para o material de referência GBW07602	121
FIGURA 5.3 – Concentrações obtidas e certificadas para o material de referência GBW07603	122
FIGURA 5.4 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de particulados de ferro em matriz de quartzo	128
FIGURA 5.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos em diferentes temperaturas de amostra de ametista natural de origem desconhecida	129
FIGURA 5.6 – Representação clássica dos seis graus de liberdade de uma molécula diatômica	130

FIGURA 5.7 – Energia potencial em função da distância interatômica para molécula diatômica	131
FIGURA 5.8 – Esquema da quantização da energia vibracional de uma molécula	132
FIGURA 5.9 – Probabilidade de ocupação de estado vibracional fundamental e excitado por moléculas de H ₂ em função da temperatura	134
FIGURA 5.10 – Representação esquemática da estrutura dos níveis de energia rotacional e vibracional de uma molécula	135
FIGURA 5.11 – Probabilidade de ocupação de estado rotacional fundamental e excitado por moléculas de H ₂ em função da temperatura	136
FIGURA 5.12 – Probabilidade de ocupação de estado translacional fundamental e excitado por moléculas de H ₂ em função da temperatura	137
FIGURA 5.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametista natural proveniente do município de Nova Era	138
FIGURA 5.14 – Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametista sintética produzida na Rússia	138
FIGURA 5.15 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametrino natural oriunda da mina de Anahí	139
FIGURA 5.16 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Montezuma	139
FIGURA 5.17 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Marabá	140
FIGURA 5.18 – Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul	140

FIGURA 5.19 – Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametrino natural proveniente da mina de Anahí	141
FIGURA 5.20 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista natural proveniente do município de Nova Era	141
FIGURA 5.21 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista sintética proveniente da Rússia	142
FIGURA 5.22 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametrino natural oriunda da mina de Anahí	142
FIGURA 5.23 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Montezuma	143
FIGURA 5.24 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Marabá	143
FIGURA 5.25 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul	144
FIGURA 5.26 – Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametrino natural proveniente da mina de Anahí	144
FIGURA 5.27 – Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista natural oriunda do município de Felício dos Santos	145
FIGURA 5.28 – Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista natural proveniente do município de Brejinho das Ametistas	146
FIGURA 5.29 – Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Montezuma	146
FIGURA 5.30 – Deconvolução de espectro de absorção de amostra de prasiolita natural proveniente da Bolívia	147

FIGURA 5.31 – Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul	147
FIGURA 5.32 – Deconvolução de espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametrino natural oriunda da mina de Anahí	148
FIGURA 5.33 – Representação esquemática do cálculo do Fator de Ametista	152
FIGURA 5.34 – Esquema do cálculo da área sob a curva para determinação de amostras com potencial para formação de cor	153
FIGURA 5.35 – Representação esquemática do modo como é utilizado o Método das Diferenças	154
FIGURA 5.36 – Espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de ametista proveniente do município de Nova Era	156
FIGURA 5.37 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista natural oriunda do município de Brejinho das Ametistas	157
FIGURA 5.38 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Uberlândia	157
FIGURA 5.39 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita natural proveniente do Estado de Tocantins	158
FIGURA 5.40 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de citrino proveniente do Rio Grande do Sul	158
FIGURA 5.41 – Espectro de absorção no ultravioleta / visível de amostra de ametista oriunda do município de Santa Maria (RS) que após ser submetida a tratamento térmico se transformou em citrino	159
FIGURA 5.42 – Deconvolução do espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista sintética proveniente da Rússia	160

FIGURA 5.43 – Deconvolução do espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista proveniente do município de Nova Era	160
FIGURA 5.44 – Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de ametista proveniente do Estado do Espírito Santo	161
FIGURA 5.45 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista natural proveniente do município de Nova Era (MG) antes e após aquecimento do material	162
FIGURA 5.46 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista natural proveniente da mina de Anahí (Bolívia) antes e após aquecimento do material	162
FIGURA 5.47 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica de amostra de ametista na forma de cristal proveniente do município de Santa Maria (RS) antes e após aquecimento	164
FIGURA 5.48 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica de amostra de ametista pulverizada proveniente do município de Santa Maria (RS) antes e após aquecimento	164
FIGURA 5.49 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista aquecida proveniente do município de Santa Maria (RS) antes e após irradiação	165
FIGURA 5.50 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista aquecida proveniente do município de Brumado (BA) antes e após irradiação	166
FIGURA 5.51 – Deconvolução do espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul	166

FIGURA 5.52 – Deconvolução do espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de ametista aquecida proveniente do Estado do Rio Grande do Sul	167
FIGURA 5.53 – Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul na forma de cristal	168
FIGURA 5.54 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG) antes e após irradiação	169
FIGURA 5.55 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Montezuma (MG) antes e após irradiação	170
FIGURA 5.56 – Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG)	170
FIGURA 5.57 – Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Montezuma	171
FIGURA 5.58 – Espectro de EPR de amostra de prasiolita na forma de cristal oriunda do Estado de Tocantins após aquecimento	172
FIGURA 5.59 – Espectros de absorção de amostra de prasiolita oriunda do Estado Tocantins e de amostra de citrino proveniente do Estado do Rio Grande do Sul	172
FIGURA 5.60 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametista sintética oriunda da Rússia antes e após exposição à radiação UV	173

FIGURA 5.61 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta e do visível de amostra de ametista natural proveniente do Estado do Espírito Santo antes e após exposição a radiação UV	174
FIGURA 5.62 – Espectro de infravermelho de amostra de ametista sintética proveniente da Rússia antes e após exposição à radiação UV	174
FIGURA 5.63 – Espectro de absorção de amostra de ametista natural proveniente do Estado do Espírito Santo antes e após exposição à radiação UV	175
FIGURA 5.64 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametrino proveniente da mina de Anahí antes e após exposição à radiação UV	176
FIGURA 5.65 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametista oriunda do município de Brumado (BA) que após aquecimento se transformou de maneira irreversível em citrino	177
FIGURA 5.66 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametrino proveniente da mina de Anahí antes e após exposição à radiação UV	177
FIGURA 5.67 – Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametista oriunda do município de Brumado (BA) que após aquecimento se transformou de maneira irreversível em citrino	178
FIGURA 5.68 – Espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG) antes e após exposição à radiação UV	179
FIGURA 5.69 – Espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de prasiolita oriunda da Bolívia antes e após exposição à radiação UV	179
FIGURA 5.70 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita proveniente da Bolívia antes e após exposição à radiação UV	180

FIGURA 5.71 – Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita oriunda de Uberlândia (MG) antes e após exposição à radiação UV	180
FIGURA 5.72 – Espectro de emissão termoluminescente de amostra de ametista natural proveniente de Nova Era (MG)	184
FIGURA 5.73 – Espectros de EPR de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul e de amostra de ametista natural aquecida oriunda do município de Santa Maria (RS)	185
FIGURA 5.74 – Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de citrino oriunda do Estado do Rio Grande do Sul	187
FIGURA 5.75 – Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta/visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Montezuma (MG)	194
FIGURA 5.76 – Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta/visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG)	194

LISTA DE TABELAS

TABELA III.1 – Estruturas polimórficas da Sílica	10
TABELA III.2 – Propriedades do quartzo- α	13
TABELA III.3 – Forma de incorporação do ferro responsável pela formação da cor na ametista segundo diversos autores	39
TABELA III.4 – Principais bandas de absorção observadas em ametistas brasileiras	44
TABELA III.5 – Efeitos qualitativos da irradiação com nêutrons nas propriedades mecânicas de materiais metálicos	59
TABELA III.6 – Energia de ligação de éxcitons em alguns materiais	65
TABELA III.7 – Principais efeitos da radiação no BeO, Al ₂ O ₃ , MgO e B ₄ C	68
TABELA IV.1 – Procedência das amostras utilizadas no presente estudo	109
TABELA IV.2 – Temperatura das amostras após sucessivos ciclos de exposição à radiação UV	119
TABELA V.1 – Valores medidos e certificados para o material de referência SOIL 7	120
TABELA V.2 – Valores medidos e certificados para o material de referência GBW07602	121
TABELA V.3 – Valores medidos e certificados para o material de referência GBW07603	122
TABELA V.4 – Teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse trabalho obtidos por Análise por Ativação Neutrônica	123

TABELA V.5 – Teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse estudo obtidos por Análise por Ativação Neutrônica (continuação)	124
TABELA V.6 – Teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas no presente estudo obtidos por Espectrometria de Emissão por Plasma	125
TABELA V.7 – Teores das fases presentes nas amostras investigadas obtidos por Difractometria de raios X	126
TABELA V.8 – Teores das impurezas obtidos nas amostras estudadas	128
TABELA V.9 – Correlação entre as bandas de absorção observadas nas amostras de prasiolita, ametista e citrino utilizadas e defeitos existentes na estrutura do quartzo	151
TABELA V.10 – Valores do Fator de Ametista, da área sob a curva e do Método das Diferenças para as amostras utilizadas no presente estudo	155
TABELA V.11 – Número de átomos de impureza por grama de material para as amostras analisadas	192
TABELA V.12 – Número de átomos de impureza por grama de material para as amostras analisadas (continuação)	192
TABELA V.13 – Fator de impureza para as amostras analisadas	193

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAN: Análise por Ativação Neutrônica

CDTN: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

ESPECTRO TL: Espectro Termoluminescente

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

IAEA = International Atomic Energy Agency

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

IBGM: Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos

IGGE = Institute of Geophysical and Geochemical Exploration

LIG: Laboratório de Irradiação Gama

NVT: número de nêutrons por centímetro quadrado (n/cm^2)

RADIAÇÃO UV: Radiação ultravioleta

RPE: Ressonância Paramagnética Eletrônica

GLOSSÁRIO

- * Ametrino: esse termo se refere ao cristal de quartzo que possui coloração violeta (ametista) e amarela (citrino) em regiões distintas do cristal.
- * Autodifusão: ocorre quando os próprios átomos constituintes da rede se difundem através dela.
- * Decaimento térmico: está associado à recombinação espontânea entre elétrons e buracos eletrônicos.
- * Dosímetro: pode ser definido como monitor que mede uma grandeza radiológica ou operacional, mas com resultados relacionados ao corpo inteiro, órgão ou tecido humano (TAUHATA et al, 2003).
- * Elétron atômico: o termo “elétron atômico” ou “orbital” se refere a um elétron que não é livre, ou seja, que se encontra ligado a um átomo em particular.
- * Enantiomorfismo: é uma qualidade da classe do cristal e refere-se à relação entre dois objetos idênticos, mas não possíveis de serem sobrepostos (CORTEZÃO, 1996). No quartzo, essa propriedade origina cristais levogiros e dextrogiros.
- * Fluência (Φ): é definida como o quociente dN/da , onde dN é o número de partículas que atravessa determinada esfera de secção de área da (TAUHATA et al, 2003).
- * Gray (símbolo Gy): é a unidade padrão de dose absorvida da radiação ionizante, equivalente a um joule por quilograma ($J.kg^{-1}$).
- * Klystron: é um amplificador de potência de microondas.

- * Lasca: é o termo utilizado para designar pequenos pedaços de blocos maiores que foram quebrados (GUZZO, 1992).
- * Mina de Anahí: está localizada na província de Santa Cruz (leste da Bolívia) a trinta quilômetros da fronteira com o Brasil.
- * Nêutrons rápidos: são nêutrons de alta energia ($\approx 10^5$ eV)
- * Nucleons: são as partículas que constituem o núcleo do átomo. Dentre essas é possível citar prótons e nêutrons.
- * Pedrista: é o termo popularmente utilizado para designar o comerciante de pedras preciosas.
- * Tectossilicatos: são minerais silicatos formados em redes tridimensionais geradas quando todos os oxigênios presentes nos vértices em cada tetraedro SiO_4^{4-} são compartilhados com tetraedros adjacentes (CALLISTER, 2002).
- * Transmutação: envolve a transformação de um elemento químico em outro.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo investigar a formação da cor em amostras de ametista, prasiolita e citrino de diferentes procedências após submetê-las a irradiação com raios gama, bem como desenvolver um método de identificação de cristais incolores com potencial para desenvolvimento de cor. As técnicas de espectroscopia no infravermelho, ultravioleta-visível e de emissão atômica juntamente com análise por ativação neutrônica, ressonância paramagnética eletrônica e ensaios de termoluminescência foram empregadas para caracterizar e estudar impurezas e defeitos presentes nas amostras investigadas.

Amostras com alto teor de ferro apresentaram baixa concentração de alumínio e vice-versa. Isso sugere a competição entre átomos de ferro e alumínio na substituição do silício na rede durante a formação do cristal. Em todas as amostras de ametista foi obtido considerável teor de ferro. Assim, fica evidenciado o papel do ferro na formação da cor nesse material. Nas prasiolitas investigadas, foi encontrado alto teor de alumínio e baixo de ferro. Isso sugere que grande parte dos átomos de ferro presente na prasiolita se encontra em posição intersticial, pois a probabilidade que sítios do silício sejam ocupados por átomos de alumínio é grande.

A partir das características intrínsecas do espectro de infravermelho de cada um dos materiais estudados, foram desenvolvidos métodos de identificação de cristais incolores com potencial para desenvolvimento de cor. Tais métodos são de fundamental importância por permitirem a realização dos testes no campo ou em qualquer lugar onde um espectrômetro esteja disponível e por eliminarem a necessidade de realização dos testes de irradiação.

Pela interpretação dos resultados obtidos, pôde ser verificado que o complexo $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0 + \text{Fe}_i^{2+}$, presente na estrutura da ametista incolor, é responsável pelas bandas de absorção em 220 nm e 265 nm. Durante a irradiação esses defeitos se

transformam nos centros de cor da ametista, constituídos pelo complexo $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}\text{O}_4]^\circ + \text{Fe}_i^{2+}$. Esse complexo gera bandas de absorção em 370 nm e 545 nm.

Durante o tratamento térmico que transforma a ametista em citrino, íons Fe^{3+} presentes em posições intersticiais se precipitam na forma de particulados de Fe_2O_3 . No presente trabalho, diferentemente do proposto até então, não foi atribuído nenhum papel direto na cor do citrino aos particulados de ferro formados durante o tratamento térmico da ametista. Propõem-se nesse estudo que no citrino não existem os centros de cor da ametista e que a cor desse material é devida ao prolongamento das bandas de absorção do ultravioleta na região visível do espectro eletromagnético.

A banda em 210 nm presente no espectro da prasiolita sofre aumento de intensidade durante a irradiação do material devido à formação de centros $[\text{Fe}_i^{2+}(\text{OH})_2]^\circ$ durante o processo. Na prasiolita os centros de cor da ametista estão presentes em pequena concentração, razão pela qual as bandas em 370 nm e em 545 nm possuem pequenas intensidades. Outro fator que deve ser considerado é a grande presença de átomos de impureza nas amostras de prasiolita estudadas. Isso é um indício que há grande distorção na estrutura deste material, já que a presença de impurezas gera tensões na rede do quartzo. Tais distorções poderiam ocasionar o deslocamento das bandas de absorção no ultravioleta e no visível presentes no espectro da ametista para maiores comprimentos de onda na prasiolita. Ainda, essas tensões podem ser responsáveis pelo grande número de ruídos observados no espectro de infravermelho da prasiolita.

ABSTRACT

This research intends to investigate the formation of color in samples of natural amethyst from different origins after submitting them to gamma irradiation, as well to develop an identification method of uncolored crystals with potential for development of color. The techniques of infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and atomic emission spectroscopy combined with neutron activation analysis, electronic paramagnetic resonance and thermoluminescence experiments will be used to characterize and to study the impurities and defects in samples of natural amethyst.

We observe that samples with high iron concentration, exhibit low aluminum concentration and vice-versa. This is an indication that there is a competition between iron and aluminum atoms to occupy the silicon site in the quartz structure during the crystal formation. The amethyst samples have generally high iron contents. This evidences the role of the iron in the color formation of this mineral. In the prasiolite samples we observed a high aluminum concentration. This suggests that a large fraction of the iron atoms in the prasiolite is at interstitial sites, because the probability that the silicon site is occupied by an aluminum atom is high.

Using intrinsic characteristics of the infrared spectrum of each material used in this study, we developed three identification methods of colorless crystals with potential to develop color. These methods are very important because they allow accomplishing the test at anyplace where there is an available spectrometer.

The $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0 + \text{Fe}_i^{3+}$ complex, present at colorless amethyst structure, is responsible for the bands at 220 nm and 265 nm. During the irradiation, these defects transform in the amethyst color centers, constituted by the $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}\text{O}_4]^0 + \text{Fe}_i^{2+}$ complex. This complex generates absorption bands at 370 nm and 545 nm.

During the annealing that transforms amethyst in citrine, occurs the precipitation of Fe_2O_3 particulates. We believe that the iron atoms which compose the Fe_2O_3 particulates come from Fe^{3+} ions at interstitial sites because the $\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}$ precipitation is

unlikely due to the high covalent character of the $Fe-O$ bond. In this work, differently of the proposed by others scientists, it was not attributed a direct role to the iron particulates in the citrine color. We propose that in citrine there are no amethyst color centers and that this mineral color is due to the prolongation of the ultraviolet absorption bands into the visible region of the electromagnetic spectrum.

The absorption band at 210 nm, present in the prasiolite spectrum, suffers considerable intensity increase after the material irradiation due to the $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ centers formation. Amethyst color centers have discreet presence at prasiolita, explaining why the bands at 370 nm and 545 nm have low intensities. Another factor to be considered is the high presence of impurity atoms in the prasiolite structure. This is an indication that there are large distortions at the structure of this material, since the presence of impurity atoms generates tensions in the quartz structure. Such distortions may cause the displacement of the absorption bands present in the amethyst spectrum to larger wavelengths in prasiolite. Furthermore, these distortions may be responsible for the noises observed in the prasiolite infrared spectrum.

1. INTRODUÇÃO

O Estado de Minas Gerais é um importante produtor de pedras coradas para a indústria de gemas e jóias. A maior parte da produção de pedras coradas se destina ao mercado externo. A principal região produtora é o Nordeste do Estado, justamente aquela menos desenvolvida e com preocupantes bolsões de pobreza.

Por complexas razões econômicas, sociais, políticas e tecnológicas, a produção de pedras coradas entrou em declínio nas últimas décadas. Uma das causas para esse declínio foi a exaustão das ocorrências de minerais-gema naturalmente corados com valor comercial. A maioria das ocorrências dos minerais-gema, especialmente quartzos e berilos, se apresentam atualmente sem cor ou com cores muito fracas. Isso requer beneficiamento para desenvolvimento ou melhoria da cor. Entretanto, apenas uma pequena fração das ocorrências é capaz de responder satisfatoriamente ao beneficiamento. É necessário identificar essas ocorrências.

As principais variedades coloridas de quartzo encontradas (ametista, citrino, quartzo fumê e morion), devido ao fato de geralmente apresentarem cores fracas, eram tidas como material de baixa qualidade gemológica. Com a oferta da técnica de irradiação e tratamento térmico, esse cenário se alterou. O quartzo passou a ser visto como uma das principais matérias-primas para lapidadores e comerciantes de gemas em geral, pois se trata de um material abundante e de fácil tratamento. Devido à possibilidade de obtenção de várias cores diferentes, esse mineral vem alcançando crescente importância para a indústria de jóias. O seu baixo custo possibilita a obtenção de lapidações diferenciadas, o que aumenta bastante o grau de liberdade no design de jóias. Segundo Favacho (2001), Minas Gerais possui uma das maiores reservas de quartzo gemológico do mundo, tanto em quartzos beneficiáveis por irradiação gama e aquecimento quanto em minerais de coleção. A aceitação de gemas tratadas deu início à busca de procedimentos para o melhoramento ou mudança da cor em quartzos provenientes de diversas regiões do Estado de Minas Gerais e também de Estados vizinhos (FAVACHO, 2001).

Segundo dados da revista Minas Faz Ciência (nº 4 de 2000), editada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), o Instituto Brasileiro de

Gemas e Metais Preciosos (IBGM) estima que o mercado internacional de pedras coradas é de R\$ 1,5 bilhão por ano. O Brasil participa com 4%, embora a estimativa é a de que seja responsável por 30% da produção comercializada no mercado internacional. Minas Gerais, conforme cálculos do instituto, produz metade das pedras coradas brasileiras. A dificuldade enfrentada pelo Estado de Minas Gerais é que grande parte das pedras preciosas deixa o Estado em seu estado bruto. O tratamento e a lapidação são realizados fora do Estado, na maioria das vezes no exterior. Assim, o lucro é transferido para quem agrega valor ao produto. Muitas vezes, essas pedras preciosas retornam para Minas Gerais após serem tratadas e lapidadas. Portanto, o domínio da tecnologia de coloração de gemas pelo uso da irradiação é de grande interesse para o Estado de Minas Gerais (NUNES, 2005).

A Figura 1.1 mostra como se estabelece a produção de quartzos em suas diferentes etapas. São sete etapas para a produção de uma jóia. Há uma série de fatores complicadores para a execução desse fluxograma. O principal deles é que, em geral, a execução de cada etapa é feita por atores diferentes. O ator de uma dada etapa adquire lotes de pedras do ator da etapa anterior e os vende, depois de executada, para o ator da etapa subsequente (LAMEIRAS, 2005).

Quando é reconhecido que uma dada ocorrência possui potencial para desenvolvimento de cor, passa-se para a etapa da lavra. Porém, as características das pedras podem variar com o progresso da lavra. A rigor, é necessária uma comprovação contínua da potencialidade do desenvolvimento de cor, o que raramente é feito, devido à dificuldade da realização de testes de beneficiamento.

O propósito do martelamento é a separação das partes das pedras mais adequadas para a lapidação. Atores dessa etapa costumam adquirir lotes de pedras de ocorrências diferentes, misturando-as num único lote. Muitas vezes alguns dos lotes misturados não desenvolvem cor com valor comercial.

A dose de irradiação a ser aplicada é estabelecida em testes previamente realizados. Com frequência, as amostras utilizadas nos testes não são representativas e podem causar significativas perdas quando os lotes são irradiados. O mesmo é válido para a temperatura e o tempo do tratamento térmico.

De acordo com Lameiras (2005), essas incertezas causam desvalorização dos lotes de pedra incolor. Por exemplo, o quartzo martelado de boa qualidade tem um preço típico de US\$10,00 por quilo. Depois de irradiado e tratado termicamente, ele atinge o preço de US\$120,00 por quilo. Com um quilo desse quartzo pode-se obter, numa estimativa conservadora, 700 quilates de pedras lapidadas, que atingem o preço típico de US\$1400,00. Depois da confecção da jóia, essa valorização pode ainda alcançar mais duas ordens de grandeza. Como se vê, a região produtora da pedra é quem menos se beneficia nessa cadeia produtiva.

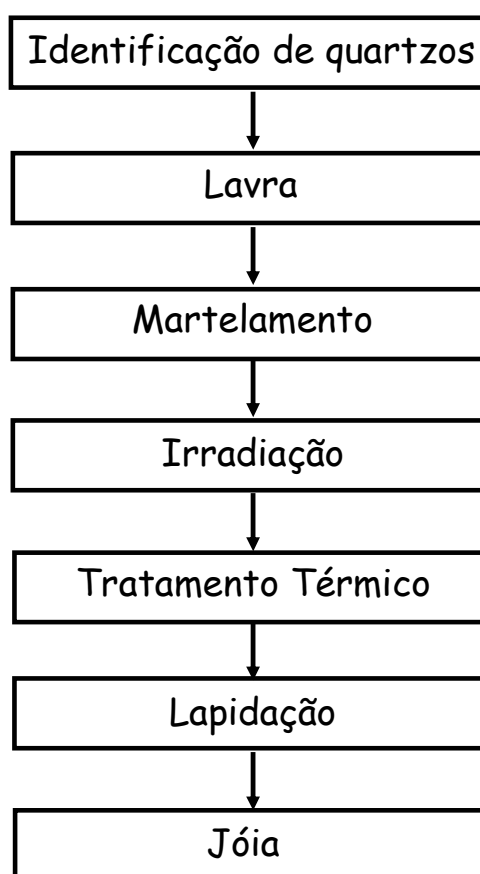


Figura 1.1: Processos envolvidos no beneficiamento de quartzo para joalheria.

O quartzo é bastante utilizado pelas indústrias de alta tecnologia, principalmente na microeletrônica, onde é utilizado em dispositivos piezoelétricos. O quartzo pode ser crescido em laboratórios ou ser encontrado na natureza na forma de grandes cristais. Em

Teófilo Otoni (Minas Gerais), foi encontrado o maior monocristal de quartzo fumê de que se tem notícia, pesando mais de cinco toneladas (FRAZIER, 1998). Desde a Segunda Guerra Mundial o Brasil tem se destacado no cenário internacional como um dos principais fornecedores dessa matéria-prima.

Cristais de quartzo são crescidos artificialmente em laboratórios mediante síntese hidrotermal em autoclaves. Nesse processo, duas regiões são criadas dentro da autoclave (HALLIBURTON, 1989). A região mais baixa, que se encontra a uma temperatura maior, contém fragmentos de quartzo natural, denominados nutrientes. Iwasaki et al (1989, 1990) verificaram que a concentração de alumínio nas lascas* de quartzo natural utilizadas como nutrientes altera a morfologia dos monocristais sintéticos obtidos. Utiliza-se uma solução alcalina (NaOH ou Na₂CO₃) para dissolver o nutriente e transportá-lo para a região superior da autoclave. A cristalização ocorre em placas localizadas na parte superior. As temperaturas de crescimento são próximas de 350 °C, a pressão dentro da autoclave está na faixa de $1 \times 10^8 - 1,3 \times 10^8$ Pa, o gradiente de temperatura está entre 5 °C e 30 °C e o tempo de crescimento dos cristais varia entre 30 dias e 100 dias.

Cristais naturais e sintéticos de quartzo possuem morfologias e espectros de absorção no infravermelho distintos. Essas diferenças podem ser devidas às distintas condições de crescimento tais como pressão, temperatura, taxa de crescimento e solução mineralizante. Portanto, é fácil compreender porque as linhas de absorção no infravermelho do quartzo natural não são transferidas para o quartzo sintético durante a síntese hidrotérmica (LIPSON et al, 1979; BAHADUR, 1989).

O quartzo pode ser utilizado como dosímetro (BAHADUR, 2003; BANERJEE et al, 1999; BENNY e BHATT, 2002; CORRECHER et al, 2003; STOKES e FATTAHI, 2003), embora não seja eficiente quando submetido a ciclos de irradiação e aquecimento (BANERJEE, 2001). A quantidade de luz que ele emite quando aquecido após ser irradiado, fenômeno conhecido como termoluminescência, é proporcional à dose recebida. Essa quantidade pode ser medida em leitores de termoluminescência (CAMPOS, 1998; LIMA et al, 2002; MAURÍCIO, 1998). Entretanto, a temperatura onde a termoluminescência do quartzo natural se inicia, também é proporcional à dose

recebida (LAMEIRAS e NUNES, 2004). Essa propriedade é importante para o pedrista* que utiliza serviços de irradiação de instituições que não informam a dose aplicada. Pela observação da temperatura da termoluminescência, ele pode estimar a dose aplicada em suas amostras e manter o controle do processo de coloração.

Modelos de defeitos pontuais e alterações causadas pelo processo de irradiação continuam sendo estudados em cristais sintéticos, pois muitas das aplicações tecnológicas desse material necessitam de operação em meios contendo radiação. Todavia, para o quartzo natural, tais investigações carecem de maior profundidade. Cortezão (1996) afirma que a resposta do quartzo à radiação ionizante é complexa e depende de fatores tais como temperatura de irradiação, tratamentos térmicos previamente efetuados e impurezas presentes.

No presente trabalho foram utilizadas amostras de três variedades coloridas do quartzo (ametista (violeta), prasiolita (verde) e citrino (amarelo)) de diversas procedências. Essas três variedades de quartzo foram escolhidas por formarem a denominada “família das ametistas”. Conforme será discutido nos capítulos 3.3 e 5, estes três materiais apresentam propriedades ópticas muito semelhantes.

Como as impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse estudo se encontram em teores de traço, optou-se em determinar tais concentrações mediante o uso de duas técnicas analíticas distintas: Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e Análise por Ativação Neutrônica (AAN). Tal procedimento permite detectar erros ocorridos tanto na etapa de preparação de amostras quanto no processo de medida. A partir desses resultados se estabeleceu uma correlação entre os teores das impurezas encontradas e as colorações desenvolvidas pelas amostras após a irradiação.

Defeitos e centros de cor presentes nos materiais estudados foram caracterizados utilizando-se as espectrofotometrias no infravermelho e no ultravioleta-visível, a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e ensaios de termoluminescência. A partir dessas observações foi possível analisar os efeitos da radiação gama nas diferentes amostras, bem como avaliar a aplicabilidade dos modelos de formação da cor propostos por diversos autores para a ametista, prasiolita e citrino.

Foi investigada, através da microscopia eletrônica de varredura, a morfologia da estrutura cristalina de amostras de ametista, prasiolita e citrino. Em amostra de ametista proveniente do Rio Grande do Sul observamos a presença de particulados de Fe_2O_3 na matriz de quartzo. Esta amostra, após aquecimento, se tornou de forma irreversível em citrino. Tal fato pode ser um indício que há formação de particulados de ferro na estrutura do quartzo durante o tratamento térmico que transforma a ametista em citrino.

Para estudo da fotoestabilidade da cor apresentada pelos minerais utilizados nesse trabalho, amostras desses três materiais foram expostas à radiação ultravioleta proveniente de lâmpada de cura comumente empregada na secagem de tintas, vernizes, colas e outros revestimentos. As ametistas e prasiolitas analisadas apresentaram comportamento semelhante: perda da cor após exposição por longos períodos de tempo à radiação UV. Nas amostras de citrino investigadas não foram observadas mudanças significativas na cor.

Utilizando-se a Espectrofotometria no Infravermelho foram desenvolvidos métodos de identificação de cristais incolores com potencial para desenvolvimento de cor. A partir desses métodos é possível:

- Identificar as ocorrências com potencial para desenvolvimento de cor, sem a necessidade da realização de testes de irradiação;
- Identificar as frentes de lavra mais promissoras;
- Estimar o potencial de desenvolvimento de cor de lotes de cristais incolores para subsidiar decisões de compra;
- Realizar testes no campo ou em qualquer lugar onde um espectrofotômetro esteja disponível.

O uso rotineiro da análise do espectro de absorção na região do infravermelho poderá valorizar o material martelado, já que se saberá se ele desenvolve cor com a qualidade requerida e com perdas determinadas. Assim, espera-se que a região produtora tenha seus benefícios econômicos aumentados.

2. OBJETIVOS

Os objetivos específicos do presente trabalho podem ser sintetizados pelos seguintes pontos:

- 1) Determinar as fases e os teores das principais impurezas presentes em amostras de ametista, prasiolita e citrino de diversas procedências;
- 2) Caracterizar os defeitos e centros de cor existentes nessas amostras;
- 3) Analisar os efeitos da radiação gama nas diferentes amostras e nas concentrações dos defeitos;
- 4) Correlacionar as diversas bandas de absorção presentes no espectro de infravermelho da ametista, prasiolita e citrino a centros específicos;
- 5) Desenvolver método de análise do espectro de absorção no infravermelho para identificação de cristais incolores com potencial para desenvolvimento de cor;
- 6) Avaliar a aplicabilidade dos modelos de formação da cor propostos por diversos autores para a ametista, prasiolita e citrino.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO QUARTZO- α

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio. Uma grande parte dos solos, rochas e argilas se enquadram na classificação de silicatos (CALLISTER, 2002). Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, os quais estão localizados nos vértices de um tetraedro. O átomo de silício está posicionado próximo ao centro do tetraedro. Esses materiais não são considerados iônicos, pois as ligações interatômicas Si – O exibem caráter covalente significativo (cerca de 50%), o que torna essas ligações fortes e direcionais (ASKELAND, 1994).

O quartzo é um mineral da classe dos silicatos, subclasse dos tectossilicatos*. Em sua estrutura cristalina, cada tetraedro SiO_4^{4-} compartilha seus vértices, formados por oxigênios, com tetraedros vizinhos. Isso dá a fórmula química SiO_2 , um silício para dois átomos de oxigênio, resultando numa rede cristalina eletricamente neutra. Dos quatro oxigênios presentes em um tetraedro de SiO_4^{4-} , dois formam ligações “longas” com o átomo de silício central e os outros dois formam ligações “curtas”. A 298 K, a ligação longa Si – O possui $1,612 \text{ \AA}$ e a curta possui $1,606 \text{ \AA}$. O ângulo da ligação Si – O – Si é $143,65^\circ$ (LE PAGE et al; 1980). Há alguns arranjos diferentes desses tetraedros, que são as estruturas polimórficas da sílica. A Figura 3.1 mostra a orientação de tetraedro SiO_4^{4-} no quartzo- α . A Figura 3.2 exhibe a célula unitária do quartzo- α .

O quartzo apresenta características interessantes, tais como:

- Piezoelectricidade (desenvolve polaridade elétrica quando deformado e vice-versa);
- Triboluminescência (produz luz quando atritado com outro cristal de quartzo);
- Catodoluminescência (emite luz quando bombardeado por raios catódicos);
- Termoluminescência (emite luz quando aquecido após ser irradiado).

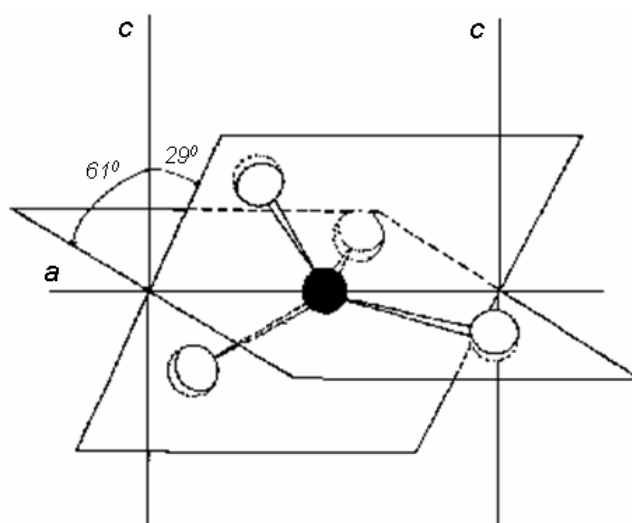


Figura 3.1: Orientação de tetraedro SiO_4^{4-} no quartzo α (BARRY et al, 1965).

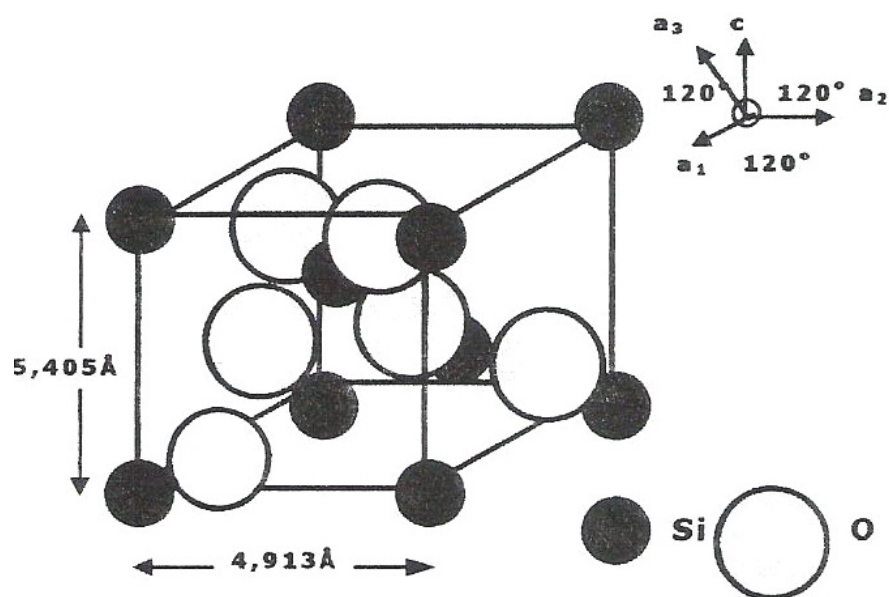


Figura 3.2: Célula unitária do quartzo- α (CORTEZÃO, 2001).

Trata-se de um material estável e quimicamente resistente a soluções ácidas, exceto ao ácido fluorídrico, podendo ser dissolvido por soluções cáusticas (CORTEZÃO, 1996 e 2001). Sua dureza é sete na escala de Mohs* e não possui clivagem.

Existem, pelo menos, nove formas polimórficas para a sílica: quartzo (α e β), cristobalita (α e β), tridimita (α e β), coesita, keatita e stishovita, conforme mostrado na Tabela III.1 (FRONDEL, 1962; KLEIN, 2002). Cada uma dessas estruturas possui sua própria morfologia, dimensões de célula unitária e energia de rede (KLEIN, 2002).

Tabela III.1: Estruturas polimórficas da Sílica (KLEIN, 2002).

MINERAL	SIMETRIA	DENSIDADE (g/cm ³)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO
Quartzo α	Hexagonal	2,65	1,55
Quartzo β	Hexagonal	2,53	1,54
Tridimita α	Monoclínica ou Ortorrômbica	2,26	1,47
Tridimita β	Hexagonal	2,22	1,47
Cristobalita α	Tetragonal	2,32	1,48
Cristobalita β	Isométrica	2,2	1,48
Keatita (sintético)	Tetragonal	2,5	1,52
Coesita	Monoclínica	3,01	1,59
Stishovita	Tetragonal	4,35	1,81

As principais ocorrências naturais da sílica são o quartzo alfa (estrutura muito compacta e pouco simétrica), a tridimita alfa (estrutura mais simétrica e menos compacta) e a cristobalita alfa (estrutura menos compacta e de maior simetria dentre essas três formas). Essas estruturas são relacionadas através de transformações reconstrutivas (“reconstrutive transformation”), processo que requer considerável energia. Essas transformações são caracterizadas pela quebra de ligações químicas e deslocamento de átomos de suas posições originais (vide Figura 3.3). A lentidão e a elevada energia de ativação dessas reações permitem que fases metaestáveis existam por longos períodos. A temperatura e o tempo necessário para que essas transformações aconteçam variam bastante, dependendo da taxa de aquecimento e da presença de impurezas nos minerais. A estrutura polimórfica que é estável em certa faixa de temperatura é determinada pela energia livre de cada estrutura. A estrutura de menor energia livre é a mais estável e assim, todas as outras tendem a se transformar nela.

Cada uma das três ocorrências naturais da sílica possui uma mudança alfa-beta, como mostrado pela existência do quartzo α e β , tridimita α e β , e cristobalita α e β (vide Tabela III.1). Nessas transformações (“displacive transformation”) há deslocamento de átomos de suas posições originais na rede sem quebra de ligações (vide Figura 3.3). Essas transformações são caracterizadas pela rapidez e temperatura fixa em que ocorrem.

A energia livre de cada estrutura polimórfica é dada por:

$$G = U + PV - TS, \text{ onde} \quad (3.1)$$

U é a energia interna, P é a pressão, V é o volume, T é a temperatura e S é a entropia da estrutura polimórfica. O produto PV é muito pequeno e não influencia de maneira significativa o valor de G . Dessa forma, no zero absoluto a energia livre de cada estrutura é dada pela sua energia interna. À medida que a temperatura aumenta, o termo TS se torna importante. Assim, em temperaturas suficientemente elevadas, estruturas polimórficas de maior energia interna podem possuir menor energia livre. A Figura 3.4 exhibe a variação das energias livre e interna com a temperatura para diferentes estruturas polimórficas de um dado material.

Na Tabela III.2 estão apresentadas algumas características do quartzo- α . A Figura 3.5 apresenta a sua estrutura cristalina. O quartzo apresenta uma densidade de átomos menor ao longo do eixo c (ver Figura 3.5). É por isso que impurezas cujos raios atômicos são suficientemente pequenos deslocam dentro de sua estrutura ao longo desse eixo.

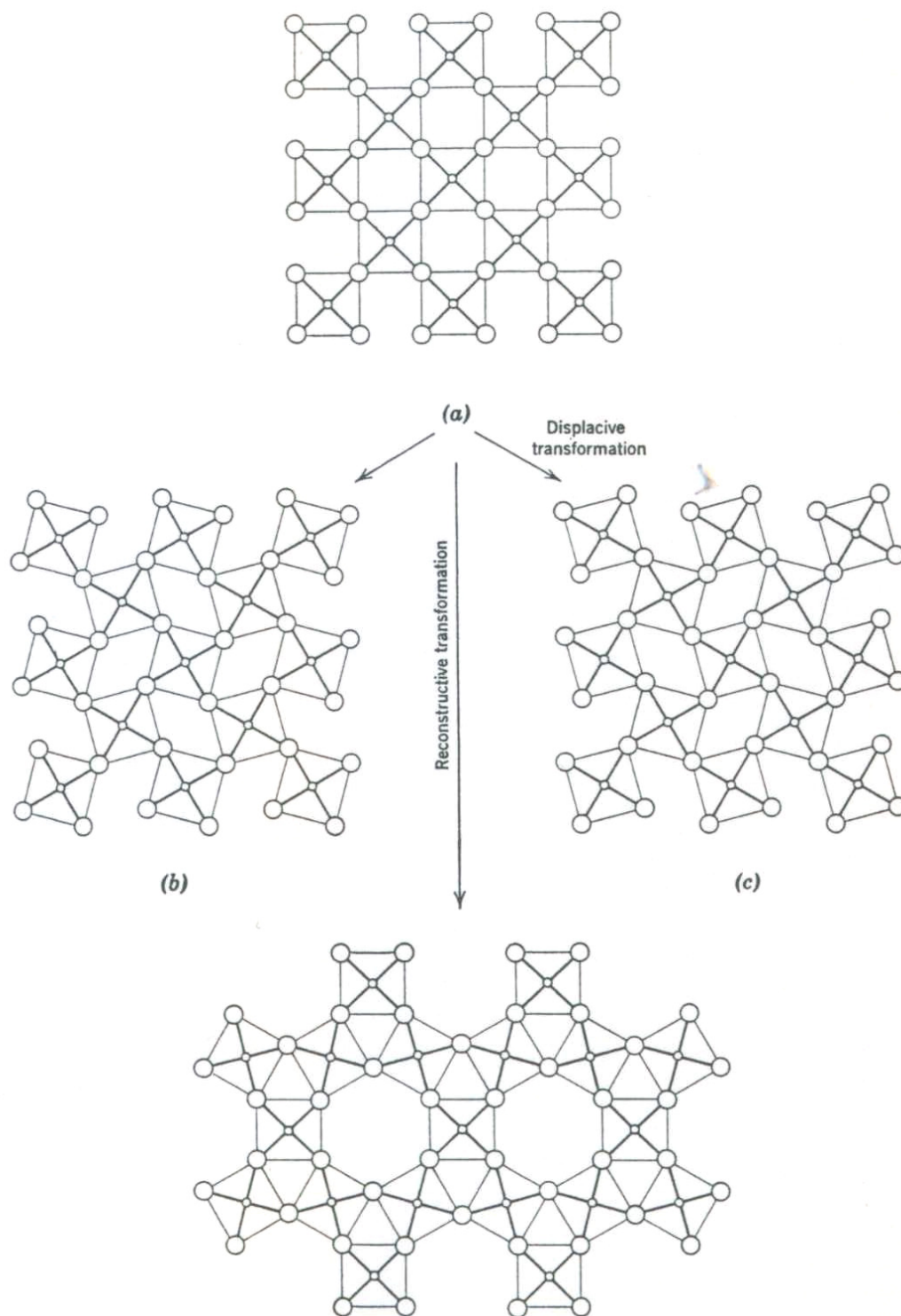


Figura 3.3: A estrutura mostrada em (a) se transforma nas formas (b), (c) e (d)
(KINGERY, 1976)

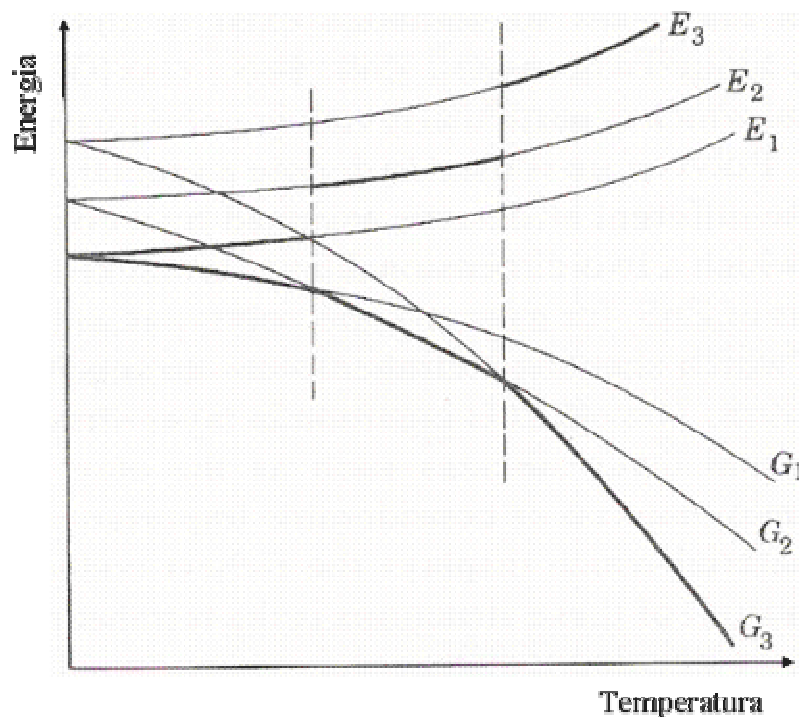


Figura 3.4: Variação das energias livre e interna com a temperatura para três formas polimórficas de um mesmo material (KINGERY, 1976).

Tabela III.2: Propriedades do quartzo- α .

Cor	Variável, dependendo das impurezas, inclusões e 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

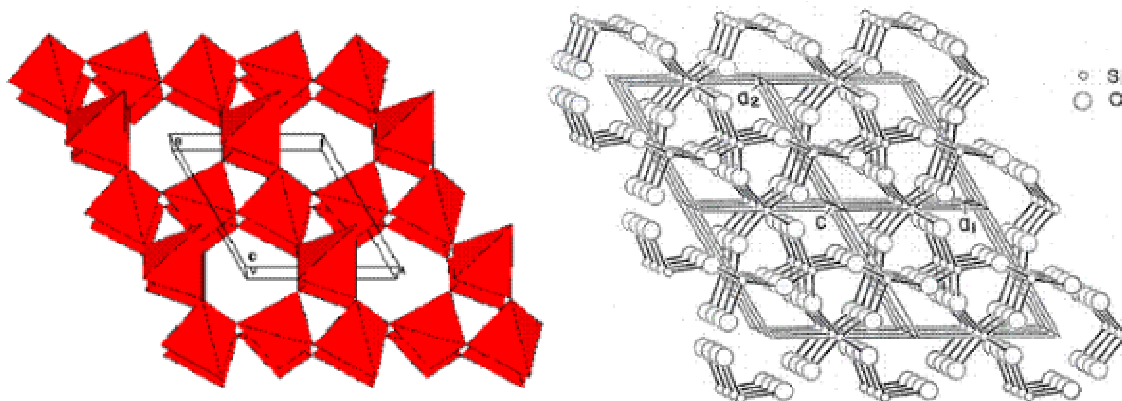


Figura 3.5: Estrutura cristalina do quartzo- α . (estrutura da esquerda disponível em <<http://euch3i.chem.emory.edu/proposal/www.gl.ciw.edu/~finger/quartz.html>> Acesso em 15 set. 2004; estrutura da direita disponível em <http://www.metafysica.nl/crystals_rev.html> Acesso em 15 set. 2004).

De acordo com Cortezão (1996 e 2001), o enantiomorfismo* do quartzo- α dá origem a cristais dextrogiros e levogiros. Esses cristais, mostrados na figura 3.6, são capazes de girar o plano de polarização da luz que os atravessa paralelamente ao eixo c no sentido inverso ou direto dependendo da simetria do cristal. No cristal levogiro, a pirâmide trigonal (s) está situada, no canto esquerdo da face do prisma (m), abaixo do romboedro positivo (r). O inverso ocorre no cristal dextrogiro (O'DONOGHUE, 1987).

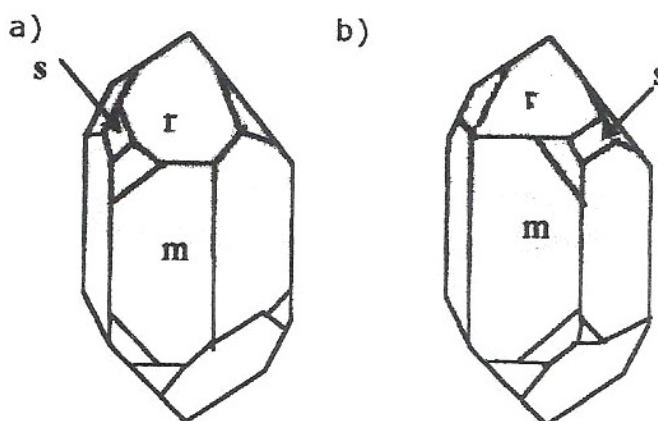


Figura 3.6: Cristal de quartzo levogiro (*a*) e dextrogiro (*b*)
(CORTEZÃO, 2001)

Na Figura 3.7 são mostradas formas características de cristais de quartzo que são obtidas a partir de diversas combinações de romboedros positivos (r) e negativos (z) e de prismas (m).

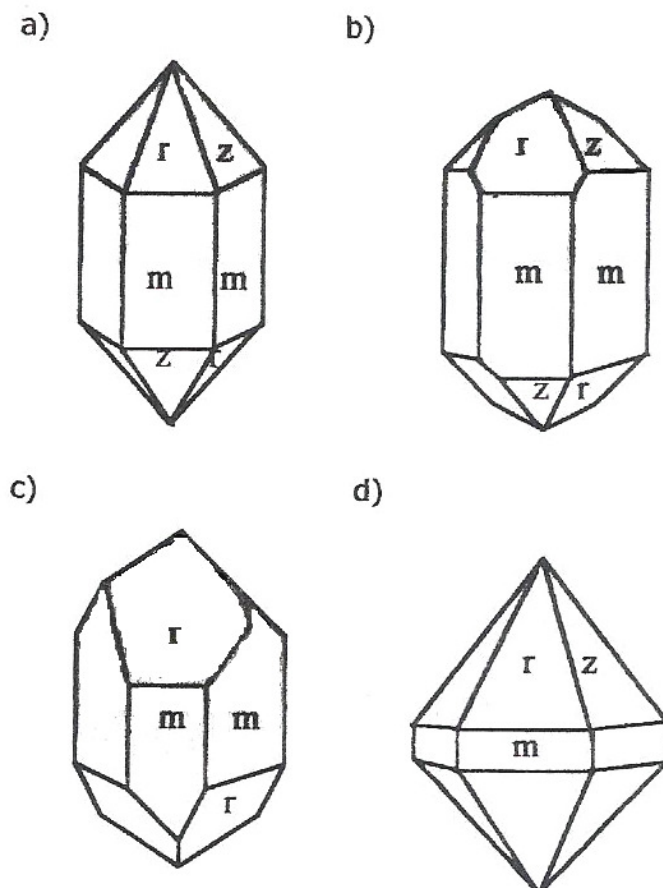


Figura 3.7: Formas de cristais de quartzo (CORTEZÃO, 2001).

Geminação é definida como a combinação de dois ou mais cristais individuais da mesma substância (CORTEZÃO, 1996 e 2001). O'Donoghue (1987) atesta que essa é uma característica comum das ametistas brasileiras.

De acordo com Iwasaki et al (1991) e Guzzo (1992), os estados de impurezas presentes no quartzo podem ser classificados como mostrado na Figura 3.8.

Inclusões fluidas são porções do fluido mineralizante original que se encontra aprisionado na matriz do quartzo. Diversos trabalhos relatam a influência desse estado

de impureza em resultados analíticos de íons alcalinos (Ca^+ , K^+ e Na^+ , principalmente) (GUZZO, 1992; IWASAKI et al, 1991).

Inclusões sólidas são agregados de um ou mais minerais presentes no quartzo. Acredita-se que essas inclusões são de ocorrência mínima, sobretudo no quartzo de alta transparência (GUZZO, 1992).

Impurezas estruturais são elementos presentes na matriz do quartzo que não são relacionados na fórmula química do mesmo (SiO_2). Segundo Guzzo (1992), o arranjo e o deslocamento dessas impurezas provocam alterações nas características e propriedades do quartzo.

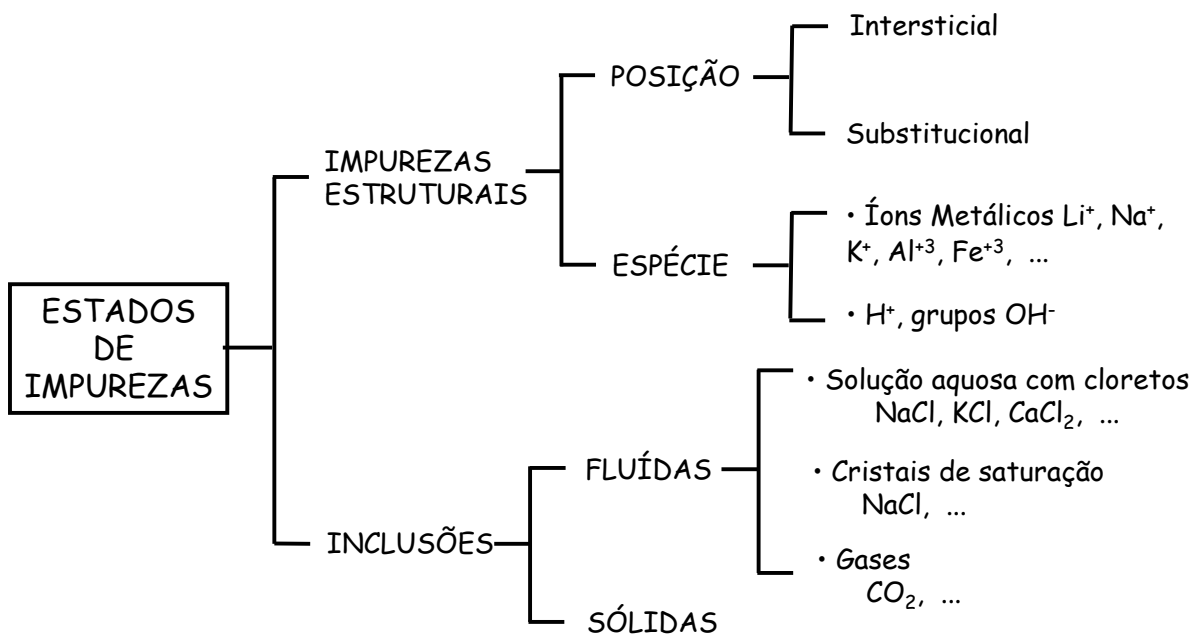


Figura 3.8: Classificação dos estados de impureza do quartzo natural (IWASAKI et al, 1991).

3.2 DEFEITOS CRISTALINOS DO QUARTZO

Defeito pode ser definido como qualquer posição na estrutura cristalina que represente uma violação na simetria descrita por um grupo espacial simétrico do cristal (CORTEZÃO, 2001). Desse modo, lacunas, átomos e íons de impurezas e intersticiais são considerados defeitos.

Os defeitos presentes no quartzo podem ser classificados como defeitos cristalinos relacionados ao alumínio, ferro, oxigênio e hidrogênio.

3.2.1 DEFEITOS CRISTALINOS ASSOCIADOS AO ALUMÍNIO

Quer seja natural ou artificial, o quartzo quase sempre possui um pequeno teor de alumínio, em geral abaixo de 100 ppm. Esses átomos de alumínio podem ocupar a posição do silício na rede cristalina ou uma posição intersticial. Quando em posição substitucional e intersticial serão usadas as notações Al_{Si} e Al_i , respectivamente.

O alumínio substitucional se encontra no interior de um tetraedro, com um oxigênio em cada um dos vértices. Ele possui valência 3+, enquanto o silício tem valência 4+. Assim, é necessário que haja um compensador de carga adjacente ao alumínio para que o balanço de cargas seja mantido. Exemplos de íons que fazem esse papel de compensadores de carga no quartzo são H^+ (centro $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$), Li^+ (centro $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$), Na^+ (centro $[Al_{Si}O_4/Na^+]^0$) e K^+ (centro $[Al_{Si}O_4/K^+]^0$). Uma vacância eletrônica pode ser criada no orbital p não ligante de um íon oxigênio adjacente ao alumínio substitucional (centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$) mediante exposição do material à radiação ionizante. Essa notação foi primeiramente proposta por Weil (1984).

Há pouca referência na literatura sobre o alumínio intersticial no quartzo. O único trabalho encontrado é de 1960 (COHEN, 1960). Esse autor afirma que o alumínio nessa condição não causa cor no quartzo.

3.2.1.1 CENTRO $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$

Possui um íon H^+ como compensador de carga. Nesse caso, a atração Coulombiana entre o H^+ e os átomos de oxigênio adjacentes ao Al_{Si} , acarreta na formação de ligação O-H (ver Figura 3.9). Guzzo (1992) afirma que quando o hidrogênio está associado ao oxigênio, a ligação resultante altamente polar apresenta-se como eficiente absorvedora de luz. Assim, essas ligações podem ser monitoradas utilizando-se espectrofotometria no infravermelho.

Kats (1962) determinou diversas bandas de absorção na região espectral de 3600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Através de medidas em baixas temperaturas, ele atribuiu as bandas de absorção em 3371 cm^{-1} e 3311 cm^{-1} (respectivamente 3383 cm^{-1} e 3318 cm^{-1} na temperatura ambiente) presentes no espectro do quartzo natural, e as bandas em 3367 cm^{-1} e 3306 cm^{-1} , presentes no espectro do quartzo sintético, ao defeito $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$.

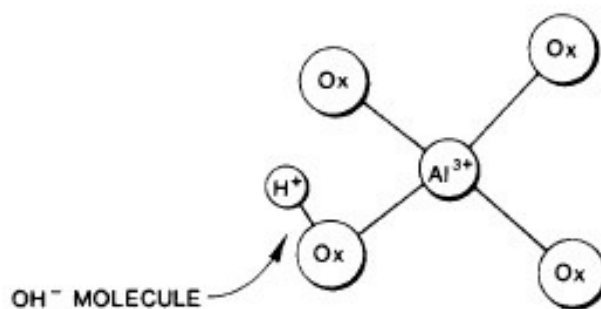


Figura 3.9: Representação esquemática do centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$

(HALLIBURTON et al, 1981).

Diferentemente do quartzo natural, as bandas de absorção no infravermelho características desse centro não são observadas no quartzo sintético em seu estado natural (BROWN e KAHAN, 1975). Essas bandas somente são observadas quando esses cristais são submetidos à radiação ionizante em temperaturas superiores a 200 K ou quando são submetidos ao processo de eletrodifusão em atmosfera controlada. O centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ é formado a partir da dissociação de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ (M^+ representa um íon metálico alcalino) em consequência da troca de íons alcalinos por H^+ (BAHADUR, 1989; HALLIBURTON et al, 1981).

Sibley et al (1979) estenderam o estudo das bandas em 3306 cm^{-1} e 3367 cm^{-1} , monitorando-as após sucessivos ciclos de irradiações e aquecimentos. Eles observaram que, apesar da irradiação à temperatura ambiente introduzir essas duas bandas no quartzo sintético, uma subsequente irradiação a 77 K destrói ambas. Os autores observaram que quando o quartzo irradiado a 77 K é aquecido a temperaturas superiores a 200 K, as duas bandas reaparecem com intensidades aproximadamente iguais às observadas após a irradiação à temperatura ambiente. Durante o aquecimento, entre 230

e 270 K, há grande mudança nas intensidade dessas duas bandas de absorção. A banda em 3367 cm^{-1} continua a crescer enquanto a banda em 3306 cm^{-1} diminui de intensidade. Sibley et al (1979) propuseram que essas bandas surgem de grupos OH^- presentes em dois sítios diferentes, mas intimamente correlacionados e que há uma transferência de prótons de um sítio para outro durante essa faixa de temperatura.

No quartzo natural, as bandas de absorção em 3371 cm^{-1} e 3311 cm^{-1} aumentam de intensidade quando esses cristais são irradiados à temperatura ambiente (BAHADUR, 1989; BROWN e KAHAN, 1975; KATS, 1962). Acredita-se que o aumento da intensidade dessas bandas seja devido à troca de íons compensadores de carga (M^+ por H^+).

Sabe-se que muitos dos prótons presentes no quartzo se encontram combinados com átomos de oxigênio, originando grupos OH^- . Esses grupos podem ser facilmente dissociados quando o quartzo é irradiado ou aquecido a elevadas temperaturas. Quando esses grupos OH^- se dissociam, prótons são liberados. Eles difundem na rede cristalina do quartzo à procura de novos sítios estáveis. A grande variedade de sítios que possuem grupos OH^- explica o grande número de bandas de absorção no infravermelho que ainda não foram correlacionados a sítios específicos. O quartzo natural possui ampla faixa de absorção no infravermelho de 3200 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} (BAHADUR, 1998). Essas bandas são termicamente sensíveis e precisam ser estudadas em baixas temperaturas (espectros com bandas melhor definidas).

3.2.1.2 *CENTRO* $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/h^+]^0$

O centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/h^+]^0$, mostrado na Figura 3.10, é formado quando o quartzo é exposto à radiação ionizante e um elétron é arrancado de um oxigênio adjacente ao alumínio substitucional, resultando em um elétron desemparelhado nesse átomo de oxigênio (O'BRIEN, 1955) (ver Figura 3.11). Esse desemparelhamento eletrônico gera uma intensa banda de absorção na região visível do espectro eletromagnético. O centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/h^+]^0$ pode ser monitorado por meio da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) em baixas temperaturas (BAHADUR e PARSHAD, 1985).

Conforme proposto por Nuttall e Weil (1981), o estado fundamental do centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ corresponde à localização do buraco em um dos dois átomos de oxigênio que formam ligações longas com o átomo de alumínio central. Entretanto, Schnadt e Schneider (citados por HALLIBURTON, 1989) propuseram um modelo onde apenas 0,03 eV são necessários para mover o buraco de um oxigênio que forma ligação longa com o átomo de alumínio para um oxigênio que forma ligação curta. Assim, à temperatura ambiente se espera que esse buraco salte entre todos os átomos de oxigênio adjacentes ao alumínio.

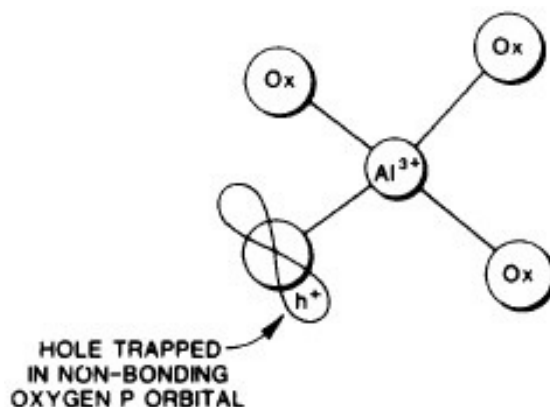


Figura 3.10: Esquema do centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$

(HALLIBURTON et al, 1981).

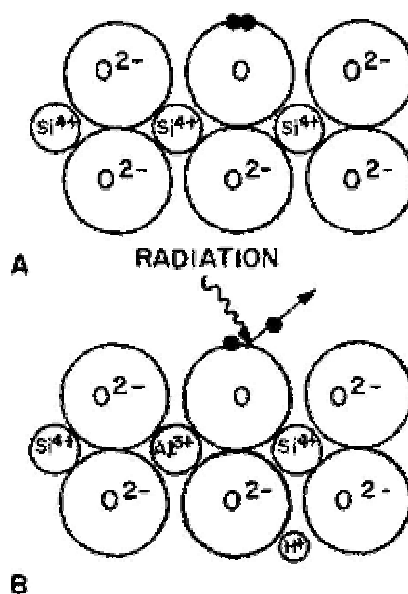


Figura 3.11 – Representação esquemática da estrutura do quartzo: (a) puro, (b) contendo alumínio como impureza. A radiação ionizante ejeta um elétron de um oxigênio adjacente ao alumínio substitucional formando um centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ (NASSAU, 1978).

Markes e Halliburton (1979) e Halliburton et al (1981) estudaram as condições de estabilização dos centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ no quartzo sintético irradiado em diferentes temperaturas. Verificou-se que durante a irradiação centros $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$ são destruídos e centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ e $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$ são formados.

Guzzo (1992) observou que amostras de quartzo com elevada concentração de lítio, diferentemente de amostras com alta concentração de hidrogênio, apresentam grande grau de escurecimento após serem irradiadas. O autor concluiu que a formação de centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ é proporcional à concentração de centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$ e inversamente proporcional à de centros $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$. Provavelmente isso ocorre porque a formação de centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ e $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$ são processos concorrentes, uma vez que a mobilidade do hidrogênio na rede cristalina do quartzo é elevada.

Griffiths et al (1955) verificaram que a intensidade das linhas nos espectros de EPR é proporcional à coloração fumê produzida pela radiação ionizante. Koumvakalis (1980) notou que o sinal de EPR característico do centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ é proporcional à banda

de absorção óptica localizada em 500 nm observada em cristais irradiados. Entretanto, Nassau e Prescott (1977 e 1978) indicaram que não existe correlação direta entre esses centros e a absorção óptica observada no quartzo fumê.

Mondragon et al (1988) investigaram a relação entre a taxa de dose de radiação aplicada e a concentração de centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ em amostras de quartzo. Foi observado que elevadas taxas de dose implicam em maiores concentrações desses centros no material. Sibley et al (1979) propuseram que a irradiação em baixas temperaturas (77 K) de cristais de quartzo previamente irradiados à temperatura ambiente geram maiores concentrações de centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$.

3.2.1.3 CENTRO $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$

Os centros $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$, onde M^+ representa um íon alcalino, são formados quando um íon alcalino ocupa um sítio intersticial próximo ao alumínio substitucional. Os centros $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$ não possuem bandas de absorção no infravermelho e não são paramagnéticos. Apesar disso, esses centros podem ser monitorados através de medidas de perda acústica ou dielétrica em função da temperatura. A Figura 3.12 mostra o centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$.

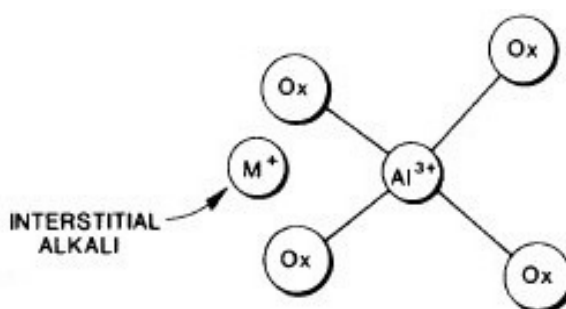


Figura 3.12: Representação esquemática do centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$

(HALLIBURTON et al, 1981).

Os defeitos $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$ não são afetados quando o quartzo é irradiado em temperaturas inferiores a 200 K (MARKES e HALLIBURTON, 1979). A destruição desses defeitos só é possível quando há energia térmica suficiente para o deslocamento

dos íons alcalinos (HALLIBURTON et al, 1981). Porém, o hidrogênio intersticial pode ser deslocado pela radiação ionizante em qualquer temperatura (SIBLEY et al, 1979; HALLIBURTON et al, 1981).

3.2.2 DEFEITOS CRISTALINOS ASSOCIADOS AO HIDROGÊNIO

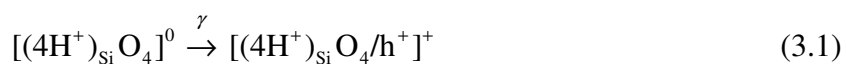
Segundo Guzzo (1992), as principais formas de incorporação da associação O–H na estrutura cristalina do quartzo são:

- Íons OH^- associados a impurezas metálicas substitucionais ou intersticiais ($[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, $[\text{M}_1 - \text{OH}]$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$);
- Moléculas de H_2O ;
- Íons OH^- presos diretamente ao Si formando centros $[\text{Si} - \text{OH}]$;
- Centros $[(4\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$, formados pela substituição do Si por quatro íons H^+ .

Segundo Aines e Rossman (1984), o hidrogênio presente nos minerais pode ser classificado como:

- H que é essencial na identidade e composição do mineral, ou seja, o H está presente na fórmula química do mesmo (exemplo: micas);
- H está presente na forma de impureza estrutural (exemplo: quartzo).

Nuttall e Weil (1980) propuseram um conjunto de defeitos associados ao hidrogênio formados pela ação da radiação ionizante. O centro $[(4\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ consiste em quatro prótons ocupando uma lacuna de silício de tal modo que o equilíbrio de cargas é mantido. A radiação ionizante induz a seguinte reação:



O defeito $[(4\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^+$ consiste em quatro prótons ocupando uma lacuna de silício e um íon oxigênio adjacente com um buraco eletrônico estabilizado. A partir de um rearranjo na estrutura, um próton migra do sítio substitucional para intersticial, dando origem ao centro $[(3\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$.

Algumas bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho do quartzo ainda não tiveram a origem definida. Kats (1962) presume que diversos picos de absorção são consequência da associação entre íons alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) e radicais OH^- . Assim, há formação de centros $[\text{M}_i - \text{OH}]$. O autor observou que as posições de algumas linhas de absorção no espectro de infravermelho dependem do íon alcalino preponderante na estrutura do material. Ele observou que linhas específicas observadas em cristais de quartzo que possuíam o íon Li^+ como compensador de carga majoritário, eram deslocadas quando esses cristais eram submetidos a eletrodifusões com Na^+ ou K^+ . As principais bandas de absorção associadas aos centros $\text{Li}_i - \text{OH}$, $\text{Na}_i - \text{OH}$ e $\text{K}_i - \text{OH}$ ocorrem respectivamente em 3478 cm^{-1} , 3453 cm^{-1} e 3585 cm^{-1} .

Bahadur (1989) verificou a redução da banda de absorção associada ao Li^+ no quartzo natural após irradiá-lo à temperatura ambiente. Ele verificou que com exceção da banda associada ao defeito $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, todas as demais bandas sofrem um decréscimo de intensidade. Provavelmente, a irradiação provoca dissociação de centros $[\text{M} - \text{OH}]$ e os prótons liberados migram através da rede cristalina do quartzo até que se recombinam e formam centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$.

Aines e Rossman (1984) relataram que o espectro de infravermelho do quartzo é composto por bandas finas sobrepostas a uma banda larga de absorção. As bandas finas e médias são associadas aos centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, $[\text{M} - \text{OH}]$ e à vibração $\text{Si} - \text{O}$ (KATS, 1962). Não se sabe qual forma de incorporação de grupos OH é responsável pela banda larga de absorção. Aines et al (1984) sugerem que a banda larga é devida à presença de H_2O molecular na estrutura do quartzo. Aines e Rossman (1984) afirmam que a sua intensidade está relacionada com a temperatura e velocidade de crescimento dos cristais. Guzzo (1992) afirma que as diferentes formas de incorporação do OH^- afetam as propriedades físicas dos cristais de quartzo.

3.2.3 DEFEITOS CRISTALINOS ASSOCIADOS AO OXIGÊNIO

A classe de defeitos denominada centros E' é formada por defeitos associados a lacunas de oxigênio. O conhecimento atual sobre esses defeitos baseia-se, principalmente, em estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (HALLIBURTON, 1989).

O centro E'_1 consiste de uma lacuna de oxigênio adjacente a um silício com um buraco armadilhado (Si(I)) (ver Figura 3.13). A relaxação da estrutura ocasiona a movimentação do silício com buraco na direção da lacuna de oxigênio. O outro silício não equivalente, Si(II), move-se na direção oposta à lacuna (RUFFA, 1973; FEIGL et al, 1974). No centro E'_2 , há um próton associado à lacuna de oxigênio. O elétron desemparelhado se encontra no sítio Si(II) (FEIGL e ANDERSON, 1970). De acordo com Halliburton (1989), o aquecimento a 573 K de cristais previamente irradiados à temperatura ambiente, gera intensa produção de centros E'_1 e E'_2 . O pesquisador notou que há um aumento na concentração desses centros entre 473 K e 573 K e que há um decréscimo entre 573 K e 673 K. Cortezão (1996 e 2001) afirma que as bandas de absorção óptica em 235 nm e 215 nm estão relacionadas aos centros E'_1 e E'_2 , respectivamente.

No centro E'_4 , o elétron capturado é compartilhado pelos dois átomos de silício não equivalentes Si(I) e Si(II), estando o primeiro associado com um próton (ISOYA et al, 1981).

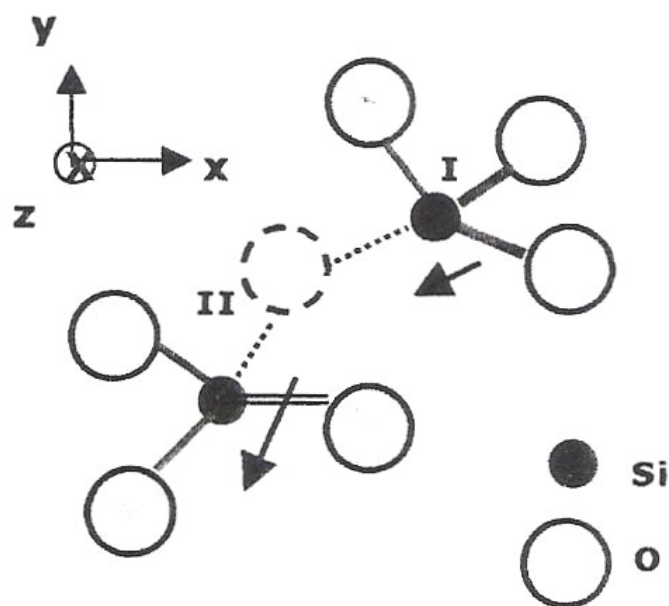


Figura 3.13: Modelo do centro E_1' (CORTEZÃO, 2001).

3.2.4 DEFEITOS CRISTALINOS ASSOCIADOS AO FERRO

Tal como o alumínio, o ferro pode ocupar a posição do silício ou uma posição intersticial na rede cristalina do quartzo- α . Lehmann (1969) afirma que cátions podem ser incorporados à rede cristalina do quartzo- α de diversas formas:

- Substitucionalmente ao silício. Entre os metais de transição, somente o íon Fe^{3+} é capaz de ocupar essa posição (BARRY et al, 1965; LEHMANN e MOORE, 1966 a,b);
- Intersticialmente em sítio de coordenação tetraédrica;
- Intersticialmente em sítio de coordenação octaédrica;
- Intersticialmente em sítio de simetria cúbica com oito átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos. Esse sítio se encontra sobre o eixo c entre dois átomos de silício.

Segundo Rossman (1994), existem ao menos duas posições intersticiais que podem ser ocupadas por íons Fe^{3+} no quartzo- α (vide Figura 3.14). Uma delas se encontra sobre o eixo c entre dois átomos de silício (centro $Fe_1^{3+}O_6$ ou I_1). Átomos de ferro que ocupam

essa posição possuem coordenação octaédrica. A outra posição intersticial se encontra sobre o eixo a e é coordenada por quatro átomos de oxigênio (centro $\text{Fe}_i^{3+}\text{O}_4$ ou I_2).

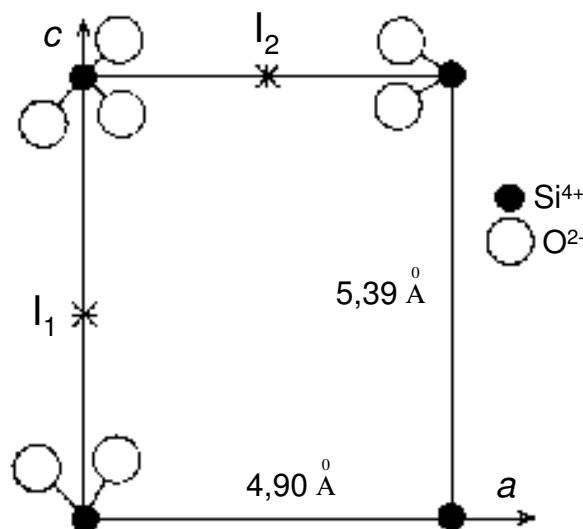


Figura 3.14: Desenho esquemático dos sítios intersticiais I_1 e I_2 na estrutura do quartzo- α (LEHMANN e MOORE, 1966a).

Lehmann e Moore (1966a) sugeriram que a compensação de carga de íons Fe^{3+} intersticiais é realizada principalmente por íons H^+ . Os pesquisadores afirmam que a compensação por íons Li^+ é pouco provável devido à baixa concentração desses nas amostras por eles estudadas. Os íons Na^+ e K^+ são menos prováveis devido ao grande raio iônico que possuem. Foi também sugerido pelos autores que uma considerável fração dos íons Fe^{3+} substitucionais é compensada por íons Fe^{3+} intersticiais, originando complexos $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+} - \text{Fe}_i^{3+}]$.

O centro $[\text{Fe}_i^{2+}\text{O}_6]$ ou I_6 , é caracterizado pela presença de um íon Fe^{2+} em sítio intersticial de coordenação octaédrica (LEHMANN e BAMBACHER, 1973). Esse centro possui importante papel na formação da cor do quartzo verde e é ocasionalmente observado na ametista e no citrino (ROSSMAN, 1994). O centro $[\text{Fe}_i^{2+}\text{O}_4]$ ou I_4 , consiste na presença de um íon Fe^{2+} em sítio intersticial de coordenação tetraédrica. Acredita-se que ele é o precursor dos centros I_6 na ametista (LEHMANN e

BAMBAUER, 1973). Íons Fe^{2+} também podem estar presentes na estrutura do quartzo nos seguintes arranjos (COHEN e HASAN, 1970):

- Fe^{2+} substitucional com dois íons M^+ como compensadores de carga;
- Fe^{2+} substitucional acompanhado por uma vacância de oxigênio. Entretanto, Cohen e Hasan (1970) afirmam que tal arranjo é pouco provável devido ao grande caráter covalente das ligações Si – O;
- Fe^{2+} intersticial situado em sítio adjacente a dois íons Fe^{3+} substitucionais;
- Fe^{2+} substitucional com um íon Fe^{2+} intersticial como compensador de carga;
- Três íons Fe^{2+} substitucionais com dois íons Fe^{3+} intersticiais como compensadores de carga.

Tal como o alumínio, o ferro substitucional se encontra no interior de um tetraedro, com um átomo de oxigênio em cada um dos vértices. Por possuir valência inferior à do silício, é necessária a presença de um íon compensador de carga em sítio adjacente ao ferro substitucional (WEIL, 1984). Isso dá origem aos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{K}^+]^0$. Minge et al (1989a) afirmam que o íon compensador de carga possui influência direta nas propriedades magnéticas e na simetria do centro formado. Rossman (1994) atesta que esses centros estão presentes em baixas concentrações e não possuem influência na coloração da ametista. Entretanto, acredita-se que eles são os precursores dos centros de cor da mesma (BARRY e MOORE, 1964; BARRY et al, 1965; LEHMANN e MOORE, 1966 a,b; DENNEN e PUCKETT, 1972; ROSSMAN, 1994). Lehmann e Moore (1966a) afirmam que as linhas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) características desses centros são dominantes nos espectros da ametista natural e do citrino. Barry et al (1965) observaram que a intensidade dessas linhas é maior em amostras coloridas.

Hantehzadeh et al (1990) afirmam que os centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ (M^+ representa um íon metálico alcalino) não são afetados quando o quartzo é irradiado em temperaturas inferiores a 130 K. Os autores afirmam que a destruição dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ só é possível quando há energia térmica suficiente para o deslocamento dos íons alcalinos

que atuam como compensadores de carga. Tal afirmação parece estar em desacordo com as observações de Markes e Halliburton (1979) que notaram que os defeitos $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ são afetados apenas quando a irradiação ocorre em temperaturas superiores a 200 K. Hantehzadeh et al (1990) atestam que tal discrepância é devida à diferença na localização do buraco eletrônico nos centros formados pelo alumínio e pelo ferro substitucional. Conforme mostrado na Figura 3.15, a irradiação implica na criação de buracos eletrônicos que podem estar associados ao íon substitucional (caso do $\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}$) ou a um átomo de oxigênio adjacente a ele (caso do Al_{Si}). Quando o buraco está associado ao íon substitucional, a repulsão coulombiana entre esse e o íon compensador de carga implica em um poço de potencial menos profundo (vide Figura 3.15), razão pela qual a temperatura necessária para a eliminação de centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ é inferior à de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$.

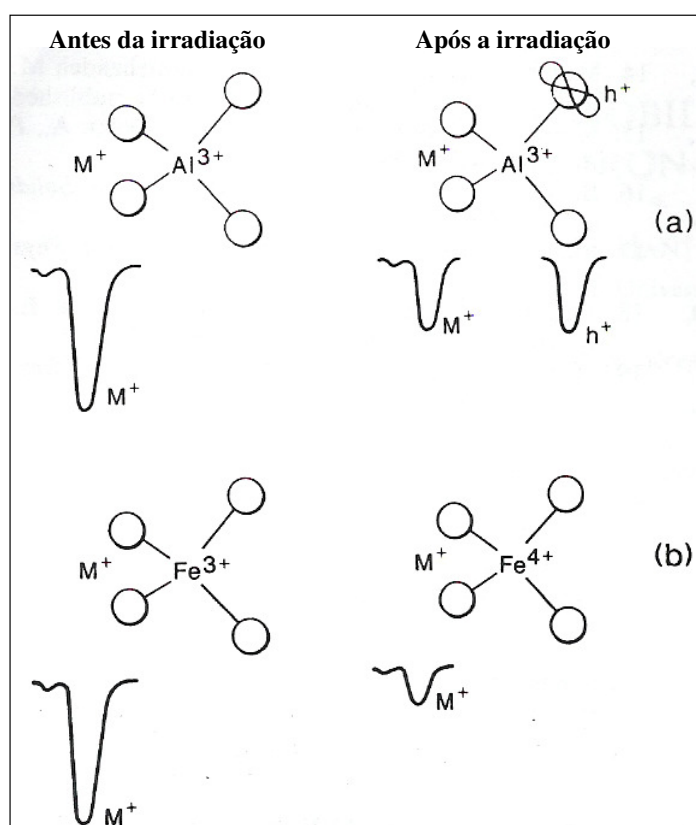


Figura 3.15: Mecanismo proposto para o deslocamento de íons alcalinos intersticiais associados aos íons substitucionais (a) Al^{3+} e (b) Fe^{3+} (HANTEHZADEH et al, 1990).

O aquecimento a temperaturas entre 350 °C e 450 °C de cristais de quartzo irradiado induz o retorno dos íons alcalinos deslocados pela radiação para sítios adjacentes aos íons substitucionais tanto no caso do Al^{3+} quanto do Fe^{3+} , restaurando o cristal ao seu estado pré-irradiado. Isso se deve, provavelmente, ao fato de ser o mesmo tipo de armadilha que retém os íons alcalinos em ambos os casos.

3.2.4.1 CENTRO $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ (S_1)

É formado quando um íon Li^+ ocupa um sítio intersticial adjacente ao ferro substitucional (ver Figura 3.16). A 20 K, existem duas formas distintas desse centro: $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]_{\alpha}^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]_{\beta}^0$ (HALLIBURTON et al, 1989; MINGE et al, 1989b). Essas duas formas se diferem na localização do íon compensador de carga, que pode ocupar um sítio adjacente a um átomo de oxigênio que forma ligação longa (α) ou curta (β) com o ferro substitucional. Halliburton et al (1989) afirmam que em temperaturas superiores a 4 K o íon Li^+ salta entre sítios adjacentes de tal forma que apenas a posição média desse é observada na Ressonância Paramagnética Eletrônica. Choi e Weil (1990) atestam que o espectro de EPR desse centro é muito complexo, tendo sido identificada grande variedade desses centros. Esse centro é geralmente encontrado em cristais de ametista natural e citrino (HALLIBURTON et al, 1989).

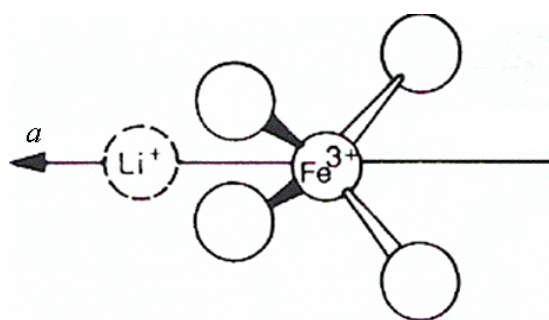


Figura 3.16: Representação esquemática do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$
(HANTEHZADEH et al, 1990)

3.2.4.2 CENTRO $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ (S_2)

Consiste de um próton intersticial ligado a um oxigênio adjacente ao ferro substitucional (ver Figura 3.17). Quando o H^+ ocupa um sítio adjacente a um átomo de oxigênio que forma ligação longa com o ferro substitucional, esse centro é designado como $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\alpha}^0$; caso contrário, esse é denominado $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\beta}^0$. Favacho et al (2000) afirmam que esse centro é de fundamental importância na coloração das ametistas.

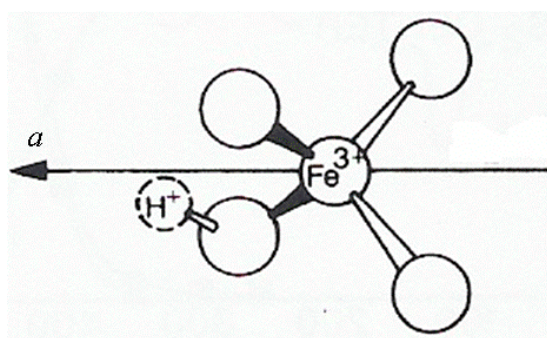


Figura 3.17: Representação esquemática do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$
(HANTEHZADEH et al, 1990).

Hantehzadeh et al (1990) investigaram a concentração dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ em amostras de ametista sintética irradiadas e aquecidas em diferentes temperaturas. Conforme evidenciado nas Figuras 3.18 e 3.19, centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ são formados a partir da dissociação de centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ em consequência da troca de íons alcalinos por H^+ durante a irradiação. Os autores notaram que o posterior aquecimento das amostras acarretou na eliminação dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ e na produção de centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ (ver Figura 3.20).

Lehmann e Moore (1966b), mediante irradiações de cristais de ametista natural com raios X, observaram que a intensidade do espectro de EPR do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ é proporcional à intensidade da banda de absorção em 539 nm. Os autores afirmam que essa banda mostrou três máximos: dois de intensidades semelhantes em 538 nm e 563

nm, e outro mais fraco em 597 nm. O aumento do espectro de EPR do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ coincidiu com o decréscimo da intensidade dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$.

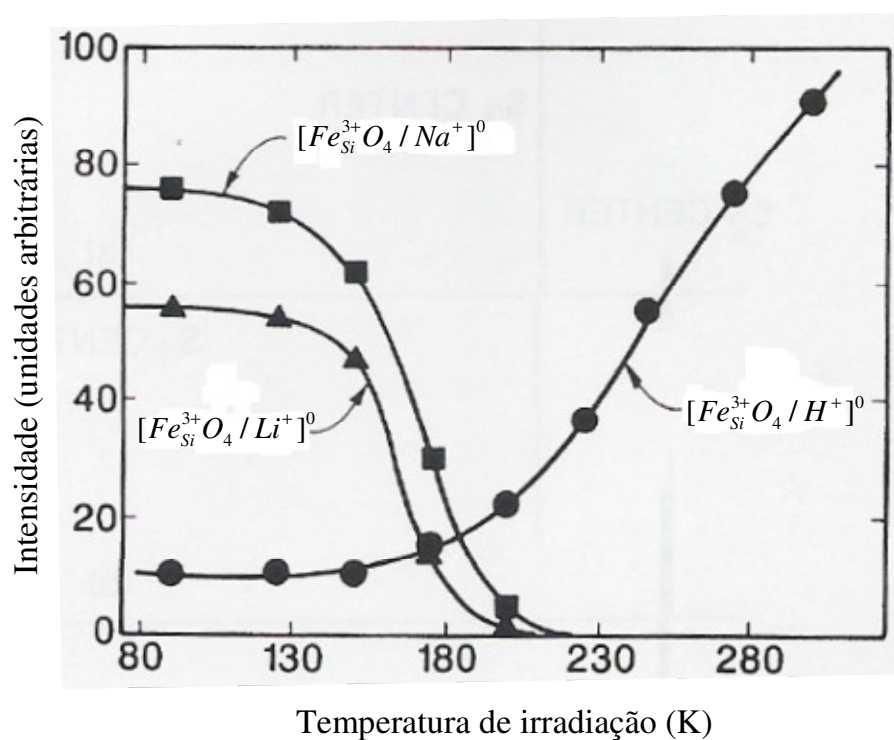


Figura 3.18: Concentração dos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ em função da temperatura de irradiação em amostras de ametista eletrodifundidas com Na^+ (HANTEHZADEH et al, 1990).

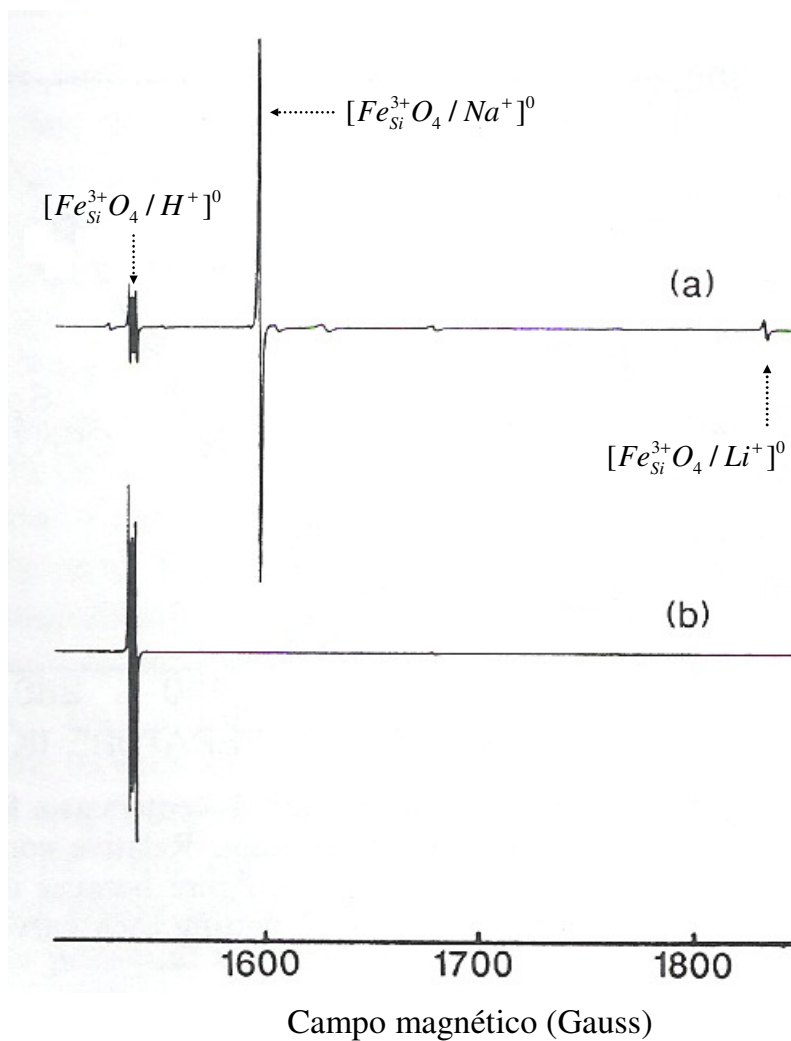


Figura 3.19: Linhas de EPR dos centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/Na^+]^0$, $[Fe_{Si}^{3+}O_4/Li^+]^0$ e $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ em amostras de ametista eletrodifundidas com Na^+ antes (a) e após (b) a irradiação das mesmas (HANTEHZADEH et al, 1990).

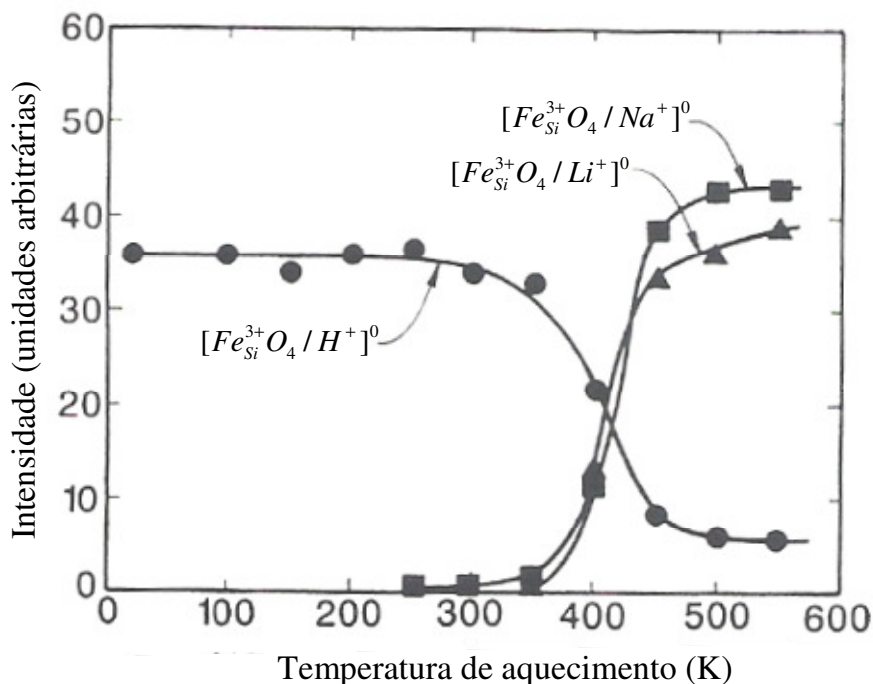


Figura 3.20: Concentração dos centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/Na^+]^0$, $[Fe_{Si}^{3+}O_4/Li^+]^0$ e $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ em função da temperatura de aquecimento em amostras de ametista sintética eletrodifundidas com Na^+ (HANTEHZADEH et al, 1990).

A ametista possui diversas bandas de absorção na região de vibração de grupos OH que não estão presentes nos espectros dos quartzos fumê e incolor (KATS, 1962; CHAKRABORTY e LEHMANN, 1976). Stock e Lehmann (1977) observaram que essas bandas aumentam de intensidade na faixa de temperatura na qual centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ são destruídos (ver Figura 3.21). Isso indica que tais bandas são relacionadas a sítios que atuam como fonte de prótons para formação de centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ durante a irradiação. Os autores relatam que não foram observadas bandas de absorção no infravermelho características desse centro.

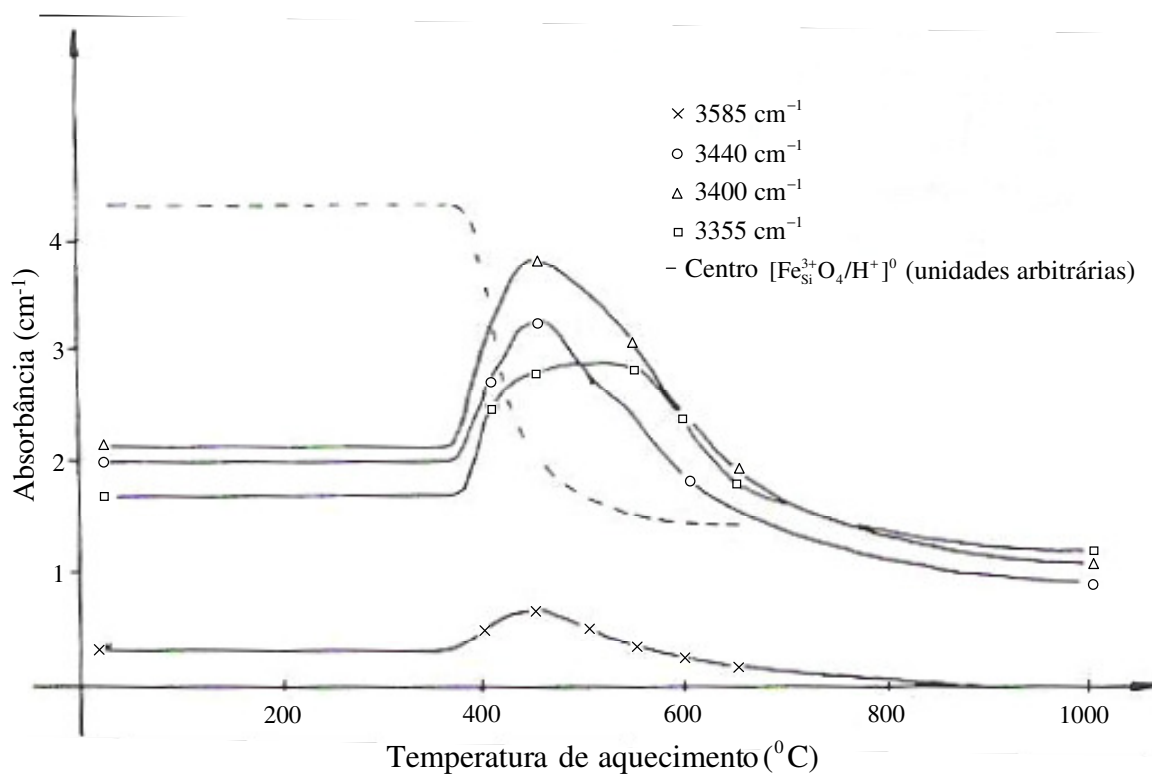


Figura 3.21: Variação em função da temperatura da concentração de centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ e de diversas bandas de absorção no infravermelho presentes no espectro da ametista natural (STOCK e LEHMANN, 1977).

3.2.4.3 CENTRO $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$ (S_3)

Minge et al (1989a) observaram grande incidência desses centros em amostras de quartzo sintético eletrodifundidas em atmosfera de sódio. A Figura 3.22 exibe esquema desse centro.

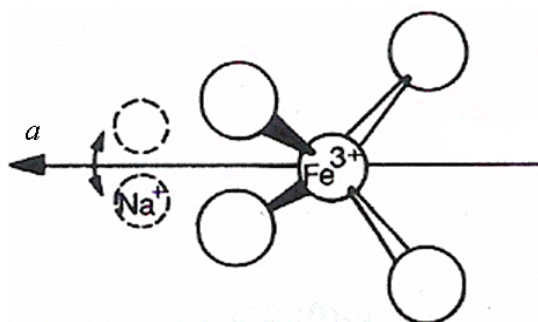


Figura 3.22: Representação esquemática do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$ (HANTEHZADEH et al, 1990)

Rossmann (1994), Minge et al (1989a) e Hantehzadeh et al (1990) afirmam que as linhas de EPR características desse centro são observadas somente em temperaturas inferiores a 70 K, pois em temperaturas superiores o íon Na^+ salta entre dois sítios adjacentes ao eixo a.

3.2.4.4 *CENTRO* $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^-$ (S_0)

A interpretação desse centro é bastante controversa. Esse centro está presente no quartzo sintético marrom, na ametista e no citrino (ROSSMAN, 1994). Ele consiste de um íon Fe^{3+} sem compensação de carga. Não há consenso entre os pesquisadores a respeito da posição ocupada pelo átomo de ferro nesse centro, não estando definida se é uma posição substitucional ou intersticial. Inicialmente descoberto por Matarrese et al (1964) no quartzo sintético marrom, ele foi relacionado ao ferro intersticial por Lehmann e Moore (1966a), Lehmann (1971) e Stegger e Lehmann (1989). Scala e Hutton (1976), Matarrese et al (1969) e Mombourquette et al (1986) atestam que nesse centro o ferro é substitucional. Entretanto, análises de simetria sugerem que o íon Fe^{3+} realmente está localizado no sítio do silício (CORTEZÃO, 2001).

3.2.4.5 *CENTRO* $[\text{Fe}^{4+}\text{O}_4]^0$

O íon Fe^{4+} é formado a partir da ejeção de um elétron do íon Fe^{3+} pela ação da radiação ionizante. Rossmann (1994), Lehmann e Moore (1966 a,b) e Lehmann (1975) atestam que esse centro possui importante papel na coloração da ametista. Enquanto Cox (1976 e 1977) atribui esse centro à presença de ferro em posição substitucional, Cohen (1984 e 1985) sugere que o mesmo se encontra em sítio intersticial.

Cox (1977), no intuito de evidenciar a presença de Fe^{4+} na ametista, estudou o espectro de EPR da mesma. Para isso, os espectros de EPR foram medidos de tal forma que não existiam contribuições de íons Fe^{3+} . Dessa forma, ele descobriu um centro que pode estar relacionado com o íon Fe^{4+} , localizado sobre cada um dos três sítios equivalentes do silício. Os resultados indicam que não há ocupação igual dos três sítios apesar de esses serem equivalentes. A mesma contribuição desigual foi observada para o Fe^{3+} por Barry et al (1965) e Lehmann e Moore (1966b).

3.3 AMETISTA, PRASIOLITA E CITRINO: PROPRIEDADES ÓPTICAS E MODELOS DE FORMAÇÃO DA COR.

A ametista é uma variedade violeta do quartzo- α (FRONDEL, 1962; NEUMANN e SCHMETZER, 1984; ROSSMAN, 1994). Essa coloração se origina de bandas de absorção na região visível do espectro eletromagnético induzidas pela radiação ionizante e se desenvolve somente em cristais que possuem considerável teor de ferro (ARAÚJO et al, 2001; GUZZO, 1992; HOLDEN, 1925). Holden (1925) observou que a coloração é mais intensa em amostras que possuem alto teor de ferro. Entretanto, a formação da cor violeta no quartzo não está relacionada apenas com elevadas concentrações de ferro. Berthelot (citado por ROSSMAN, 1994), Hutton (1964) e Balitsky et al (2000) afirmam que a exposição do mineral à radiação ionizante é necessária para que essa coloração se desenvolva. Vários pesquisadores observaram que a irradiação com raios X aumenta a intensidade da cor em amostras de ametista natural (LEHMANN e MOORE, 1966 a e b; COHEN, 1956). Rossman (1994) atesta que a coloração violeta é eliminada quando o cristal é aquecido e, se o aquecimento não for excessivo, é recuperada quando esse é exposto à radiação ionizante. Sorokin (citado por DENNEN e PUCKETT, 1972) notou que amostras de ametista com coloração violeta muito intensa apresentam células unitárias maiores. Provavelmente, o aumento da célula unitária está relacionado à diferença entre os raios atômicos do ferro e do silício. A Tabela III.3 exhibe sumário dos principais trabalhos publicados até 1964 que abordam o papel do ferro na formação da cor na ametista.

Berthelot (citado por ROSSMAN, 1994) atribuiu a cor da ametista à presença de manganês na estrutura cristalina da mesma. Ele se baseou na similaridade da cor apresentada pela ametista, por soluções de permanganato de potássio (KMnO_4) e por vidros com alta concentração de manganês após serem expostos à radiação ionizante.

A ametista sintética é produzida mediante obtenção de cristais de quartzo sintético dopados com Fe^{3+} e expostos à radiação ionizante (raios X ou gama). Somente cristais nos quais os íons Fe^{3+} ocupam sítios precursores dos centros de cor da ametista se

tornam violeta após a irradiação (ROSSMAN, 1994). Balitsky et al (2000) atestam que cristais de quartzo sintético marrom podem desenvolver a coloração violeta após serem irradiados. Rossman (1994) afirma que cristais de ametista natural e sintética apresentam espectros de absorção nas regiões ultravioleta e visível bastante semelhantes. O autor alega que a ametista natural apresenta maiores coeficientes de absorção na região do ultravioleta devido à presença de outros defeitos relacionados ao alumínio e ao ferro.

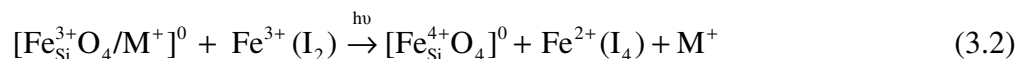
Dennen e Puckett (1972) observaram que o teor de ferro presente em amostras de ametista e de quartzo incolor é similar. Entretanto, cálculos estequiométricos indicam que parte dos átomos de ferro presentes na ametista se encontra na forma Fe^{3+} em sítios de coordenação tetraédrica. Os autores atestam que as condições de crescimento de cristais de ametista devem ser favoráveis para que o teor de ferro substitucional seja superior ao de alumínio. Eles propõem que as condições ideais de crescimento são:

1. A solução mineralizante utilizada na síntese dos cristais deve possuir alto teor de ferro e baixo de alumínio;
2. A temperatura de crescimento deve ser moderada, pois a taxa de incorporação de íons Fe^{3+} na estrutura cristalina do material cresce com o aumento da temperatura;
3. A pressão na autoclave durante o crescimento deve ser baixa;
4. O pH da solução deve ser oxidante em relação ao íon Fe^{3+} .

Tabela III.3: Forma de incorporação do ferro responsável pela formação da cor na ametista segundo diversos autores (DENNEN e PUCKETT, 1972).

Autor	Data	Agente responsável pela cor
<i>Compostos de ferro</i>		
Haüy	1817	Óxido de ferro
Marx	1831	Óxido de ferro hidratado
Poggendorf	1841	Ácido de ferro
Heintz	1860	Ácido de ferro
Engler & Kneis	1887	Carbonato de ferro
Nabl	1889	Fe(SCN) ₃
Hermann	1908	Compostos de Mn, Fe ²⁺ e Fe ³⁺
Holden	1925	Composto de Fe ³⁺
Vedeevna	1940	Inclusões de ferro elementar
<i>Átomos, íons e moléculas de ferro</i>		
Woodward	1729	Moléculas de Fe ²⁺
Wild & Liesegang	1923	} Átomos ou íons de ferro
Hoffman	1931	
Wedenejewa	1940	
Gawel	1947	
Bappu	1952, 1953	
Leela	1953	
Beck	1958	
Tsinober & Chentsova	1959	
Chuboda	1962	
<i>Centros de cor</i>		
Cohen	1954, 1956	Impureza não especificada
Frondel	1962	Relacionado à substituição por Fe
Hutton	1964	} Fe substitucional em sítio tetraédrico
Barry & Moore	1964	

Lehmann e Moore (1966a), Lehmann (1975), Stock e Lehmann (1977) e Stegger e Lehmann (1989) propuseram um modelo para a formação da cor na ametista baseado na reação:



onde:

$[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0 \rightarrow$ íon Fe^{3+} substitucional com um íon alcalino como compensador de carga;

$[\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}\text{O}_4]^0 \rightarrow$ íon Fe^{4+} substitucional formado pela ação da radiação ionizante;

I_2 e $\text{I}_4 \rightarrow$ sítios intersticiais de coordenação tetraédrica.

Segundo esse modelo, posteriormente comprovado por Cox (1976 e 1977), a exposição do mineral à radiação ionizante acarreta na ejeção de um elétron do centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ (causando oxidação de $\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}$ para $\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}$) e na captura desse por um centro $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ (causando redução de Fe_i^{3+} para Fe_i^{2+}). A cor violeta origina-se da transferência de carga entre íons Fe^{4+} e átomos de oxigênio adjacentes (COHEN e HASAN, 1970; LEHMANN e MOORE, 1966b):

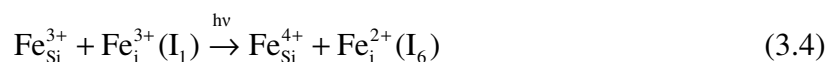


Lehmann e Moore (1966a) submeteram amostras de ametista a aquecimento no intuito de observar a estabilidade da cor das mesmas em elevadas temperaturas. Os autores notaram que o aquecimento das amostras a temperaturas superiores a 440°C por duas horas resultou em permanente desaparecimento da cor violeta. Barry e Moore (1964) e Barry et al (1965) atribuem esse fenômeno à redistribuição de íons $\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}$ nos cristais. Cohen e Hasan (1974) consideram tal redistribuição pouco provável devido ao grande caráter covalente das ligações Si – O. Eles atribuem esse fenômeno à difusão de íons Fe_i^{3+} durante o aquecimento do cristal.

Lehmann e Moore (1966b) relacionaram a intensidade das linhas de ressonância no espectro de EPR da ametista à banda de absorção em 545 nm e obtiveram boa

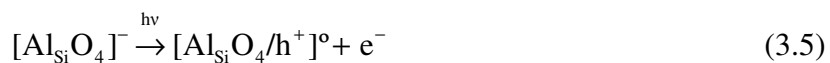
correlação. O número de spins por unidade de volume obtido pelos autores foi, aproximadamente, um terço do número de átomos de ferro presentes nas amostras. Isso indica que apenas parte dos átomos de ferro presentes na estrutura cristalina do quartzo- α dá origem aos centros de cor da ametista.

Cohen e Hasan (1974) e Cohen (1975) sugeriram que o íon Fe^{3+} substitucional é compensado eletricamente por um íon Fe^{3+} em sítio intersticial de coordenação octaédrica e que essa combinação é precursora dos centros de cor da ametista. Eles escrevem a reação de formação da cor violeta como:



Convém salientar que as principais diferenças entre os modelos propostos por Cohen e Hasan (1974), Cohen (1975) e Lehmann (1975) residem na coordenação do íon Fe^{2+} intersticial e no papel desse na coloração da ametista. Cohen e Hasan (1974) e Cohen (1975 e 1984) afirmam que a coloração da ametista é devida ao íon Fe^{2+} intersticial. Entretanto, Lehmann e Moore (1966b) atestam que íons Fe^{2+} não possuem influência na cor da mesma. Os pesquisadores não observaram os sinais de EPR característicos do Fe^{2+} em amostras de ametista. Eles afirmam que as bandas de absorção óptica características desses íons são diferentes das observadas na ametista.

Cohen (1985) observou que um pequeno teor de alumínio no quartzo pode acarretar na formação do quartzo fumê. Entretanto, a cor violeta domina mesmo em amostras onde o teor de alumínio supera o de ferro. O pesquisador sugeriu um mecanismo para formação da cor na ametista baseado nas reações:



onde,

$[Al_{Si}O_4]^-$ → alumínio substitucional no sítio do silício sem compensação de carga;

$[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ → centro paramagnético responsável pela cor do quartzo fumê (GRIFFITHS et al (1955) e KOUMVAKALIS (1980));

h^+ → buraco eletrônico;

Na_i^0 → átomo de sódio neutro em posição intersticial;

Fe_i^{4+} → centro de cor responsável pela cor violeta da ametista.

Assim, a oxidação do íon Fe_i^{3+} para Fe_i^{4+} envolve a ejeção de um elétron (vide reação 3.7). Esse é capturado por um centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$, acarretando na eliminação do mesmo (vide reação 3.8). O autor relacionou a cor violeta ao íon Fe_i^{4+} . De acordo com Rossman (1994), algumas dificuldades surgiram desse modelo, incluindo a ausência das linhas características do sódio em medidas de EPR e absorção óptica.

Cohen (1985) verificou que amostras eletrodifundidas em atmosfera de sódio perdem a coloração violeta e se tornam fumê quando irradiadas com raios X. Segundo o autor, isso evidencia que o íon Fe^{4+} se encontra na forma intersticial e que esse, juntamente com íons Fe_i^{3+} , são substituídos por íons Na^+ durante o processo de eletrodifusão. Assim, após a remoção de íons Fe_i^{3+} e Fe_i^{4+} , as reações 3.7 e 3.8 deixam de ocorrer e não há, portanto, destruição de centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$. Cohen e Makar (1984) observaram que a presença de íons Fe_i^{2+} e Ti_i^{3+} previnem a formação de centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ em cristais que possuem a relação de teores $((Fe + Ti)/Al)$ igual a 0,13.

Dedushenko et al (2004) analisaram as mudanças estruturais ocorridas em amostras de quartzo artificial dopadas com Fe^{3+} e expostas à radiação gama. Com a irradiação, as amostras adquiriram coloração violeta e houveram alterações no espectro Mössbauer das mesmas (ver Figura 3.23).

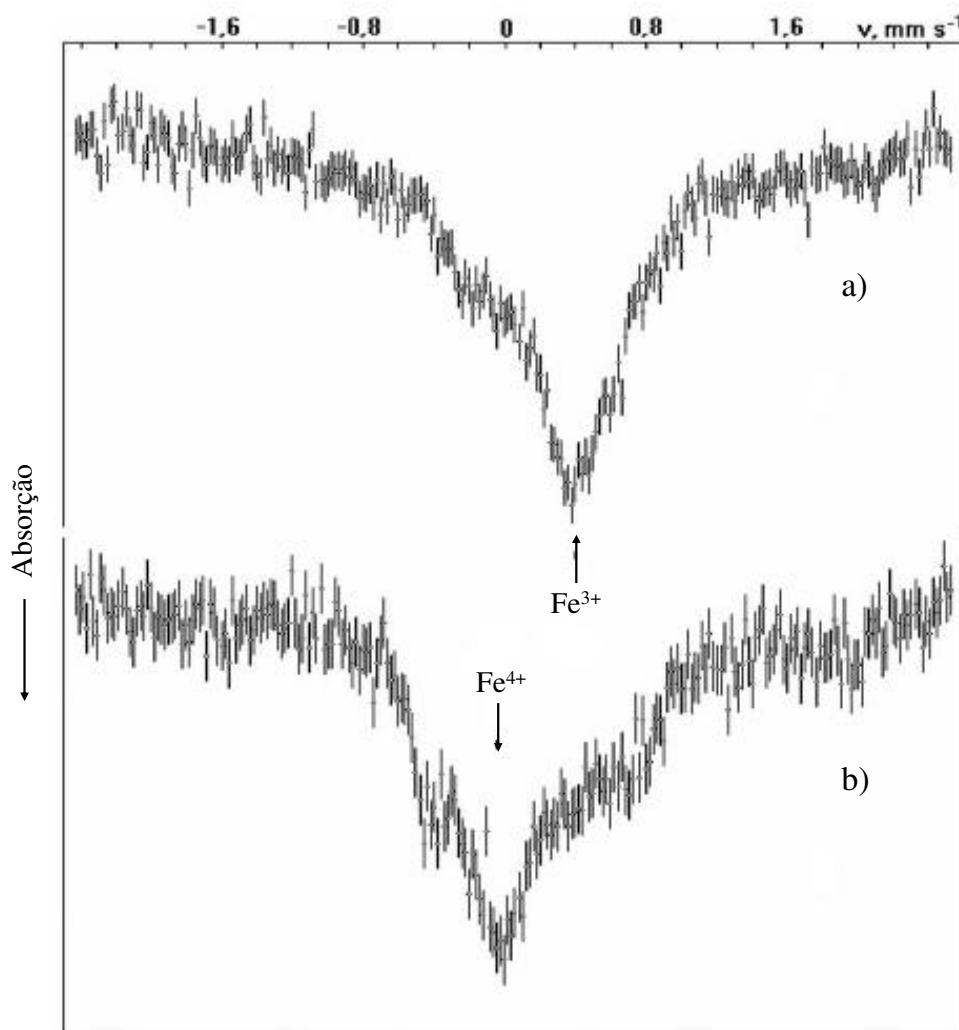


Figura 3.23: Espectro Mössbauer de amostras de quartzo dopadas com Fe^{3+} antes (a) e depois (b) da irradiação (DEDUSHENKO et al, 2004).

Conforme mostrado na Figura 3.23, o espectro Mössbauer da amostra antes da irradiação apresenta uma intensa linha de absorção em 0,04 mm/s . Após a irradiação, essa desaparece e uma nova linha em 0,00 mm/s surge no espectro. Os pesquisadores atribuíram a linha em 0,04 mm/s à presença de Fe^{3+} substituindo o Si^{4+} na rede cristalina do material e a linha em 0,00 mm/s à formação de íons Fe^{4+} . De fato, segundo eles, a posição da linha em 0,00 mm/s pertence à região de absorção de compostos de ferro tetravalente.

O espectro de absorção óptica da ametista natural apresenta bandas em 225 nm, 266 nm, 340 nm, 540 nm e 950 nm (COHEN, 1956; ROSSMAN, 1994). Isso define uma janela

de transmissão em 460 nm e na região do vermelho. Cohen (1956) observou que a exposição de cristais de ametista à radiação ionizante implica no aumento dessas bandas. Holden (1925) reportou um máximo de absorção na ametista entre 530 nm e 540 nm. Vedeneeva (citado por COHEN, 1956) notou uma banda de absorção em 540 nm. Ele atribuiu a cor violeta à presença de inclusões com alto teor de ferro. Pough e Rogers (1947) observaram que a irradiação de amostras de ametista com raios X acarretou em pequeno efeito na coloração violeta dos cristais. Bappu (1952) reportou bandas de absorção em 785 nm, 835 nm e 920 nm. O autor observou que o aquecimento das amostras acarretou na eliminação da banda em 785 nm, no aumento da banda em 835 nm e na diminuição da banda em 920 nm.

A partir de diversos estudos com amostras de ametistas naturais brasileiras, Cohen e Hasan (1974) resumiram as principais bandas de absorção óptica observadas (ver Tabela III.4).

Tabela III.4: Principais bandas de absorção observadas em ametistas brasileiras (COHEN e HASAN, 1974).

Banda	Referência	Posição (eV)	Máximo da banda (nm)
α	Hassan (1970)	6.2	200
β	Cohen (1956)	5.6	225
ξ	Arnold (1955)	≈ 3.5	≈ 357
η	Hassan (1970)	≈ 3.0	≈ 410
θ	Vedeneeva (1940)	≈ 2.3	≈ 545
κ	Hassan e Cohen (1969)	≈ 1.3	≈ 1000

Coton e Wilkinson (1966) atribuíram as bandas de absorção no ultravioleta (α e β) a transições de transferência de carga de compostos de ferro trivalente. Cohen e Hasan (1974) atribuíram a banda α à substituição de Si^{4+} por Fe^{3+} e a banda β à presença de íons Fe^{3+} em sítio intersticial de simetria octaédrica. Os autores atestam que a banda α está presente nos espectros da ametista e do quartzo- α dopado com Fe^{2+} e Fe^{3+} e que a

intensidade da banda β decresce com a formação dos centros de cor da ametista e aumenta com a eliminação dos mesmos.

A banda θ , que foi relacionada por Cohen e Hasan (1974) aos centros de cor da ametista, é atribuída ao complexo $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}\text{O}_4]^0/\text{Fe}_{\text{i}}^{2+}$. Esse complexo consiste de um Fe^{3+} substitucional com um buraco capturado e um Fe^{3+} intersticial com um elétron armadilhado. Os pesquisadores atestam que essa banda aumenta com a eliminação da banda β . A banda κ é relacionada ao Fe^{2+} intersticial em sítio de coordenação octaédrica. Essa é associada à cor da ametista e cresce com a eliminação da banda β (COHEN e HASAN, 1974). Segundo os autores, a presença das bandas α e β é necessária para que a cor da ametista seja produzida em cristais de quartzo irradiados. A Figura 3.24 exhibe esquema do modelo proposto por Cohen e Hasan (1974). A banda η foi atribuída por Adekeye e Cohen (1986) ao centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$.

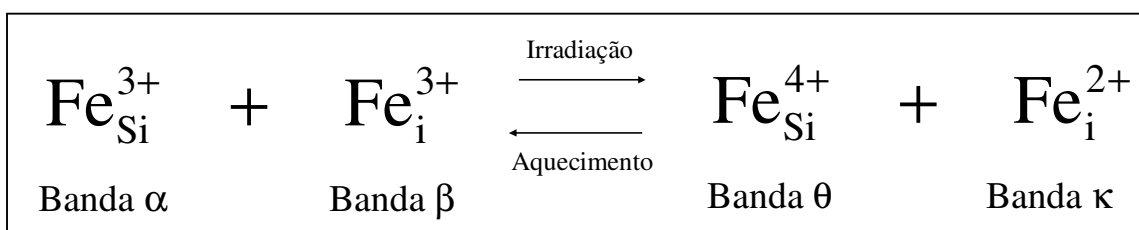


Figura 3.24: Esquema do modelo proposto por Cohen e Hasan (1974).

Hasan e Cohen (1974) investigaram a anisotropia das bandas de absorção presentes no espectro da ametista natural. Os autores observaram a variação da intensidade das bandas com a posição relativa entre o vetor campo elétrico da radiação incidente e o eixo c do cristal. Eles notaram que a anisotropia é eliminada quando a ametista é aquecida e recuperada quando essa é irradiada. Os pesquisadores atribuem tal fenômeno à existência de defeitos com simetria ortorrômbica ou menor e atestam que essa é uma propriedade intrínseca dos centros de cor da ametista. Barry e Moore (1964) e Barry et al (1965) atribuem a anisotropia da ametista à ocupação não aleatória de sítios do silício por íons Fe^{3+} .

O aquecimento da ametista pode transformá-la em citrino, prasiolita (verde), quartzo incolor ou leitoso (ver Figura 3.25). No quartzo incolor, produzido através do

aquecimento de cristais de ametista, o ferro é incorporado à rede do material nas formas $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_2)$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$. Nesse tipo de quartzo, a cor é recuperada mediante irradiação do mesmo. A cor verde da prasiolita é causada por centros $\text{Fe}^{2+}(\text{I}_6)$. Esses centros são formados a partir da mudança do estado de valência de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} e da migração desses ao longo do eixo c de sítios tetraédricos para octaédricos (NEUMANN e SCHMETZER, 1984). Lehmann e Bambauer (1973) afirmam que centros $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_2)$ são os precursores dos centros de cor da prasiolita.

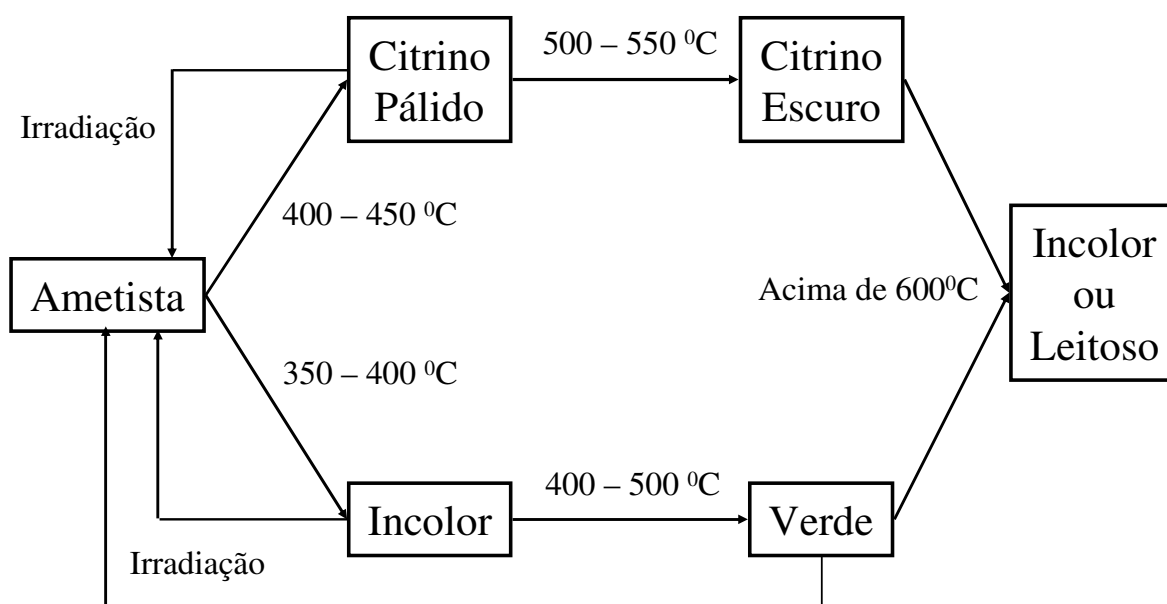


Figura 3.25: Mudanças provocadas pela irradiação e aquecimento da ametista natural (NASSAU, 1984).

A conversão da ametista em citrino ocorre em temperaturas superiores a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Figura 3.25). Lehmann e Moore (1966a) observaram que a concentração de centros I, relacionados a íons Fe^{3+} em sítios intersticiais, aumentou com o aquecimento que provocou a conversão da ametista em citrino. Foi sugerido pelos autores que a cor citrina é causada pela precipitação de particulados de ferro, provavelmente Fe_2O_3 , e pela transferência de carga:



De acordo com esse modelo, o aquecimento da ametista provoca a difusão de íons Fe^{3+} de sítios substitucionais para intersticiais e a mudança da banda de transferência de carga para comprimentos de onda maiores, pois segundo os autores, sítios intersticiais são menos constrictos que sítios substitucionais. O aquecimento da ametista a temperaturas acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ acarreta na perda da cor citrina tornando o material opaco ou incolor e no desaparecimento quase completo dos centros S e I (vide Figura 3.25).

Stock e Lehmann (1977) notaram que o aquecimento de cristais de ametista a temperaturas superiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ acarretou na destruição dos centros de cor da ametista, na formação de particulados de Fe_2O_3 e no aumento da concentração de centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ e I_4 (ver Figura 3.26).

Dotto e Isotani (1991) estudaram amostras de ametista naturais provenientes de Minas Gerais e do Rio Grande do Sul. Os autores notaram que as amostras de Minas Gerais, quando aquecidas a temperaturas superiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, perdem a cor e as ametistas do Rio Grande do Sul, submetidas a tratamentos térmicos entre $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, tornam-se citrinas. A mudança da cor violeta para citrino foi atribuída pelos pesquisadores à formação de microcristais de Fe_2O_3 e a lacunas de oxigênio. Foi sugerido pelos autores que as lacunas de oxigênio estão presentes somente nas ametistas do Rio Grande do Sul, podendo ser induzidas nas ametistas de Minas Gerais mediante aquecimento em atmosfera de baixa pressão de oxigênio.

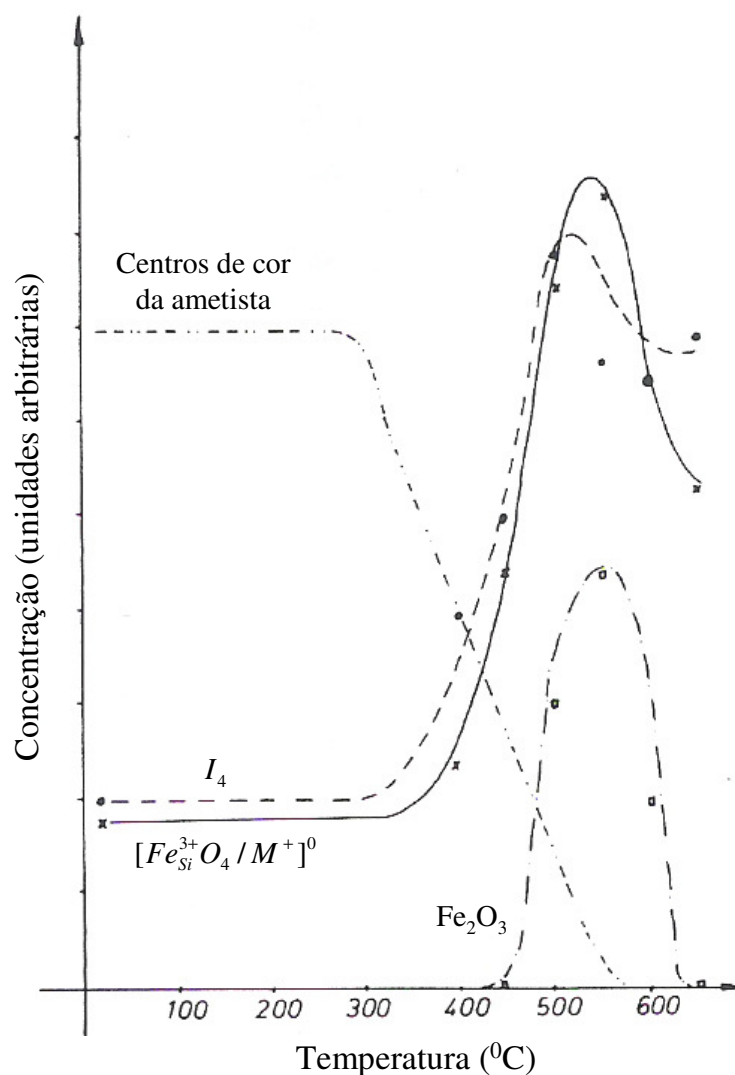


Figura 3.26: Concentrações de centros presentes na ametista natural em função da temperatura de aquecimento (STOCK e LEHMANN, 1977).

Neumann e Schmetzer (1984) afirmam que a mudança de cor induzida pelo aquecimento da ametista está relacionada à intensidade das bandas de absorção localizadas em 545 nm e no ultravioleta. Os autores observaram que amostras nas quais a banda de absorção em 545 nm é dominante, tornam-se verdes após o aquecimento. Amostras que apresentam a banda de absorção no ultravioleta mais intensa se tornam amarelas ou marrons. Assim, amostras nas quais a formação de centros $Fe^{2+}(I_6)$ é dominante, tornam-se verdes após o tratamento térmico e amostras nas quais a formação de particulados de ferro é dominante, tornam-se amarelas ou marrons.

Hutton e Troup (1966) monitoraram as mudanças estruturais ocorridas em amostras de ametista aquecidas a temperaturas próximas de 540⁰C. Os pesquisadores notaram que linhas de EPR características do citrino surgiram nos espectros das amostras que apresentaram alteração da cor violeta para amarelo ou marrom. Lehmann e Moore (1966a) atribuíram tal fenômeno à migração de íons Fe³⁺ de sítios substitucionais para intersticiais durante o aquecimento do material. Os autores afirmam que a energia de ativação para essa migração é de 40 kcal.

Currier (1985) e Vasconcelos et al (1994) estudaram a estabilidade da cor de amostras de ametista provenientes da Bolívia e do sul do Brasil. Eles concluíram que tais amostras perdem a cor após serem expostas aos raios solares por longos períodos de tempo. Stegger e Lehmann (1989) atribuem tal fenômeno à existência de outros defeitos que, além dos centros I₄, atuam como armadilhas para os elétrons arrancados pela radiação ionizante. Todavia, não existe um estudo sistemático a respeito da fotoestabilidade da ametista.

A Figura 3.27 exhibe relação entre diversos centros de cor presentes na ametista e as bandas de absorção associadas e eles.

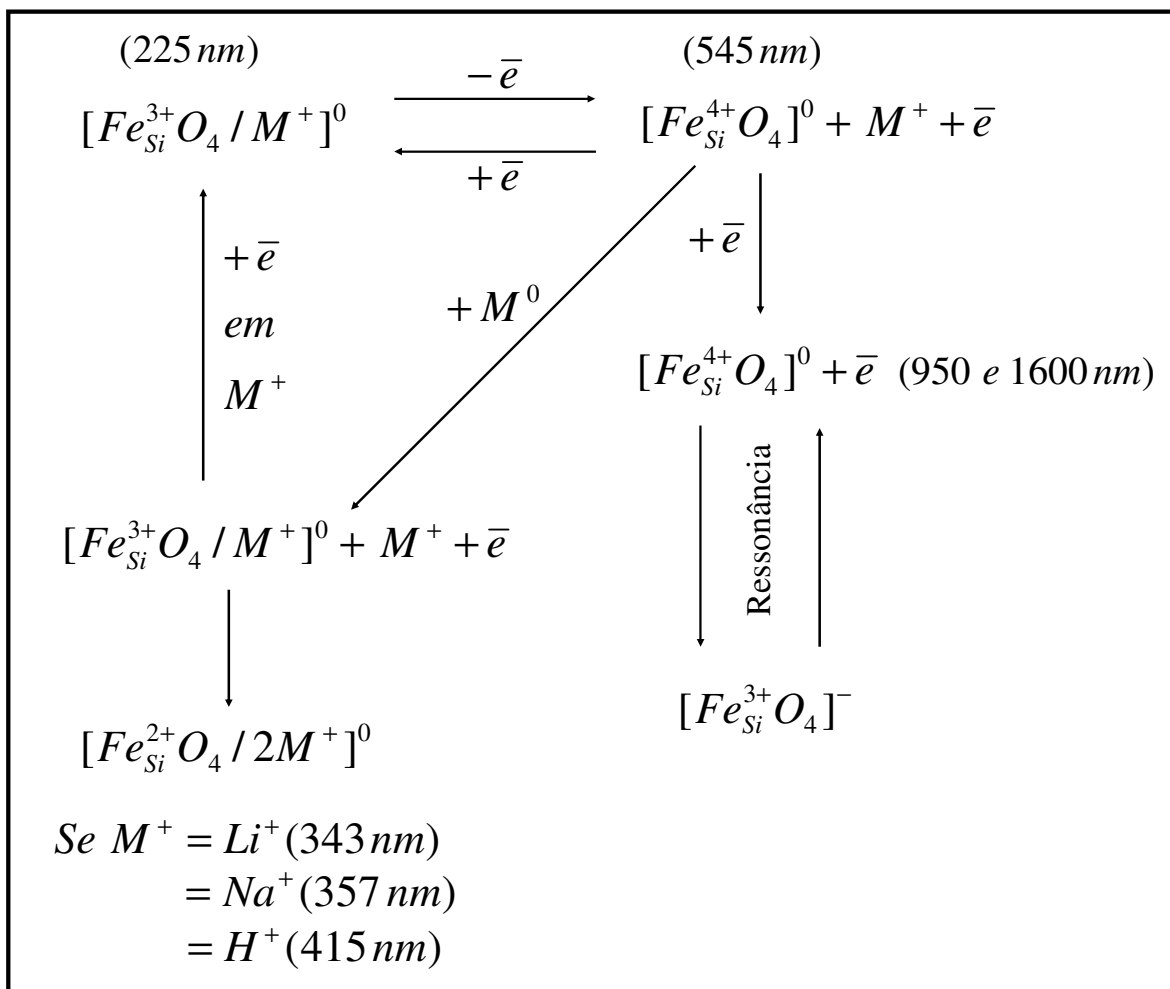


Figura 3.27: Relação entre os centros de cor presentes na ametista e as bandas de absorção associadas a eles (adaptada de SCHLESINGER e COHEN, 1966).

3.4 RADIAÇÃO IONIZANTE

3.4.1 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

A maior parte dos núcleos atômicos consiste de combinações estáveis de nucleons*. Entretanto, algumas combinações não originam configurações nucleares estáveis. Esses núcleos são denominados instáveis ou radioativos (ALONSO e FINN, 1992). Esse fenômeno é comum em elementos de alto número de massa.

Os núcleos instáveis tendem formar configurações estáveis mediante emissão de partículas e/ou fótons, também denominados radiação ionizante ou nuclear. O termo radiação ionizante surge do fato de essas partículas e fótons serem capazes de ionizar átomos e romper moléculas constituintes de materiais expostos a eles. A alta energia que possuem advém da intensidade das forças de ligação atuantes no núcleo atômico (TAUHATA et al, 2003).

Segundo Tauhata et al (2003), a radiação ionizante ao interagir com um material, pode nele provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo. Na excitação eletrônica, elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, emitem o excesso de energia principalmente na forma de radiação eletromagnética. No processo de ionização, elétrons são removidos de seus átomos de origem resultando em elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando ocorre quebra de ligações químicas (ver Figuras 3.28 e 3.29). A exposição de materiais a radiações com energia superior à energia de ligação dos nucleons presentes nos átomos e moléculas que os constituem, pode acarretar em reações nucleares. Essas reações resultam na formação de núcleos excitados e emissão de radiação nuclear (TAUHATA et al, 2003).

Dentre os diversos tipos de radiação ionizante podemos citar:

- Partículas carregadas pesadas (partículas alfa (He^{2+}) e prótons, por exemplo);
- Partículas carregadas leves (elétrons e pósitrons);
- Nêutrons;
- Radiação eletromagnética (raios X e gama, por exemplo).

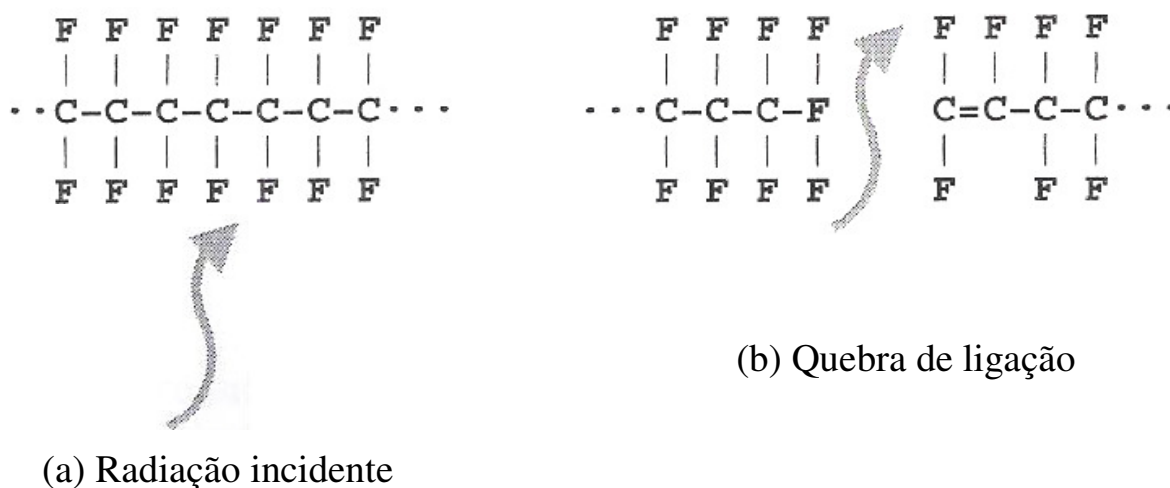


Figura 3.28: Quebra de molécula devido à interação dessa com fóton-gama
(adaptada de VAN VLACK (1982)).

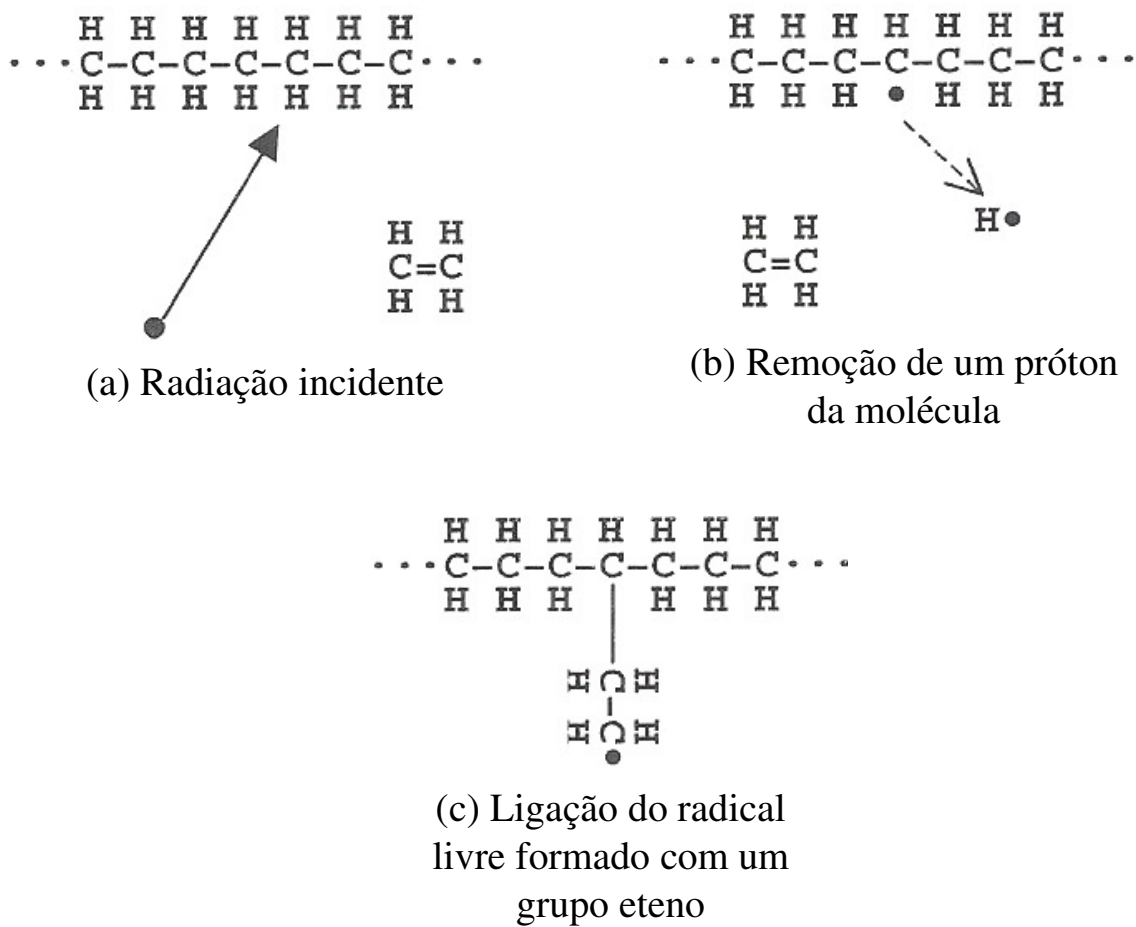


Figura 3.29: Formação de radical livre em material devido à ação da radiação ionizante
(adaptada de VAN VLACK (1982)).

Partículas carregadas pesadas, por apresentarem massa superior à do elétron, perdem apenas uma pequena fração de sua energia cinética durante colisões com elétrons atômicos*. Por isso, esse tipo de partícula exibe trajetória na matéria semelhante a uma linha reta. Às vezes, como observado por Rutherford, uma partícula carregada pesada pode sofrer substancial deflexão devido ao espalhamento elástico dessa após colisão com o núcleo atômico.

Devido à pequena massa que possuem, partículas carregadas leves podem perder toda sua energia em uma única colisão com um elétron atômico. Por esse motivo, essas partículas exibem trajetória tortuosa na matéria.

Nêutrons, por não apresentarem carga, são capazes de migrar grandes distâncias na matéria sem que haja interação. Esses podem colidir com o núcleo atômico e serem espalhados de forma elástica ou inelástica (TURNER, 1995). No espalhamento elástico, a energia total do sistema é conservada. Assim, a energia perdida pelo nêutron na colisão é igual à energia cinética de recuo do núcleo-alvo. Quando o espalhamento é inelástico, parte da energia perdida pelo nêutron é absorvida pelo núcleo-alvo, deixando-o em estado excitado. Pode ocorrer, também, captura de nêutrons por núcleos-alvo. Tais capturas envolvem mudanças no número de massa dos núcleos-alvo e resultam na formação de núcleos radioativos.

Como nêutrons, fótons podem migrar grandes distâncias na matéria sem que haja interação. A distância na qual um fóton penetra na matéria depende da probabilidade de interação desse com o meio-material por unidade de distância penetrada. A probabilidade de interação, por sua vez, é função do meio-material e da energia do fóton incidente (TURNER, 1995). A Figura 3.30 exibe as diferenças entre as distâncias penetradas num meio-material por raios gama e partículas alfa e beta.

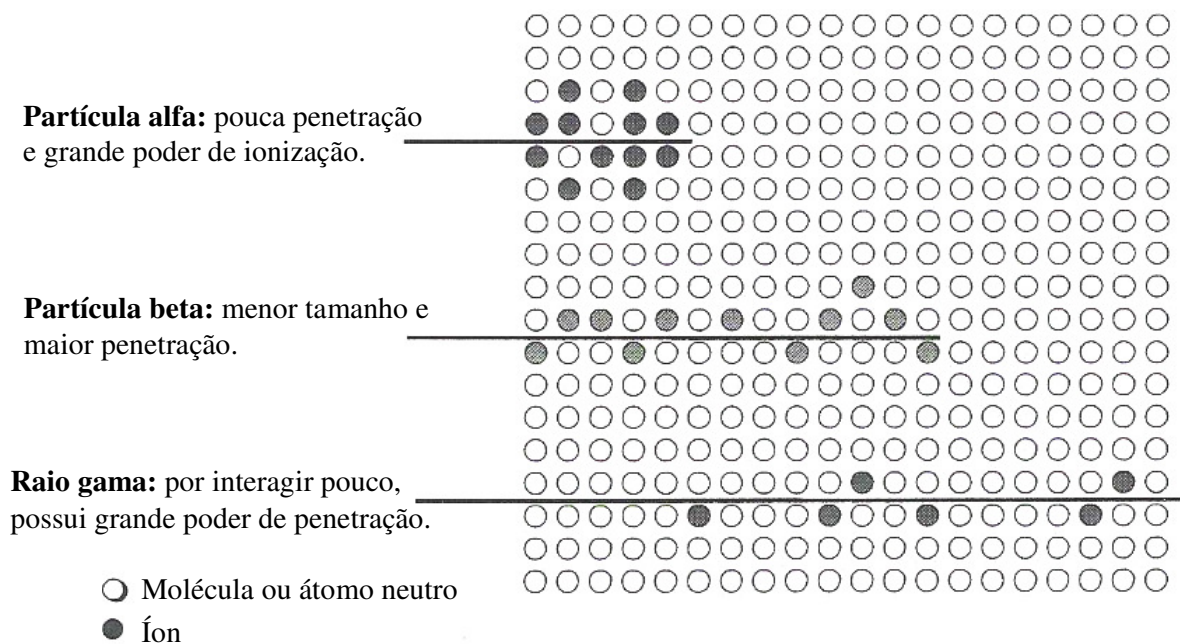


Figura 3.30: Diferenças entre as distâncias penetradas num meio-material por raios gama e partículas alfa e beta (HOLBERT, 2005).

As principais formas de interação de fótons com a matéria são:

- Efeito Fotoelétrico: o fóton incidente transfere toda sua energia a um elétron orbital, resultando na ejeção desse com energia cinética dada por:

$$T_e = h\nu - \varphi, \text{ onde} \quad (3.10)$$

T_e → energia cinética do elétron ejetado, também denominado fotoelétron;

h → constante de Planck;

ν → frequência do fóton incidente;

$h\nu$ → energia do fóton-gama incidente;

φ → energia necessária para ejetar o fotoelétron.

A energia φ é combinação das forças atrativas que mantêm o elétron ligado ao átomo e de perdas de energia devido a colisões do fotoelétron com outros elétrons.

- Espalhamento Compton: consiste no espalhamento elástico do fóton incidente por um elétron orbital. Nesse processo, o fóton transfere energia ao elétron orbital e tem sua direção de propagação alterada.
- Produção de Pares: o fóton incidente, ao interagir com o núcleo atômico, dá origem a um par elétron-pósitron. Como a energia de repouso dessas partículas é 0,511 MeV, para que esse processo ocorra o fóton deve ter energia mínima de 1,02 MeV. A energia cinética do par pósitron-elétron é dada por:

$$T_+ + T_- = h\nu - 2mc^2, \text{ onde} \quad (3.11)$$

$T_+, T_- \rightarrow$ energias cinéticas do pósitron e do elétron, respectivamente;

$h\nu \rightarrow$ energia do fóton incidente;

$2mc^2 \rightarrow$ soma das energias de repouso do pósitron e do elétron.

Eventualmente, o pósitron se combina com um elétron e dois fótons de energia 0,511 MeV são produzidos.

- Reações Fotonucleares: um fóton de alta energia é absorvido pelo núcleo atômico, acarretando na ejeção de um nucleon desse. O núcleo resultante, por apresentar combinação instável de nucleons, é radioativo. Esse processo é também denominado fotodesintegração. Como exemplo é possível citar a captura de raios gama pelo núcleo $^{206}_{82}\text{Pb}$:



$\gamma \rightarrow$ representa um fóton-gama;

${}^1_0\text{n} \rightarrow$ nêutron expelido do núcleo atômico.

Para que esse processo ocorra, o fóton incidente deve possuir energia superior à energia de ligação do nucleon a ser ejetado. A energia cinética do nucleon ejetado é dada pela diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do mesmo.

Turner (1995) afirma que a probabilidade que reações fotonucleares ocorram é muito menor que as probabilidades para o efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares.

A Figura 3.31 exhibe de forma esquemática os intervalos de energia nos quais cada um desses processos de interação de fótons com a matéria é dominante.

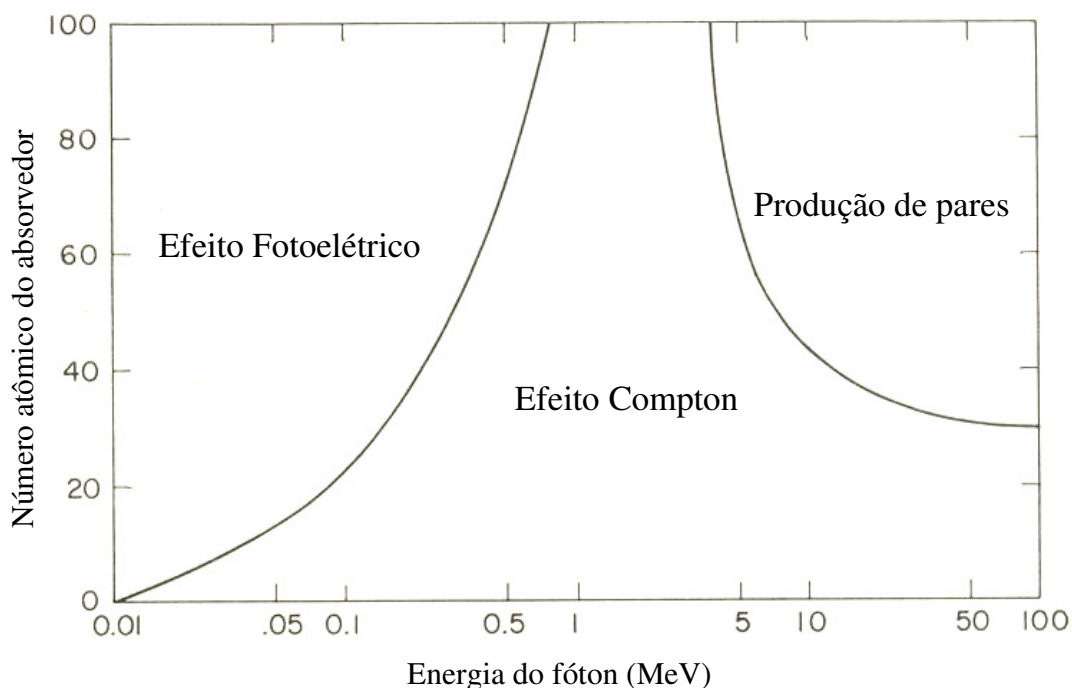


Figura 3.31: Diagrama mostrando intervalos de energia nos quais cada um dos principais processos de interação de fótons com a matéria é dominante (DIENES e VINEYARD, 1957).

3.4.2 EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NOS MATERIAIS

Em geral, a radiação ionizante tende destruir o arranjo atômico bem definido observado em materiais cristalinos mediante formação de imperfeições. Essas imperfeições alteram propriedades dos materiais tais como dureza, condutibilidade térmica e elétrica, ductibilidade e cor, além de afetarem o padrão de difração de raios X de materiais cristalinos. Linhas de difração características são geralmente enfraquecidas, deslocadas e às vezes alargadas quando esses são irradiados. Ainda, novas linhas de difração podem surgir devido à interação dos raios X com essas imperfeições e à tensão gerada

na rede pela presença de lacunas e de átomos intersticiais. A Figura 3.32 exibe a linha de difração relativa à família de planos (002) no grafite em amostra irradiada com diferentes doses de nêutrons. Conforme observado na Figura, para doses elevadas o difratograma da amostra se assemelha ao de um material amorfo. Dienes e Vineyard (1954) afirmam que o padrão de difração de materiais metálicos é pouco afetado quando esses são irradiados e que em materiais iônicos e covalentes é necessária a irradiação com partículas pesadas para que substanciais alterações ocorram.

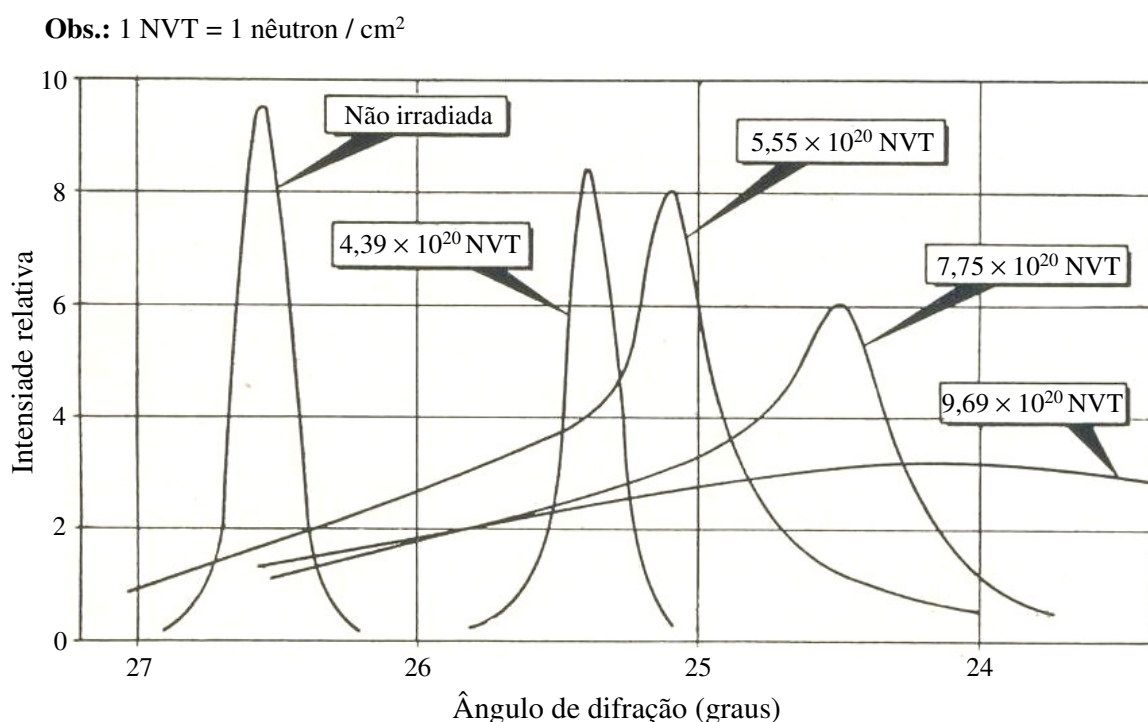


Figura 3.32: Pico de difração relativo à família de planos (002) no grafite em amostra irradiada com diferentes doses de nêutrons (WODDS et al, 1956).

Os principais efeitos da radiação ionizante nos materiais são:

- Produção de impurezas: ocorre via transmutação* de elementos químicos constituintes do material ou via produção de átomos neutros de hidrogênio e hélio devido à captura de elétrons por prótons e partículas alfa, respectivamente.
- Deslocamento atômico: consiste na formação de átomos deslocados de suas posições usuais na rede devido à colisão elástica desses com partículas pesadas de

alta energia (ver Figura 3.33). Os átomos deslocados, por sua vez, podem provocar outros deslocamentos e, se esses possuírem energia cinética suficiente, podem causar ionização ou excitação de outros átomos (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, 1978). Assim, cada colisão primária resulta na formação de um grande número de lacunas e de átomos intersticiais (DIENES e VINEYARD, 1957).

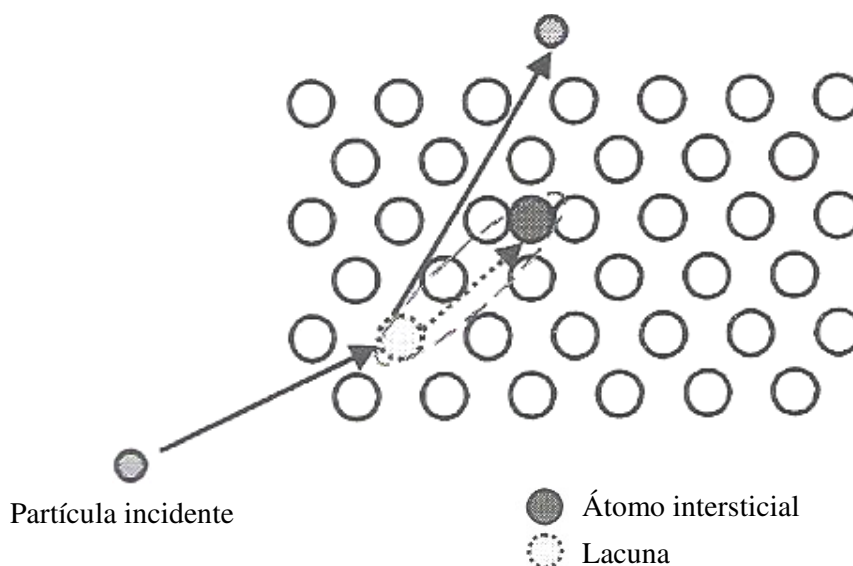


Figura 3.33: Formação de defeito Frenkel devido à incidência de partícula de alta energia em um dado material (HOLBERT, 2005).

Ainda, pode haver a colisão entre um átomo intersticial e um átomo da rede, acarretando no deslocamento desse para uma posição intersticial e no preenchimento da lacuna formada pelo átomo intersticial. O resultado final desse processo é a troca de posição entre o átomo da rede e o intersticial. Segundo Dienes e Vineyard (1957), esse processo induz grandes alterações nas propriedades de materiais poliatômicos.

- Ionizações: consistem na remoção de elétrons de átomos constituintes do material e na formação de íons.

- Aquecimento: partículas de alta energia se chocam com átomos constituintes da rede do material acarretando no aumento da amplitude de vibração desses. A energia por eles absorvida é compartilhada com outros átomos da rede, culminando no aquecimento do material. A região de excitação expande rapidamente ao mesmo

tempo em que há drástica queda de temperatura. Cálculos indicam que a duração de aquecimentos de até 1000 K em pequenos volumes de material envolvendo alguns milhares de átomos é de 10^{-10} a 10^{-11} segundos (DIENES e VINEYARD, 1957).

Segundo Knief (1981), materiais metálicos são menos afetados pela radiação ionizante do que materiais não-metálicos. O autor afirma que a exposição de materiais metálicos a moderadas doses de radiação ionizante gera apenas um aumento na energia cinética dos elétrons livres e um pequeno aquecimento do material. Entretanto, materiais não-metálicos podem sofrer quebra de ligações químicas se esses forem expostos a partículas e/ou fótons de alta energia. O efeito da radiação ionizante em materiais metálicos é mais pronunciado quando esses são irradiados com nêutrons de alta energia. Holbert (2005) afirma que aços experimentam endurecimento e fragilização quando expostos a essas partículas (ver Tabela III.5).

Tabela III.5: Efeitos qualitativos da irradiação com nêutrons nas propriedades mecânicas de materiais metálicos (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, 1978).

Propriedade Mecânica	Efeito
Tensão limite de escoamento	Aumenta
Limite de resistência à tração	Aumenta
Alongamento percentual	Decresce
Temperatura de transição de fratura dúctil para frágil	Aumenta
Fadiga	Para tensão constante, ciclos necessários para que a falha ocorra diminuem
Dureza	Aumenta
Resistência mecânica em altas temperaturas	Variável
Formação de pescoço durante o ensaio de tração	Decresce

A irradiação de materiais metálicos com nêutrons de alta energia induz a formação de agregados de lacunas e intersticiais. Sabe-se que esses agregados dificultam a movimentação de discordâncias, culminando no aumento da dureza e na diminuição da plasticidade e da ductibilidade desses materiais (ver Tabela III.5). Lacunas também

aumentam o coeficiente de difusão de componentes em ligas, promovendo a precipitação desses componentes e o endurecimento do material.

Cooper et al (1955) investigaram a resistividade elétrica em fios de cobre, prata e ouro expostos a partículas de deutério com energia de 12 MeV. Conforme mostrado na Figura 3.34, a resistividade aumenta com o fluxo de partículas. Tal observação é um indício que a radiação ionizante induz a formação de defeitos nesses materiais, pois a resistividade elétrica em metais está associada à concentração de defeitos.

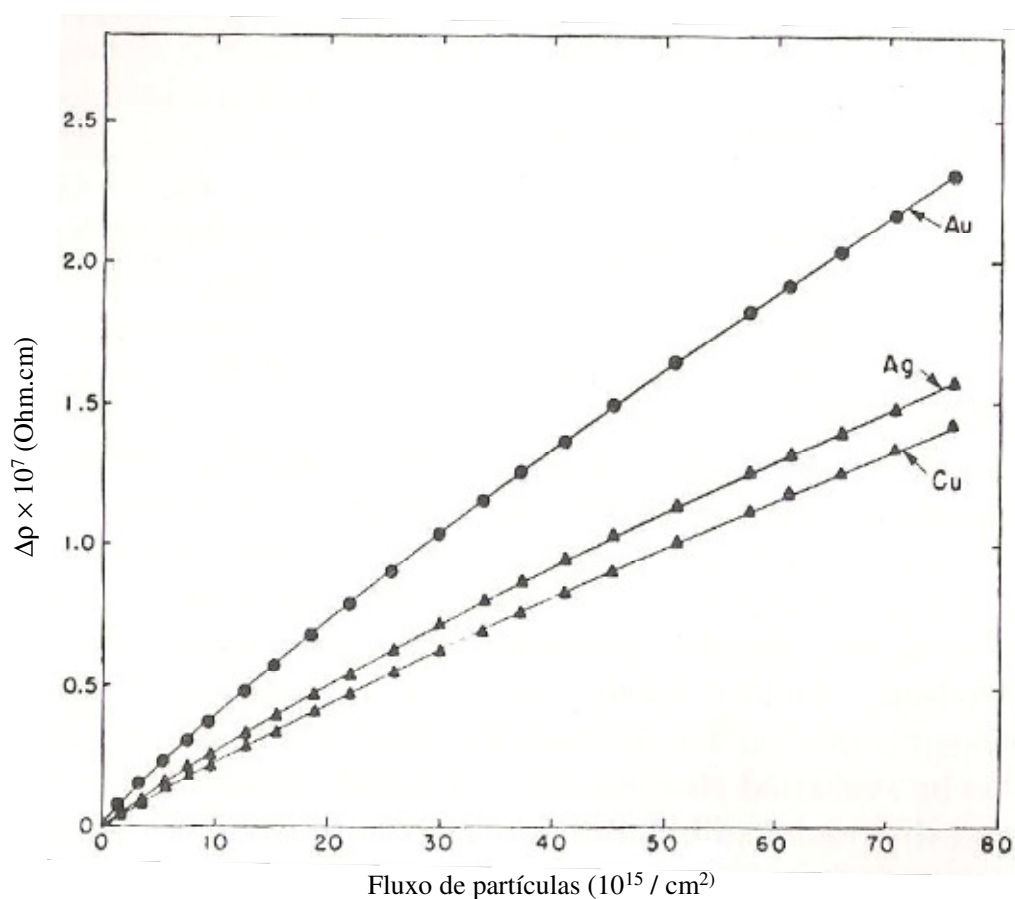


Figura 3.34: Resistividade elétrica em função do fluxo integrado de partículas de deutério em fios de ouro, cobre e prata (COOPER et al, 1955).

Maurício (1998) atesta que a absorção de energia em materiais não-metálicos ocorre via excitação eletrônica e deslocamento atômico. A pesquisadora afirma que cada um desses processos resulta em danos no material, isto é, defeitos induzidos pela radiação

são formados. Ela considera defeitos induzidos pela radiação qualquer espécie atômica ou eletrônica fora de seu equilíbrio termodinâmico, originada no material pela radiação. Nesse sentido, átomos deslocados de suas posições usuais na rede, lacunas formadas e estados de energia previamente não ocupados que são preenchidos durante o processo de irradiação são considerados defeitos induzidos pela radiação. A irradiação de materiais com fótons gera principalmente excitação eletrônica enquanto na irradiação com partículas de alta energia, apesar do processo de ionização continuar sendo significativo, o número de defeitos criados por deslocamento atômico aumenta (MAURÍCIO, 1998).

Quando um material não-metálico é irradiado com fótons de alta energia, tal como raios X ou gama, a transferência de energia resultante é suficiente para deslocar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Assim, pares de elétrons e buracos eletrônicos são formados (ver Figura 3.35). Essas entidades eletrônicas possuem funções de onda que não são relacionadas a nenhum sítio específico da rede. Portanto, elas são livres para migrar através do material. Cortezão (2001) afirma que a maioria desses elétrons retorna imediatamente ao estado fundamental, enquanto outros podem ser capturados em estados metaestáveis de energia localizados na banda proibida, denominados armadilhas. O posterior aquecimento ou iluminação do material com radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriado pode implicar na libertação dos elétrons armadilhados que, ao migrarem pelo cristal, se recombinam ao encontrarem um buraco, podendo haver emissão de fótons (ver Figura 5.6).

A ausência de um elétron em uma posição normalmente ocupada produz um defeito denominado centro de buraco. A presença de um elétron excedente produz um centro de elétron. Segundo Cortezão (1996 e 2001), o precursor de um centro de buraco ou de elétron pode ser um íon, átomo, molécula, impureza ou outro tipo de defeito que possua par de elétrons. No caso do centro de buraco, a radiação ionizante induz a remoção de um elétron de um centro precursor, ocasionando a sua formação. O elétron liberado, por sua vez, é capturado por qualquer um dos precursores citados, formando um centro de elétron. Portanto, conforme afirmado por Cortezão (1996 e 2001), a irradiação induz a

formação simultânea de centros de buraco e de elétron, como esquematizado na Figura 3.36.

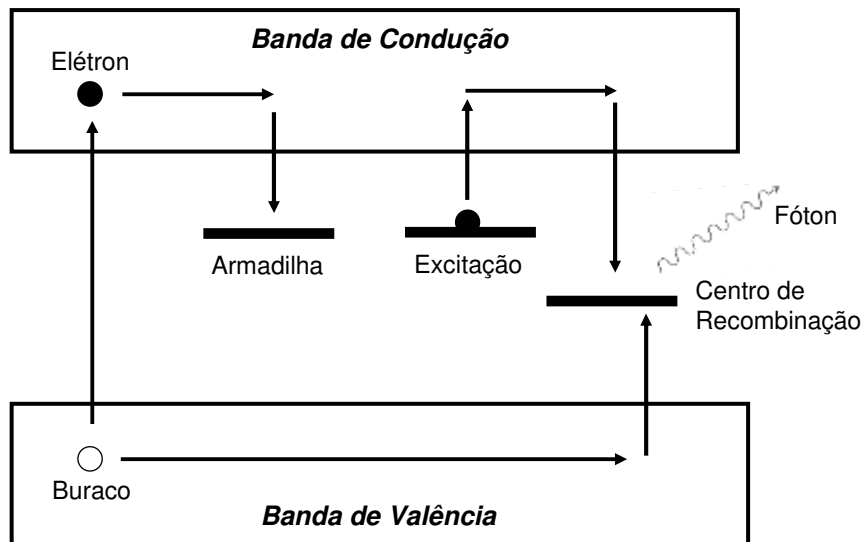


Figura 3.35: Representação esquemática da formação e destruição de centros de cor em materiais iônicos (CAMPOS, 1998).

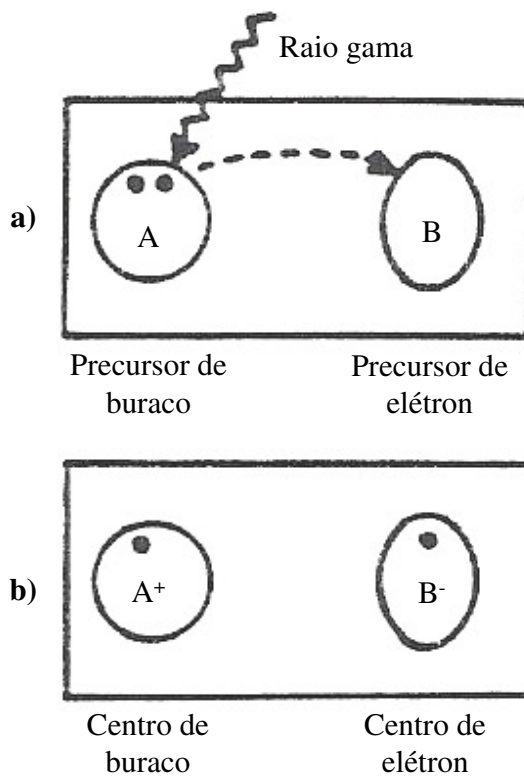


Figura 3.36: Formação de centro de buraco e de elétron em material antes (a) e após (b) a irradiação (CORTEZÃO, 1996).

A presença de elétrons desemparelhados em centros de elétron e de buraco induz a formação de cor nos materiais irradiados. Tais centros são denominados centros de cor. Cortezão (1996) define centro de cor como certas configurações eletrônicas de grupos atômicos, relacionados a sítios de defeitos na estrutura do cristal, que armadilham elétrons ou buracos e que dão origem a bandas de absorção óptica na região espectral do visível.

A existência de precursores de centros de elétron no material irradiado é necessária para que o elétron liberado pela radiação ionizante seja capturado e não retorne à sua posição de origem. Caso contrário, o elétron liberado retorna à sua posição original, permanecendo o material inalterado. Deve ser considerada, também, a profundidade da armadilha na qual o elétron é aprisionado. Se essa é superficial, até mesmo à temperatura ambiente, pequenas frações de energia fornecidas ao elétron são suficientes para que ele escape da armadilha. Armadilhas mais profundas podem manter elétrons estáveis à luz, sendo necessário aquecimento do material a elevadas temperaturas para ocasionar a libertação desses. A temperatura na qual um dado material perde a cor após ser irradiado, depende de qual centro de elétron ou de buraco capturou o respectivo portador de carga. Segundo Cortezão (2001), isso explica porque um mesmo tipo de quartzo de diferentes localidades perde a cor em temperaturas distintas.

Fan e Lark-Horovitz (1955) estudaram a condutividade elétrica em materiais semicondutores de germânio dos tipos p e n irradiados com partículas de deutério de 9,6 MeV. Conforme mostrado na Figura 3.37, a irradiação do semicondutor do tipo n resulta na diminuição da condutividade no início do processo. A condutividade atinge um valor mínimo e então passa a aumentar com a dose de radiação. Medidas do coeficiente Hall do material indicam que próximo do valor mínimo de condutividade o semicondutor passa de tipo n para p. Tal fato se deve à presença de buracos eletrônicos resultantes da interação da radiação ionizante com o material.

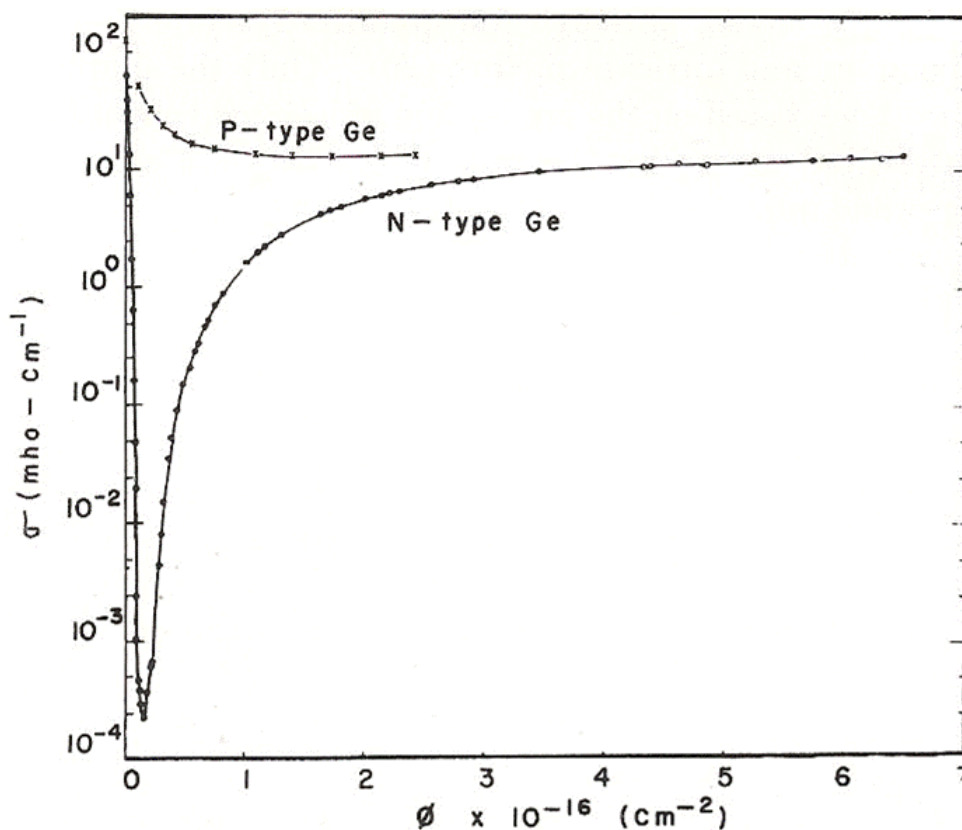


Figura 3.37: Condutividade elétrica em função do fluxo de partículas de deutério para semicondutores de germânio dos tipos p e n (FAN e LARK-HOROVITZ, 1955)

Éxcitons são pares elétron-buraco que se movem através da rede do material antes que a recombinação entre eles ocorra (MCKEEVER et al, 1995). O elétron permanece ligado ao buraco através da interação eletrostática atrativa existente entre eles. A Tabela III.6 exibe a energia de ligação de éxcitons em alguns materiais.

Segundo Kittel (1978), éxcitons podem ser formados em qualquer material isolante embora sejam instáveis em relação ao processo de recombinação no qual o elétron se encontra com o buraco. A migração dessas entidades eletrônicas pode resultar na formação de centros H e F. Um bom exemplo é um material iônico do tipo M^+X^- no qual um buraco é aprisionado por dois íons X^- adjacentes, resultando na formação de uma molécula X_2^- . A repulsão coulombiana entre essa e o elétron provoca o movimento da molécula X_2^- . Esse movimento produz sucessivas colisões entre a molécula e íons X^- , implicando na formação de um átomo neutro intersticial X^0 (centro H) e em um

elétron aprisionado numa vacância de um íon X^- (centro F). Alguns picos presentes na curva de emissão termoluminescente do quartzo são atribuídos a éxcitons (ITOH et al, 2002; MCKEEVER et al, 1995; SONG et al, 2000).

Tabela III.6: Energia de ligação de éxcitons em alguns materiais, em meV
(KITTEL, 1978).

Si	14,7	KI	480,0
Ge	3,8 - 4,1	KCl	400,0
GaAs	4,2	KBr	400,0
GaP	3,5	RbCl	440,0
CdS	29,0	LiF	1000,0
CdSe	15,0	AgBr	20,0
BaO	56,0	AgCl	30,0
InP	4,0	TlCl	11,0
InSb	0,4	TlBr	6,0

A presença de éxcitons na estrutura do material induz a formação de níveis energéticos no interior da banda proibida de energia (ver Figura 3.38). Assim, fótons com energias inferiores à energia da banda proibida podem ser absorvidos devido à presença desses níveis de energéticos (ver Figura 3.39).

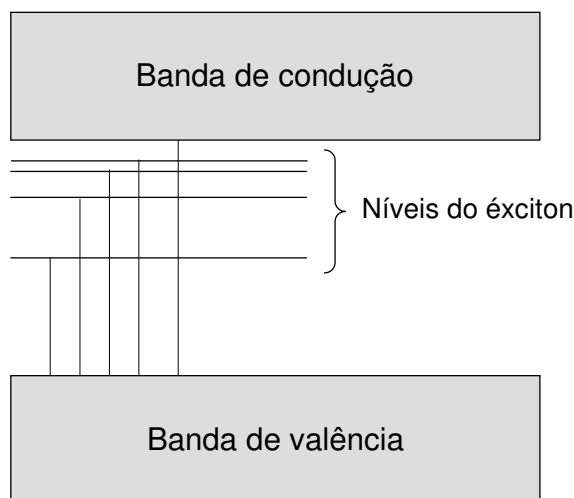


Figura 3.38: Níveis de energia de um exciton presente na estrutura de um material irradiado. As transições ópticas a partir topo da banda de valência são indicadas pelas setas; a seta maior corresponde à largura da banda proibida de energia (KITTEL, 1978).

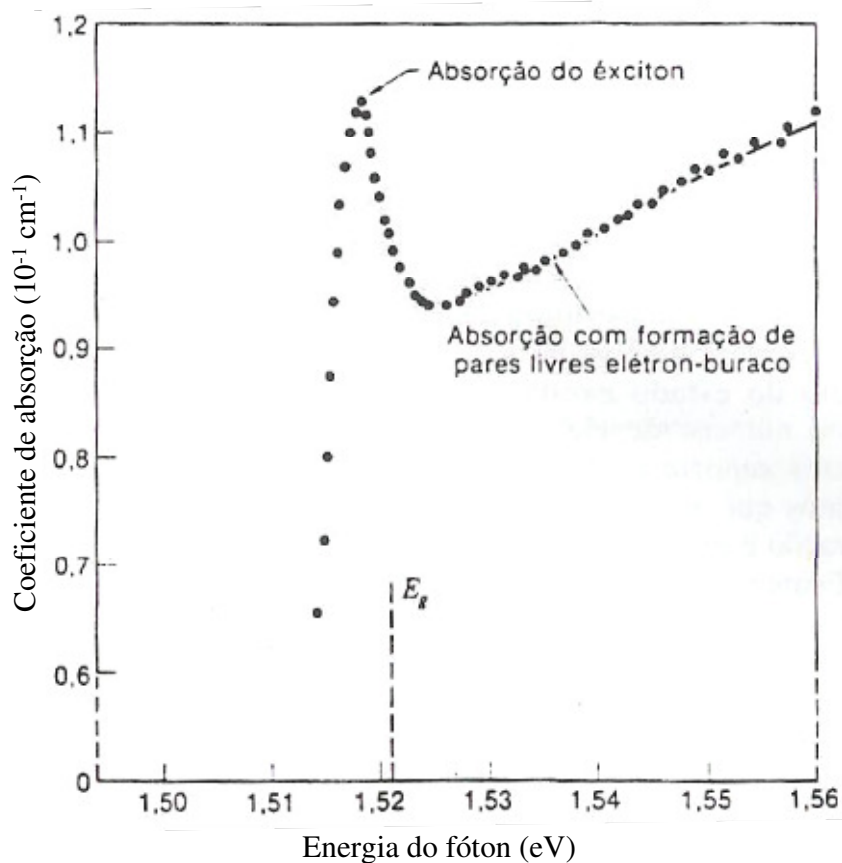


Figura 3.39: Efeito do nível de exciton na absorção óptica de um semiconductor para fótons com energias próximas à energia da lacuna da banda E_g no arseneto de gálio a 21 K (STURGE, 1962).

Geralmente, as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos não são apreciavelmente afetadas quando esses são expostos a fluências* de nêutrons menores que 10^9 n/cm² ou a doses de raios gama de até 10^7 Gy*. Em maiores níveis de exposição, efeitos resultantes de deslocamentos atômicos e formação de gás se tornam importantes (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, 1978). Grandes alterações na condutividade térmica de cerâmicas são observadas quando essas são expostas a nêutrons com fluências entre 10^{18} e 10^{19} n/cm². A Figura 3.40 exibe a resistência à radiação em função da fluência de nêutrons rápidos* para alguns materiais inorgânicos. A Tabela III.7 contém sumário dos principais efeitos da radiação em quatro materiais cerâmicos de importantes aplicações tecnológicas.



Figura 3.40: Resistência à radiação de materiais inorgânicos, baseado em alterações nas propriedades físicas (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, 1978)

Tabela III.7: Principais efeitos da radiação no BeO, Al₂O₃, MgO e B₄C
(NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, 1978).

Material	Propriedade	Fluência necessária para mudança apreciável	Efeitos	Referência
BeO	Densidade	10^{19} n/cm ² (E > 1keV)	Decresce de 0,01 a 0,1 %	Clarke et al (1961)
	Condutividade térmica	10^{19} n/cm ² (E > 1keV)	Grande diminuição	Cooper et al (1963) McDonald (1963)
	Módulo de elasticidade	5×10^{19} n/cm ² (E > 1 keV)	Decresce até 50%	Elston (1960)
	Resistência à compressão	10^{19} n/cm ² (E > 1keV)	Substancial diminuição com o aumento da dose	Hickman e Walker (1963)
	Integridade mecânica	10^{20} n/cm ² (E > 1keV)	Formação de trincas; formação de pó para fluência de 10^{21} n/cm ²	Hickman e Walker (1963)
Al ₂ O ₃	Densidade	10^{19} n/cm ² (E > 1keV)	Decresce 1% para fluência de 6×10^{20} n/cm ²	Martin (1959)
	Condutividade térmica	10^{19} n/cm ² (E > 1keV)	Decresce ao menos 50%	Berman et al (1955)
MgO	Condutividade térmica	3×10^{19} n/cm ² (E > 1keV)	Decresce 40%	Bopp et al (1955)
B ₄ C	Integridade mecânica	10^{20} n/cm ² (nêutrons térmicos ⁷)	Formação de trincas e eventual fratura	Wullaert (1964)

Berman et al (1956) estudaram a condutividade térmica em baixas temperaturas em cristais de quartzo irradiados com nêutrons. Segundo os autores, a resistividade térmica extra produzida pela radiação no material pode ser considerada aditiva à resistência característica da rede. Conforme mostrado na Figura 3.41, essa resistência extra possui um mínimo em 15 K e aumenta linearmente com a temperatura para temperaturas superiores. Foi sugerido que a resistência extra para temperaturas acima de 15 K é devida à presença de defeitos pontuais na rede e que em temperaturas inferiores é devida à formação de aglomerados de lacunas e intersticiais.

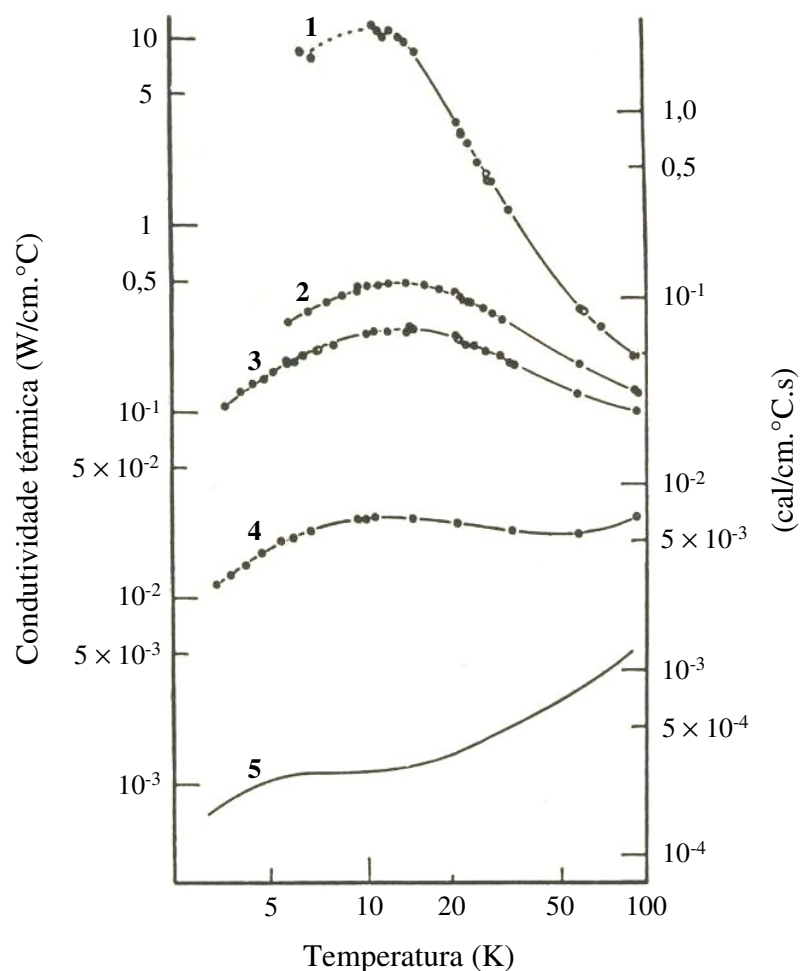


Figura 3.41: Condutividade térmica em cristal e em vidro de quartzo: (1) cristal de quartzo antes da irradiação; (2) após a primeira irradiação; (3) após a segunda irradiação; (4) após a terceira irradiação; (5) vidro de quartzo (BERMAN et al, 1956).

No grafite, a condutividade térmica é máxima em temperaturas próximas à temperatura ambiente. Assim, espera-se que a irradiação desse material implique em grandes alterações na sua condutividade térmica nessa faixa de temperatura. Tal suposição foi experimentalmente comprovada por Woods et al (1956). Conforme mostrado na Figura 3.42, há considerável decréscimo na condutividade térmica à temperatura ambiente após a irradiação do material. Pode-se notar, também, que a dependência da condutividade térmica com a temperatura é alterada. Woods et al (1956) afirmam que os efeitos da radiação são bastante reduzidos aumentando-se a temperatura de irradiação.

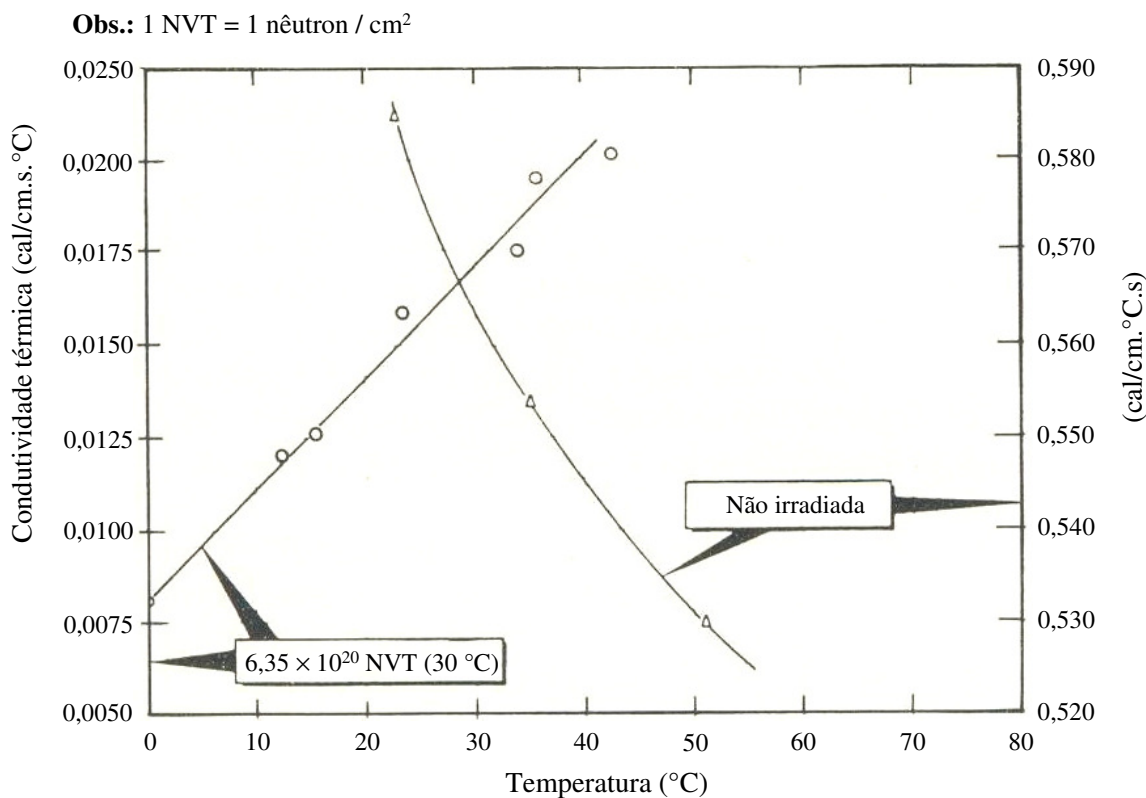


Figura 3.42: Condutividade térmica em função da temperatura para amostra de grafite antes e após a irradiação (WOODS et al, 1956).

A irradiação de materiais cristalinos implica no aumento do conteúdo de energia da rede. De acordo com Dienes e Vineyard (1957), essa é a maior alteração física que acompanha a formação de defeitos num dado material. Portanto, se a energia de formação de defeitos é conhecida teoricamente e se o ganho de energia é mensurado, então o número de defeitos formados pode ser calculado.

Kosiba et al (1956) observaram a liberação da energia armazenada durante a irradiação em amostra de grafite submetida a aquecimento. A amostra, após ser irradiada com nêutrons, foi colocada em um forno mantido a 200 °C. Conforme mostrado na Figura 3.43, a temperatura da amostra aumenta rapidamente para temperaturas superiores à do forno e então retorna para o equilíbrio em 200 °C. Após isso, a amostra foi removida, resfriada ao ar até a temperatura ambiente e recolocada no forno. Dessa vez, o aumento de temperatura foi contínuo até que o limiar de 200 °C fosse alcançado. O excesso de temperatura observado na primeira medida comparada à segunda é a energia armazenada pelo material durante a irradiação.

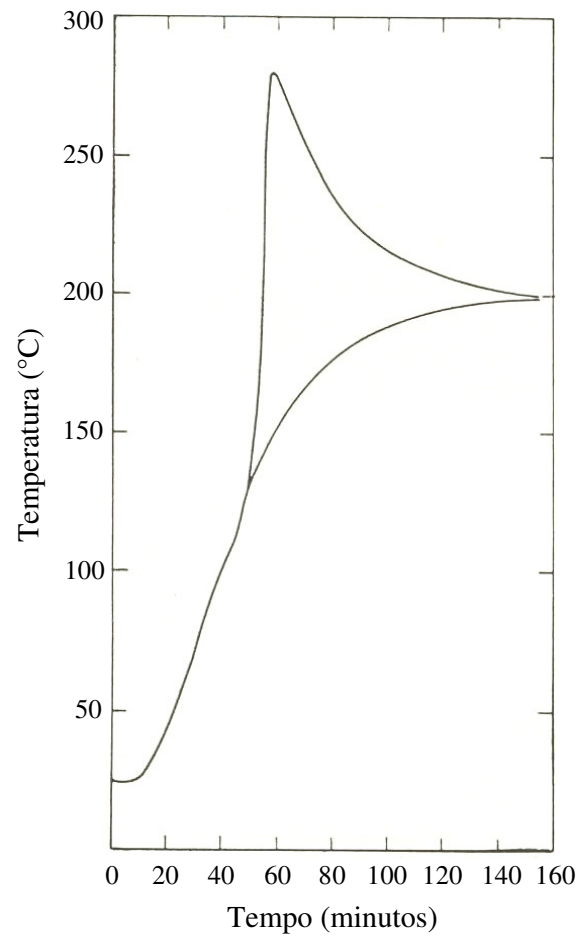


Figura 3.43: Temperatura em função do tempo para amostra de grafite colocada em forno mantido a 200 °C. A curva superior é relacionada à amostra irradiada a 55 °C. A curva inferior é associada à mesma amostra após aquecimento (KOSIBA et al, 1956).

Sabe-se que o processo de difusão em sólidos está associado à presença de defeitos na estrutura cristalina do material, tais como lacunas e intersticiais. Como a radiação ionizante induz a formação desses defeitos, espera-se que haja uma íntima correlação entre difusão e irradiação. Segundo Dienes e Vineyard (1957), o coeficiente de difusão D pode ser expresso como:

$$D = A.C_v \cdot \exp(-E_m/RT), \text{ onde:} \quad (3.13)$$

$A \rightarrow$ constante;

$C_v \rightarrow$ fração atômica de lacunas;

$E_m \rightarrow$ energia de ativação para movimentação de lacunas.

No equilíbrio, a fração atômica de lacunas C_v é dada por:

$$C_v = B \cdot \exp(-E_f/RT), \text{ onde:} \quad (3.14)$$

$B \rightarrow$ constante;

$E_f \rightarrow$ energia de ativação para formação de lacunas.

Em um experimento de difusão realizado na presença de radiação, o coeficiente de difusão é dado por:

$$D = A \cdot \exp(-E_m/RT) \cdot [C_v + C'_v], \text{ onde:} \quad (3.15)$$

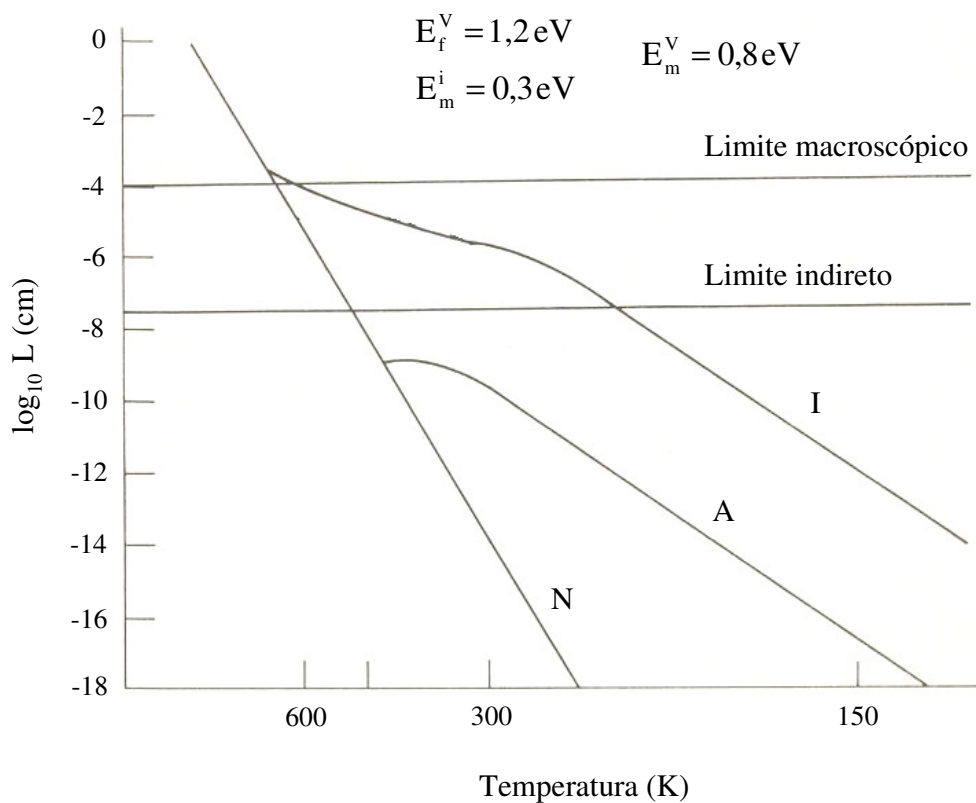
$C'_v \rightarrow$ fração atômica de lacunas formadas durante o processo de irradiação.

Qualitativamente, pode-se dizer que:

- 1) Em altas temperaturas C_v é maior que C'_v , pois muitos dos defeitos extras produzidos são destruídos. Assim, a irradiação possui pequeno efeito em D .
- 2) Em temperaturas baixas e intermediárias, C_v é muito menor que C'_v e o coeficiente de difusão pode ser bastante aumentado pela irradiação.

Tais observações estão em concordância com o trabalho de Lomer (1954). O autor observou que a irradiação de cobre com nêutrons de alta energia implicou num aumento do coeficiente de autodifusão* nesse material (ver Figura 3.44). Conforme mostrado na

Figura 3.44, Lomer (1954) indicou os limites práticos de detecção do movimento atômico utilizando-se experimentos de difusão macroscópica (uso de radiotraçadores) e técnicas indiretas, tal como fricção interna.



I = amostra irradiada

A = amostra aquecida a alta temperatura e resfriada lentamente

N = amostra no estado natural (sem sofrer irradiação ou aquecimento)

Figura 3.44: Logaritmo da distância de difusão em função da temperatura para amostras de cobre sujeitas a diversos tratamentos. E_f^v , E_m^v e E_m^i representam a energia de ativação para formação de lacunas e as energia de ativação para migração de lacunas e intersticiais, respectivamente (adaptada de LOMER (1954)).

3.5 PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

3.5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A energia total de um sistema molecular é dada pela soma das energias de ligação ou eletrônica, rotacional, vibracional e translacional de seus átomos (GUZZO, 1992). Assim, a energia total de uma molécula pode ser escrita como:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Eletrônica}} + E_{\text{Vibração}} + E_{\text{Translacional}} + E_{\text{Rotacional}} \quad (3.16)$$

À temperatura ambiente, os sistemas moleculares se encontram no estado fundamental eletrônico e vibracional (KELLNER, 1998). A interação desses sistemas com o apropriado tipo de radiação eletromagnética gera transições nos estados eletrônico, vibracional e rotacional (vide Figura 3.45). Assim, a absorção de luz na região ultravioleta-visível (UV-VIS) do espectro eletromagnético produz alterações na energia de ligação das moléculas através da passagem de elétrons de valência do estado fundamental para estados excitados.

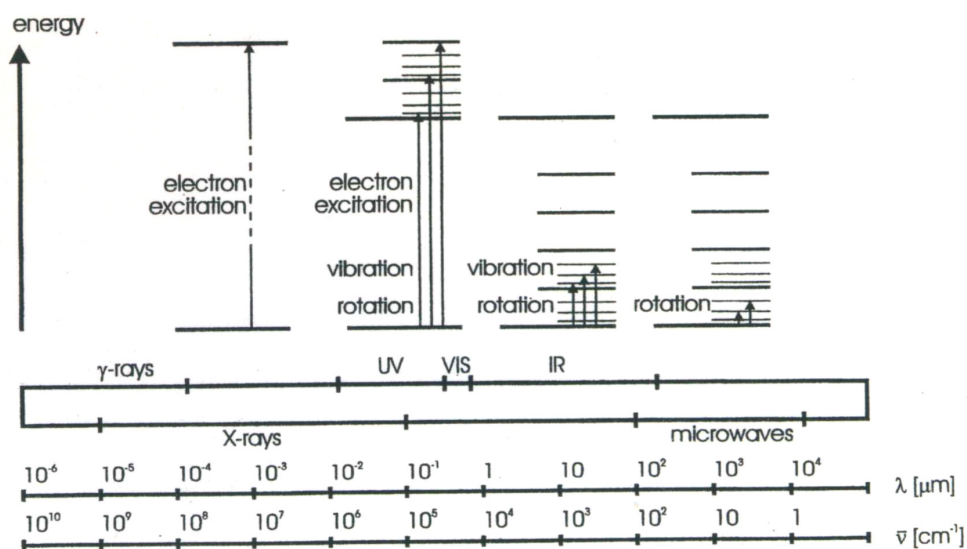


Figura 3.45: Representação esquemática de transições nos estados eletrônico, vibracional e rotacional (KELLNER et al, 1998).

A energia absorvida (ΔE) por uma molécula em uma transição eletrônica, o comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) da radiação incidente se relacionam através da expressão:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.17)$$

onde h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) e c é a velocidade da luz (3×10^8 m/s).

O espectro resultante de uma única transição eletrônica deveria corresponder a apenas uma linha discreta, pois segundo a Física Quântica, a energia absorvida é quantizada. Entretanto, bandas de absorção são observadas ao invés de linhas. De acordo com Silverstein (1979), isso ocorre porque os níveis rotacionais e vibracionais estão sobrepostos à absorção eletrônica.

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e a sua intensidade. A posição fornece o comprimento de onda, cuja energia é a necessária para que a transição eletrônica ocorra. A intensidade de absorção depende (SILVERSTEIN, 1979):

- Da probabilidade de interação entre a radiação eletromagnética incidente e o meio-material;
- Da polaridade do estado excitado.

As intensidade das bandas de absorção são apresentadas em transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é definida como sendo a razão entre a energia radiante transmitida através da amostra (I') e a energia radiante incidente (I_0):

$$T = \frac{I'}{I_0} \quad (3.18)$$

A absorbância é definida como:

$$A = -\log T \quad (3.19)$$

A Espectroscopia no Infravermelho (IF) pertence ao grupo de técnicas espectroscópicas de vibração molecular, juntamente com a Espectroscopia Raman, Espectrometria de

Massa, Cromatografia e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Segundo KELLNER et al (1998), essas técnicas formam a base da análise orgânica moderna.

A utilização da Espectroscopia no Infravermelho permite obter informações tais como:

- Identificação qualitativa da estrutura de materiais;
- Teores de componentes em uma mistura.

A radiação infravermelha corresponde à porção do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando absorvida, essa se converte em energia de vibração molecular. O comprimento de onda de absorção de uma dada molécula depende da massa relativa dos átomos, das constantes das forças de ligação e da simetria da mesma. Assim, o comprimento de onda de absorção é uma propriedade intrínseca de cada molécula (GUZZO, 1992).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: axiais e angulares. As vibrações axiais correspondem a movimentos de estiramento ao longo do eixo de ligação entre os átomos de tal forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações angulares são caracterizadas pela variação nos ângulos das ligações, seja de um grupo de átomos em relação à molécula, ou seja internamente nesse grupo de átomos. (GUZZO, 1992).

Dois pré-requisitos necessários para que haja absorção de luz na região do infravermelho por uma molécula são:

- A energia da radiação eletromagnética incidente deve coincidir com a diferença de energia entre o estado vibracional fundamental e o excitado (vide Figura 3.46);
- A molécula a ser investigada deve possuir ligações polares, de tal forma que a radiação eletromagnética incidente interaja com os dipolos elétricos dessas ligações.

Assim, grupos OH^- são eficientes absorvedores de luz na região do infravermelho devido à ligação altamente polar resultante da associação entre oxigênio e hidrogênio.

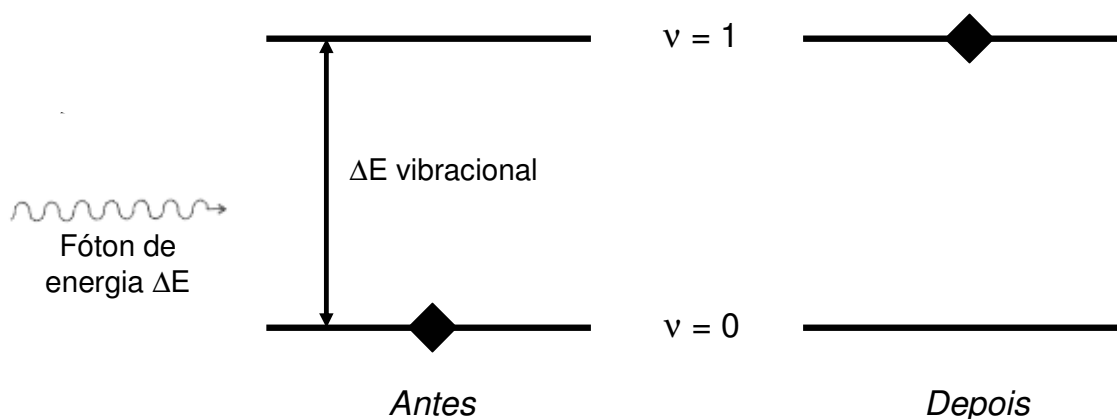


Figura 3.46: Diagrama esquemático da transição entre o estado vibracional fundamental e o excitado em uma molécula após absorção de fóton com comprimento de onda na região do infravermelho.

Um espectrofotômetro convencional é composto por fonte de radiação, monocromador, fotômetro, câmara de amostra e detector (vide Figura 3.47). Os espectros UV-VIS e IF são obtidos mediante detecção da intensidade de absorção de luz pela amostra através de uma dada faixa de comprimentos de onda.

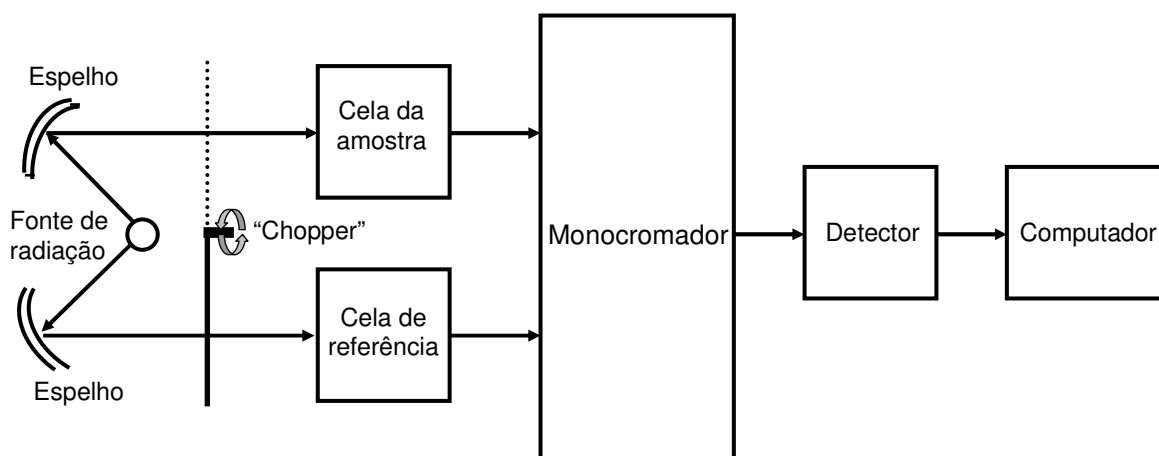


Figura 3.47: Figura esquemática de um espectrofotômetro de feixe duplo

(PETERS et al, 1974).

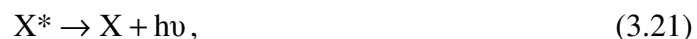
3.5.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP/AES)

A Espectroscopia de Emissão Atômica é um dos métodos analíticos mais antigos. A primeira observação de emissão utilizando uma chama de álcool foi feita por Brewster, Herschel, Talbot e Foucault no começo do século XIX. Os resultados obtidos foram a base do trabalho de Bunsen e Kirchhoff que pode ser considerado como o nascimento da Espectroscopia de Emissão Atômica. O grande sucesso da técnica advém da universalidade que essa possui e do elevado número de elementos que podem ser analisados (KELLNER *et al*, 1998).

Na ICP / AES, elétrons são promovidos do estado fundamental de energia para estados excitados mediante aquecimento do material a elevadas temperaturas. O processo de excitação pode ser representado como



onde X representa a espécie no estado fundamental, X* a espécie excitada e Q o calor fornecido à amostra. A espécie excitada possui um tempo de vida bastante curto, retornando ao estado fundamental através da emissão do excesso de energia principalmente na forma de radiação eletromagnética. Esse processo de relaxação pode ser escrito como



onde $h\nu$ é a energia do fóton emitido.

Cada elemento químico possui seu espectro de emissão característico. Assim, através da detecção do espectro emitido pela amostra é possível determinar sua composição química. A Figura 3.48 mostra como ocorrem os processos de absorção e emissão de energia.

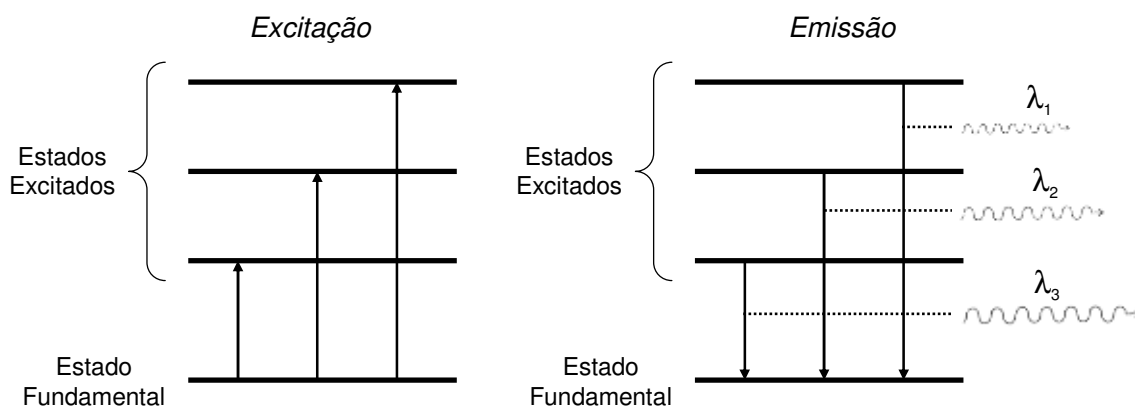


Figura 3.48: Esquema dos processos de excitação e emissão, onde $\lambda_3 > \lambda_2 > \lambda_1$

(PINTO, 1996).

A análise quantitativa de materiais pode ser realizada uma vez que a intensidade da linha de emissão pode ser relacionada à concentração do elemento correspondente. A intensidade I de uma dada linha é proporcional:

1. À diferença de energia entre o estado excitado (E_m) e o estado fundamental (E_0);
2. À população de elétrons no estado excitado (n_m);
3. Ao número de transições possíveis entre E_m e E_0 por unidade de tempo. Esse valor é expresso pela probabilidade de transição (A) definida por Einstein.

A relação entre as populações de elétrons nos vários níveis energéticos é descrita pela lei de Boltzmann. Considerando as populações n_m e n_k para os níveis E_m e E_k , respectivamente, segundo Boltzmann

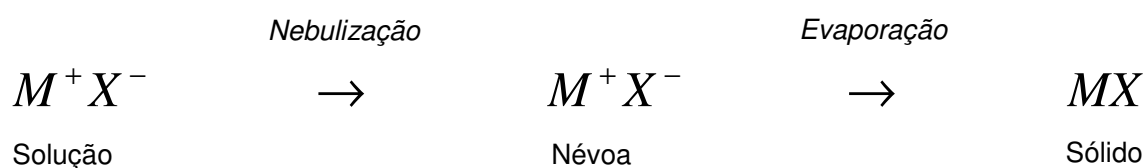
$$\frac{n_m}{n_k} = \frac{g_m \cdot \exp(-E_m/kT)}{g_k \cdot \exp(-E_k/kT)}, \quad (3.22)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura da amostra e g é o peso estatístico de cada nível energético. Portanto, a população eletrônica em níveis de grande energia é muito pequena. O aumento do número de elétrons nesses níveis é

promovido pelo aquecimento do material a elevadas temperaturas mediante o uso do plasma.

O processo pelo qual átomos gasosos são produzidos na chama pode ser resumido como (PINTO, 1996):

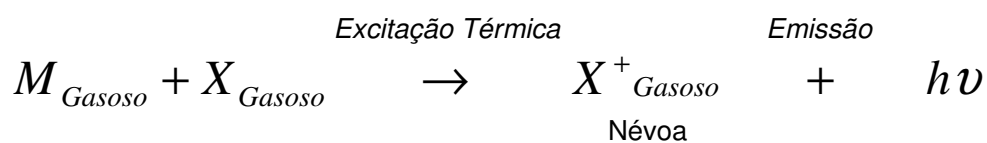
1. Evaporação do solvente, resultando num composto sólido:



2. Vaporização do sólido e dissociação dos seus átomos que, inicialmente, estarão no estado fundamental:



3. Alguns átomos podem ser excitados pela energia térmica da chama a níveis de energia mais elevados, atingindo uma condição que permita que o excesso de energia seja emitido na forma de fóton:



Na Figura 3.49 são mostrados os componentes básicos do equipamento utilizado na Espectroscopia de Emissão Atômica.

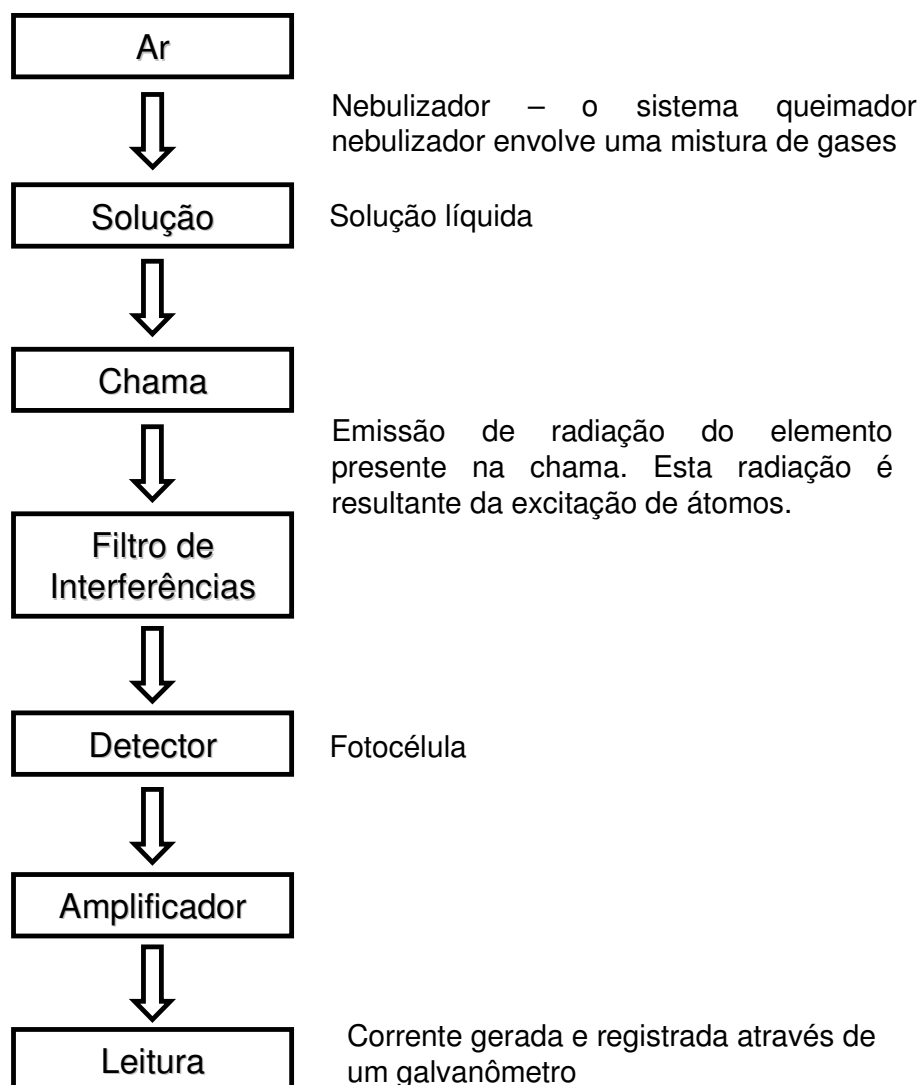


Figura 3.49: Esquema dos componentes de um Espectrômetro de Emissão Atômica (PINTO, 1996)

3.5.3 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN)

A Análise por Ativação Neutrônica foi primeiramente utilizada em 1936 por Von Hevesy e Levi para detectar a atividade de disprósio e európio em misturas de terras-raras (ADANS e CROUTHAMEL, 1970). Eles observaram que a atividade induzida na amostra decrescia com diferentes constantes de decaimento (λ) em matrizes distintas.

Hevesy e Levi, a partir dessa observação, sugeriram que esse método poderia ser utilizado para determinar a composição química de diversos materiais. Essa técnica possui vantagens, tais como:

- Elevada sensibilidade;
- Não precisa de branco analítico;
- Capacidade multi-elementar de análise simultânea.;
- Pode ser realizada em qualquer tipo de amostra.

A AAN é baseada na conversão do nuclídeo estável (A) em um radioanuclídeo (B), denominado radionuclídeo indicador, por meio de uma reação nuclear (ver Figura 3.50). A reação é induzida quando o material é exposto à radiação ionizante (x), que pode ser nêutrons, partículas carregadas (partículas alfa, prótons, dêuterons, trítios e ^3He) ou raios gama. Essa reação pode ser representada como



ou



onde y é um fóton ou partícula emitida (próton, partícula alfa ou nêutron), C é o núcleo composto formado e Q fornece o montante de energia da reação. Se Q é positivo, a reação é exotérmica. Caso contrário, a reação é endotérmica.

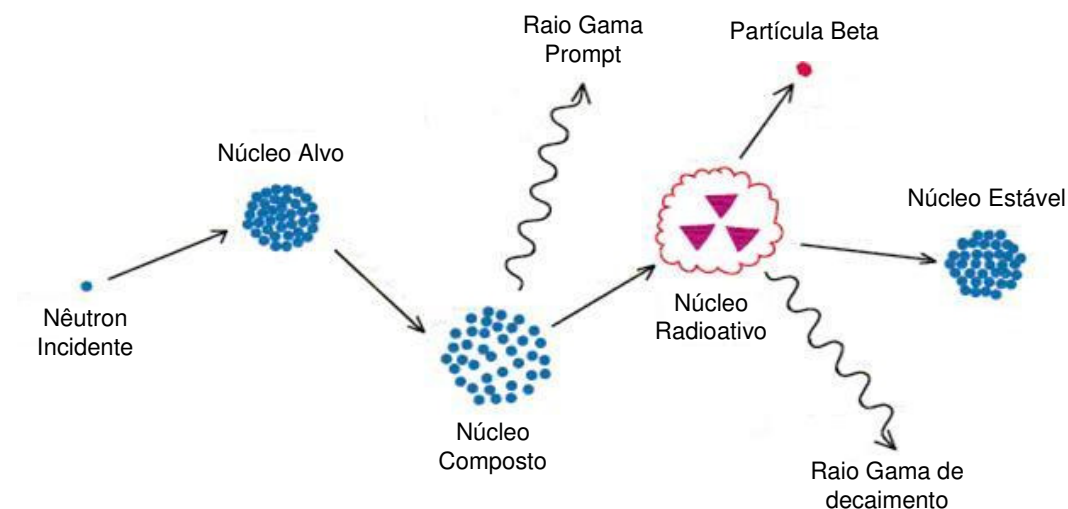


Figura 3.50: Esquema de reação $A(n, \gamma)B$. Figura disponível em:

<<http://www.elementalanalysis.com/naa>> Acesso em 20 nov. 2004

A meia-vida do núcleo composto (C) é de aproximadamente 10^{-20} a 10^{-14} segundos. Esse pode decair de diversos modos, cada um com uma probabilidade distinta. Assim, a absorção de uma partícula incidente pelo núcleo (A) pode resultar em diferentes reações nucleares. Segundo Kellner (1998), o número de reações possíveis é proporcional à energia cinética da partícula incidente.

Reatores nucleares, por produzirem fluxos de nêutrons da ordem de 10^{12} nêutrons / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, possibilitaram o emprego da AAN como técnica analítica de alta sensibilidade. Assim, o método assumiu importante papel na determinação de elementos traços em uma ampla variedade de materiais.

A energia cinética dos nêutrons produzidos em um reator é bastante variada. Em geral, na AAN são utilizados nêutrons com energias inferiores a 0,5 eV (região de energia dos nêutrons térmicos), pois a maioria dos elementos apresentam secção de choque maior nessa faixa de energia (SOARES, 2005). A secção de choque nuclear é definida como a probabilidade de interação entre o núcleo e a partícula incidente (TAUHATA et al, 1999).

A equação fundamental da AAN pode ser expressa como (PINTO, 1996):

$$A = \frac{0,6023 a m}{M} \left[\int_0^{\infty} \sigma(v) \varphi(v) dv \right] (1 - e^{-\lambda t}), \quad (3.25)$$

onde:

A → atividade da amostra no final da irradiação,

M → massa atômica do elemento em estudo,

a → abundância isotópica do isótopo radioativo,

m → massa do elemento analisado presente na amostra,

v → velocidade do nêutron incidente,

σ → secção de choque,

φ → fluxo de nêutrons,

λ → constante de decaimento,

t → tempo de irradiação da amostra

A Equação 3.25 indica uma relação de proporcionalidade entre a atividade da amostra ao término da irradiação (A) e a massa do elemento químico de interesse (m) presente na amostra. A massa atômica (M), a abundância isotópica (a) e a constante de decaimento (λ) são constantes conhecidas para cada isótopo. O tempo de irradiação (t) e a atividade da amostra (A) são parâmetros medidos experimentalmente. De acordo com Pinto (1996), a determinação dos tempos de irradiação e de espera depende do teor do elemento a ser analisado, da sua meia-vida e de possíveis interferências.

O método convencional da AAN é baseado na comparação entre a atividade da amostra e de vários padrões para cada elemento químico a ser analisado. As amostras e os padrões são colocados em tubos de poliestireno e irradiados simultaneamente, sob o mesmo fluxo de nêutrons e mesmo intervalo de tempo. Segundo Kolotov e De Corte (2004), esse apresenta grandes desvantagens, tais como:

- Elevado tempo de preparação e análise;
- Limitado número de padrões que podem ser utilizados;

- Inviabilidade de detecção de elementos não esperados;
- Dificuldade na realização de análises multi-elementares.

Uma alternativa para esse método é o chamado método k_0 , onde k_0 é um fator adimensional que pode ser medido com elevada precisão para mais de 130 isótopos (DE CORTE, 1987; KOLOTOV e DE CORTE, 2004). Esse método consiste na irradiação conjunta de uma amostra-padrão de massa conhecida, geralmente ^{197}Au , e da amostra a ser analisada. As concentrações da maioria dos elementos podem ser calculadas em um único experimento através da atividade do padrão e de parâmetros do detector e do reator. O fator k_0 é definido por

$$k_0 = \frac{M_p \Theta_a \sigma_{0,a} \gamma_a}{M_a \Theta_p \sigma_{0,p} \gamma_p}, \quad (3.26)$$

onde M é a massa atômica do elemento de interesse, Θ é a sua abundância isotópica, σ_0 é a sua secção de choque a nêutron térmicos e γ é a abundância absoluta do fotopico medido. O índice a se refere à amostra e p ao padrão utilizado. Os fatores k_0 para a maioria dos elementos químicos podem ser encontrados na literatura (KOLOTOV e DE CORTE, 2004).

A concentração c_a do elemento de interesse presente na amostra é calculada através da expressão (KOLOTOV e DE CORTE, 2004)

$$c_a = \frac{\left(\frac{A/t_m}{SDCW} \right)_a}{\left(\frac{A/t_m}{SDCW} \right)_p} \times \frac{1}{(k_{0,p})_a} \times \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_a} \times \frac{f_i + Q_{0,p}(\alpha)}{f_i + Q_{0,a}(\alpha)}, \quad (3.27)$$

onde:

A : área sob o fotopico medido,

t_m : tempo de medida,

$S = 1 - \exp(-\lambda t_{\text{irr}})$, sendo t_{irr} o tempo de irradiação,

$D = \exp(-\lambda t_D)$, sendo t_D o tempo de decaimento,

$C = [1 - \exp(-\lambda t_m)] / \lambda t_m$, sendo t_m o tempo de medida,

W : massa da amostra e do padrão irradiado,

λ : constante de decaimento,

ε : eficiência do detector para o fotopico considerado,

$Q_0 = I_0 / \sigma_0$ sendo σ_0 a secção de choque para nêutrons térmicos e I_0 a integral de ressonância,

α : medida da distribuição não ideal do fluxo de nêutrons.

Segundo Soares (2005), o método k_0 apresenta algumas vantagens em relação ao método convencional, tais como:

- Menor custo;
- Possibilidade de determinação de maior número de elementos por amostra;
- Detecção de elementos que não eram previstos.

3.5.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

As primeiras evidências da existência de elétrons desemparelhados em alguns átomos foram descritas em 1921 por Otto Stern e Walther Gerlach. O experimento consistia em passar um feixe de átomos metálicos vaporizados por um campo magnético não-homogêneo (ver Figura 3.51). Stern e Gerlach observaram que para alguns metais não havia desvio do feixe. Para outros, tal como o sódio, o feixe se dividia em dois componentes, sendo um desviado para cima e o outro para baixo (ver Figura 3.51).

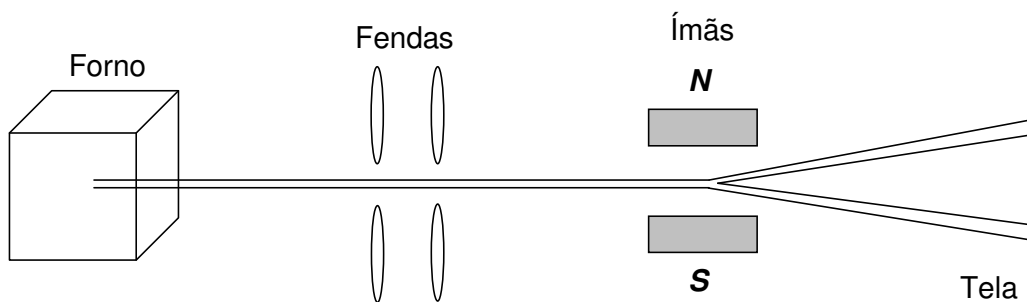


Figura 3.51: Esquema do experimento de Stern-Gerlach (RUSSEL, 1994).

O desvio apresentado pelo feixe de átomos de sódio é atribuído à presença de um elétron desemparelhado em cada átomo. O fato de o feixe ser dividido em dois componentes mostra que numa metade de átomos o spin do elétron desemparelhado está em uma direção, e na outra metade o spin está na outra direção. A experiência de Stern-Gerlach é a mais direta evidência de que os elétrons possuem spin (RUSSEL, 1994).

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é um método espectroscópico capaz de detectar a presença de entidades eletrônicas com elétrons desemparelhados. Quando essas entidades eletrônicas são expostas a campos magnéticos externos, transições entre estados de energia por elétrons desemparelhados podem ser induzidas.

Magnetismo surge do movimento de cargas em escala atômica ou subatômica. O momento magnético de um átomo é dado por:

$$\vec{\mu} = -\mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (3.28)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr, $g_e \approx 2$ é chamado de fator eletrônico, \vec{L} é o momento angular do átomo e \vec{S} é o momento angular de spin do elétron.

A equação 3.28 indica que átomos isolados, exceto aqueles que possuem configuração de gases nobres, possuem momento magnético resultante diferente de zero, visto que os elétrons presentes nas camadas mais externas estão desemparelhados. Em sólidos esse magnetismo é destruído, pois a presença de ligações químicas impede que existam

elétrons desemparelhados. Entretanto, existem casos em que sólidos possuem magnetismo, tais como:

- Elementos de transição, por possuírem os sub-níveis 3d, 4d, 5d, 4f e 5f parcialmente preenchidos;
- Moléculas que possuem um número ímpar de elétrons (NO e NO₂, por exemplo);
- Certos defeitos, tais como lacunas ou impurezas, podem ganhar ou perder elétrons, produzindo um momento magnético localizado.

Um elétron livre, na presença de um campo magnético externo, pode ocupar dois estados quantizados de energia correspondentes às diferentes orientações do seu momento de dipolo magnético (spin). O eixo de quantização é dado pela direção do campo magnético externo aplicado e a componente do spin eletrônico pode estar paralela ou antiparalela a ele. Os estados de menor e maior energia são observados quando o momento angular de spin do elétron está paralelo e antiparalelo ao campo, respectivamente (ver Figura 3.52). Essa degenerescência dos estados eletrônicos de energia na presença do campo magnético externo é denominada Efeito Zeeman (ALONSO e FINN, 1992).

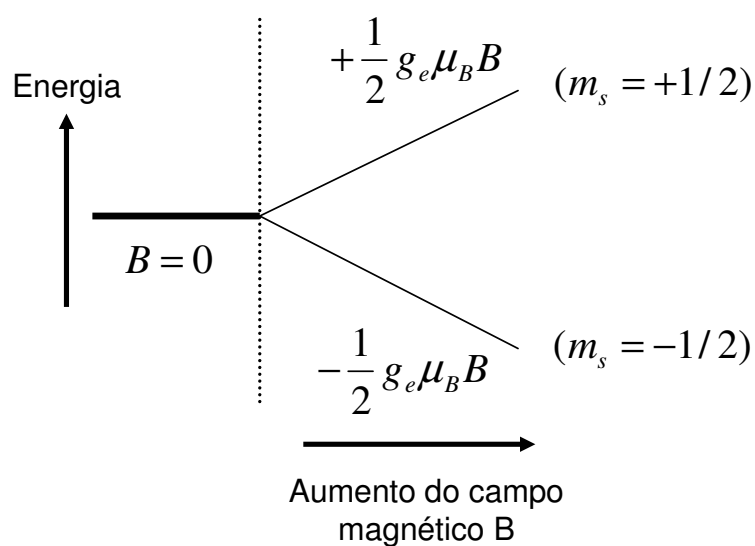


Figura 3.52: Degenerescência do nível eletrônico de energia na presença de um campo magnético externo.

Convém salientar que, conforme mostrado na Figura 3.52, a separação entre os estados degenerados de energia é proporcional ao campo magnético externo aplicado.

O desdobramento dos níveis eletrônicos de energia presentes num espectro de RPE pode ocorrer devido:

- Ao campo magnético externo aplicado (efeito Zeeman);
- Ao campo cristalino interno (estrutura fina ou desdobramento inicial);
- À interação do elétron com o núcleo do átomo que o contém (desdobramento hiperfino);
- À interação do elétron com os núcleos dos íons da rede ao seu redor (desdobramento superhiperfino).

Assim, a presença de íons paramagnéticos num dado material permite o estudo de uma série de propriedades, não só dos próprios íons, mas também da rede que os contém (CORTEZÃO, 2001).

Transições entre os estados de energia podem ser induzidas através da absorção ou emissão de um fóton de energia $h\nu$ (ver Figura 3.53). Assim, a condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = g_e \mu_B B \quad (3.29)$$

A Figura 3.54 exibe a degenerescência dos estados eletrônicos de energia no átomo de hidrogênio na presença de um campo magnético externo. Pode-se notar que há uma regra de seleção que não permite que ocorram transições entre níveis de energia nos quais a diferença entre os números quânticos magnéticos (m_l) seja maior do que um.

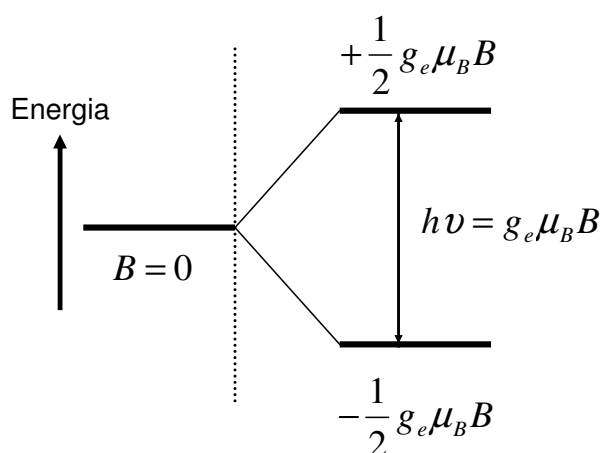


Figura 3.53: Esquema de transição entre níveis de energia induzida pela emissão ou absorção de fótons de energia $h\nu$

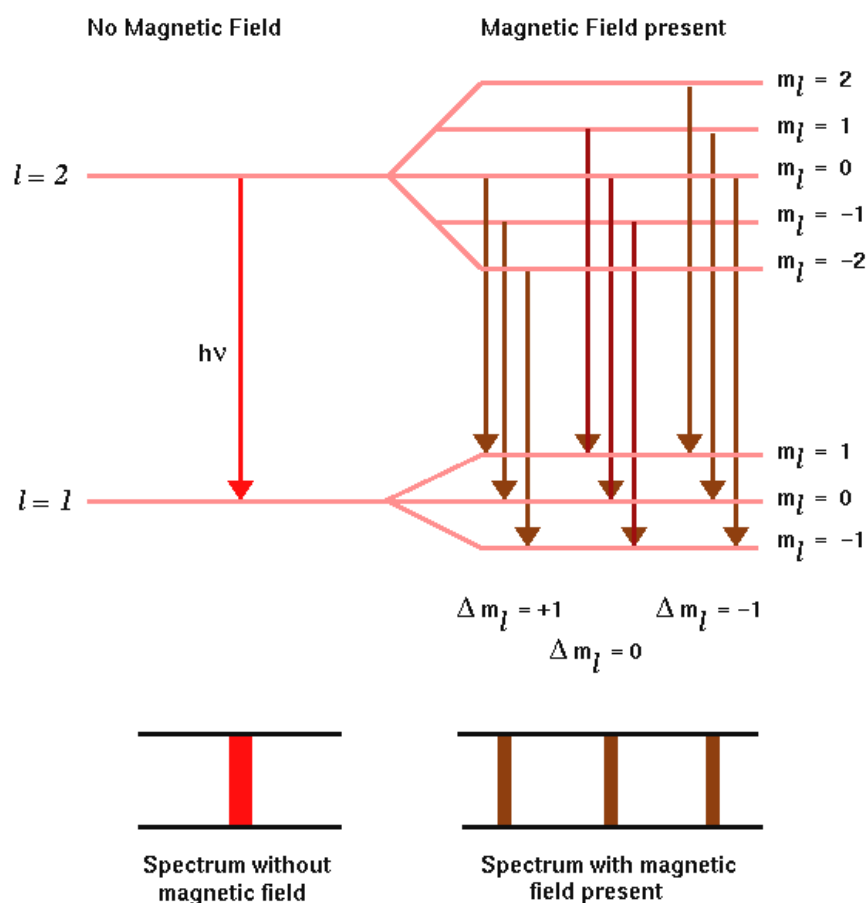


Figura 3.54: Representação esquemática de transições eletrônicas observadas no átomo de hidrogênio na ausência e na presença de um campo magnético externo. l é o número quântico azimutal e m_l é o número quântico magnético. Figura disponível em: <http://w.home.cern.ch/w/wadhwa/www/zeeman.html> > Acesso em 25 set. 2004.

A condição de ressonância é caracterizada pela máxima transferência de energia do campo de radiação de frequência ν , denominada frequência ressonante, para o sistema. Para que considerável fração de energia seja absorvida pela amostra outros parâmetros devem ser considerados, tais como:

- O tempo de vida do estado excitado;
- A população de elétrons no nível inferior de energia deve ser maior que a população no nível superior, razão pela qual os experimentos de RPE são realizados em baixas temperaturas.

O Espectrômetro RPE é composto por um eletroímã que gera e modula o campo magnético no qual a amostra é exposta e por componentes responsáveis pela emissão e detecção de microondas. Equipamentos antigos geralmente utilizam klystrons* como fonte de microondas (ver Figura 3.55).

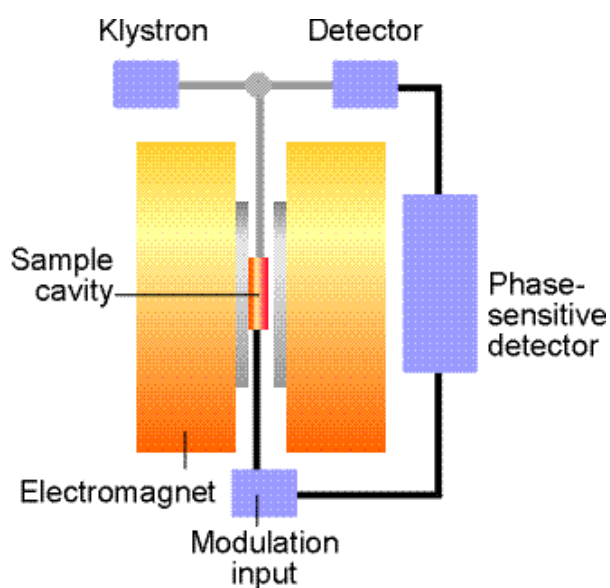


Figura 3.55: Representação esquemática de um espectrômetro RPE. Figura disponível em: <<http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Lab7/intro.html>> Acesso em 26 set. 2004.

Durante o experimento, a frequência das microondas é mantida constante enquanto o campo magnético é variado. Quando a condição de ressonância é obtida (equação 3.29), a amostra absorve parte da radiação de microondas incidente. O espectro resultante é mostrado na Figura 3.56.

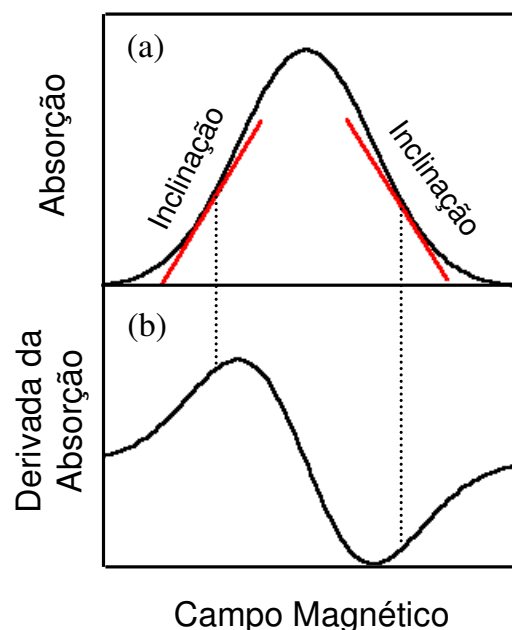


Figura 3.56: Esquema de espectro de RPE: (a) espectro resultante da absorção de microondas pela amostra; (b) o sinal detectado é comumente representado como a primeira derivada do sinal mostrado em (a).

3.5.5 ENSAIOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA

Uma importante propriedade óptica apresentada por diversos materiais é a luminescência. Esse fenômeno está associado à presença de impurezas e defeitos na rede cristalina do material. A Figura 3.57 exhibe esquema de alguns processos que ocorrem em sólidos luminescentes. Quando um elétron da banda de valência é promovido à banda de condução, deixa uma lacuna na primeira. Em uma rede cristalina pura e regular o elétron retorna diretamente à banda de valência, emitindo um fóton de mesma energia da radiação incidente que o promoveu à banda de condução (ver Figura 3.57 (a)). No entanto, se o material for impuro poderão existir níveis eletrônicos dentro da banda proibida de energia. Assim, o elétron promovido à banda de condução pode não retornar diretamente à banda de valência; esse pode ocupar níveis gerados pelas impurezas antes de retornar ao estado fundamental (ver Figuras (b), (c) e (d)). Essas transições implicam na emissão de fótons com comprimentos de onda diferentes aos da radiação incidente; isso constitui o fenômeno da luminescência.

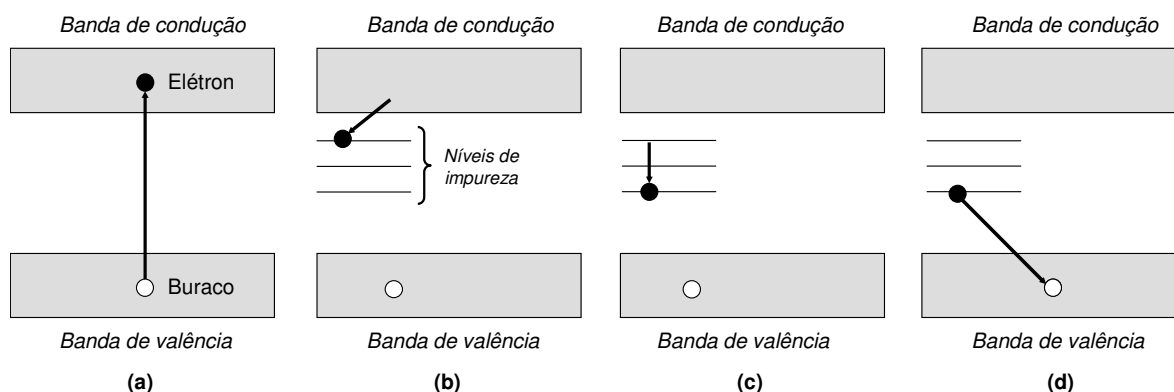


Figura 3.57: Mecanismos de luminescência.

A luminescência pode ser classificada de acordo com o tempo transcorrido para emissão do fóton luminescente. Materiais que experimentam emissão de fótons em intervalos de tempo inferiores a 10^{-12} segundos após a extinção da fonte de radiação, são denominados fluorescentes. Materiais que experimentam intervalos de tempo maiores são denominados fosforescentes.

Materiais que emitem luz quando aquecidos, após serem expostos à radiação ionizante, são denominados termoluminescentes. A termoluminescência integra um conjunto de processos denominados como Fenômenos Termicamente Estimulados. Dentre esses, se pode citar:

- Capacitância Termicamente Estimulada (TSCap);
- Polarização Termicamente Estimulada (TSPC);
- Condutividade Termicamente Estimulada (TSC);
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Segundo McKeever et al (1995), esses processos possuem dois estágios (ver Figura 3.58):

- Estágio I: envolve o fornecimento de energia ao sistema e a transição desse do estado de equilíbrio para um metaestável;

- Estágio II: se baseia na relaxação do sistema para o equilíbrio mediante aquecimento do material.

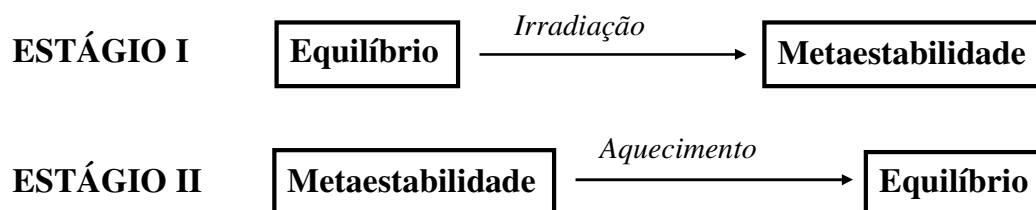


Figura 3.58: Diagrama esquemático dos estágios da termoluminescência (MCKEEVER et al, 1995).

Geralmente, os materiais termoluminescentes são policristais iônicos (CAMPOS, 1998). Esses materiais apresentam a banda de valência preenchida por elétrons e a de condução vazia. Entre essas duas bandas existe uma larga faixa de estados energéticos que não são permitidos aos elétrons, denominada banda proibida.

Quando esses materiais são expostos à radiação ionizante, pares de elétrons e buracos eletrônicos são formados. Essas entidades eletrônicas migram através da rede cristalina do material até que haja recombinação ou aprisionamento dessas em estados metaestáveis de energia localizados na banda proibida, denominados armadilhas.

O subsequente aquecimento da amostra gera intensa propagação de fônons através da rede. Elétrons e buracos absorvem energia proveniente dos fônons e, conforme o tipo de armadilha, escapam dessas. Se as armadilhas dos elétrons possuírem menor energia de ativação, esses escapam das mesmas, saltam para a banda de condução e migram até que haja recombinação desses com buracos, podendo haver emissão de luz. Caso contrário, buracos saltam para a banda de valência e se movimentam até que o processo de recombinação ocorra, podendo haver emissão de fótons. Pode haver, ainda, a liberação simultânea de elétrons e buracos. Nesse caso, a recombinação acontece em centros de recombinação ou de termoluminescência.

A curva de emissão termoluminescente representa a intensidade da luz emitida pelo material em função da temperatura e consiste, geralmente, de vários picos. Cada um

desses picos está associado com uma determinada armadilha, cuja energia de ativação é dada por E . A Figura 3.59 exibe a curva de emissão do LiF (TLD 100).

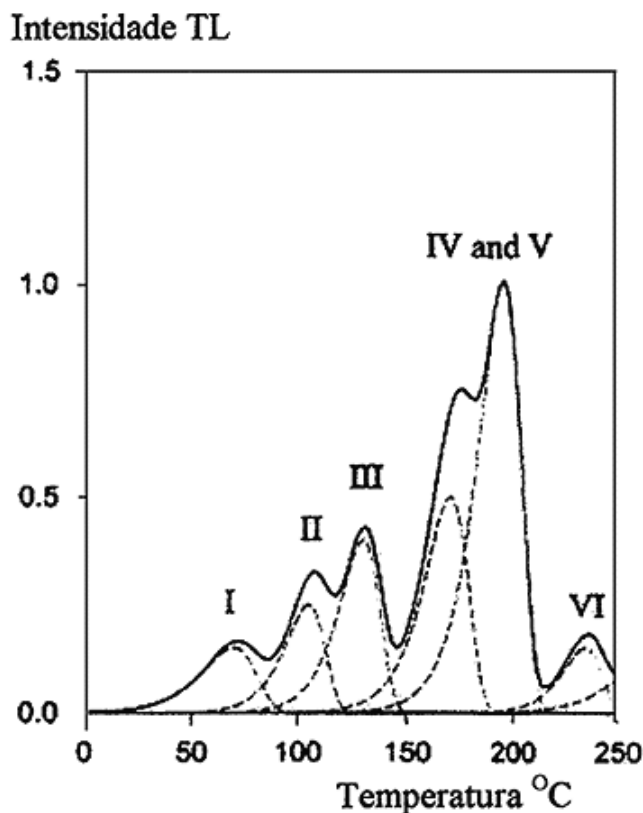


Figura 3.59: Curva de emissão do LiF (TLD 100)
(CAMPOS, 1998).

A probabilidade por segundo ($p(t)$) que a energia fornecida a um elétron armadilhado seja suficiente para que esse escape é dada por (MCKEEVER et al, 1995):

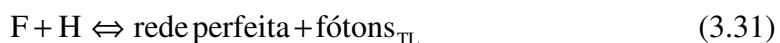
$$p(T) = s(T)\exp(-E/kT), \text{ onde} \quad (3.30)$$

E é a energia de ativação da armadilha, T é a temperatura do material, $s(T)$ é o fator de frequência e k é a constante de Boltzmann.

Segundo McKeever et al (1995) e Campos (1998), a presença de picos nas curvas de emissão termoluminescente está associada à probabilidade de escape dos portadores de carga. Em temperaturas muito inferiores à de um dado pico, apenas um pequeno número de portadores de carga armadilhados escapa, resultando em emissão de baixa

intensidade. Em temperaturas próximas à do pico, a probabilidade de escape e a intensidade de emissão aumentam, até que valores máximos são atingidos na temperatura do pico.

Ainda, pode haver emissão de fótons termoluminescentes resultantes do processo de recombinação entre centros H e F formados durante a irradiação do material (MAURÍCIO, 1998):



A probabilidade que essa reação ocorra a uma dada temperatura é descrita por uma equação similar à Equação (3.30).

Segundo McKeever et al (1995) e Campos (1998), um material utilizado como dosímetro* termoluminescente deve possuir características tais como:

- Alta concentração de elétrons ou buracos;
- Alta eficiência de emissão de luz associada com o processo de recombinação entre essas entidades eletrônicas;
- Estabilidade de armadilhamento dos elétrons ou buracos na temperatura em que o material será utilizado, no intuito de se evitar o decaimento térmico*;
- Curva de emissão simples para maior facilidade de operação e interpretação da leitura;
- Fácil tratamento térmico de reutilização;
- Uma resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida;
- Alta sensibilidade;
- Resistência a diversos fatores ambientais tais como umidade, luz, poluição, solventes orgânicos e gases;

- Baixo custo;
- Facilidade de obtenção.

Obviamente, é difícil encontrar um material que possua todas as características citadas. Assim, são utilizados materiais que possuam um compromisso razoável entre essas propriedades. Dentre os materiais mais utilizados como dosímetros termoluminescentes, é possível citar:

- LiF : Mg,Cu,P (fluoreto de lítio dopado com magnésio, cobre e fósforo);
- Al₂O₃ : C ;
- CaF₂ : Mn ;
- CaF₂ : Dy ;
- CaSO₄ : Mn .

Sabe-se que a presença de defeitos na rede do material antes da irradiação aumenta a sua capacidade de armazenamento de energia (MCKEEVER et al,1995). Isso se deve às armadilhas eletrônicas que são criadas por esses defeitos e à estabilização dos centros H e F proporcionada por eles. Por esse motivo, materiais TLD são intencionalmente impuros.

Kiyak e Bulus (2001) desenvolveram um método para determinação do valor da energia de ativação da armadilha associada a um dado pico de termoluminescência. De acordo com esse método, é possível relacionar a temperatura na qual o pico é observado à energia de ativação da(s) armadilha(s) pela seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{kT_m} - \ln\left(\frac{s(T)k}{E}\right), \text{ onde} \quad (3.31)$$

T_p representa a temperatura do pico de termoluminescência, β a taxa de aquecimento da amostra, $s(T)$ o fator de frequência e k a constante de Boltzmann.

Assim, o coeficiente angular da reta $\ln(T_m^2/\beta) \times 1/T_m$ fornece a energia de ativação. Conforme observado pelos autores, a temperatura do pico termoluminescente é proporcional à taxa de aquecimento do material (ver Figura 3.60).

A termoluminescência do quartzo tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores (ALONSO et al, 1983; DE LIMA, NAVARRO e VALÉRIO, 2002; FRANKLIN, PRESCOTT e SCHOLEFIELD, 1995; JANI et al, 1983; MIALLIER et al, 2001; SANTOS, DE LIMA e VALÉRIO, 2001; SAWAKUCHI e OKUNO, 2003; SPOONER e FRANKLIN, 2002; STOKES e FATTAHI, 2003).

Itoh, Stoneham e Stoneham (2002) propuseram um modelo que relaciona os diferentes picos de termoluminescência e de luminescência opticamente estimulada (OSL) observados no quartzo a defeitos presentes na rede do material. Eles observaram a luminescência do quartzo durante e após a irradiação do mesmo. Segundo esses autores, curva TL do quartzo irradiado à temperatura ambiente consiste de três picos principais localizados respectivamente em 110, 325 e 370°C.

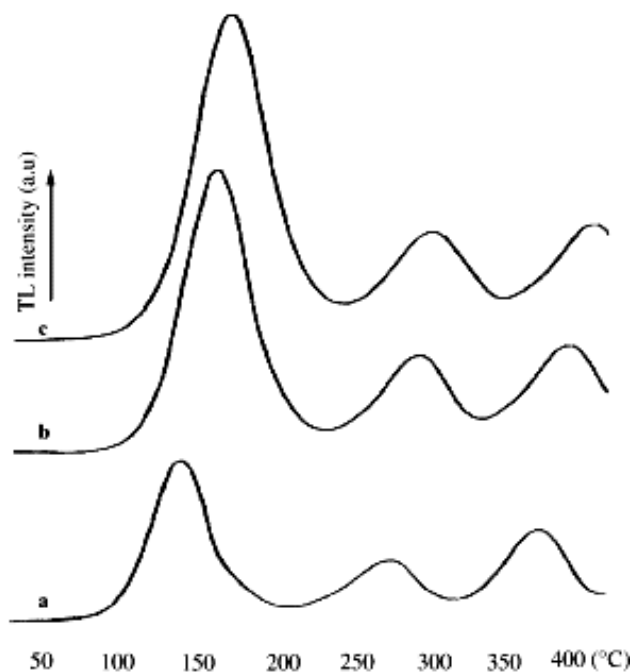


Figura 3.60: Curvas de emissão de amostras de quartzo irradiadas com dose de 0,5 kGy e aquecidas a uma taxa de (a) 3,1°C/s, (b) 7,1°C/s e (c) 9,4°C/s. (KIYAK e BULUS, 2001)

Para obtenção de curvas de emissão termoluminescente, são utilizados leitores TL. Esses possuem, basicamente, três partes (MAURÍCIO, 1998):

- Sistema aquecedor;
- Sistema de detecção de luz;
- Saída de dados.

A Figura 3.61 exibe esquema de leitor TL. De acordo com Maurício (1998), a estabilidade do sistema de leitura e a calibração correta do equipamento são de extrema importância.

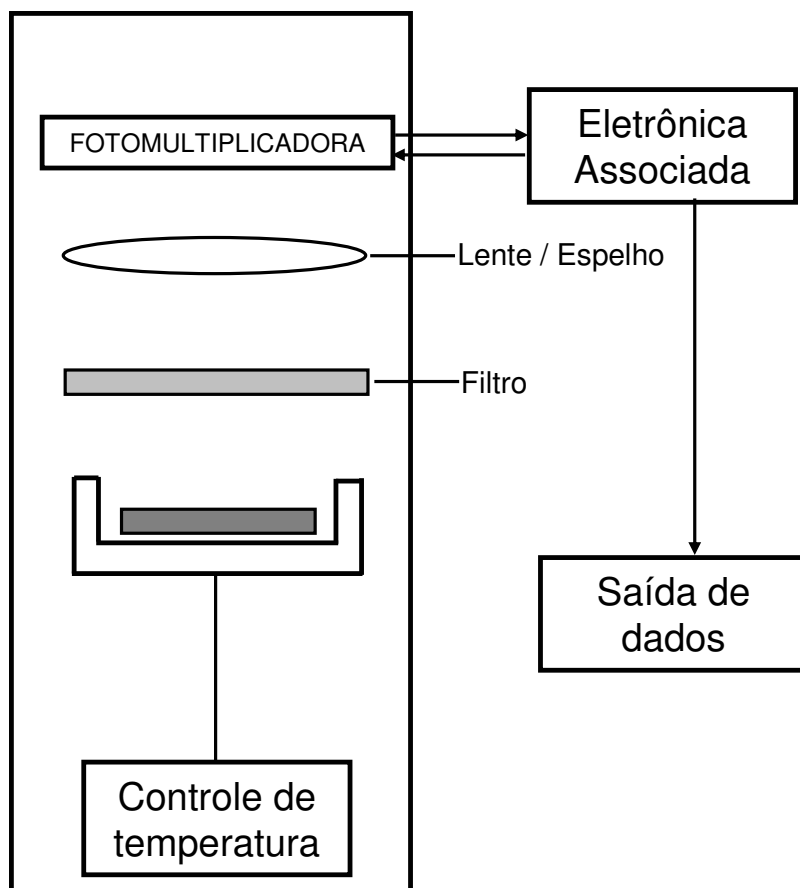


Figura 3.61: Diagrama esquemático de um leitor TL (MAURÍCIO, 1998).

3.5.6 DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Informações a respeito da estrutura cristalina de materiais podem ser obtidas utilizando-se difração de raios X (ASKELAND, 1994). O fenômeno da difração ocorre quando a onda eletromagnética incidente interage com uma série de obstáculos regularmente posicionados com espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento da onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos (CALLISTER, 2002).

Raios X, por possuírem comprimento de onda da ordem de magnitude do espaçamento atômico nos sólidos, são utilizados na elucidação da estrutura cristalina em materiais sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um sólido cristalino, esse é espalhado em todas as direções pelos elétrons presentes em átomos e íons que se encontram na trajetória do feixe. Parte da radiação espalhada por um dado átomo interage de forma destrutiva com a espalhada por outros átomos (ver Figura 3.62). Entretanto, raios X que incidem sobre certos planos cristalográficos em ângulos específicos são reforçados ao invés de aniquilados. Bragg notou que feixes de raios X são reforçados, ou difratados, quando a seguinte condição é satisfeita

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta , \quad (3.32)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento interplanar entre os planos atômicos que provocam a interação construtiva e θ é a metade do ângulo entre as direções do feixe incidente e do difratado. A relação 3.32 é denominada lei de Bragg. A Figura 3.63 exhibe esquema de interação destrutiva e construtiva de feixes de raios X em material cristalino.

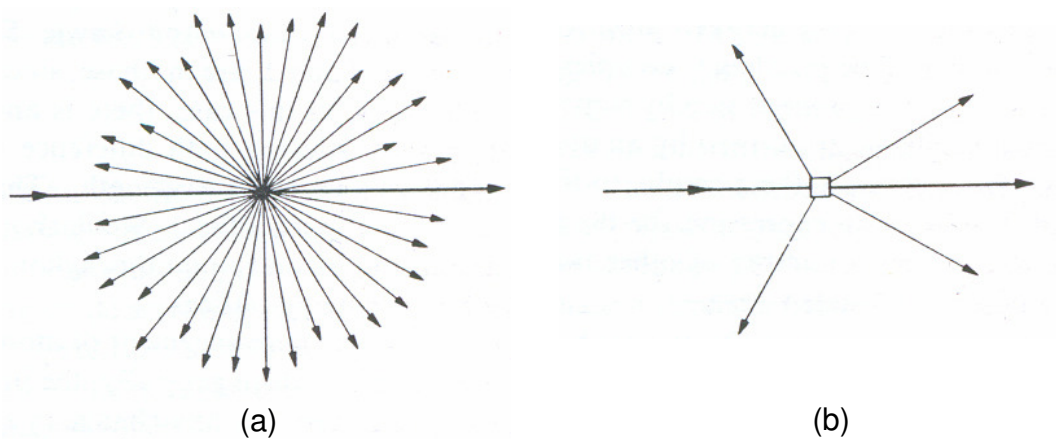


Figura 3.62: Espalhamento e difração de raios X por um átomo (a) e por um cristal (b) (CULLITY, 1978).

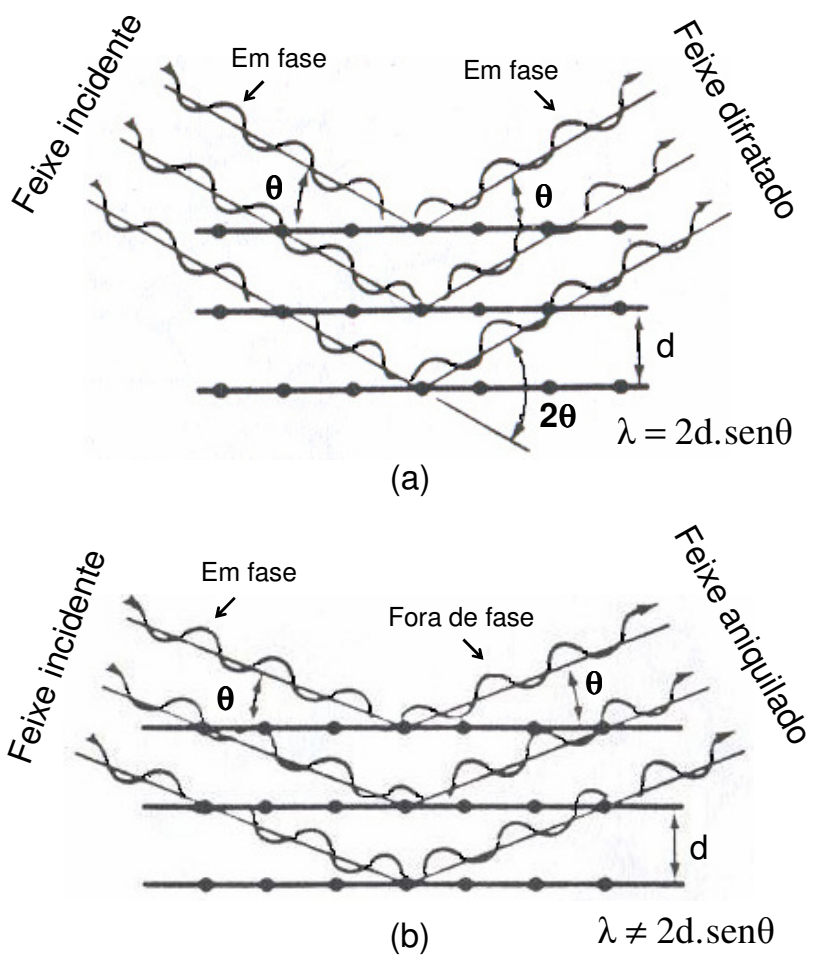


Figura 3.63: Interação (a) construtiva e (b) destrutiva de feixe de raios X em material cristalino (ASKELAND, 1994).

A lei de Bragg é uma condição necessária, porém insuficiente para a difração em cristais reais, pois essa especifica quando a difração ocorrerá em células unitárias que possuem átomos posicionados apenas nos vértices (CALLISTER, 2002). Átomos situados em outras posições, por exemplo nas faces e no interior das células unitárias, atuam como centros de dispersão adicionais que podem produzir dispersões fora de fase em certos ângulos de Bragg.

A técnica usualmente empregada na difração de raios X envolve o uso de amostras pulverizadas. Cada partícula de pó presente na amostra é um pequeno cristal e a existência de um grande número desses com orientações aleatórias, assegura que ao menos algumas partículas estejam orientadas de forma apropriada para que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estejam disponíveis para difração.

A Figura 3.64 exhibe esquema de difratômetro convencional. O feixe de raios X monocromático é gerado no ponto F e as intensidades dos feixes difratados são mensuradas pelo detector, identificado por D na Figura. O detector e a amostra (A) são acoplados mecanicamente, de tal forma que a rotação da amostra de um ângulo θ é acompanhada por uma rotação do detector de 2θ , assegurando que os ângulos de incidência e de difração são mantidos iguais. À medida que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota a intensidade do feixe difratado em função de 2θ . A Figura 3.65 exhibe difratograma de amostra de ouro pulverizada.

Uma das principais aplicações da difratometria de raios X é a determinação da estrutura cristalina de materiais. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser obtidos à partir das posições angulares dos picos e o arranjo atômico dentro da célula através das intensidades relativas desses picos. Outra aplicação importante da técnica é a determinação do grau de cristalinidade de materiais. A Figura 3.66 exhibe difratograma de cristal, sólido amorfo e de gás monoatômico. Nota-se que, diferentemente do sólido amorfo e do gás monoatômico, o difratograma do cristal apresenta diversos picos.

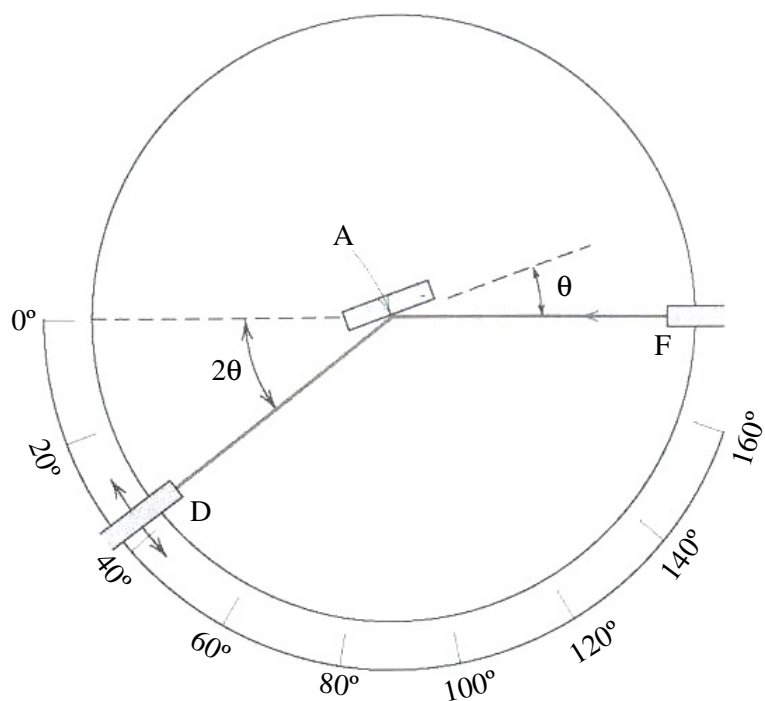


Figura 3.64: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X
(CALLISTER, 2002).

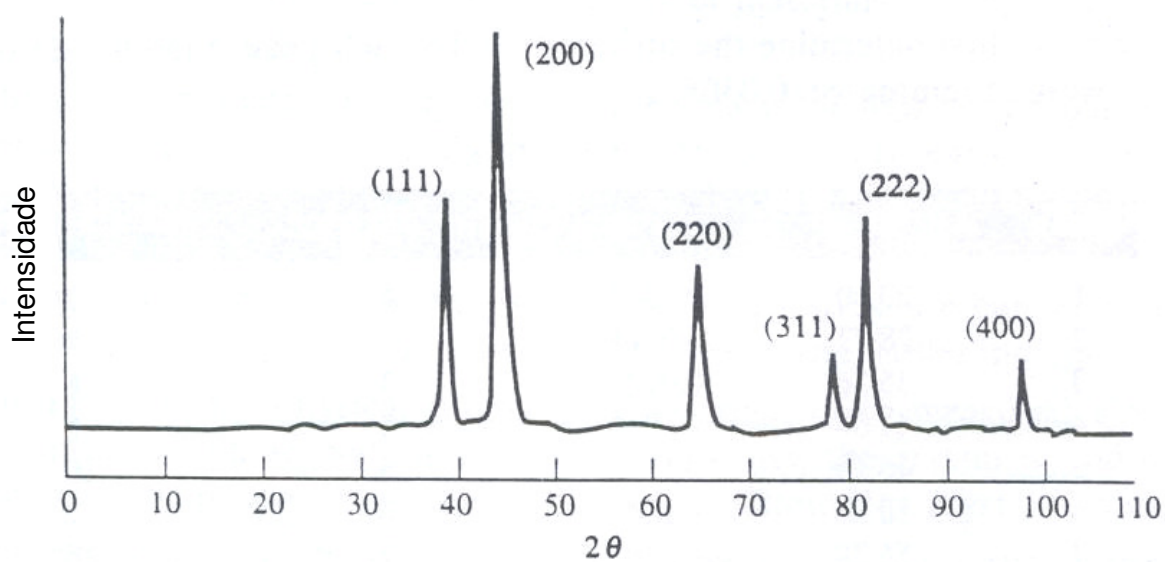


Figura 3.65: Difratograma de amostra de ouro pulverizada
(ASKELAND, 1994).

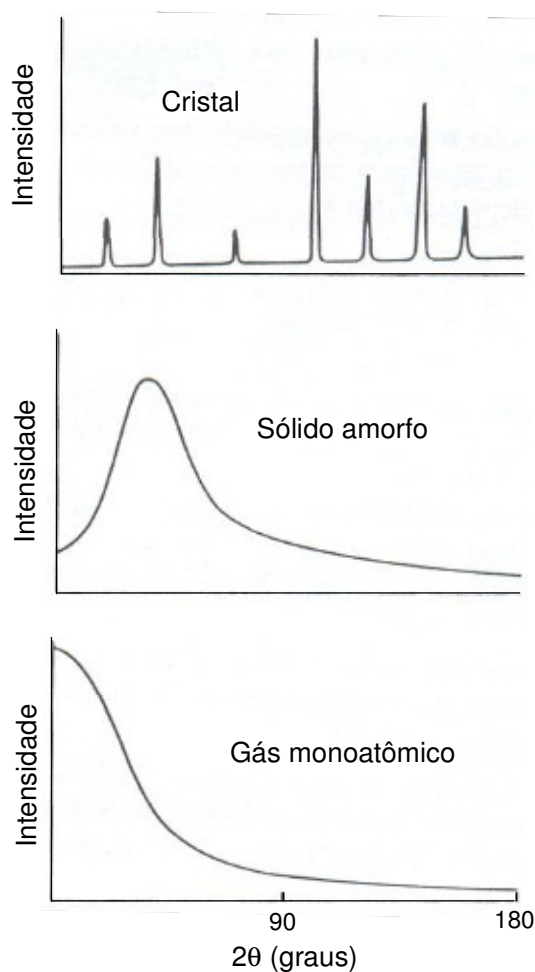


Figura 3.66: Difratoograma de material cristalino, sólido amorfo e gás monoatômico (CULLITY, 1978).

A utilização de um feixe de raio x para excitação de radiação fluorescente em materiais foi proposta por Glocker e Schreiber em 1928 (BECKHOFF et al, 2006). Atualmente, esse método é empregado como uma técnica analítica não-destrutiva no controle de processo em diversas empresas.

O fenômeno da fluorescência de raios X se divide em duas etapas: a primeira consiste na ejeção de um elétron do átomo-alvo mediante incidência de fóton de alta energia (raio x ou gama) e a segunda no preenchimento da lacuna deixada pelo elétron ejetado por outro elétron proveniente de uma camada eletrônica mais externa. A Figura 3.67 exhibe esquema desse processo.

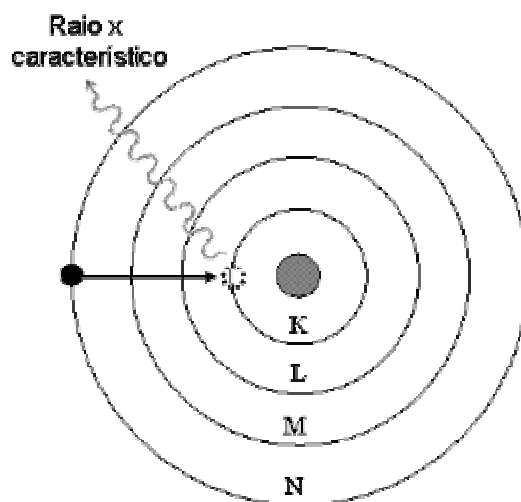


Figura 3.67: Processo de emissão de raio x característico.

A energia do fóton emitido, também denominado raio x característico, é dada pelas diferenças de energia entre a camada inicial e final do elétron. Cada elemento químico possui um raio x característico com energia bem definida.

Espectrômetros de raios X são basicamente compostos por uma fonte de radiação e um sistema de detecção. A fonte irradia a amostra com fótons de alta energia e o sistema de detecção coleta e discrimina a radiação fluorescente de acordo com o comprimento de onda dos fótons que a compõem. Dependendo da presença ou não de monocristais no sistema de detecção, a técnica pode ser classificada como “Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda” ou “Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia”, respectivamente. Cada técnica possui vantagens e desvantagens. Assim, a técnica mais apropriada para cada análise dependerá das necessidades do usuário.

3.5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O surgimento da microscopia eletrônica de varredura proporcionou grandes avanços em diversas áreas do conhecimento tais como biologia, ciência e engenharia de materiais, física e química. Nessa técnica um feixe de elétrons de alta energia varre a superfície da amostra a ser analisada, produzindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X. Cada tipo de sinal fornece uma informação distinta a respeito do material. Os detectores medem a intensidade do sinal em função da posição do feixe, formando

imagens com aumentos de até 300.000 vezes. A Figura 3.68 exibe esquema dos sinais gerados pela interação de feixe de elétrons com material.

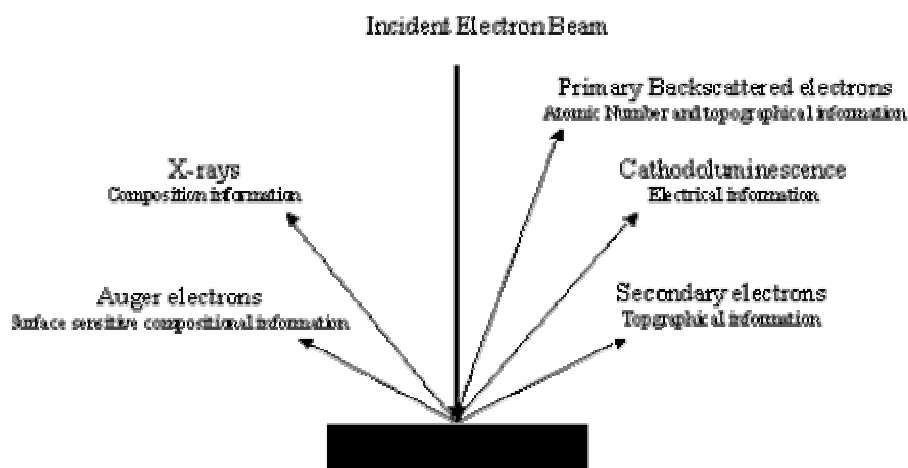


Figura 3.68: Esquema dos sinais gerados pela interação de feixe de elétrons com material.

Figura disponível em:

<www3.sckcen.be/.../SEM/Infrastructure_SEM.htm> Acesso em 08 jan. 2008

O feixe de elétrons interage com a superfície da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 μm a 6 μm , dependendo da natureza do material. Nessa região, denominada como volume de interação, é onde são gerados os sinais que são detectados e utilizados na formação de imagens e na análise elementar de materiais. A Figura 3.69 exibe esquema do volume de interação típico gerado por um microscópio eletrônico de varredura.

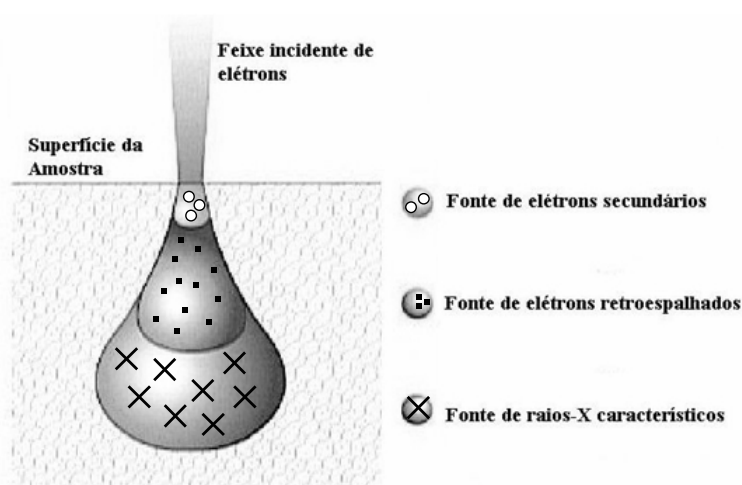


Figura 3.69: Volume de interação típico gerado por microscópio eletrônico de varredura.

Figura disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>> Acesso em 08 jan. 2008

O microscópio eletrônico de varredura possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico, um sistema de vácuo onde a amostra fica posicionada e um sistema de detecção do sinal e geração de imagens. A Figura 3.70 exibe esquema de microscópio eletrônico de varredura.

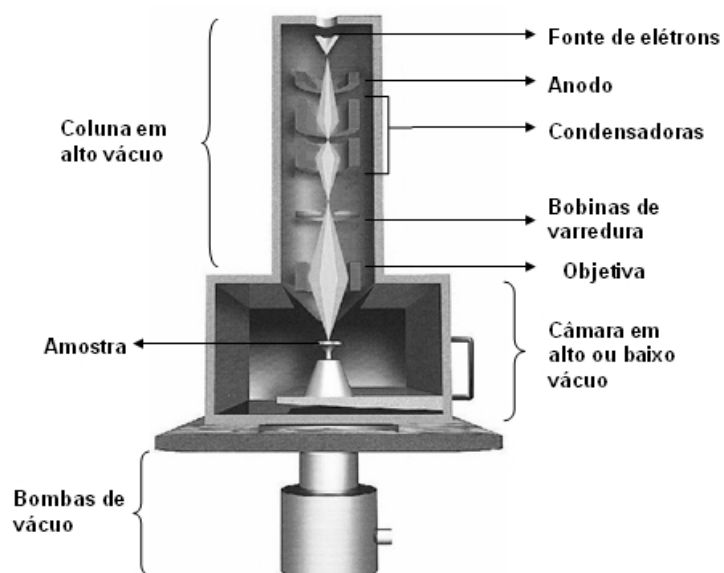


Figura 3.70: Esquema de microscópio eletrônico de varredura. Figura disponível em:

< <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html> > Acesso em 08 jan. 2008

Materiais isolantes para serem analisados no microscópio eletrônico de varredura devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, sob vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (geralmente ouro ou carbono) sobre a superfície do material isolante, possibilitando a condução de corrente elétrica. Esse procedimento evita o aparecimento de distorções na imagem obtida, além da ocorrência de descargas elétricas dentro do compartimento de amostra.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Amostras de ametista, prasiolita e citrino de diversas procedências foram utilizadas no presente trabalho (ver Tabela IV.1). As amostras selecionadas são fragmentos de blocos maiores que foram quebrados durante a etapa de martelamento. Utilizando-se um disco diamantado se cortou as amostras perpendicularmente ao eixo c do cristal. A posição exata do eixo c foi determinada de acordo com a morfologia externa apresentada pelos cristais. Pela simetria cristalina apresentada pelo quartzo, o eixo c coincide com o eixo óptico do cristal.

Posteriormente, foram obtidas lâminas de dimensões 10x10x1 mm destinadas às análises de Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS). É importante dizer que as lâminas foram obtidas de modo que o feixe de luz incidente nas análises por IV e UV-VIS sempre esteve paralelo ao eixo c do cristal. As lâminas foram polidas em ambos os lados para evitar o aparecimento de linhas de ruído nos espectros obtidos.

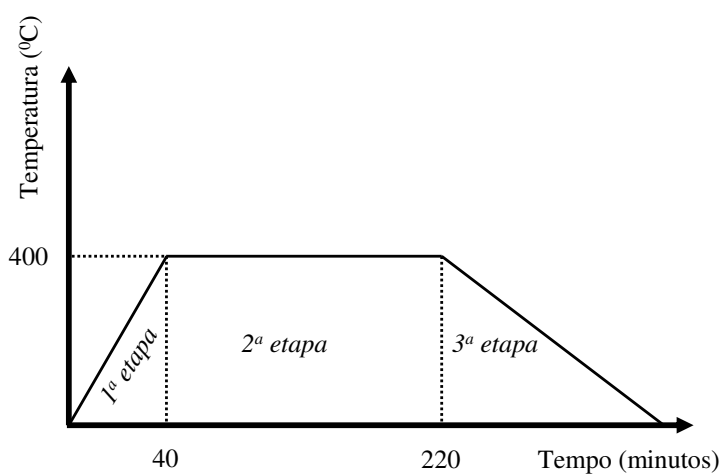
As lâminas foram irradiadas com raios gama provenientes de uma fonte de cobalto-60, em um irradiador a seco panorâmico modelo GB – 127 da Nordion no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). As doses aplicadas variaram entre 100 kGy e 1200 kGy. Essa faixa de dose foi escolhida por ser a faixa comumente aplicada por diversos irradiadores comerciais na obtenção de gemas com boas tonalidades.

Foram obtidos espectros de absorção de luz nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho das lâminas nos estados natural, irradiada e aquecida. Amostra no estado natural é aquela que ainda não sofreu nenhum tipo de tratamento (aquecimento ou irradiação). O tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas pode ser dividido em três etapas: a primeira consistiu no aquecimento das mesmas à temperatura de 400 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, a segunda na manutenção dessa temperatura por três horas e a terceira no resfriamento lento das amostras dentro do próprio forno após o desligamento do mesmo.

Tabela IV.1: Procedência das amostras utilizadas no presente estudo.

Material	Procedência
Ametista Natural	Espírito Santo
Ametista Natural	Brejinho das Ametistas (BA)
Ametista Natural	Felício dos Santos (MG)
Ametista Natural	Santa Maria (RS)
Ametista Natural	Brumado (BA)
Ametista Natural	Origem desconhecida
Ametista Natural	Nova Era (MG)
Ametista Sintética	Rússia
Prasiolita Natural	Bolívia
Prasiolita Natural	Montezuma (MG)
Prasiolita Natural	Uberlândia (MG)
Prasiolita Natural	Marabá (PA)
Prasiolita Natural	Tocantins
Citrino Natural	Rio Grande do Sul
Citrino Sintético	Rússia
Ametrino Natural	Anahí (Bolívia)

A Figura 4.1 exibe esquema do ciclo térmico aplicado. Os espectros de UV-VIS foram obtidos utilizando-se o Espectrofotômetro UV-2401 PC da Shimadzu e os de infravermelho utilizando-se o Espectrofotômetro MB 102 da ABB Bomem Inc. O forno utilizado no tratamento térmico das amostras é da marca Oga, modelo 300 (potência 1650 W).

**Figura 4.1:** Esquema do ciclo térmico aplicado.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos à temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Para obtenção dos espectros em baixas temperaturas foi utilizado acessório (“Variable Cell Temperature” da Specac), que permite o resfriamento das amostras a temperaturas de até -200 °C. Isso possibilita a produção de espectros com bandas melhor definidas e a detecção de picos de absorção que não são visíveis à temperatura ambiente. A deconvolução dos espectros obtidos foi realizada mediante o uso do software PeakFit®. A seguir são mostradas as etapas seguidas para obtenção dos espectros de absorção nas regiões do infravermelho e do ultravioleta-visível.

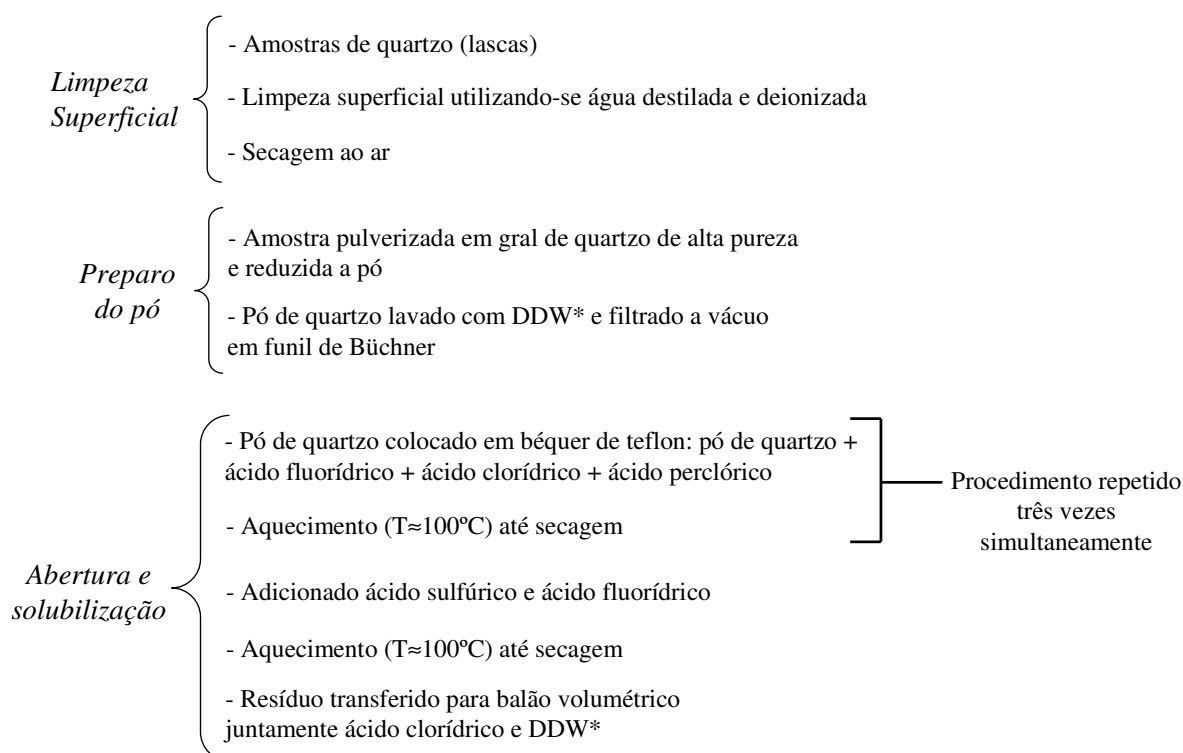
- | | | |
|--------------------------------|---|--|
| <i>Obtenção das lâminas</i> | } | <ul style="list-style-type: none"> - Amostras de quartzo (lascas) - Orientação de acordo com a morfologia externa do cristal - Corte perpendicular ao eixo c utilizando disco diamantado - Obtenção de lâminas de dimensões 10×10×1 mm - Polimento das lâminas em ambos os lados. |
| <i>Irradiação das amostras</i> | } | <ul style="list-style-type: none"> - Amostras encaminhadas ao Laboratório de Irradiação Gama (CDTN) - Irradiação das amostras com doses entre 100 kGy e 1200 kGy |
| <i>Obtenção dos espectros</i> | } | <ul style="list-style-type: none"> - Obtenção dos espectros de infravermelho e ultravioleta-visível - Análise dos resultados |

4.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP/AES)

Os teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse estudo foram determinados utilizando-se a ICP / AES mediante obtenção de soluções-amostra. Para obtenção das soluções-amostra, os materiais foram submetidos às etapas de limpeza superficial, choque térmico, pulverização do cristal, preparo do pó obtido e abertura e solubilização do sistema. Na etapa de limpeza superficial, foi utilizada água destilada e deionizada para retirada de possíveis impurezas presentes nas superfícies dos cristais. Após a limpeza, as amostras secaram ao ar.

O choque térmico aplicado nas amostras na etapa posterior, além de promover a fratura da amostra facilitando a sua redução a pó, é um dos processos utilizados na separação dos estados de impureza no quartzo (PASQUALI et al, 1990). Através do resfriamento brusco ocorre a crepitação das inclusões fluidas e a lixiviação do fluido aprisionado para o meio aquoso. Para realização dessa etapa, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 800 °C e subitamente transferidas para um reservatório contendo água fria. A etapa de pulverização dos cristais foi realizada utilizando-se um gral de quartzo de alta pureza. Após a obtenção do pó com fina granulometria, esse foi lavado com água destilada e deionizada e filtrado a vácuo em funil de Büchner.

Nas etapas de abertura e solubilização do sistema, o pó de quartzo obtido foi colocado em béquer de teflon juntamente com ácido fluorídrico, clorídrico e perclórico. A solução obtida foi aquecida à temperatura de 100 °C até completa secagem do béquer. Esse procedimento foi repetido três vezes simultaneamente. Após isso, foram adicionados ácido sulfúrico e clorídrico ao pó remanescente. Novamente, o sistema foi aquecido à temperatura de 100 °C até completa secagem. O resíduo presente no béquer foi transferido para balão volumétrico juntamente com ácido clorídrico e água destilada e deionizada. As etapas seguidas para preparação das soluções-amostra podem ser sintetizadas como:



Os teores das impurezas em cada amostra foram obtidos através de duas determinações, ou seja, duas soluções-amostra foram preparadas. Dessa forma, foi possível verificar eventual contaminação das soluções-amostra e erros inerentes à preparação das mesmas. Os valores fornecidos pela técnica são concentrações relativas (C_R), uma vez que as amostras foram diluídas em um dado volume de solução. Descontado-se de C_R o valor das amostras “branco” (B) e multiplicando-se pelo fator de diluição F ($F = \text{volume} / \text{massa}$) obtém-se a concentração de impureza nas amostras (GUZZO, 1992).

Todas as etapas envolvidas na obtenção dos teores de impureza por ICP/AES foram realizadas no Laboratório de Traços Metálicos localizado no Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). O equipamento utilizado é o “Espectrômetro de Emissão por Plasma” modelo ICP Optima 3000 da Perkin Elmer.

4.3 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN)

A Análise por Ativação Neutrônica foi utilizada com o objetivo de determinar os teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse estudo e compará-los com os resultados obtidos na ICP / AES. Para garantir a qualidade das análises, materiais de referência certificados pelo IGGE (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration) e IAEA (International Atomic Energy Agency) foram irradiados juntamente com as amostras de quartzo. Esses materiais de referência são utilizados para validação de resultados analíticos de análise de elementos em teores de traço em diversos tipos de materiais. Para certificação dos materiais de referência são utilizadas diversas técnicas analíticas, tais como:

- FAES (Flame atomic emission spectrometry);
- ICP-AES (Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry);
- ID-ICPMS (Isotope dilution, inductively coupled plasma mass spectrometry);
- INAA (Instrumental neutron activation analysis);
- LEAFS (Laser-excited atomic fluorescence spectrometry);

- PGAA (Prompt gamma activation analysis);

- RNAA (Radiochemical neutron activation analysis).

O processo de preparação das amostras utilizadas na AAN envolveu a limpeza superficial das mesmas, o choque térmico, a pulverização dos cristais, o acondicionamento do pó, do padrão de sódio e dos materiais de referência em tubos de poliestireno, a irradiação desses em reator nuclear e a utilização de Espectroscopia Gama para identificação quantitativa dos elementos presentes nas amostras. As etapas de limpeza superficial, choque térmico e pulverização do cristal foram realizadas tal como no preparo das soluções-amostra utilizadas na ICP / AES.

Os tubos de poliestireno contendo as amostras, o padrão de sódio e os materiais de referência foram irradiados simultaneamente sob um fluxo de nêutrons de $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ em um reator TRIGA MARK IPR – R1 localizado no CDTN. Após a irradiação, utilizando-se Espectroscopia Gama e levando-se em conta o tempo de meia-vida dos radionuclídeos formados e a energia dos raios gama emitidos, os teores das impurezas presentes nas amostras foram quantificados. As etapas seguidas na AAN podem ser sintetizadas como:

- Limpeza Superficial* {
- Amostras de quartzo (lascas)
 - Limpeza superficial utilizando-se água destilada e deionizada
 - Secagem ao ar
- Preparo das amostra para irradiação* {
- Amostra pulverizada em gral de coríndon e reduzida a pó
 - Quartzo triturado lavado com água destilada e deionizada e filtrado a vácuo em funil de Büchner
 - Acondicionamento em tubos de poliestireno do pó de quartzo, do padrão de Sódio e dos materiais de referência
- Irradiação e contagem* {
- Tubos irradiados sob um fluxo de nêutrons de $6,6 \times 10^{11} \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ em um reator TRIGA MARK I IPR-R1 localizado no CDTN.
 - Utilizando-se Espectroscopia Gama, diversos elementos presentes amostra foram identificados quantitativamente, levando-se em conta o tempo de meia-vida dos radionuclídeos formados e a energia dos raios gama emitidos.

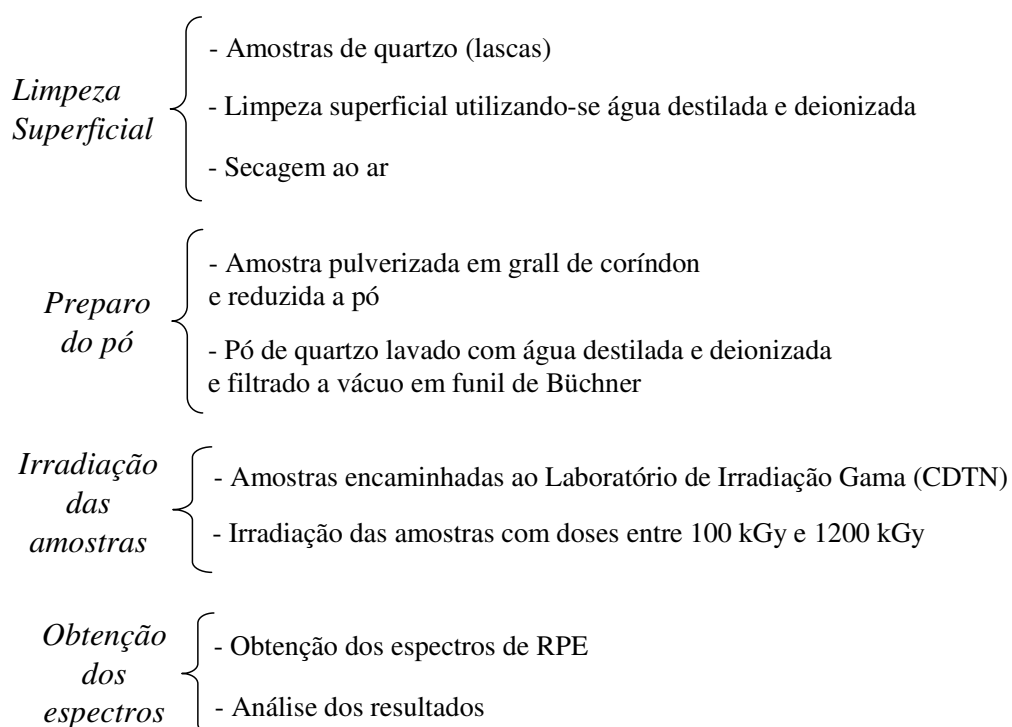
4.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica foi aplicada para caracterização dos defeitos e centros de cor existentes nas amostras utilizadas nesse trabalho. A partir dessa técnica foi possível analisar os efeitos gerados pela radiação gama nos materiais investigados.

Optou-se por obter espectros de RPE das amostras nas formas de pó e de cristal. Segundo Cortezão (2001), no caso do uso de amostras pulverizadas, o espectro de RPE fornece menos informações que no uso de cristais. Entretanto, é possível determinar os principais parâmetros do espectro e, com isso, identificar íons ou centros cujos parâmetros tenham sido previamente medidos em monocristais.

Para obtenção das amostras na forma de pó, essas foram submetidas às etapas de limpeza superficial, choque térmico e pulverização dos cristais tal como realizado no preparo das soluções-amostra na ICP/AES.

Amostras na forma de cristal e de pó foram enviadas para irradiação no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). As doses aplicadas variaram entre 100 kGy e 1200 kGy. Foram obtidos espectros de RPE das amostras nos estados natural, irradiada e aquecida. O tratamento térmico aplicado é idêntico ao utilizado nas Espectroscopias no Infravermelho e no Ultravioleta-Visível. Os espectros de RPE foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física da UFMG. A seguir é mostrado esquema das etapas seguidas para obtenção dos espectros de RPE.



4.5 ENSAIOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA

Os espectros de emissão termoluminescente (TL) dos minerais utilizados nesse trabalho foram obtidos após confecção de lâminas de dimensões 5×5×1 mm. Tais lâminas foram produzidas a partir de fragmentos de quartzo utilizando-se disco diamantado.

As lâminas obtidas foram submetidas ao mesmo tratamento térmico aplicado nas amostras destinadas às espectroscopias no infravermelho e no ultravioleta-visível. Após o aquecimento, as amostras foram irradiadas com doses de 100 mGy no Laboratório de Calibração de Dosímetros do CDTN. Nessa técnica foram aplicadas doses baixas para preservar o fotodetector da leitora termoluminescente.

O tratamento térmico aplicado durante a obtenção das curvas de emissão TL consistiu no aquecimento das amostras a temperaturas entre 50 °C e 300 °C a uma taxa de 10 °C/s e na manutenção das mesmas a 300 °C por oito segundos. O tempo de cada ciclo de aquecimento foi de trinta e três segundos. Foi utilizada leitora marca Harshaw, modelo 3500.

4.6 DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As técnicas de difração e fluorescência de raios x foram aplicadas no presente estudo para determinação das fases presentes nas amostras utilizadas e observação dos efeitos da radiação gama no padrão de difração das amostras estudadas. Assim, a partir da determinação das fases presentes foi possível garantir que os materiais selecionados são amostras de quartzo de alta pureza.

O processo de preparação de amostras nessas duas técnicas envolveu a limpeza superficial das mesmas, o choque térmico e a pulverização dos cristais. O pó obtido foi encaminhado para análise. As etapas de limpeza superficial, choque térmico e pulverização do cristal foram realizadas tal como no preparo das soluções-amostra utilizadas na ICP / AES.

Após a obtenção dos difratogramas das amostras no estado natural, essas foram enviadas ao LIG para irradiação com dose de 1200 kGy. Após a irradiação, novos difratogramas foram obtidos. Os difratogramas obtidos antes e após a irradiação foram

comparados para identificação de possíveis mudanças estruturais (formação de defeitos) ocorridas durante o processo.

Foram utilizados difratômetro da marca “Philips-PANalytical”, modelo PW-1710 (radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 30 mA, tensão de 40 kV e velocidade de varredura de 0,060°/s) e espectrômetro de fluorescência de raios x da marca “Shimadzu”, modelo EDX-720HS.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foi investigada, através da microscopia eletrônica de varredura, a morfologia da estrutura cristalina de amostras de ametista, prasiolita e citrino. Foi utilizado microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6360LV.

A preparação de amostras para análise no MEV foi realizada em seis etapas: corte do fragmento de quartzo para obtenção de lâmina fina, embutimento em resina termorrígida, lixamento, polimento em pano especial com pasta de diamante, ataque químico em meio ácido e metalização.

As lâminas foram obtidas através do corte de fragmentos de quartzo utilizando-se disco circular abrasivo. Durante essa etapa foi empregada refrigeração do disco com água fria para evitar o aquecimento excessivo do material e preservar o disco de corte. As lâminas obtidas foram embutidas em resina termorrígida. Esta montagem é a forma mais segura e ergonômica de lixar e polir amostras.

O conjunto amostra/resina foi lixado mediante uso de lixas de carbetto de silício fixadas em discos rotativos. Essa etapa se iniciou com lixa de granulometria 220, seguidas pelas lixas de 320, 400, 600 e 1200. Todo o processo foi realizado sob refrigeração com água.

O polimento foi realizado com panos especiais, colocados em pratos giratórios, sobre os quais foram depositadas pequenas quantidades de material abrasivo (pasta de diamante com granulometrias de 3 μm e 1 μm). Durante o polimento as amostras foram refrigeradas com a utilização de álcool. O ataque químico foi realizado através da imersão das amostras por sessenta segundos em Nital (ácido nítrico e álcool).

A etapa de metalização consistiu na precipitação, sob vácuo, de película micrométrica de carbono sobre a superfície das amostras, possibilitando a condução de corrente elétrica.

4.8 IRRADIAÇÃO DE CRISTAIS COM RAIOS UV

Para estudo da fotoestabilidade da cor apresentada pelos minerais utilizados nesse trabalho, amostras desses três materiais foram expostas à radiação ultravioleta proveniente de lâmpada de cura comumente empregada na secagem de tintas, vernizes, colas e outros revestimentos. A lâmpada utilizada, cujo espectro de emissão é mostrado na Figura 4.2, possui potência de 5000 W e é comercializada pela Germetec LTDA.

Como a radiação ultravioleta é danosa ao ser humano, os ensaios foram realizados em local devidamente isolado do meio externo. Para acionamento da lâmpada foi utilizado interruptor posicionado fora da sala de experimento, evitando a exposição de pessoas à radiação ultravioleta.

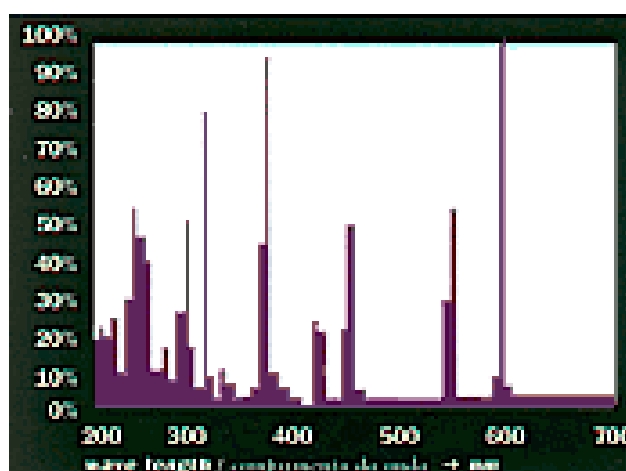


Figura 4.2: Espectro de emissão da lâmpada UV utilizada.

Lâminas dos minerais analisados foram alocadas a 22,5 cm da lâmpada UV. As lâminas foram obtidas de maneira idêntica às utilizadas nas espectroscopias no infravermelho e no ultravioleta/visível. Para evitar o aquecimento excessivo dos minerais, foi

posicionado junto a eles um ventilador de uso doméstico. Tal procedimento nos permitiu analisar os efeitos da radiação ultravioleta nestes materiais sem a interferência de efeitos térmicos. A Tabela IV.2 exibe a temperatura das amostras após sucessivos ciclos de exposição à radiação UV.

Tabela IV.2: Temperatura das amostras após sucessivos ciclos de exposição à radiação UV.

Temperatura (°C)	Tempo total de exposição (minutos)
35,2	1,5
42,0	10
45,8	20
50,2	40
50,0	60

Após cada ciclo de exposição, as lâminas foram analisadas através das espectroscopias no ultravioleta/visível e no infravermelho. As amostras foram expostas ao tempo máximo de sessenta minutos por ser o período necessário para que boa parte das lâminas perdesse toda coloração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS: IMPUREZAS E FASES PRESENTES NOS MATERIAIS ESTUDADOS

A Tabela V.1 e a Figura 5.1 exibem as concentrações obtidas por AAN e os valores certificados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) para o material de referência SOIL 7.

Tabela V.2: Valores medidos e certificados para o material de referência SOIL 7 (IAEA).

Elementos Determinados	Valor medido ($\mu\text{g/g}$)	Valor certificado ($\mu\text{g/g}$)
Al	46000 ± 1000	47000
Cl	Não detectado	Não detectado
Ti	3300 ± 300	3000
V	67 ± 3	66
Mn	620 ± 10	631
Au	Não detectado	Não detectado
Ga	$9,4 \pm 0,1$	10
Na	2300 ± 100	2400
K	12000 ± 1000	12100
Cr	63 ± 4	60
Fe	25000 ± 1000	25700
Co	$8,6 \pm 0,2$	8,9

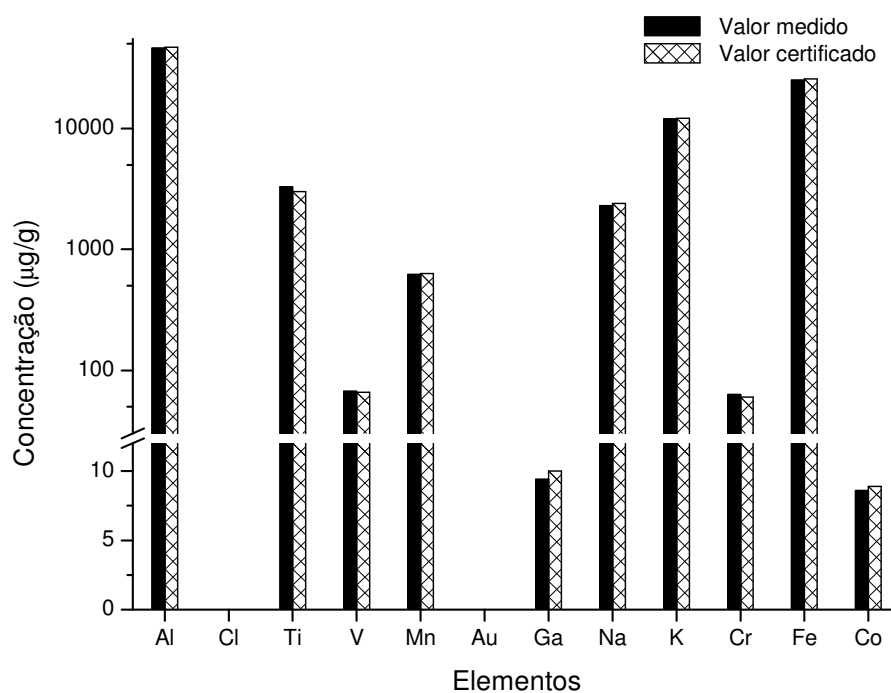


Figura 5.2: Concentrações obtidas e certificadas para o material de referência SOIL7.

A Tabela V.2 e a Figura 5.2 exibem as concentrações obtidas por AAN e os valores certificados pelo Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica (IGGE) para o material de referência GBW07602.

Tabela V.3: Valores medidos e certificados para o material de referência GBW07602 (IGGE).

Elementos Determinados	Valor medido ($\mu\text{g/g}$)	Valor certificado ($\mu\text{g/g}$)
Al	2200 ± 100	2140 ± 180
Cl	11000 ± 1000	11300
Ti	Não detectado	95 ± 13
V	Não detectado	$2,4 \pm 0,2$
Mn	54 ± 7	58 ± 3
Au	Não detectado	Não detectado
Ga	Não detectado	0,26
Na	10000 ± 1000	11000 ± 600
K	7800 ± 200	8500 ± 300
Cr	Não detectado	$2,3 \pm 0,2$
Fe	960 ± 30	1020 ± 40
Co	$0,42 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$

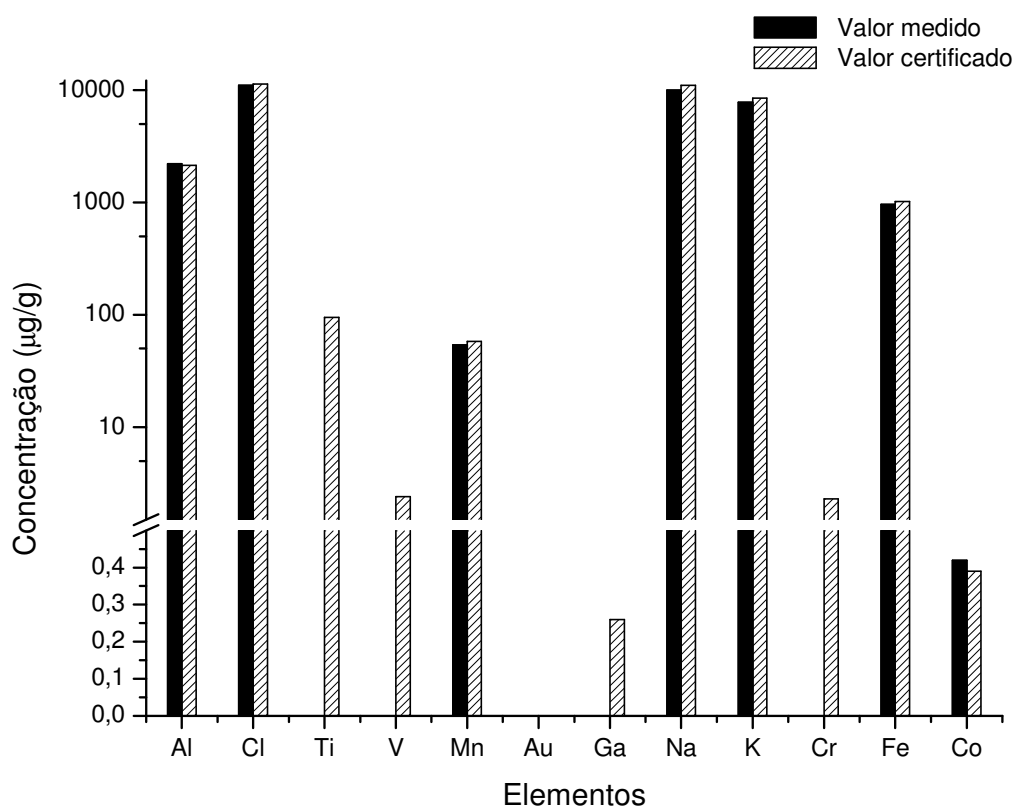


Figura 5.3: Concentrações obtidas e certificadas para o material de referência GBW07602.

A Tabela V.3 e a Figura 5.3 exibem as concentrações obtidas por AAN e os valores certificados pelo Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica (IGGE) para o material de referência GBW07603.

Tabela V.4: Valores medidos e certificados para o material de referência GBW07603 (IGGE)

Elementos Determinados	Valor medido ($\mu\text{g/g}$)	Valor certificado ($\mu\text{g/g}$)
Al	2000 ± 100	2000 ± 200
Cl	19000 ± 1000	19200
Ti	Não detectado	95 ± 14
V	Não detectado	$2,4 \pm 0,2$
Mn	51 ± 6	61 ± 3
Au	Não detectado	Não detectado
Ga	Não detectado	0,32
Na	19000 ± 1000	19600 ± 1000
K	9200 ± 600	9200 ± 600
Cr	$2,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
Fe	970 ± 40	1070 ± 40
Co	$0,47 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,03$

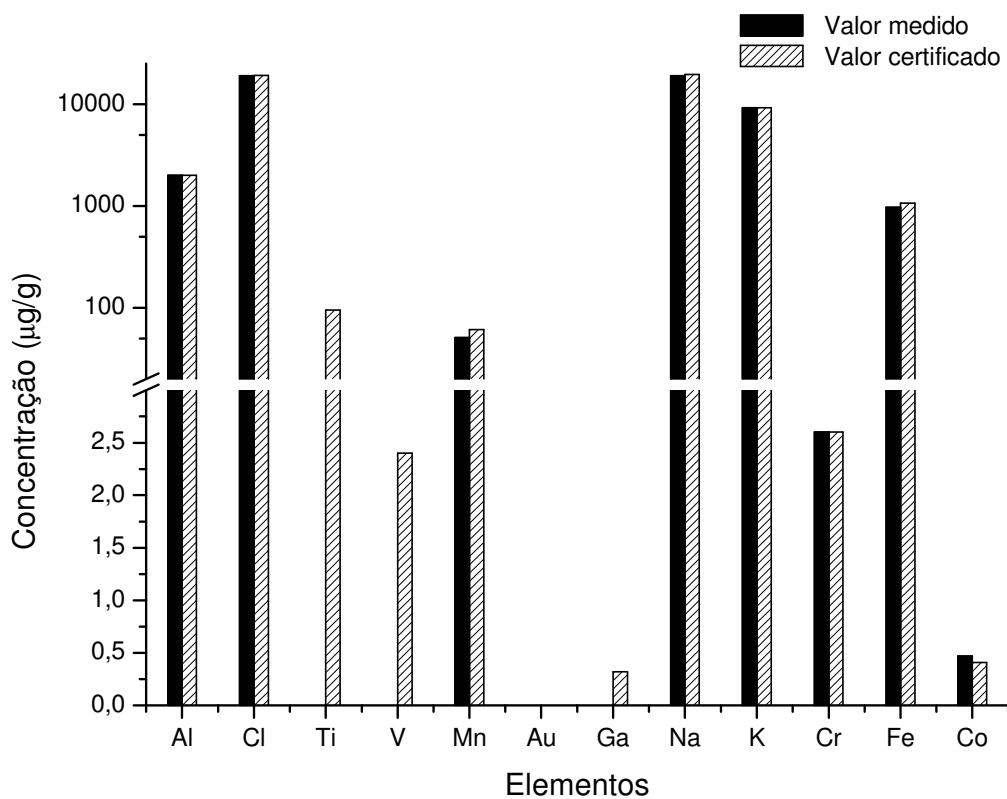


Figura 5.4: Valores medidos e certificados para o material de referência GBW07603

Através dos dados apresentados, verifica-se que as variações de concentrações determinadas frente aos valores certificados são, de maneira geral, pequenas. Isso conduz a uma validação dos parâmetros utilizados nas análises tais como fluxo de nêutrons, tempo de irradiação e decaimento, limite de detecção e calibração do detector na espectrometria gama.

As Tabelas V.4 e V.5 exibem os teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse trabalho obtidos por Análise por Ativação Neutrônica.

Tabela V. 5: Teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse trabalho obtidos por Análise por Ativação Neutrônica. ND (não detectado) significa que o teor da correspondente impureza é inferior ao limite de detecção da técnica.

<i>Amostra</i>	<i>Al (μg/g)</i>	<i>Cl (μg/g)</i>	<i>Ti (μg/g)</i>	<i>V (μg/g)</i>	<i>Mn (μg/g)</i>	<i>Au (μg/g)</i>
Citrino - Rio Grande do Sul	1200 ± 100	250 ± 50	ND	ND	ND	0,006 ± 0,001
Ametista - Brumado (BA)	1100 ± 100	ND	ND	ND	ND	ND
Ametista - Felício dos Santos (MG)	1200 ± 100	390 ± 60	ND	ND	ND	ND
Ametista - Santa Maria (RS)	1200 ± 100	470 ± 70	ND	ND	ND	ND
Ametista - Origem desconhecidas	1200 ± 100	390 ± 60	ND	ND	ND	ND
Prasiolita - Marabá (PA)	1300 ± 100	230 ± 50	ND	ND	ND	ND
Prasiolita - Uberlândia (MG)	1300 ± 100	230 ± 50	ND	ND	ND	ND
Prasiolita - Montezuma (MG)	1400 ± 100	300 ± 60	ND	ND	ND	ND
Prasiolita - Bolívia	1300 ± 100	ND	ND	ND	ND	0,018 ± 0,001
Prasiolita - Tocantins	1600 ± 100	330 ± 70	ND	ND	ND	ND
Ametista - Espírito Santo	1200 ± 100	450 ± 70	ND	ND	ND	0,008 ± 0,001
Ametista Sintética - Rússia	1200 ± 100	490 ± 70	ND	ND	ND	0,005 ± 0,001
Ametista - Nova Era (MG)	1300 ± 100	240 ± 50	ND	ND	ND	ND
Ametista - Brejinho das Ametistas (BA)	1100 ± 100	340 ± 60	ND	ND	ND	ND

Tabela V.6: Teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse estudo obtidos por Análise por Ativação Neutrônica (continuação). ND (não detectado) significa que o teor da correspondente impureza é inferior ao limite de detecção da técnica.

<i>Amostra</i>	<i>Ga (μg/g)</i>	<i>Na (μg/g)</i>	<i>K (μg/g)</i>	<i>Cr (μg/g)</i>	<i>Fe (μg/g)</i>	<i>Co (μg/g)</i>
Citrino - Rio Grande do Sul	0,44 ± 0,02	57 ± 1	18 ± 1	ND	70 ± 10	ND
Ametista - Brumado (BA)	0,46 ± 0,02	33 ± 1	4,1 ± 0,4	ND	ND	ND
Ametista - Felício dos Santos (MG)	0,50 ± 0,02	32 ± 1	7,3 ± 0,5	ND	ND	ND
Ametista - Santa Maria (RS)	0,63 ± 0,2	64 ± 1	27 ± 1	ND	140 ± 20	ND
Ametista - Origem desconhecidas	0,84 ± 0,02	65 ± 1	10 ± 1	ND	ND	7,7 ± 0,5
Prasiolita - Marabá (PA)	0,71 ± 0,02	68 ± 1	62 ± 1	ND	ND	ND
Prasiolita - Uberlândia (MG)	0,92 ± 0,06	140 ± 10	89 ± 3	ND	ND	ND
Prasiolita - Montezuma (MG)	2,2 ± 0,1	210 ± 10	60 ± 2	ND	140 ± 10	ND
Prasiolita - Bolívia	1,7 ± 0,1	140 ± 10	36 ± 2	ND	ND	0,05 ± 0,01
Prasiolita - Tocantins	7,3 ± 0,1	250 ± 10	200 ± 10	ND	ND	ND
Ametista - Espírito Santo	0,14 ± 0,01	21 ± 1	ND	ND	74 ± 8	ND
Ametista Sintética - Rússia	ND	24 ± 1	75 ± 2	ND	84 ± 8	1,4 ± 0,1
Ametista - Nova Era (MG)	2,4 ± 0,1	78 ± 1	36 ± 1	ND	ND	ND
Ametista - Brejinho das Ametistas (BA)	1,2 ± 0,1	44 ± 1	ND	ND	33 ± 5	ND

O alto teor de alumínio exibido na Tabela V.4 para todas as amostras se deve à ativação de grande parte dos átomos de silício presentes na rede do quartzo durante a etapa de irradiação. Essa reação consiste na transmutação* do silício em alumínio via captura de nêutrons. Portanto, boa parte do sinal característico do alumínio detectado na espectrometria gama se deve a átomos de silício transmutados.

A Tabela V.6 exhibe os teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas nesse trabalho obtidos por Espectrometria de Emissão por Plasma. Pode-se notar que amostras que possuem alto teor de ferro apresentam baixa concentração de alumínio e vice-versa. Isso sugere a competição entre átomos de ferro e alumínio na substituição do silício na rede durante a formação do cristal.

Tabela V.7: Teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas no presente estudo obtidos por Espectrometria de Emissão por Plasma. Os valores precedidos pelo símbolo “<” indicam que a correspondente impureza se encontra em teor inferior ao limite de detecção do equipamento.

<i>Amostra</i>	<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Co</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Cr</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>K</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Li</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Na</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Ni</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Ti</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>V</i> ($\mu\text{g/g}$)
Ametista - Felício dos Santos (MG)	104,00	< 2,00	< 4,00	30,00	< 10,00	4,55	3,53	30,90	< 4,00	7,00	< 1,00
Prasiolita - Marabá (PA)	171,70	< 2,00	< 4,00	< 3,00	67,50	5,13	2,56	46,80	< 4,00	1,83	< 1,00
Prasiolita - Montezuma (MG)	155,60	< 2,00	< 4,00	3,21	30,00	4,77	2,56	86,40	< 4,00	1,74	< 1,00
Prasiolita - Bolívia	137,80	< 2,00	< 4,00	16,80	50,20	9,14	2,62	48,20	< 4,00	2,78	< 1,00
Ametista - Espírito Santo	93,60	< 2,00	< 4,00	136,30	12,90	13,40	2,36	< 5,00	< 4,00	4,71	< 1,00
Prasiolita - Uberlândia (MG)	224,20	< 2,00	< 4,00	13,80	93,10	11,20	2,52	113,20	< 4,00	< 1,00	< 1,00
Ametista - Brumado (BA)	< 10,0	< 2,00	< 4,00	28,70	20,90	0,68	2,45	33,60	< 4,00	< 1,00	< 1,00
Ametista - Santa Maria (RS)	13,10	< 2,00	< 4,00	132,10	36,40	4,46	2,63	45,30	< 4,00	1,38	< 1,00
Ametista - Brejinho das ametistas (BA)	11,80	< 2,00	< 4,00	51,10	29,50	3,40	2,68	19,50	< 4,00	< 1,00	< 1,00
Ametista - Nova Era (MG)	108,60	< 2,00	< 4,00	50,60	20,30	18,90	2,58	32,60	< 4,00	< 1,00	< 1,00
Prasiolita - Tocantins	313,40	< 2,00	< 4,00	9,65	153,50	6,86	2,67	175,50	< 4,00	< 1,00	< 1,00
Citrino - Rio Grande do Sul	15,20	< 2,00	< 4,00	53,00	23,60	1,32	2,51	17,50	< 4,00	1,19	< 1,00
Ametista - Origem desconhecida	34,10	< 2,00	< 4,00	20,50	20,90	< 0,50	2,60	25,80	< 4,00	< 1,00	< 1,00

Os teores das impurezas obtidos por AAN e ICP/AES são, de maneira geral, bastante semelhantes. As variações encontradas são muito pequenas, considerando que tais concentrações são da ordem de grandeza de partes por milhão. Isso valida as etapas seguidas em ambas as técnicas para obtenção desses teores (ver Figuras 4.3 e 4.4).

Em todas as amostras de ametista foi obtido considerável teor de ferro. Assim, fica evidenciado o papel do ferro na formação da cor nesse material. Nas amostras de

prasiolita nota-se alto teor de alumínio e baixo de ferro, explicando porque sinais de absorção relativos ao Fe^{3+} nas espectroscopias no infravermelho, no ultravioleta/visível e na ressonância paramagnética eletrônica possuem baixas intensidades. Os elevados teores de sódio e potássio obtidos explicam as altas intensidades das bandas de absorção em 3436 cm^{-1} e 3585 cm^{-1} . Conforme será discutido mais adiante, Kats (1962) atribuiu essas bandas aos centros $[\text{Na}_i - \text{OH}]$ e $[\text{K}_i - \text{OH}]$, respectivamente.

A Tabela V.7 exhibe os teores das fases observadas nas amostras investigadas obtidos por Difractometria de raios X. Pode-se perceber que em todas as amostras o teor de sílica obtido é superior a 97 %. Constata-se, desse modo, se tratar de amostras de quartzo de alta pureza.

Tabela V.8: Teores das fases presentes nas amostras investigadas obtidos por Difractometria de raios X.

Amostra	Mineral Identificado	
	Predominante (> 97%)	Traço (< 3%)
Ametista - Origem desconhecida	Quartzo	-
Prasiolita - Bolívia	Quartzo	Fe_2O_3
Ametista - Brejinho das ametista (BA)	Quartzo	-
Ametista - Brumado (BA)	Quartzo	ZrSiO_4
Citrino - Rio Grande do Sul	Quartzo	Ferrita
Ametista - Espírito Santo	Quartzo	-
Ametista - Nova Era (MG)	Quartzo	-
Prasiolita - Tocantins	Quartzo	CaCO_3
Ametista - Santa Maria (RS)	Quartzo	Fe_2O_3
Ametista - Felício dos Santos (MG)	Quartzo	CaCO_3
Prasiolita - Marabá (PA)	Quartzo	FeO
Prasiolita - Montezuma (MG)	Quartzo	CaCO_3 / Cristobalita
Prasiolita - Uberlândia (MG)	Quartzo	CaCO_3

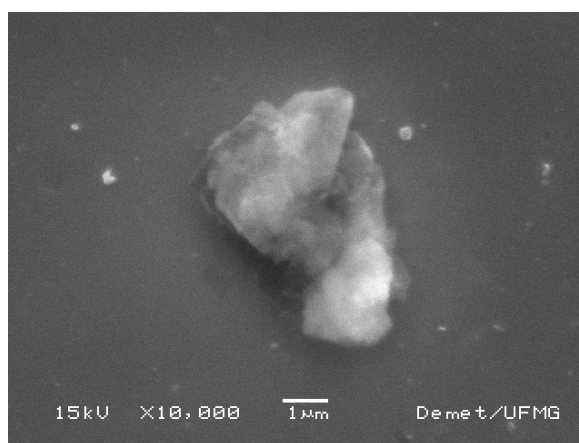
Foram obtidos difratogramas antes e após a exposição das amostras a dose maciça de radiação gama (1200 kGy). Não foram observadas mudanças significativas nos espectros obtidos. Isso comprova que a irradiação do quartzo com fótons de alta energia gera majoritariamente ionizações na rede cristalina e não deslocamento de átomos de suas posições de equilíbrio.

A Tabela V.8 mostra os teores das impurezas presentes nas amostras utilizadas neste trabalho obtidos por Fluorescência de raios X. Tal como na Difractometria de raios X, foi observado elevado teor de sílica (superior a 97 %) confirmando se tratar de amostras de quartzo altamente puro. A discrepância existente entre os teores das fases obtidos por Fluorescência e Difração de raios X se deve às limitações de cada técnica na determinação dos teores de certos compostos quando presentes em baixas concentrações. Nas duas técnicas, pode ocorrer de dois compostos distintos possuírem picos de difração ou energia de raios X característicos muito próximos, sendo de difícil distinção qual sinal provém de cada composto. Portanto, não se deve desprezar os teores obtidos por nenhuma das duas técnicas.

A Figura 5.4 exibe imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de amostra de ametista proveniente do Estado do Rio Grande do Sul. Observamos a presença de particulados de Fe_2O_3 na matriz de quartzo. A comprovação de que se tratava de particulados de ferro veio através do uso da espectroscopia dispersiva de energia (EDS). De acordo com as Tabelas V.7 e V.8, era de se esperar que esses particulados pudessem ser vistos mediante o uso de microscopia de alta resolução.

Tabela V.9: Teores das impurezas nas amostras estudadas obtidos por fluorescência de raios X.

Amostra	% SiO₂	% SO₃	% Fe₂O₃	% CuO	% Au₂O	% ZnO	% Al₂O₃	% NiO	% WO₃	% MnO
<i>Ametista - Origem desconhecida</i>	97,70	1,05	0,51	0,22	-	-	-	-	-	-
<i>Prasiolita - Bolívia</i>	98,90	-	-	0,20	0,73	0,17	-	-	-	-
<i>Citrino - Rio Grande do Sul</i>	97,10	0,89	2,00	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ametista - Santa Maria (RS)</i>	97,00	1,03	1,67	-	-	-	-	0,27	-	-
<i>Ametista - Espírito Santo</i>	98,80	1,00	-	0,20	-	-	-	-	-	-
<i>Ametista - Brejinho das Ametistas (BA)</i>	100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Prasiolita - Uberlândia (MG)</i>	97,30	1,30	-	0,24	-	-	-	-	1,16	-
<i>Prasiolita - Marabá (PA)</i>	99,10	0,90	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Prasiolita - Tocantins</i>	98,00	1,16	0,37	0,19	-	-	-	-	-	0,20
<i>Ametista - Felício dos Santos (MG)</i>	99,00	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ametista - Brumado (BA)</i>	98,70	0,87	-	0,21	-	0,19	-	-	-	-
<i>Prasiolita - Montezuma (MG)</i>	98,50	1,06	-	-	-	0,17	-	0,03	-	-
<i>Ametista - Nova Era (MG)</i>	99,80	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-

**Figura 5.4:** Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de particulados de ferro em matriz de quartzo.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

5.2.1 FTIR EM BAIXAS TEMPERATURAS

No presente trabalho, os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras investigadas foram obtidos à temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Espectros de infravermelho obtidos em baixas temperaturas apresentam bandas de absorção mais intensas e melhor definidas (ver Figura 5.5), permitindo observar detalhes que não são visíveis à temperatura ambiente.

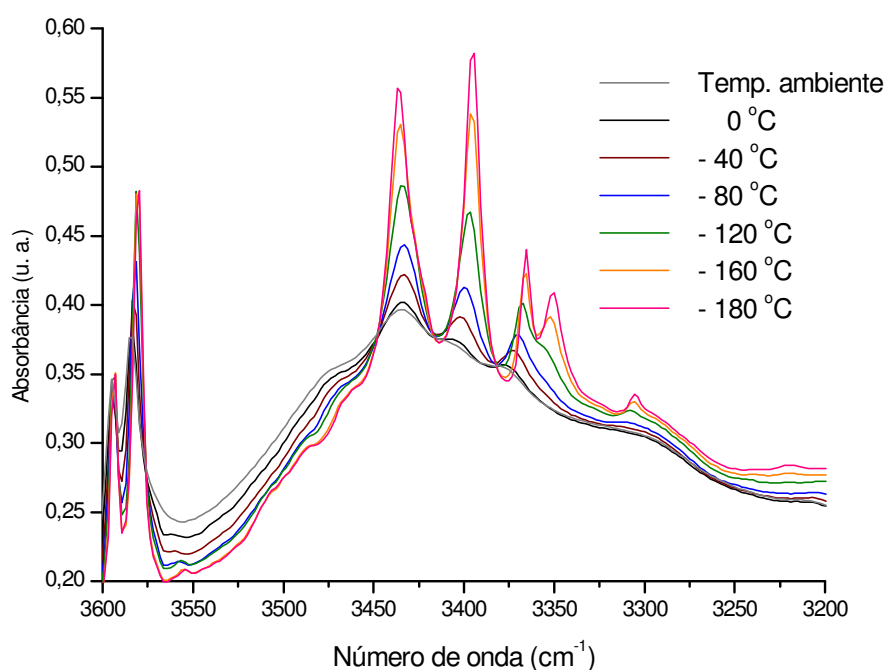


Figura 5.5: Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos em diferentes temperaturas de amostra de amêstisa natural de origem desconhecida.

A razão para tal diferença é que em temperaturas suficientemente baixas são observados fenômenos físicos tais como:

- Minimização da vibração da rede cristalina, implicando num menor tempo de amortecimento dos modos de vibração ou tempo de vida dos fônons da rede. Isso produz uma vibração mais harmônica de todo o sistema (BARDEEN et al, 1957; MOREIRA, 2007);
- Presença de um maior número de moléculas ocupando os estados fundamentais rotacional e translacional (CHURCHILL, 2006).

Uma molécula diatômica tal como o H_2 possui seis graus de liberdade que podem ser divididos em três tipos básicos de movimento: vibração, rotação e translação. No modelo clássico da Figura 5.6, três coordenadas (x, y, z) são necessárias para descrever a localização do centro de massa da molécula diatômica; dois ângulos (θ, ϕ) são requeridos para retratar a orientação no espaço do eixo de ligação entre os dois átomos e é preciso uma coordenada (ρ) para especificar a posição relativa entre ambos. Partindo-se da mecânica quântica, isso significa que o estado da molécula diatômica pode ser descrito usando-se seis números quânticos: três translacionais, dois rotacionais e um vibracional. Mudanças nesses números quânticos correspondendo a transições de um estado quântico para outro podem ser induzidas através da absorção de um fóton de energia apropriada. Essa é a essência da espectroscopia na região do infravermelho na qual a absorção de fótons pelo material nos fornece a dinâmica quântica do sistema.

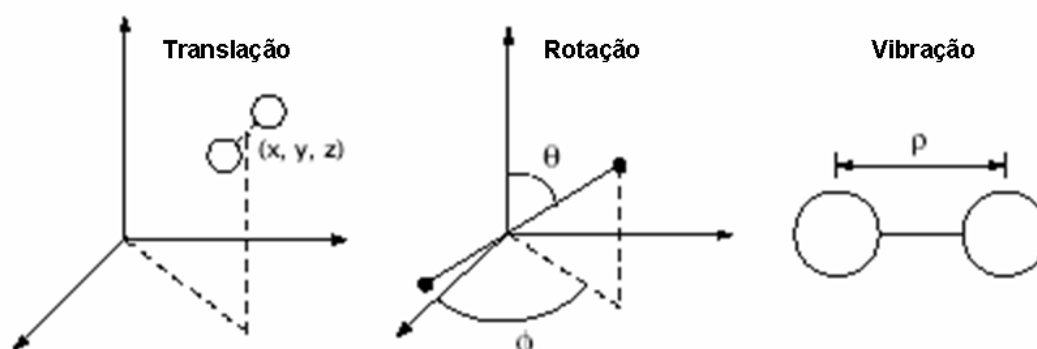


Figura 5.6: Representação clássica dos seis graus de liberdade de uma molécula diatômica (CHURCHILL, 2006).

Em uma molécula diatômica, quando os átomos se encontram suficientemente afastados, não há interação significativa entre eles de tal forma que a energia potencial do sistema se aproxima assintoticamente de um valor constante quando $\rho \rightarrow \infty$. De outra forma, quando $\rho \rightarrow 0$, a forte repulsão coulombiana existente entre os orbitais eletrônicos e os núcleos dos dois átomos faz com que a energia potencial do sistema se aproxime de $+\infty$. Portanto, existirá uma distância de equilíbrio $\rho = \rho_e$ na qual a energia do sistema será mínima. A Figura 5.7 exibe a variação da energia potencial do sistema em função de ρ .

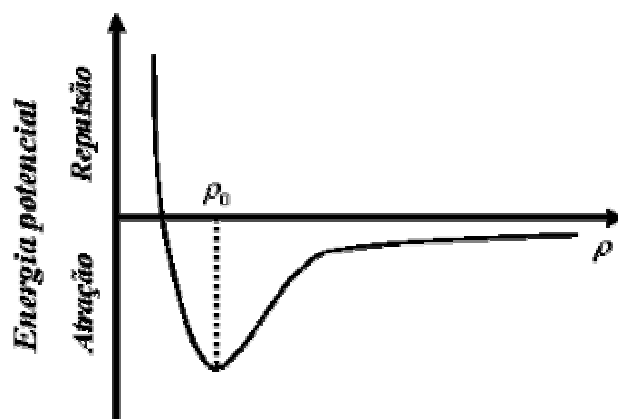


Figura 5.7: Energia potencial em função da distância interatômica para molécula diatômica.

Em distâncias interatômicas próximas de ρ_e , pode-se notar que a energia potencial do sistema possui a forma de uma parábola. Assim, para deslocamentos próximos do equilíbrio a energia potencial do sistema é dada por

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (5.1)$$

onde h é a constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV.s) e ν é a frequência de vibração da molécula. A Equação (5.1) expressa a quantização da energia de vibração do sistema. Assim, para os diversos níveis de energia vibracional obtém-se

$$E_0 = \frac{h\nu}{2} \quad \text{para } n = 0$$

$$E_1 = \frac{3h\nu}{2} \quad \text{para } n = 1$$

$$E_2 = \frac{5h\nu}{2} \quad \text{para } n = 2$$

$$E_3 = \frac{7h\nu}{2} \quad \text{para } n = 3$$

⋮

Pode-se facilmente mostrar que a diferença de energia entre esses níveis é dada por

$$E_1 - E_0 = \frac{3}{2}h\nu - \frac{1}{2}h\nu = h\nu$$

$$E_2 - E_1 = \frac{5}{2}h\nu - \frac{3}{2}h\nu = h\nu$$

$$E_3 - E_2 = \frac{7}{2}h\nu - \frac{5}{2}h\nu = h\nu$$

⋮

Portanto, a curva de energia potencial vibracional para uma dada molécula em distâncias interatômicas próximas à posição de equilíbrio (região onde existe um potencial harmônico) terá a forma mostrada na Figura 5.8.

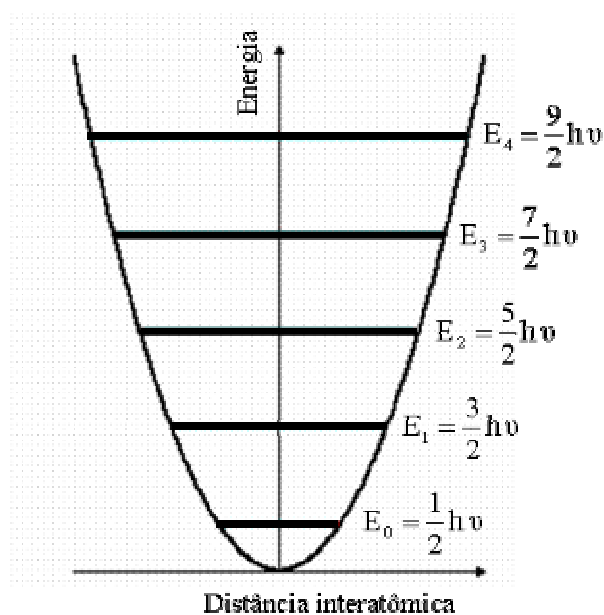


Figura 5.8: Esquema da quantização da energia vibracional de uma molécula.

A partir dessas observações é possível calcular as energias de excitação para os grupos funcionais estudados na espectroscopia do infravermelho. A região espectral utilizada nessa técnica é a do infravermelho médio, que varia entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

Utilizando-se a relação

$$E = h\nu \tag{5.2}$$

é possível estimar a variação da energia dos fótons utilizados na técnica. Desse modo, na espectroscopia do infravermelho são utilizados fótons com energias entre 50 meV e 500 meV. Pode-se provar que as energias utilizadas são muito maiores que a energia de vibração de uma rede cristalina à temperatura ambiente, já que essa é dada por

$$E_{\text{rede}} = kT \quad (5.3)$$

onde k é a constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

Para uma rede à temperatura ambiente:

$$E_{\text{rede}} = 8,62 \times 10^{-5} (\text{eV/K}) \times 300 (\text{K})$$

$$E_{\text{rede}} \approx 26 \text{ meV}$$

Na espectroscopia do infravermelho são induzidas transições nas moléculas constituintes do material do estado vibracional fundamental para estados excitados. Conforme descrito na Equação (5.1), as energias vibracionais das moléculas são quantizadas. Portanto, na espectroscopia do infravermelho são observados grupos funcionais cujas diferenças de energia entre estados quânticos vibracionais adjacentes estão entre 50 meV e 500 meV. Como a energia de vibração da rede cristalina à temperatura ambiente é 26 meV, pode-se concluir que em temperaturas próximas da ambiente todas as moléculas constituintes do material se encontram no estado vibracional fundamental. Assim, para se observar uma ocupação significativa de estados vibracionais excitados por moléculas do material seria necessário aquecê-lo à temperatura de aproximadamente 310 °C. A Figura 5.9 exhibe esquema da ocupação de estados quânticos vibracionais por molécula diatômica em função da temperatura do sistema.

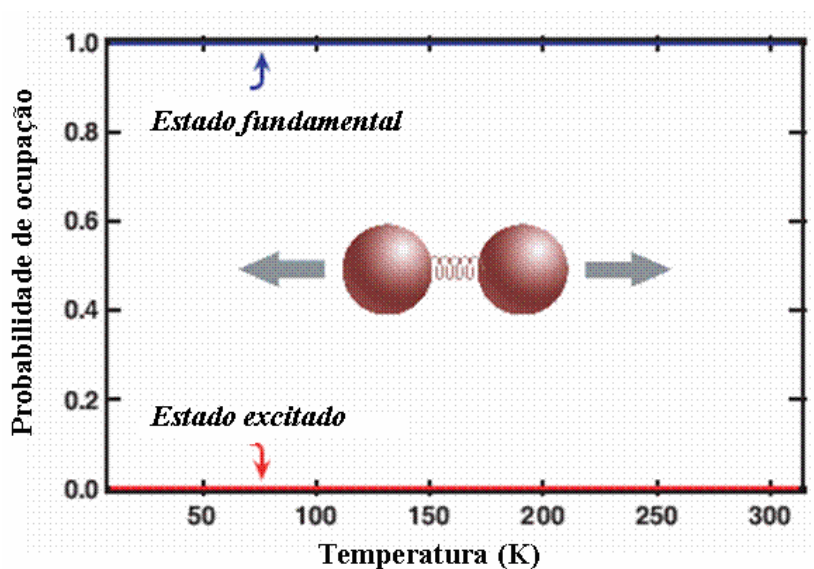


Figura 5.9: Probabilidade de ocupação de estado vibracional fundamental e excitado por moléculas de H₂ em função da temperatura. A probabilidade de ocupação de estados excitados à temperatura ambiente é nula (CHURCHILL, 2006).

No espaço livre, uma molécula diatômica exibe movimento rotacional quantizado nos dois graus de liberdade requeridos para especificar a orientação no espaço do eixo de ligação entre os dois átomos. Da mecânica clássica é sabido que o momento angular (L) e a energia (E) da molécula quando essa descreve movimento rotacional são dadas por

$$L = I\omega, \text{ e} \quad (5.4)$$

$$E = \frac{L^2}{2I}, \quad (5.5)$$

onde ω é a velocidade angular e I é o momento de inércia do sistema. O momento de inércia, por sua vez, é dado por

$$I = \mu r^2 \quad (5.6)$$

onde μ é a massa reduzida e r é o comprimento da ligação entre os átomos.

Quanticamente, o momento angular da molécula só pode assumir valores que sejam múltiplos inteiros de $\frac{h}{2\pi}$, sendo

$$L = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.7)$$

onde J é o número quântico rotacional. A energia de um estado rotacional, caracterizado por J , será dada por

$$E_{\text{rot.}} = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{J(J+1)}{2I} \right). \quad (5.8)$$

De maneira geral, a diferença de energia entre dois níveis rotacionais adjacentes corresponde a radiações de frequências da ordem de grandeza das microondas ($\nu \approx 10^{11}$ Hz). Fótons com frequências na região espectral das microondas possuem energia de aproximadamente 0,4 meV, valor muito inferior à energia de vibração da rede à temperatura ambiente (26 meV). Portanto, à temperatura ambiente níveis rotacionais excitados se encontram substancialmente populados. Dessa forma, o resfriamento do material a baixas temperaturas diminui bastante a ocupação de níveis rotacionais excitados pelas moléculas constituintes do mesmo, implicando no afinamento das bandas de absorção no infravermelho.

Se forem representadas graficamente as estruturas dos níveis de energia rotacional e vibracional em função dos respectivos números quânticos, será fácil perceber porque os dois tipos de movimentos são excitados em temperaturas distintas (ver Figura 5.10).

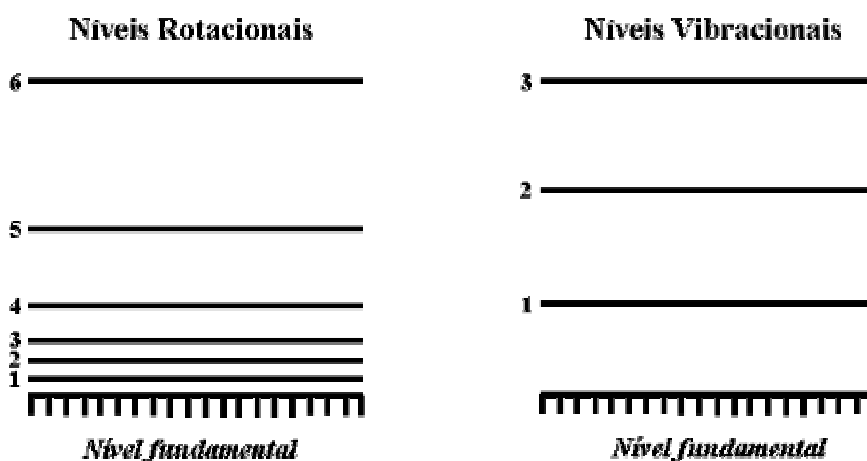


Figura 5.10: Representação esquemática da estrutura dos níveis de energia rotacional e vibracional de uma molécula (DE DEUS et al, 2000).

A Figura 5.11 exibe esquema da ocupação de estados quânticos rotacionais por molécula diatômica em função da temperatura do sistema.

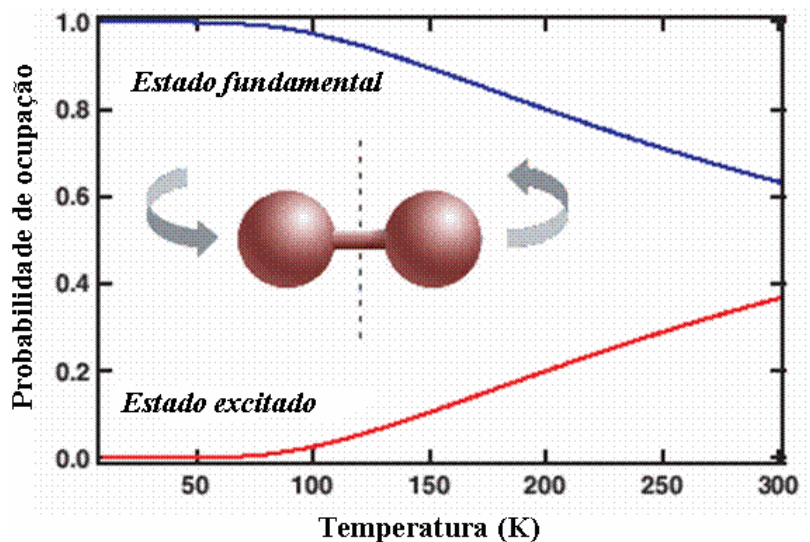


Figura 5.11: Probabilidade de ocupação de estado rotacional fundamental e excitado por moléculas de H_2 em função da temperatura. À temperatura ambiente há significativa ocupação de estados excitados (CHURCHILL, 2006).

Churchill (2006) afirma que a energia translacional de um sistema é dada por

$$E_{\text{trans.}} = \left(n + \frac{3}{2} \right) h \nu, \quad (5.9)$$

onde n é o número quântico translacional.

Novamente, a diferença de energia entre níveis adjacentes será dada por $h\nu$. Entretanto, para induzir transições entre níveis de energia translacionais adjacentes, a energia necessária é ainda menor que para níveis de energia rotacionais. Portanto, à temperatura ambiente grande parte dos níveis de energia translacional excitados está ocupada. A Figura 5.12 exibe esquema de ocupação de estados quânticos translacionais por molécula diatômica em função da temperatura do sistema.

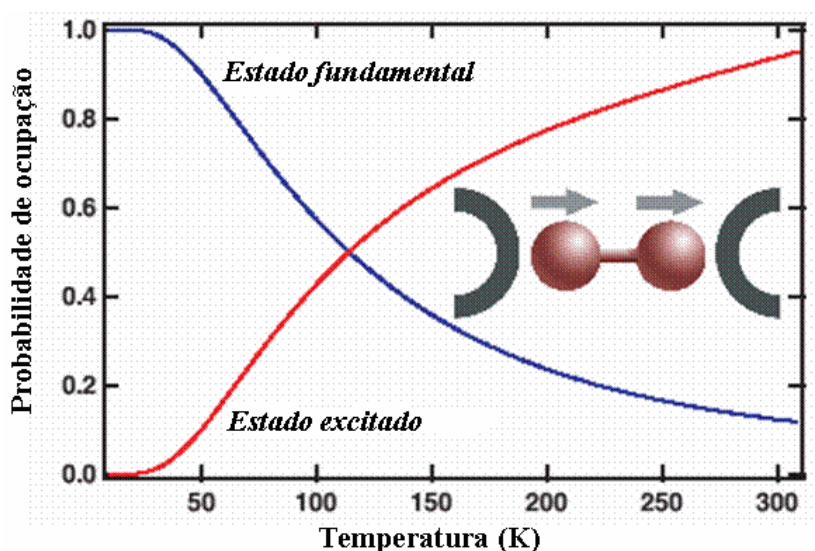


Figura 5.12: Probabilidade de ocupação de estado translacional fundamental e excitado por moléculas de H₂ em função da temperatura. À temperatura ambiente o estado fundamental está quase vazio (CHURCHILL, 2006).

Portanto, o resfriamento de sistemas a baixas temperaturas induz o aumento da probabilidade de ocupação do estado fundamental rotacional e translacional por moléculas constituintes do material. Isso provoca o afinamento das bandas de absorção no espectro de infravermelho do mesmo, pois torna permitidos apenas determinados estados quânticos.

5.2.2 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NOS ESPECTROS DE FTIR DOS MATERIAIS INVESTIGADOS

As Figuras 5.13 a 5.17 exibem espectros de absorção no infravermelho obtidos à temperatura ambiente de amostras de ametista e prasiolita nos estados irradiadas e aquecidas.

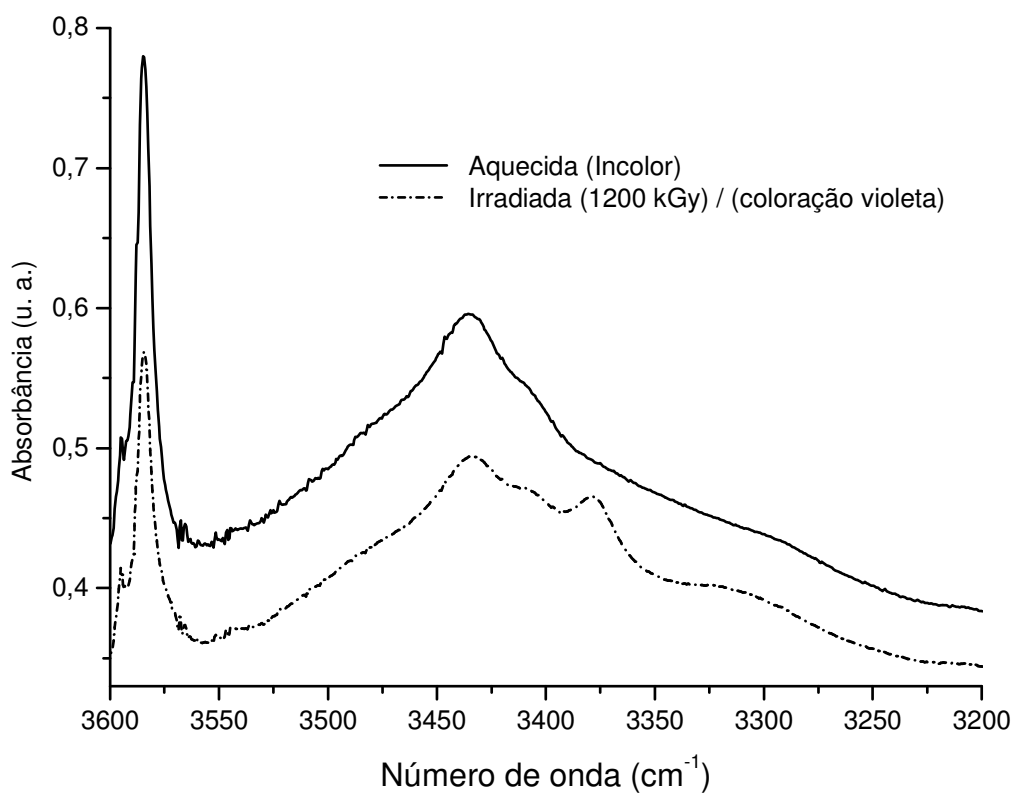


Figura 5.13: Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametista natural proveniente do município de Nova Era (MG).

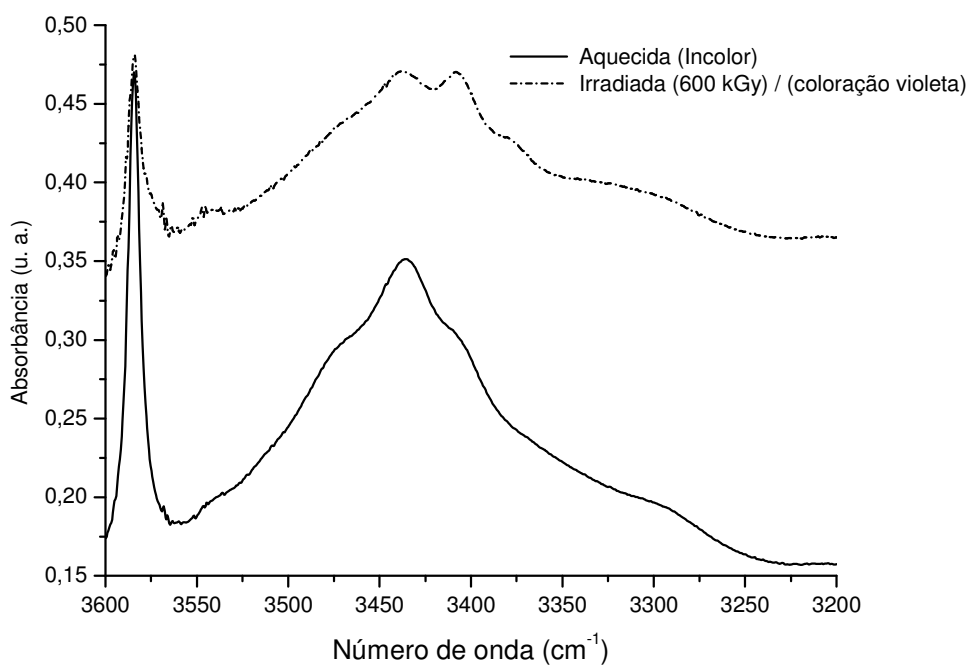


Figura 5.14: Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametista sintética produzida na Rússia.

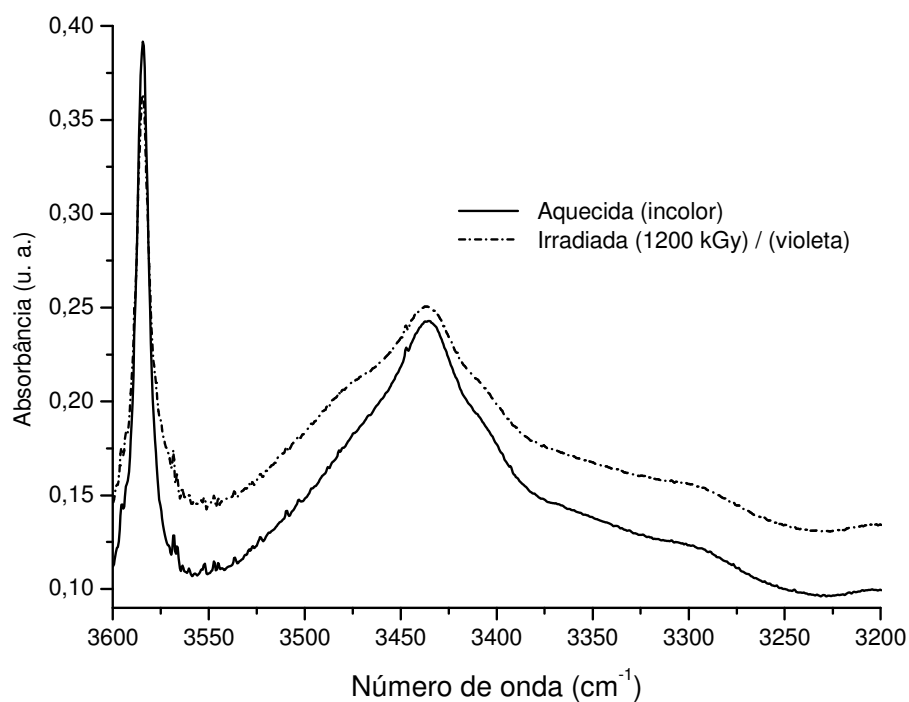


Figura 5.15: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametrino* natural oriunda da mina de Anahí* (Bolívia). Para obtenção desse espectro foi utilizada a porção violeta do cristal.

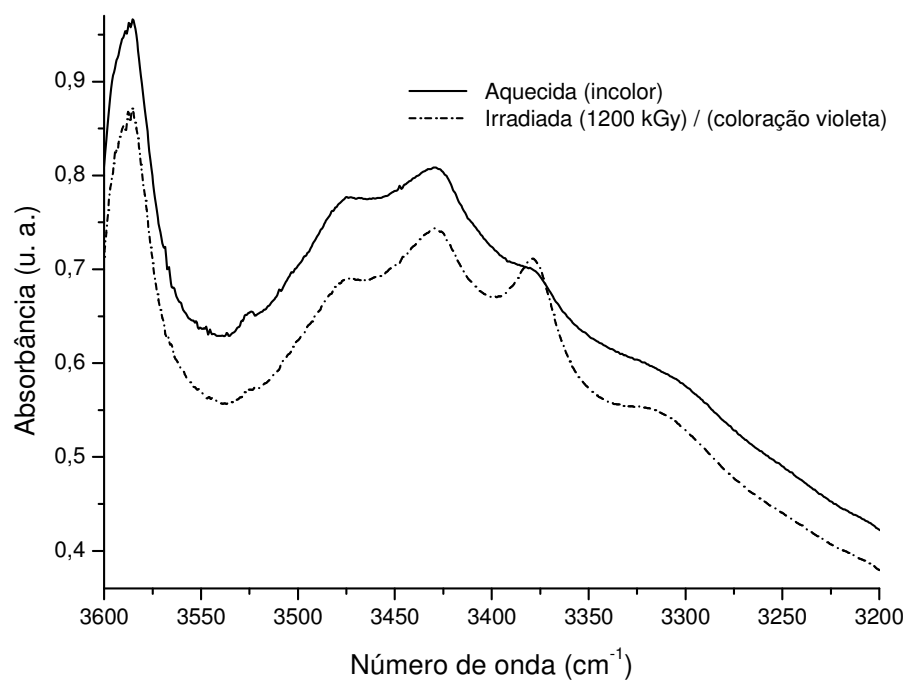


Figura 5.16: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Montezuma(MG).

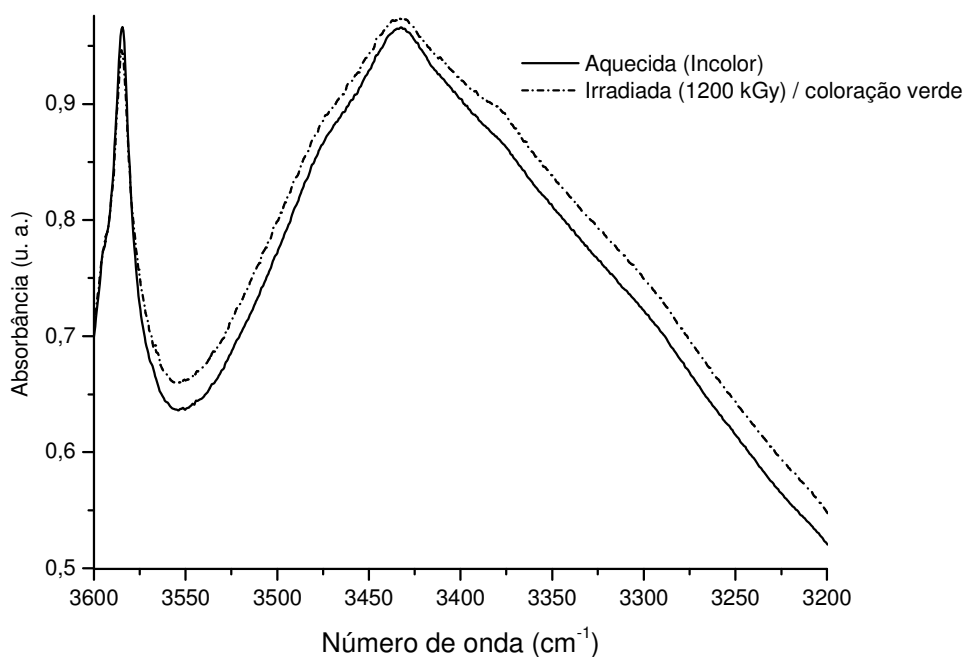


Figura 5.17: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Marabá (PA).

As Figuras 5.18 e 5.19 exibem espectros de absorção no infravermelho de amostra de citrino e ametrino antes e após irradiação.

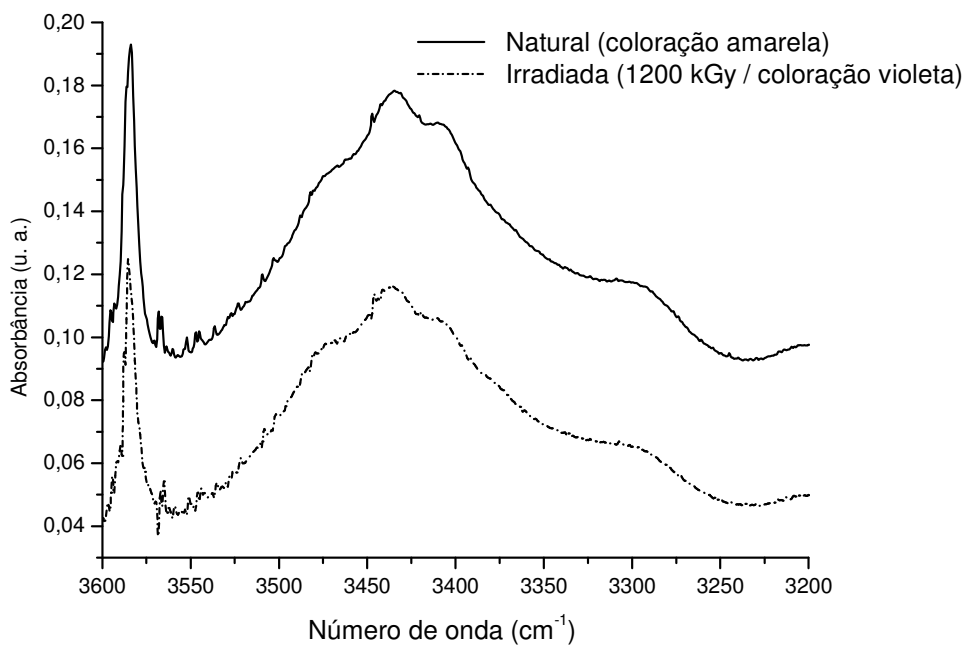


Figura 5.18: Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul.

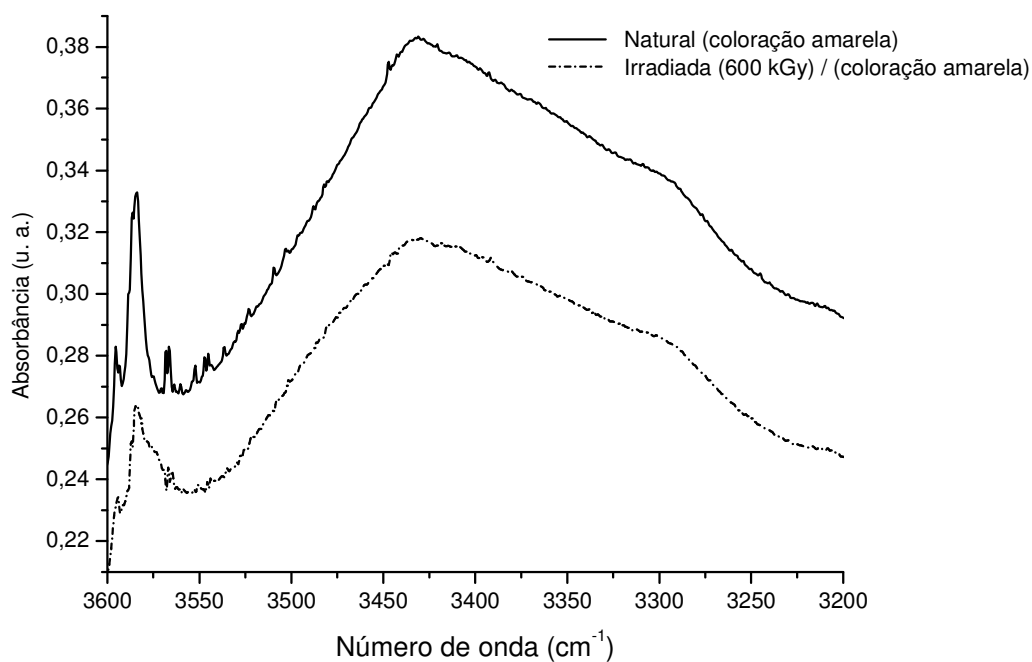


Figura 5.19: Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametrino natural proveniente da mina de Anahí (Bolívia). Para obtenção desse espectro foi utilizada a porção amarela do cristal.

As Figuras 5.20 a 5.26 exibem os espectros de absorção no infravermelho dessas mesmas amostras obtidos em baixas temperaturas.

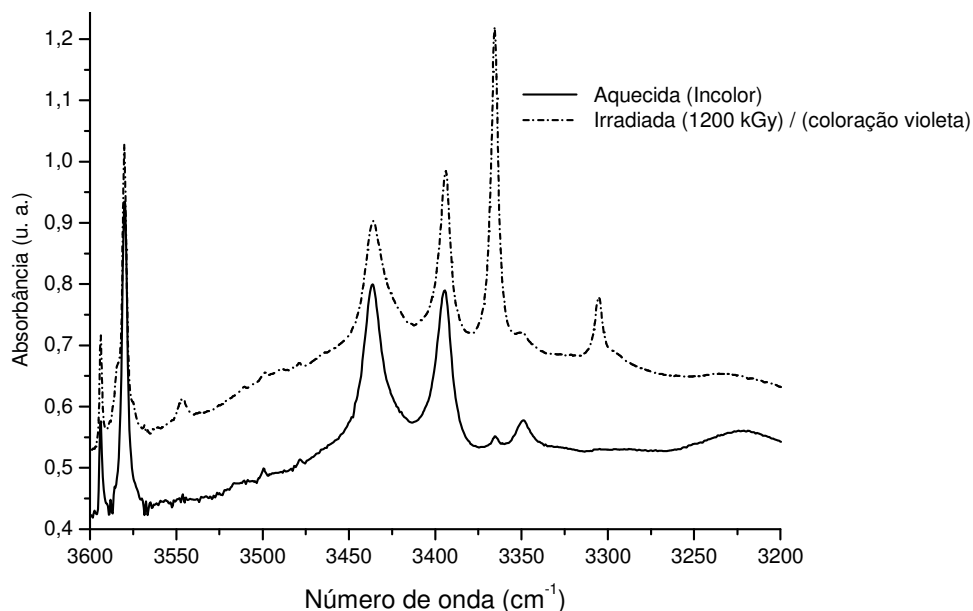


Figura 5.20: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista natural proveniente do município de Nova Era (MG). O espectro da amostra aquecida foi obtido a -181°C e o da irradiada a -183°C .

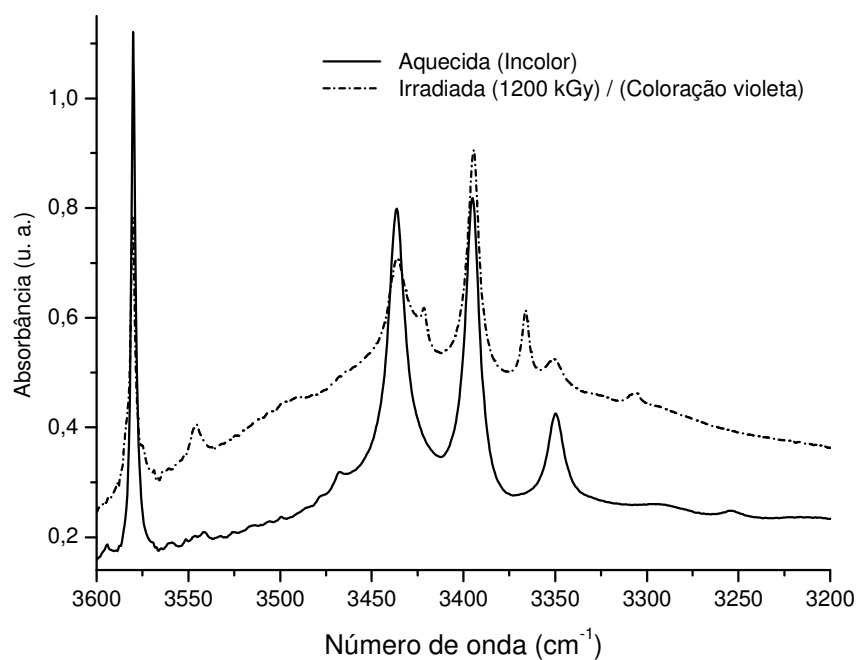


Figura 5.21: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista sintética proveniente da Rússia. O espectro da amostra aquecida foi obtido a -176°C e o da irradiada a -183°C .

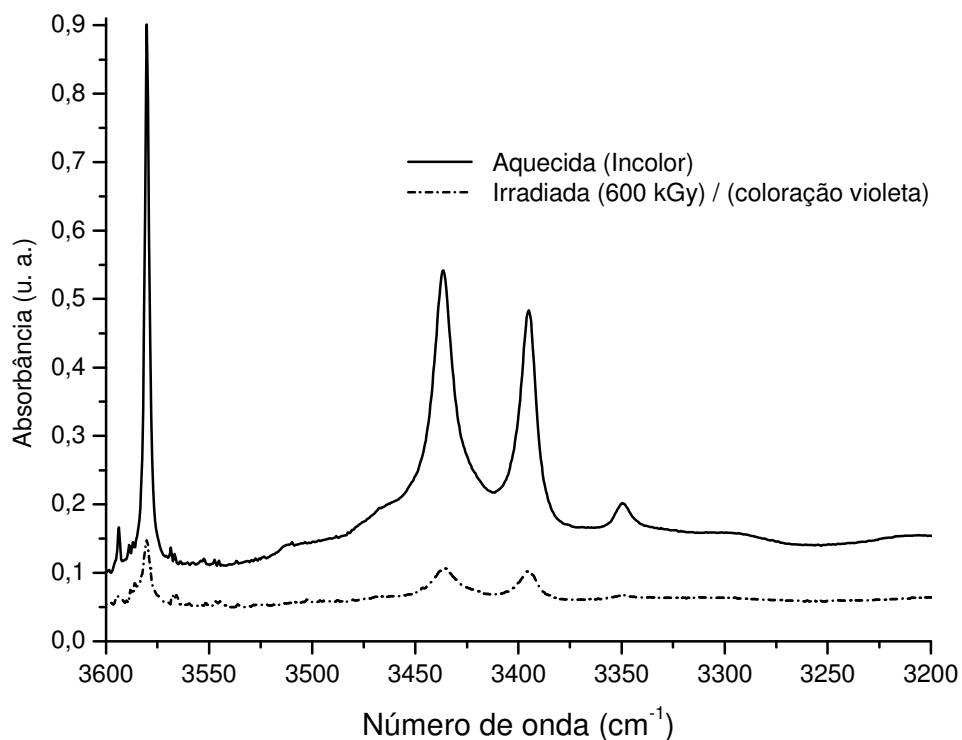


Figura 5.22: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametirino natural oriunda da mina de Anahí (Bolívia). O espectro da amostra aquecida foi obtido a -180°C e o da irradiada a -185°C . Para obtenção desse espectro foi utilizada a porção violeta do cristal.

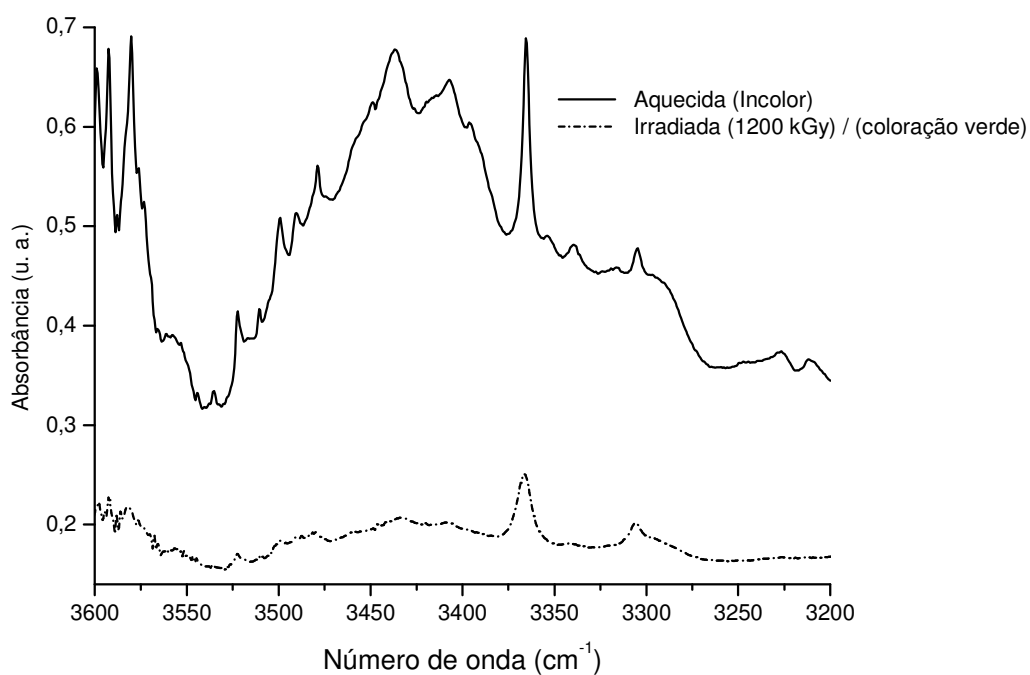


Figura 5.23 Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente de Montezuma (MG). O espectro da amostra aquecida foi obtido a -180°C e o da irradiada a -183°C

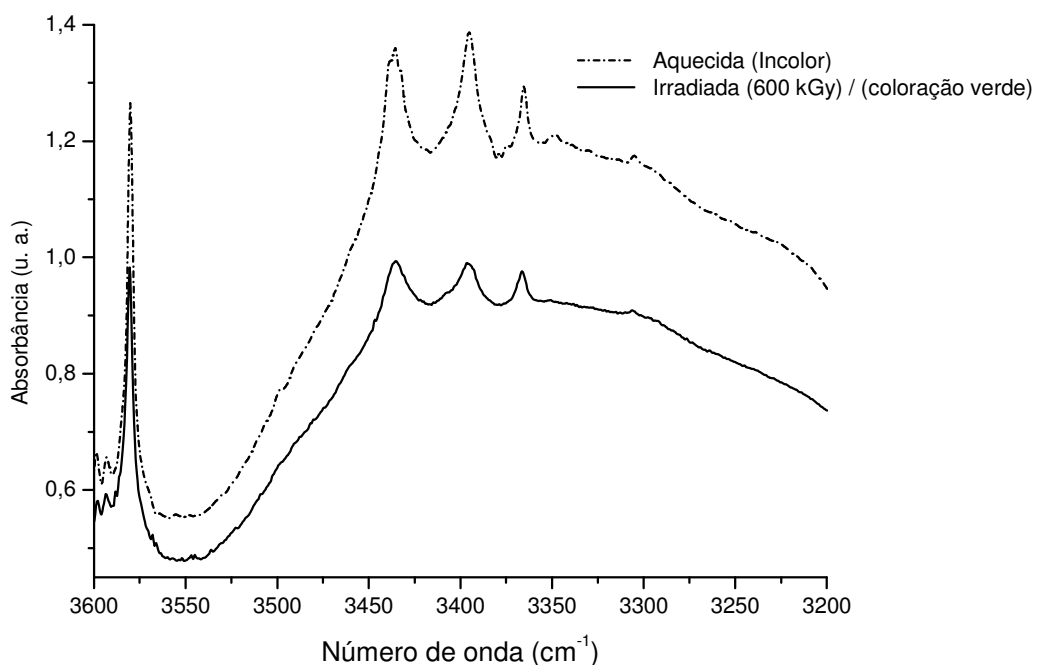


Figura 5.24: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Marabá (PA). O espectro da amostra aquecida foi obtido a -177°C e o da irradiada foi obtido a -184°C .

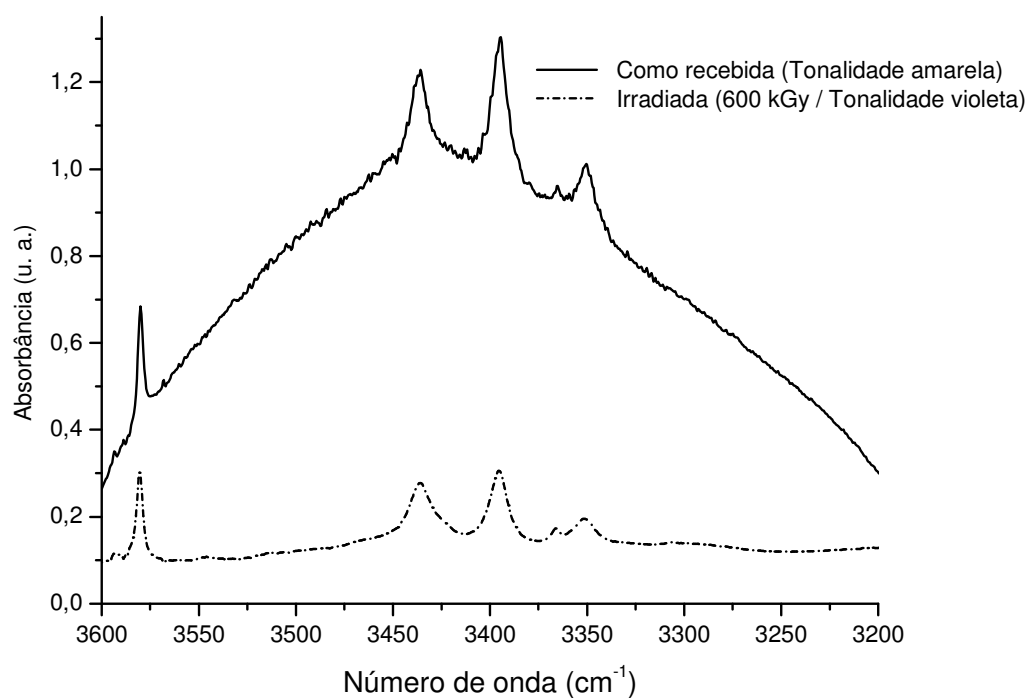


Figura 5.25: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul. O espectro da amostra antes da irradiação foi obtido a $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o após a irradiação a $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$.

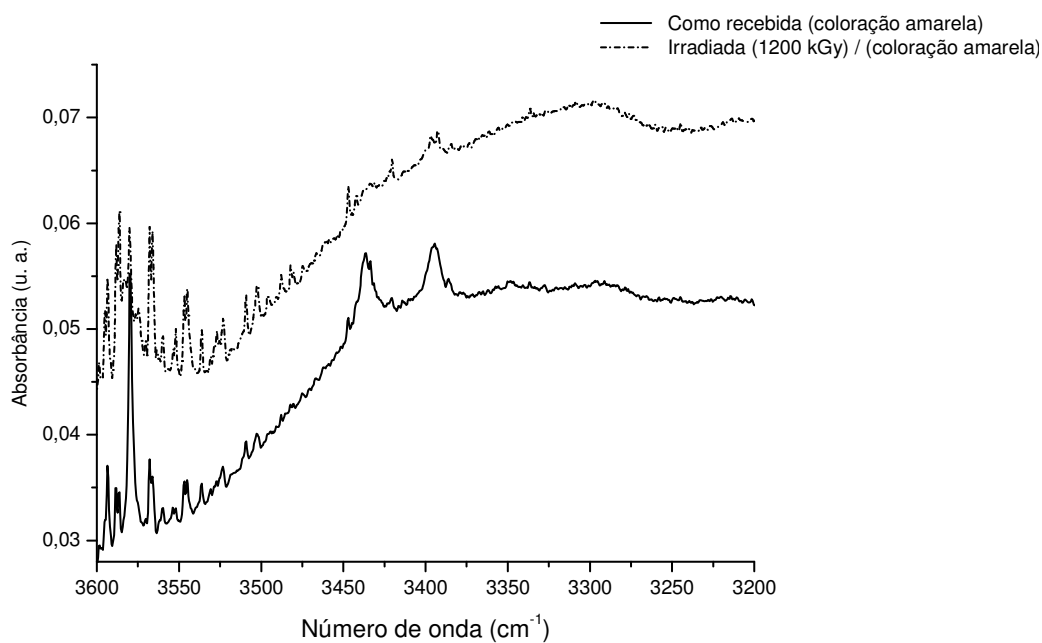


Figura 5.26: Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametrino natural proveniente da mina de Anahí (Bolívia). O espectro da amostra antes da irradiação foi obtido a $-181\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o espectro após a $-184\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na obtenção desse espectro foi utilizada a porção amarela do cristal.

A partir dos resultados da espectroscopia no infravermelho e de milhares de amostras já analisadas no Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), é possível notar a presença de doze picos de absorção nos espectros de infravermelho desses minerais:

Pico 1: 3200 cm^{-1}	Pico 5: 3380 cm^{-1}	Pico 9: 3500 cm^{-1}
Pico 2: 3300 cm^{-1}	Pico 6: 3408 cm^{-1}	Pico 10: 3550 cm^{-1}
Pico 3: 3318 cm^{-1}	Pico 7: 3436 cm^{-1}	Pico 11: 3585 cm^{-1}
Pico 4: 3354 cm^{-1}	Pico 8: 3480 cm^{-1}	Pico 12: 3595 cm^{-1}

Conforme exibido na Figuras 5.27 a 5.32 é possível fazer a deconvolução dos espectros de infravermelho obtidos à temperatura ambiente da ametista, da prasiolita e do citrino mediante o uso desses picos de absorção.

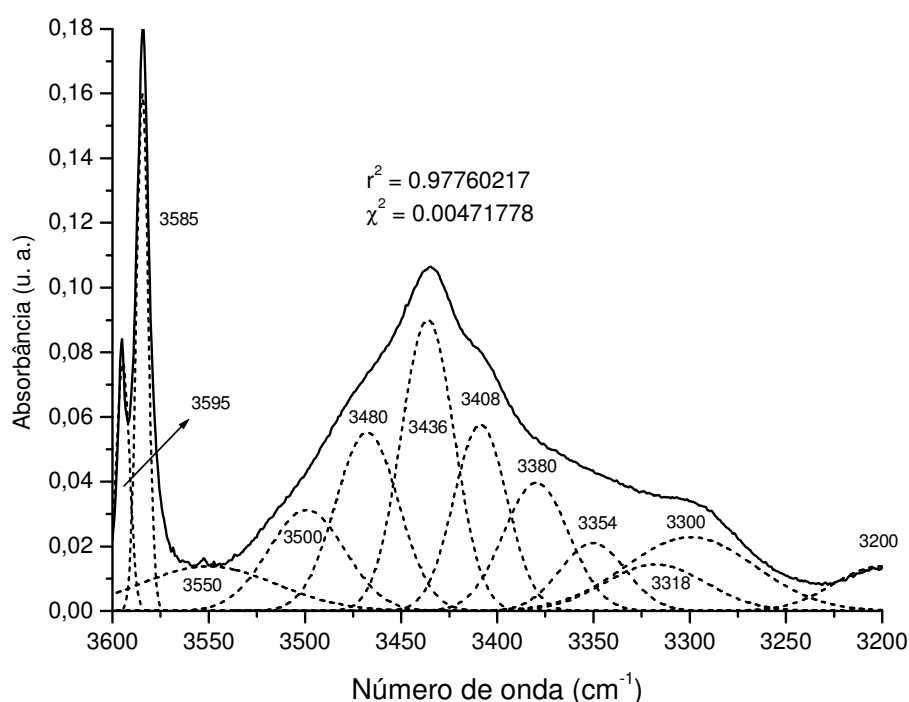


Figura 5.27: Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista natural oriunda do município de Felício dos Santos (MG). As posições das bandas de absorção propostas estão indicadas na figura.

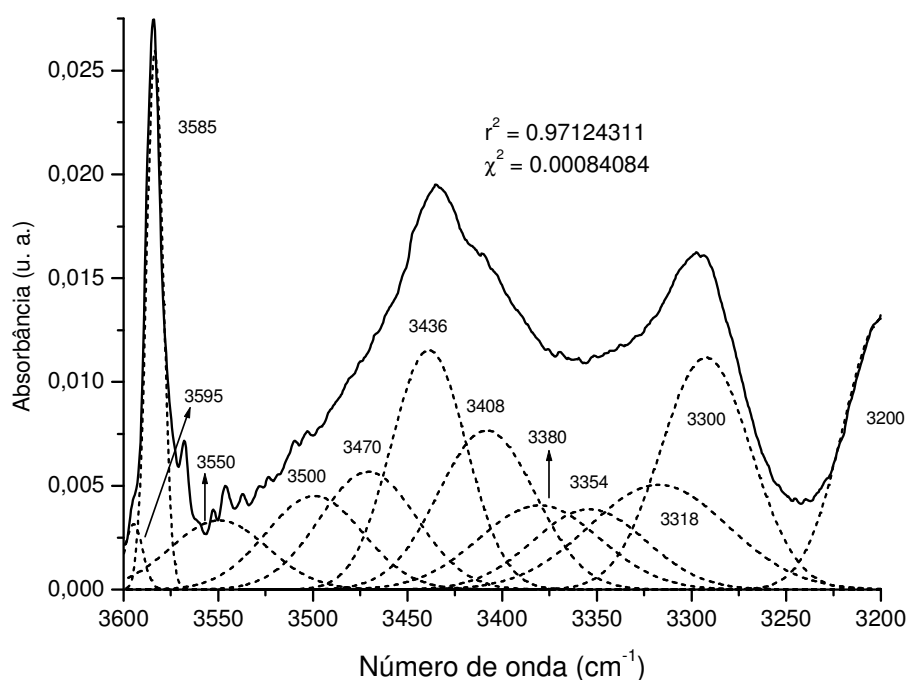


Figura 5.28: Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de ametista natural proveniente do município de Brejinho das Ametistas (BA). As posições das bandas de absorção propostas estão indicadas na figura.

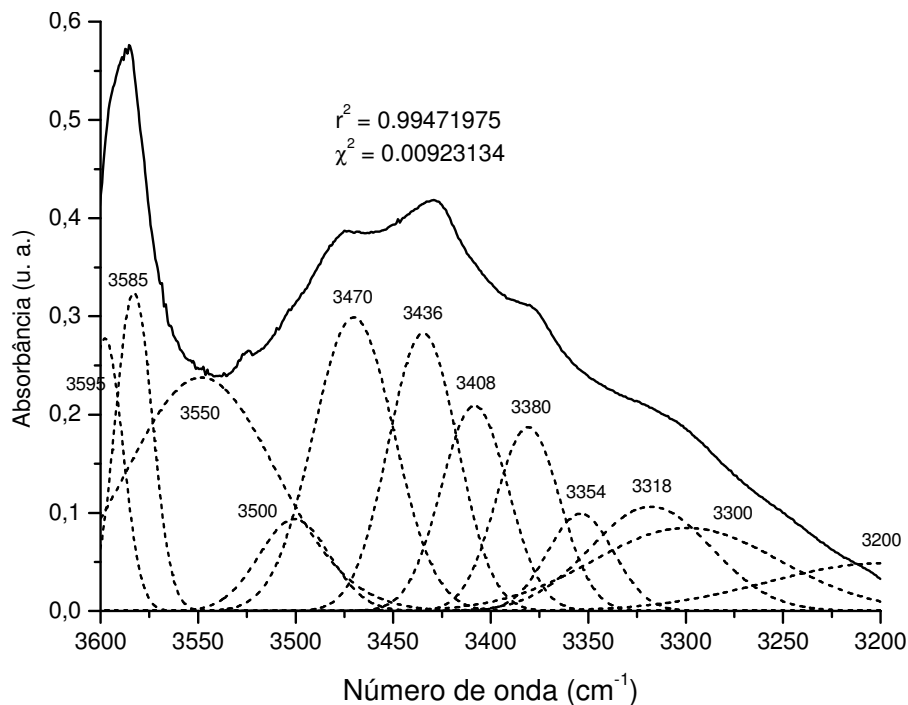


Figura 5.29: Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Montezuma (MG). As posições das bandas de absorção propostas estão indicadas no gráfico.

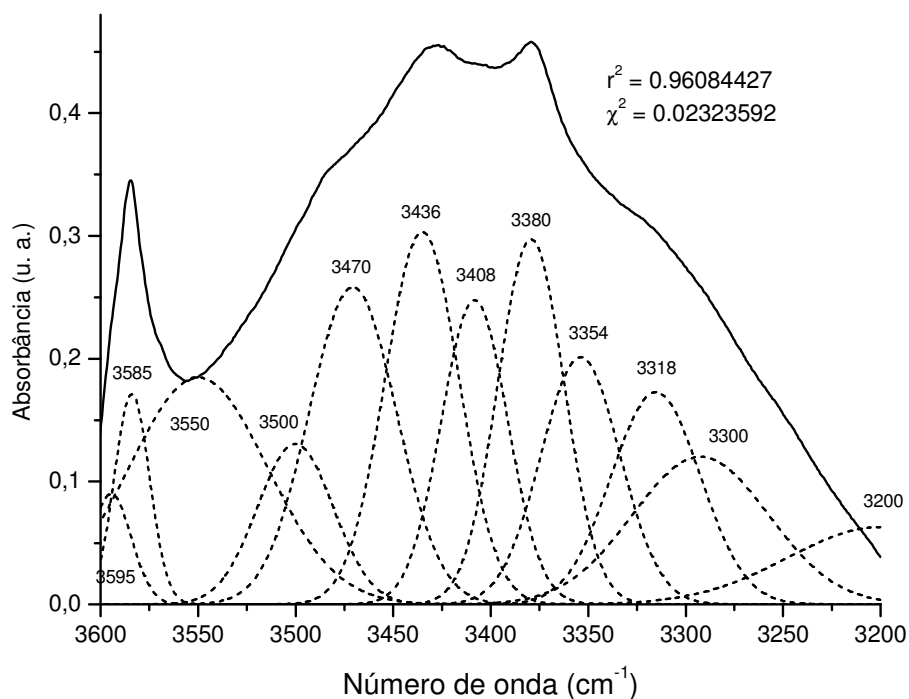


Figura 5.30: Deconvolução de espectro de absorção de amostra de prasiolita natural proveniente da Bolívia. As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicadas na figura.

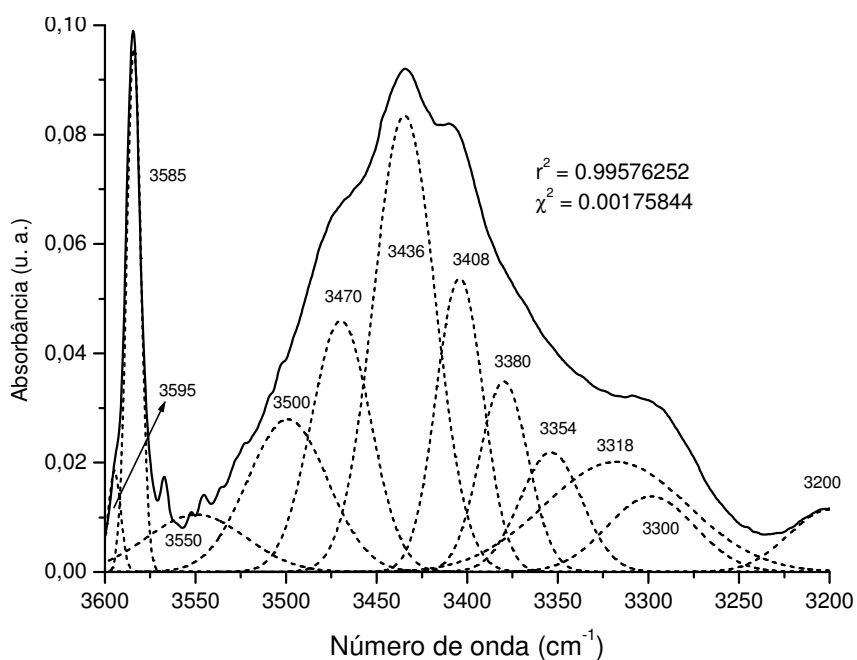


Figura 5.31: Deconvolução do espectro de absorção no infravermelho de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul. As posições dos picos sugeridos estão indicadas no gráfico.

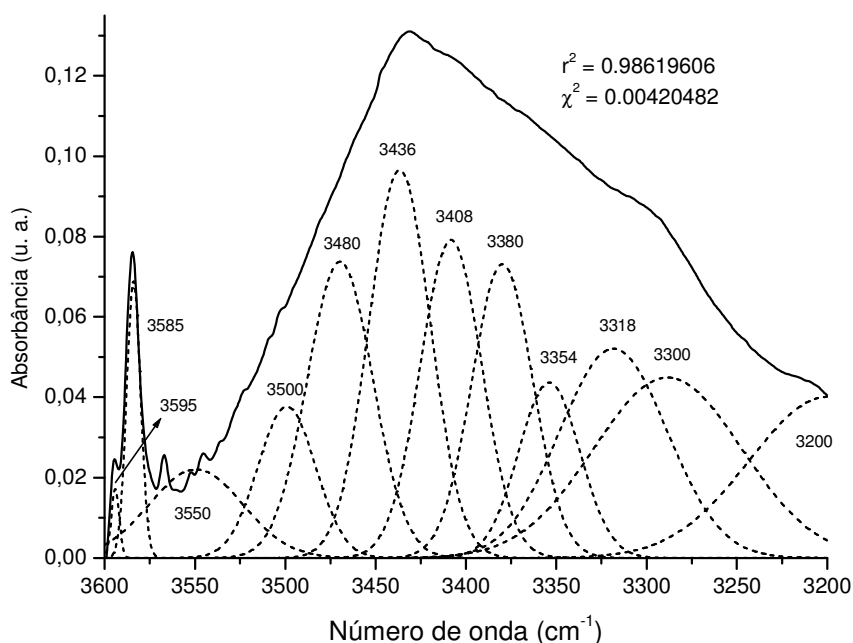
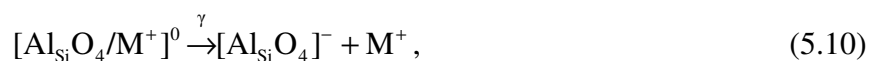


Figura 5.32: Deconvolução de espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametrino natural oriunda da mina de Anahí (Bolívia). As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicadas no gráfico. Para obtenção desse espectro foi utilizada a porção violeta do cristal.

As bandas localizadas em 3200 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} são atribuídas aos harmônicos da ligação Si–O, sendo assim bandas características do espectro de absorção no infravermelho do quartzo (HALLIBURTON et al, 1981; KATS, 1962). Devido ao grande caráter covalente das ligações Si–O essas duas bandas de absorção não são afetadas pela irradiação do material com raios gama, já que esses não possuem energia suficiente para romper essas ligações.

Os picos em 3318 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} foram associados por Kats (1962) ao centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$. O pico em 3318 cm^{-1} refere-se ao centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\alpha}^0$, associado à ocupação por um íon H^+ de um sítio adjacente a um átomo de oxigênio que forma ligação longa com o átomo de alumínio substitucional. O pico em 3380 cm^{-1} refere-se ao centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\beta}^0$, associado à ocupação por um íon H^+ de um sítio adjacente a um átomo de oxigênio que forma ligação curta com o átomo de alumínio central. Essas duas bandas aumentam consideravelmente de intensidade durante a irradiação do material. Esse aumento se deve às seguintes reações:



onde M^+ representa um íon Na^+ , K^+ ou Li^+ , e



Conforme mostrado na Equação (5.10), a radiação gama gera a dissociação dos centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{M}^+]$ mediante perturbação da interação eletrostática existente entre o defeito $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^-$ e o íon M^+ . O íon H^+ , por possuir pequeno raio iônico e grande mobilidade na estrutura do quartzo até mesmo à temperatura ambiente, ocupa um sítio intersticial próximo ao defeito $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^-$ gerando um centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ (ver Reação 5.11).

As bandas em 3436 cm^{-1} , 3470 cm^{-1} e 3585 cm^{-1} foram atribuídas por Kats (1962) aos centros $\text{Na}_i - \text{OH}$, $\text{Li}_i - \text{OH}$ e $\text{K}_i - \text{OH}$ respectivamente. A irradiação do quartzo gera drástica redução na intensidade dessas três bandas. Isso se deve à reação



O grupo funcional OH^- gerado na Reação (5.12) migra através da rede do mineral até ser aprisionado em outro sítio estável. Assim, grupos OH^- gerados na Reação (5.12) podem atuar como fonte de prótons na produção de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ durante a Reação (5.11).

Não foram encontradas na literatura as origens das bandas presentes em 3354 cm^{-1} , 3408 cm^{-1} , 3500 cm^{-1} , 3550 cm^{-1} e 3595 cm^{-1} . O pico de absorção em 3354 cm^{-1} possui pequena intensidade, tal que sua presença é mais nítida em espectros obtidos em baixa temperatura. Esse sofre substancial decréscimo de intensidade após a exposição do mineral à radiação ionizante, comportamento similar às bandas associadas aos centros $[\text{M}_i - \text{OH}]$. Assim, a banda em 3354 cm^{-1} pode ser alguma forma de associação entre íons monovalentes M^+ e grupos funcionais OH^- .

A banda em 3550 cm^{-1} pode ser devida ao centro $[\text{Fe}_i^{2+}(\text{OH})_2]^0$. Esse centro consiste em um íon Fe^{2+} na forma intersticial compensado eletricamente por dois grupos OH^- . Conforme será discutido mais adiante, o Fe^{2+} intersticial juntamente com os centros de cor da ametista parecem ser os responsáveis pela cor verde da prasiolita. A elevada intensidade dessa banda nas amostras de prasiolita utilizadas nesse estudo e em outras centenas de amostras já analisadas no LABESPEC sugere tal correspondência.

A banda em 3595 cm^{-1} não possui origem definida. Sabe-se que ela é pouco afetada pela radiação e que nem sempre está presente nas amostras de ametista, prasiolita e citrino analisadas, sugerindo que essa banda possui pouca influência na coloração desses minerais.

As bandas em 3408 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} parecem estar associadas aos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\beta}^0$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\alpha}^0$, respectivamente. Tal correspondência se deve ao elevado teor de ferro encontrado nas amostras de ametista utilizadas nesses estudos e ao comportamento similar apresentado por essas bandas às bandas do centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ após a irradiação (aumento de intensidade).

Conforme descrito por Silverstein et al (1979), a obtenção de espectros de infravermelho em baixas temperaturas gera o deslocamento das bandas de absorção para menores números de onda. Assim, na Tabela V.9 são apresentadas as posições das bandas à temperatura ambiente, em baixa temperatura e o centro responsável por cada banda.

Tabela V.10: Correlação entre as bandas de absorção observadas nas amostras de prasiolita, ametista e citrino utilizadas e defeitos existentes na estrutura do quartzo.

BANDAS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO		
Posição da banda à temperatura ambiente (cm ⁻¹)	Posição da banda em baixa temperatura (cm ⁻¹)	Centro associado
3200	3200	Si-O
3300	3300	Si-O
3318	3306	[Al _{Si} O ₄ /H ⁺] _β
3354	3349	Associação entre íons M ⁺ e OH ⁻
3380	3366	[Al _{Si} O ₄ /H ⁺] _α
3408	3393	[Fe ³⁺ _{Si} O ₄ /H ⁺] _β
3436	3421	Na _i -OH
3470	3436	Li _i -OH
3500	3490	[Fe ³⁺ _{Si} O ₄ /H ⁺] _α
3550	3545	[Fe ²⁺ _i (OH) ₂] ⁰
3585	3580	K _f -OH
3595	3590	_____

5.2.3 MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE CRISTAIS INCOLORES COM POTENCIAL PARA DESENVOLVIMENTO DE COR

A partir da comparação dos espectros de infravermelho das amostras utilizadas nesse estudo e de milhares já analisadas no LABESPEC, é possível sugerir ao menos três métodos de análise de cristais incolores para identificação de amostras com potencial para desenvolvimento de cor. O primeiro método, denominado Fator de Ametista (FA), é baseado na seguinte relação:

$$FA = \frac{MAXIMO}{MINIMO}, \quad (5.13)$$

onde MAXIMO é o máximo de absorção no espectro de infravermelho da amostra entre 3200 cm⁻¹ e 3530 cm⁻¹ e MINIMO é o mínimo entre 3435 cm⁻¹ e 3570 cm⁻¹. Assim, MINIMO é o ponto no qual a linha base intercepta o gráfico e serve para

normalizar o espectro de infravermelho do material, tornando o Fator de Ametista independente da espessura do cristal utilizado no ensaio. Essa normalização é de grande importância, pois torna viável a implementação do método durante o processo de prospecção do mineral utilizando apenas um espectrofotômetro portátil. A Figura 5.33 exibe de forma esquemática a altura calculada nesse método. De maneira geral, amostras que apresentam Fator de Ametista maior que dois adquirem coloração violeta após a irradiação.

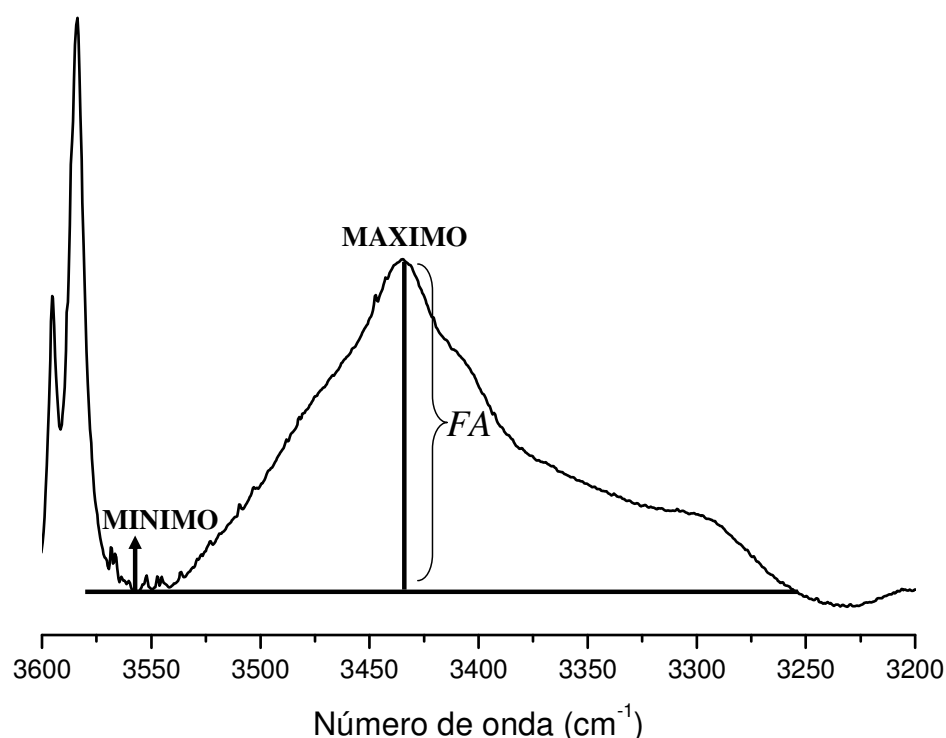


Figura 5.33: Representação esquemática do cálculo do Fator de Ametista, (FA).

O segundo método de análise proposto utiliza o cálculo da área sob o gráfico na região espectral entre 3200 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} . Deve-se calcular o mínimo de absorção entre 3200 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , pois será nesse ponto que a linha base interceptará o espectro. Amostras que possuem área superior a mil se tornam prasiolitas após a irradiação. A Figura 5.34 exibe de forma esquemática como esse método é utilizado.

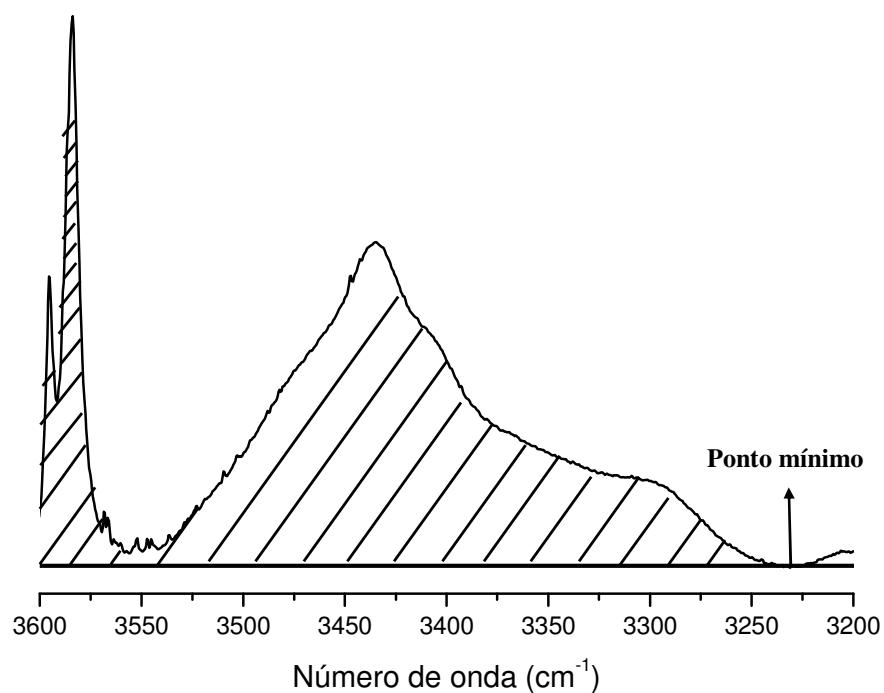


Figura 5.34: Esquema do cálculo da área sob a curva para determinação de amostras com potencial para formação de cor.

O terceiro método de análise, denominado Método das Diferenças, consiste em obter a diferença de absorbância entre a banda em 3200 cm⁻¹ e o mínimo de absorção na faixa espectral entre 3435 cm⁻¹ e 3570 cm⁻¹. Amostras que apresentam diferença maior ou igual a 0,1 se tornam prasiolitas após a irradiação. A Figura 5.35 exibe de maneira esquemática o valor calculado por esse método.

Na Tabela V.10 estão contidos os valores obtidos do Fator de Ametista, da área sob a curva e do Método das Diferenças para as amostras utilizadas nesse trabalho.

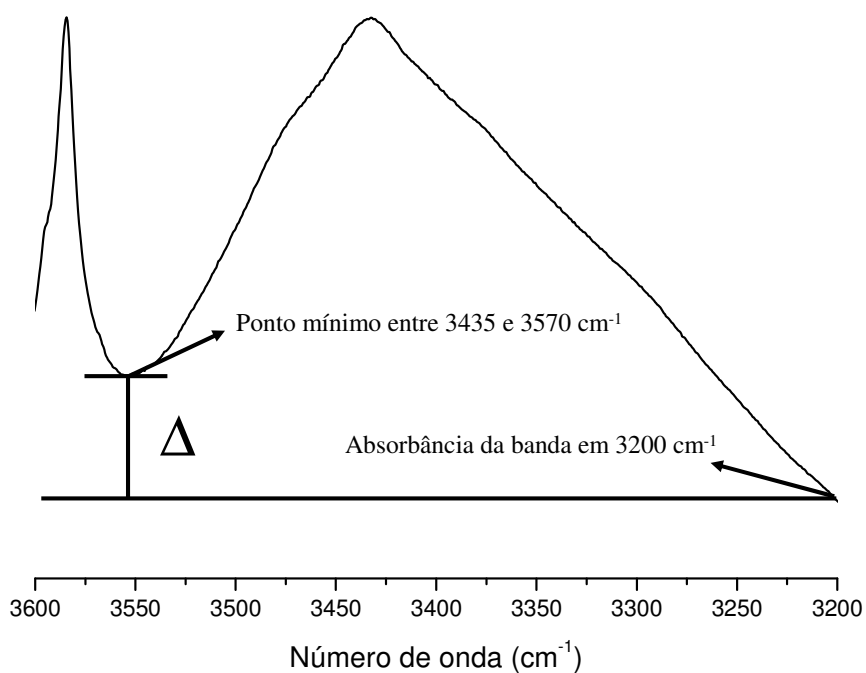


Figura 5.35: Representação esquemática do modo como é utilizado o Método das Diferenças.

Recomenda-se o uso conjunto dos três métodos propostos na identificação de amostras com potencial para desenvolvimento de cor. Convém salientar que esses métodos foram desenvolvidos a partir de características intrínsecas do espectro de absorção de cada um dos materiais estudados. Tais métodos são de fundamental importância por permitirem a realização dos testes no campo ou em qualquer lugar onde um espectrômetro esteja disponível e por eliminarem a necessidade de realização dos testes de irradiação.

Tabela V.11: Valores do Fator de Ametista, da área sob a curva e do Método das Diferenças para as amostras utilizadas no presente estudo. As amostras provenientes de Santa Maria (RS), Brumado (BA) e do Rio Grande do Sul possuem dois valores para cada método sugerido por apresentarem mudança de cor quando submetidas a tratamento (aquecimento ou irradiação).

Amostra	Fator de Ametista	Área	Diferenças
Ametista - Nova Era (MG)	2.79	803.44	0.05
Prasiolita - Bolívia	1.66	3086.06	0.15
Ametista - Espírito Santo	14.21	63.26	-0.01
Ametista - Brejinho das Ametista (BA)	9.66	71.77	-0.01
Ametista - Felício dos Santos (MG)	3.36	348.95	0.00
Ametista - Santa Maria (RS) (coloração violeta)	3.60	257.81	0.05
Ametista - Santa Maria (RS) (coloração amarela)	1.92	1174.53	-0.01
Ametista - Brumado (BA) (coloração violeta)	3.43	301.77	-0.01
Ametista - Brumado (BA) (coloração amarela)	2.26	531.32	-0.03
Citrino - Rio Grande do Sul (coloração amarela)	2.01	853.81	0.00
Citrino - Rio Grande do Sul (coloração violeta)	4.30	345.25	-0.01
Prasiolita - Montezuma (MG)	1.63	1608.44	0.14
Prasiolita - Uberlândia (MG)	1.60	4516.83	0.65
Prasiolita - Marabá (PA)	1.72	2446.38	0.11
Ametrino - região violeta	3.83	438.08	0.01
Ametrino - região citrino	1.65	1020.28	-0.02
Ametista Sintética - Rússia	2.43	631.24	0.05
Citrino Sintético - Rússia	2.07	1079.52	-0.41
Prasiolita - Tocantins	1.77	7829.51	0.28
Ametista - Origem desconhecida	2.64	776.00	0.07

A partir da Tabela V.10, pode-se concluir que:

$$FA \text{ (Ametistas)} > FA \text{ (Citrinos)} > FA \text{ (Prasiolitas)}$$

$$\text{Área (Prasiolitas)} > \text{Área (Citrinos)} > \text{Área (Ametistas)}$$

$$\text{Diferença (Prasiolitas)} > \text{Diferenças (Citrinos)} > \text{Diferenças (Ametistas)}$$

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NAS REGIÕES DO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As Figuras 5.36 a 5.41 exibem espectros de absorção nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético de amostras de ametista, prasiolita e citrino. A Figura 5.41 exibe espectro de amostra de ametista natural que após ser submetida a tratamento térmico se transformou de forma irreversível em citrino. Convém salientar que a amostra de citrino cujo espectro está exibido na Figura 5.40, diferentemente da amostra da Figura 5.41, já apresentava a coloração amarela antes mesmo de qualquer tratamento do material.

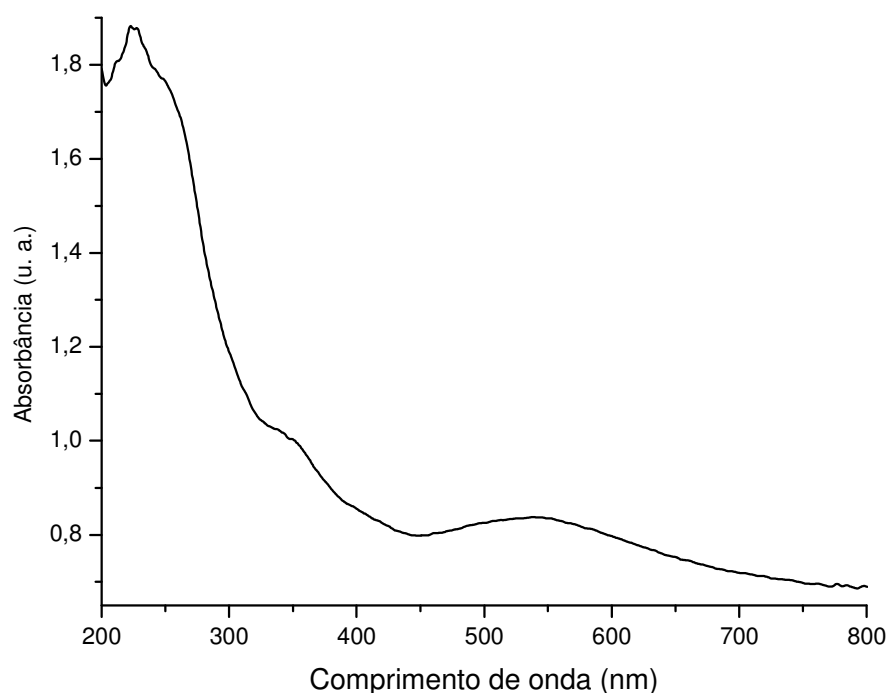


Figura 5.36: Espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de ametista proveniente do município de Nova Era (MG).

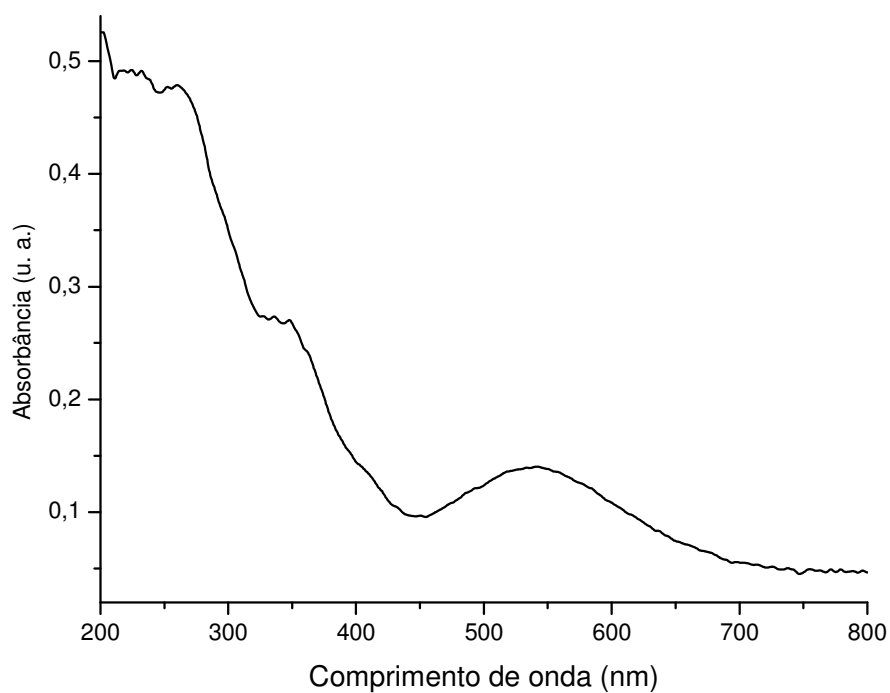


Figura 5.37: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista natural oriunda do município de Brejinho das Ametistas (BA).

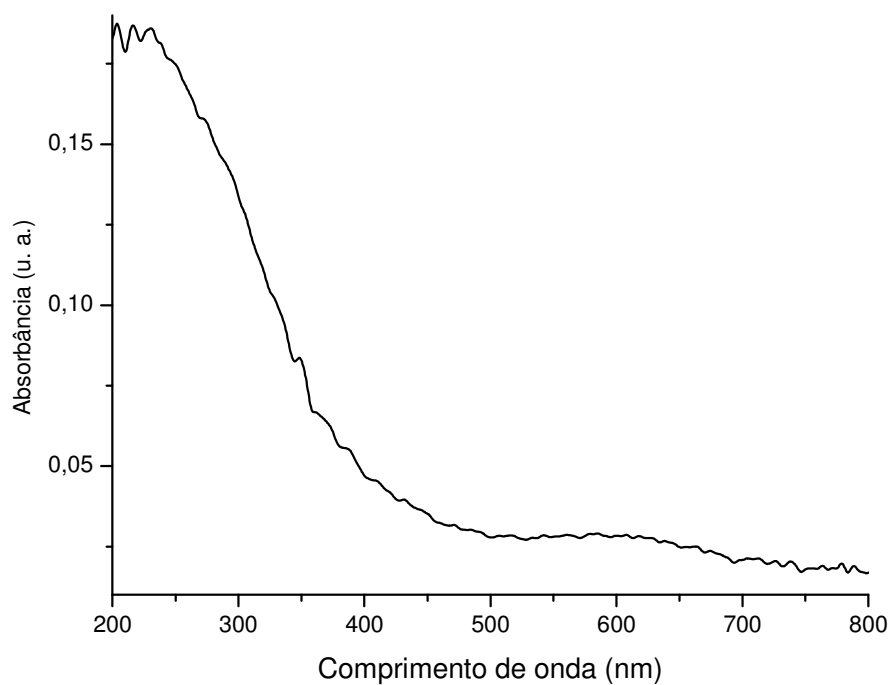


Figura 5.38: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita natural proveniente do município de Uberlândia (MG).

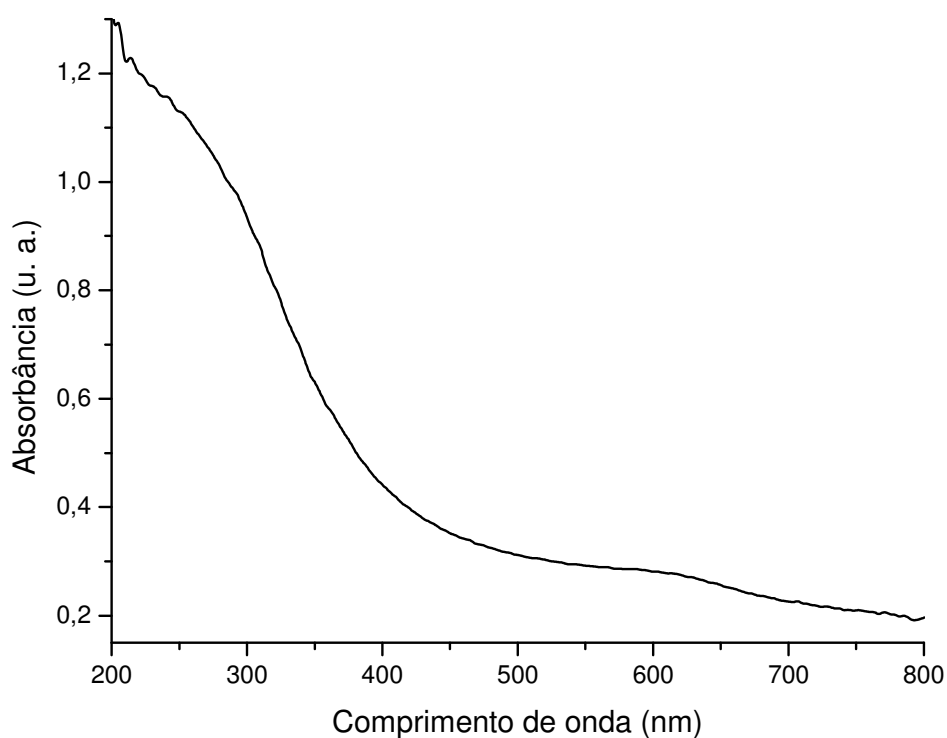


Figura 5.39: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita natural proveniente do Estado de Tocantins.

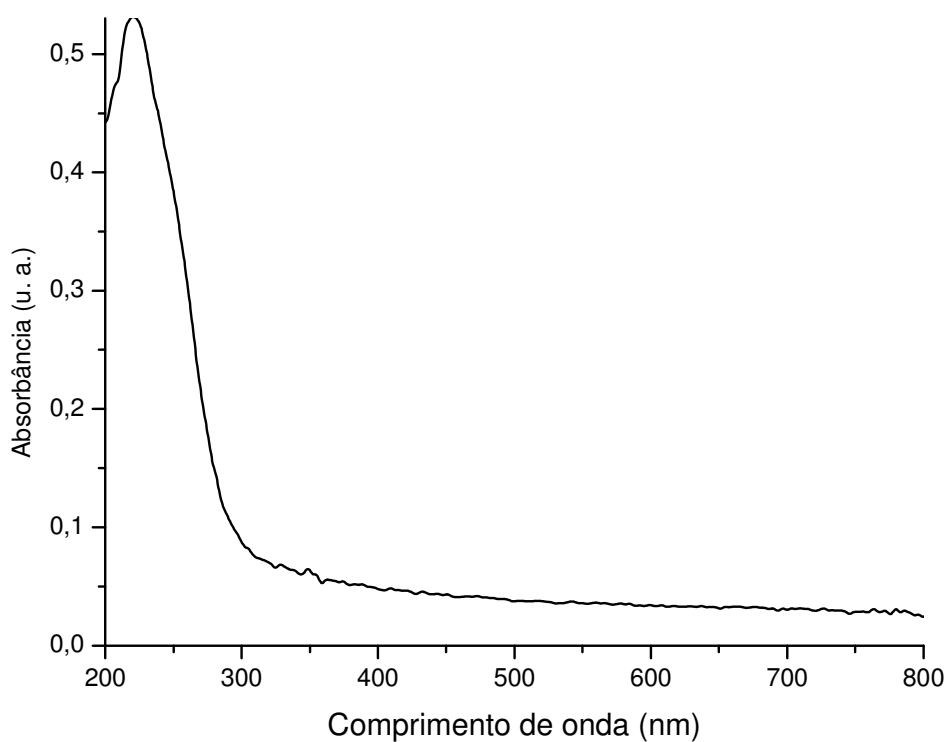


Figura 5.40: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de citrino proveniente do Rio Grande do Sul.

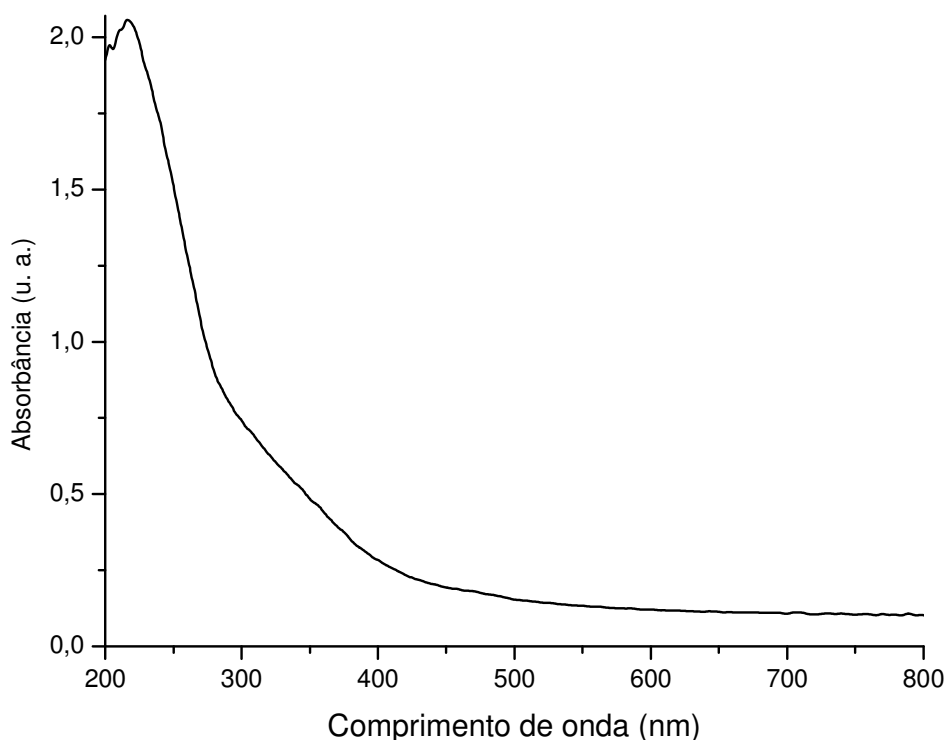


Figura 5.41: Espectro de absorção no ultravioleta / visível de amostra de ametista oriunda do município de Santa Maria (RS) que após ser submetida a tratamento térmico se transformou em citrino.

Através da deconvolução dos espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível das amostras de ametista, pode-se notar que este mineral possui cinco bandas de absorção:

Banda 1: 220 nm	Banda 4: 370 nm
Banda 2: 265 nm	Banda 5: 545 nm
Banda 3: 330 nm	

Mediante utilização dessas bandas de absorção é possível fazer a deconvolução dos espectros das amostras utilizadas no presente trabalho (ver Figuras 5.42, 5.43 e 5.44). Pode-se notar que a ametista possui janelas de transmissão em 450 nm (violeta) e em 700 nm (vermelho).

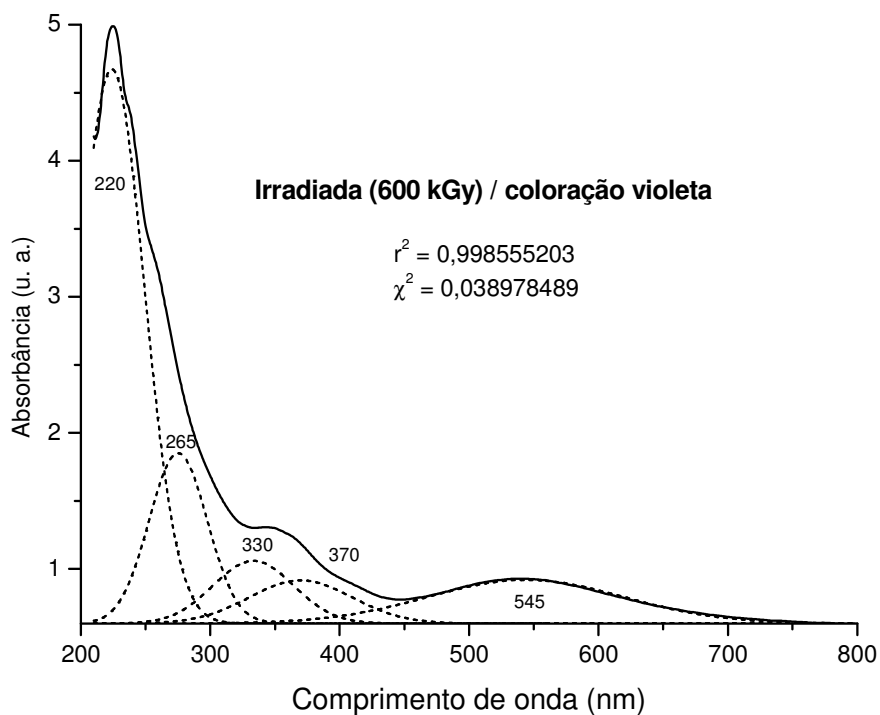


Figura 5.42: Deconvolução do espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista sintética proveniente da Rússia. As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicadas no gráfico.

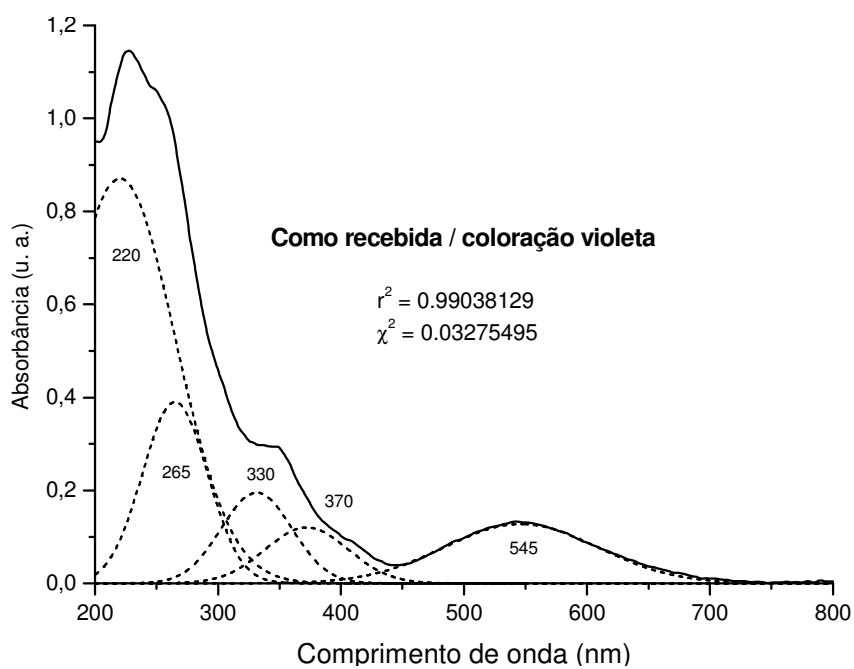


Figura 5.43: Deconvolução do espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista proveniente do município de Nova Era (MG). As posições dos picos sugeridos estão indicadas na figura.

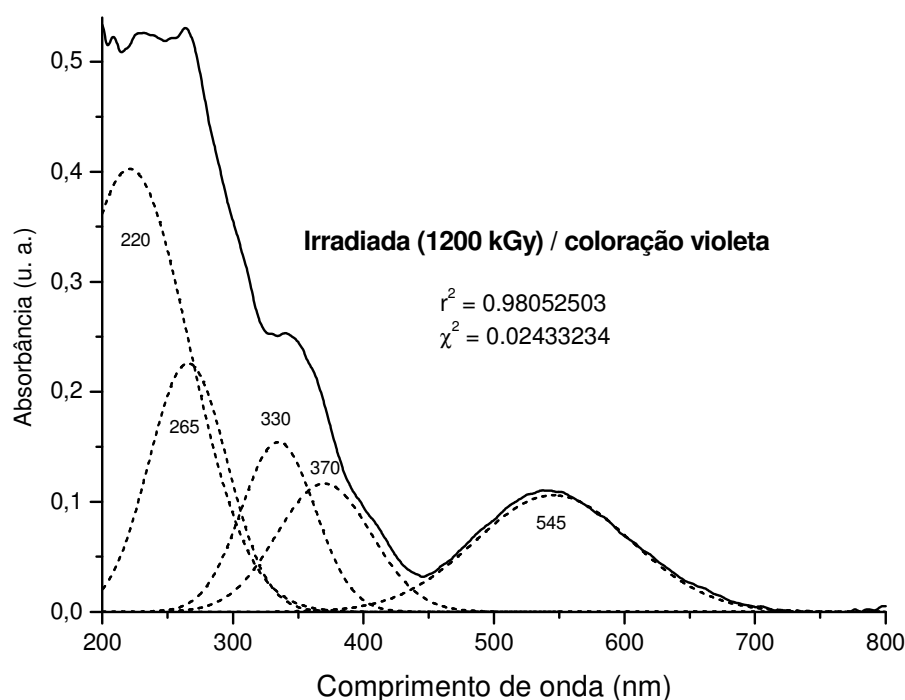


Figura 5.44: Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de ametista proveniente do Estado do Espírito Santo. As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicados no gráfico.

A banda em 220 nm foi atribuída por Coton e Wilkinson (1966) à presença de íons Fe^{3+} em sítio intersticial de coordenação octaédrica. Schlesinger e Cohen (1966) afirmam que essa banda é associada a defeitos precursores dos centros de cor da ametista, pois ela diminui com a indução de cor no material mediante irradiação e aumenta durante o aquecimento que o torna incolor.

A banda em 265 nm não possui origem definida na literatura. Nota-se que ela está presente em todas as amostras estudadas e possui comportamento similar ao da banda em 220 nm: diminui com a formação da cor violeta na ametista e aumenta com a eliminação da mesma. Portanto, também pode estar associada a defeitos precursores dos centros de cor da ametista. Marzouk e Elbatal (2006) atribuíram bandas de absorção próximas a essa (246 nm e 270 nm) observadas em amostras de vidro de sódio metafosfato dopadas com ferro a íons Fe^{2+} .

As Figuras 5.45 e 5.46 exibem espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostras de ametista incolores e coloridas. Note que durante a irradiação ocorre o

decréscimo das bandas em 220 nm e 265 nm, e o surgimento do pico de absorção em 545 nm.

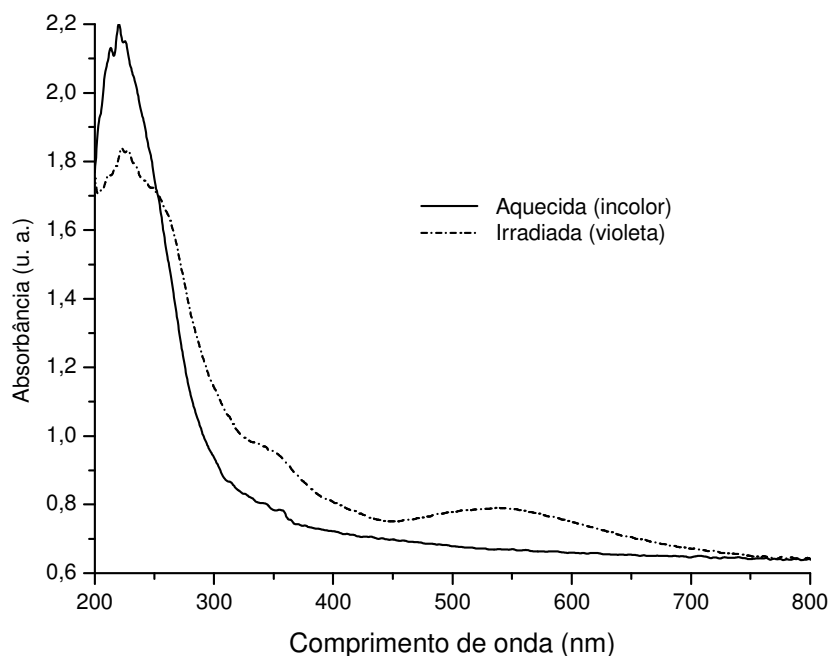


Figura 5.45: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de amêstisa natural proveniente do município de Nova Era (MG) antes e após aquecimento do material.

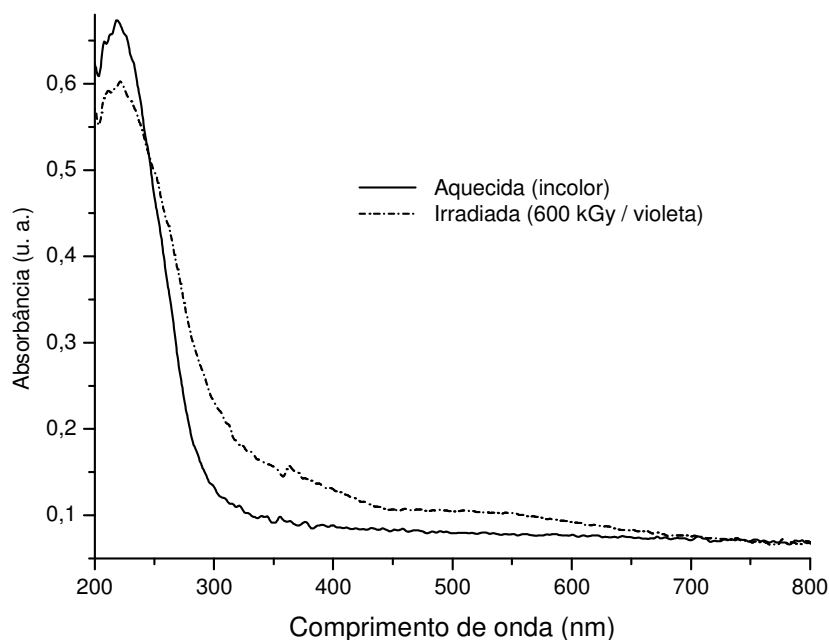
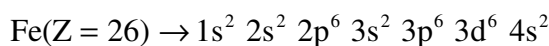


Figura 5.46: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de amêstisa natural proveniente da mina de Anahí (Bolívia) antes e após aquecimento do material. Na obtenção desse espectro foi utilizada a porção violeta do cristal.

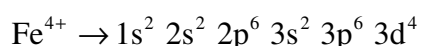
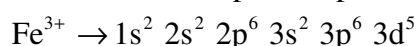
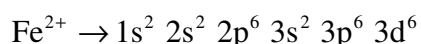
O pico de absorção em 330 nm está presente em todas as amostras estudadas. Não se sabe a origem exata dessa banda. Entretanto, sua posição é muito próxima às posições das bandas em 343 nm e 357 nm associadas por Schlesinger e Cohen (1966) aos centros $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{2+}\text{O}_4/2\text{Li}^+]^{\circ}$ e $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{2+}\text{O}_4/2\text{Na}^+]^{\circ}$, respectivamente.

As bandas em 370 nm e 545 nm são associadas aos centros de cor da ametista. Nas amostras estudadas, nota-se o surgimento dessas bandas com a indução da cor violeta mediante irradiação e o desaparecimento dessas com o aquecimento que torna os cristais incolores.

O átomo de ferro neutro possui a seguinte configuração eletrônica:



Os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{4+} apresentam as seguintes configurações:



Dessa forma, os íons Fe^{2+} e Fe^{4+} apresentam elétrons desemparelhados em suas estruturas, sugerindo que possuem linhas de absorção no EPR. Entretanto, Krambrock (2007) afirma que isso não ocorre devido ao pequeno tempo de relaxação experimentado por esses íons. Portanto, para se observar sinais de EPR relativos aos íons Fe^{2+} e Fe^{4+} seria necessário realizar experimentos em temperaturas próximas de 0K.

As Figuras 5.47 e 5.48 exibem espectros de EPR de amostra de ametista natural proveniente do município de Santa Maria (RS) na forma de cristal e de pó antes e após aquecimento. Pode-se notar que a amostra colorida possui linhas de absorção muito mais intensas que as amostras com tonalidades fracas. Esse resultado está em conformidade com o observado por Cortezão et al (2003). Os autores observaram que cristais de ametista com tonalidades fortes possuem espectros de EPR complexos e com linhas de absorção intensas.

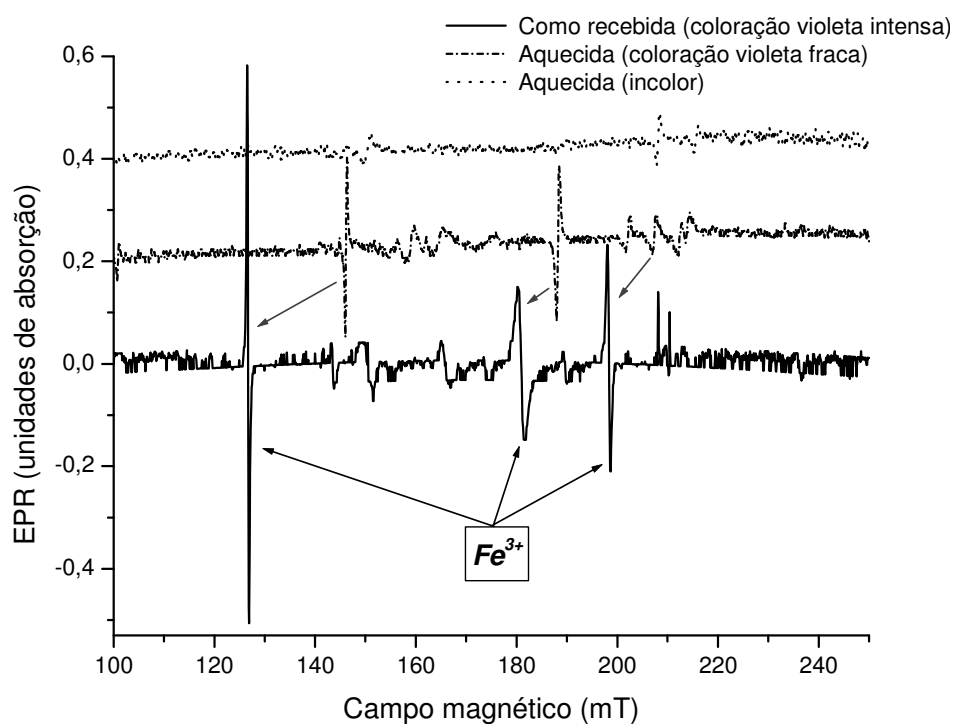


Figura 5.47: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica de amostra de ametista na forma de cristal proveniente do município de Santa Maria (RS) antes e após aquecimento. As setas pontilhadas indicam o deslocamento ocorrido nas linhas de absorção devido à complexidade em se manter a mesma orientação da amostra no equipamento em experimentos distintos.

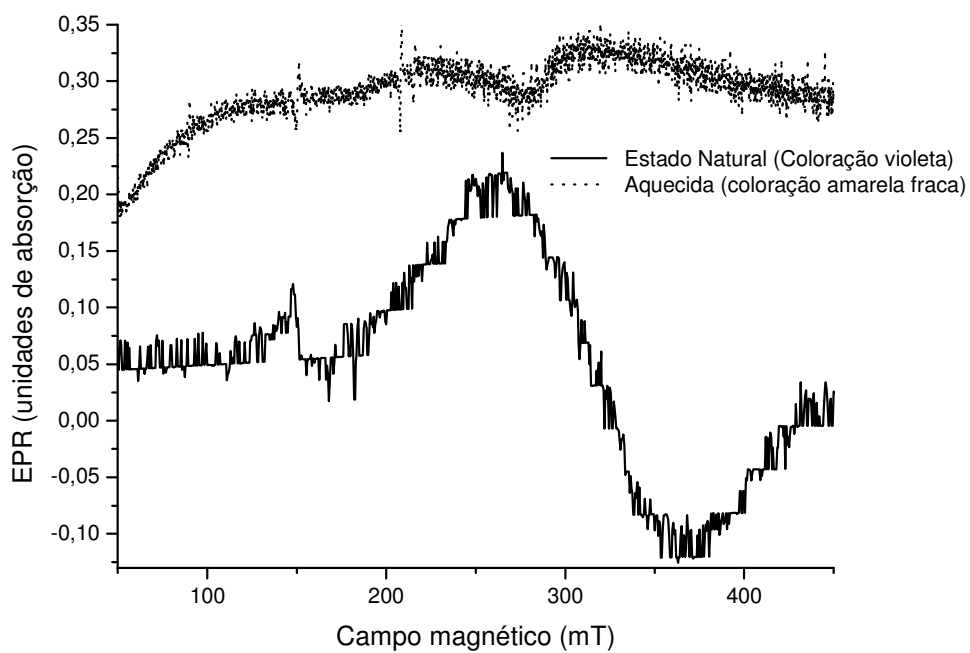


Figura 5.48: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica de amostra de ametista pulverizada proveniente do município de Santa Maria (RS) antes e após aquecimento.

Os espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível das amostras de citrino estudadas apresentaram três bandas de absorção:

Banda 1: 220 nm Banda 2: 265 nm Banda3: 330 nm

Nas amostras de citrino, as bandas em 220 nm e 265 nm apresentaram comportamento similar ao observado nas amostras de ametista: decréscimo de intensidade após sucessivas irradiações (ver Figuras 5.49 e 5.50). Isso indica que os centros responsáveis pelas bandas em 220 nm e 265 nm no citrino são os mesmos observados na ametista, pois nos dois minerais ambas são destruídas pela radiação gama.

A banda em 330 nm é de fundamental importância na formação da cor do citrino, pois seu prolongamento na região visível é que determina a coloração desse mineral. As Figuras 5.51 e 5.52 exibem a deconvolução dos espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostras de ametista que após aquecimento se tornaram citrino. Pode-se perceber que a sobreposição dessas três bandas de absorção define uma grande janela de transmissão de 600 nm (laranja) em diante.

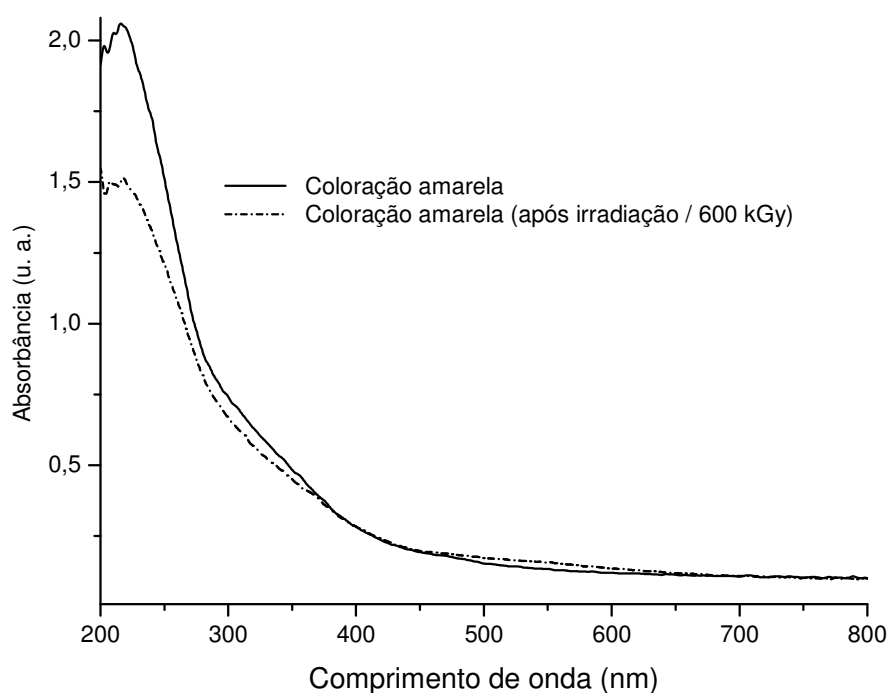


Figura 5.49: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista aquecida proveniente do município de Santa Maria (RS) antes e após irradiação.

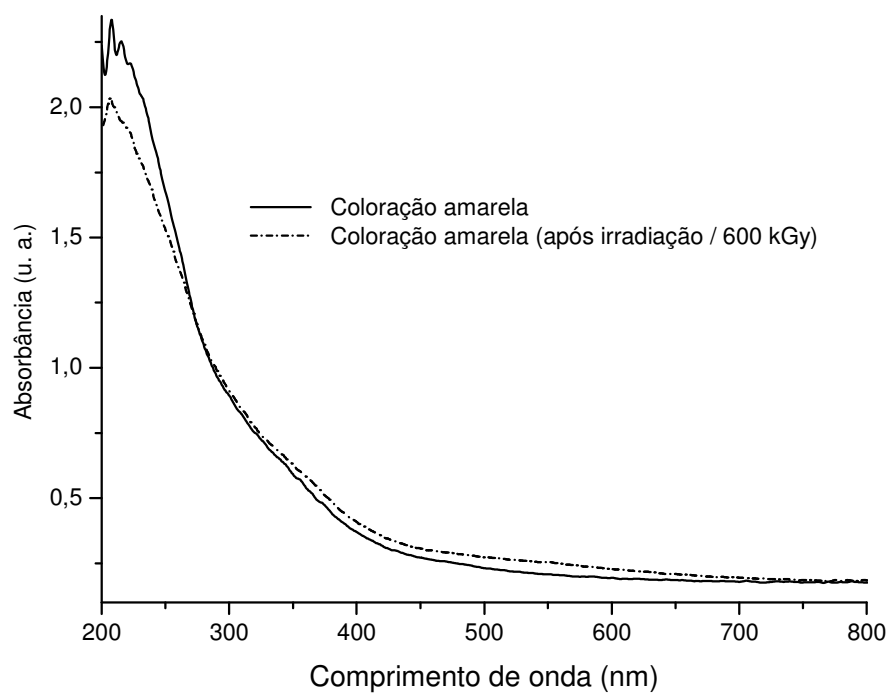


Figura 5.50: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de ametista aquecida proveniente do município de Brumado (BA) antes e após irradiação.

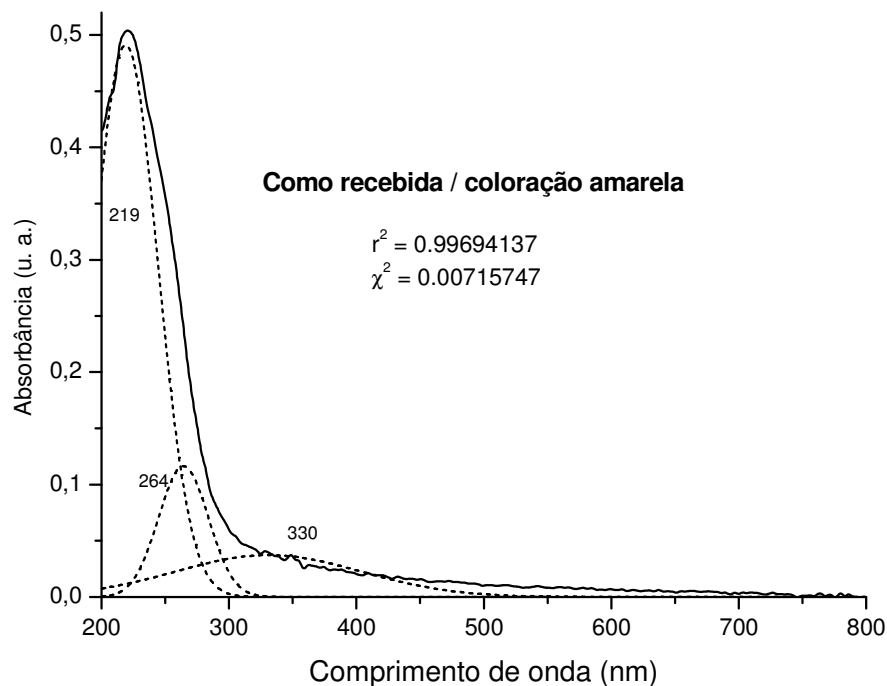


Figura 5.51: Deconvolução do espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul. As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicadas no gráfico.

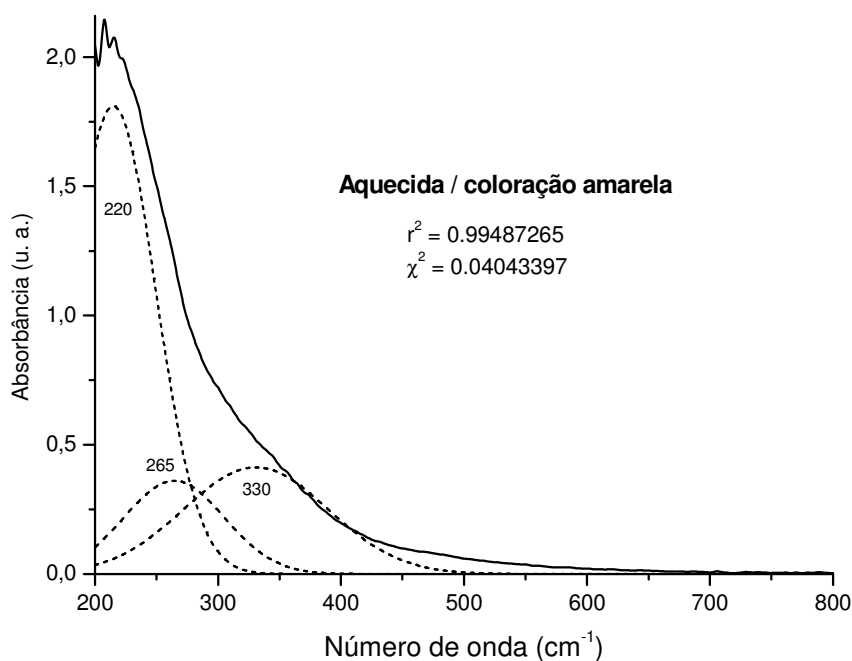


Figura 5.52: Deconvolução do espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de ametista aquecida proveniente do Estado do Rio Grande do Sul. As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicadas no gráfico.

A Figura 5.53 exibe espectro de EPR de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul na forma de cristal. Pode-se notar a presença de uma banda larga de absorção no espectro dessa amostra. Essa banda pode ser devida à presença de particulados de ferro (possivelmente Fe_2O_3) na estrutura do material. O forte acoplamento de spins entre os íons Fe^{3+} e O^{2-} adjacentes pode ser o responsável pela sua existência.

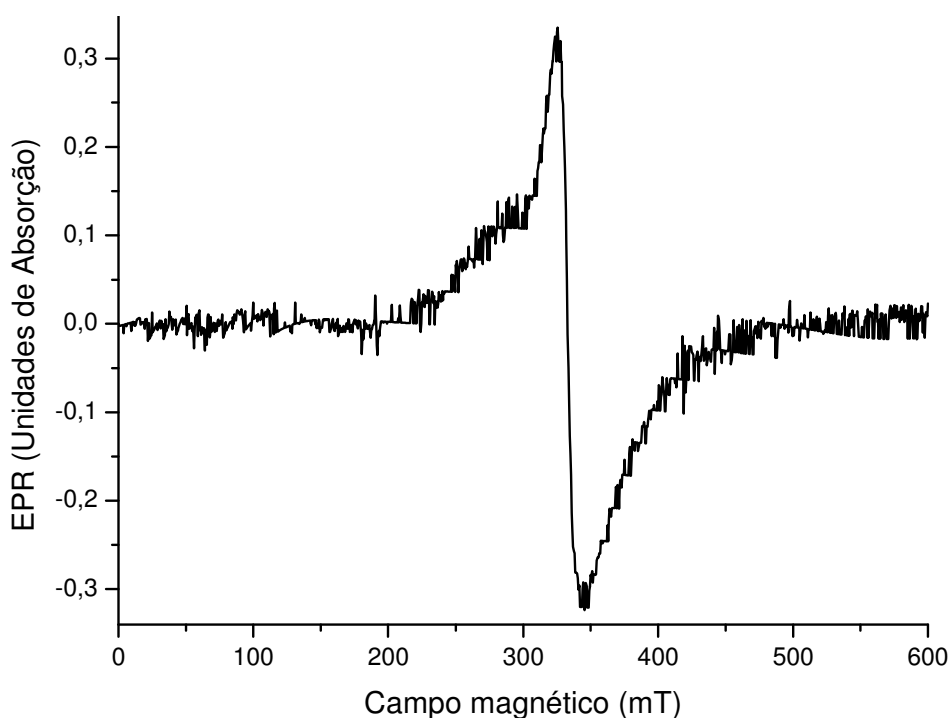


Figura 5.53: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul na forma de cristal.

Nos espectros das amostras de prasiolita foram observadas as seguintes bandas de absorção:

Banda 1: 210 nm	Banda 4: 370 nm
Banda 2: 265 nm	Banda 5: 545 nm
Banda 3: 330 nm	

As bandas em 210 nm e 265 nm apresentaram comportamento distinto ao observado nas amostras de ametista: ambas aumentaram de intensidade após a irradiação do material (ver Figuras 5.54 e 5.55). As bandas em 375 nm e 545 nm, conforme já mencionado, parecem ser características dos centros de cor da ametista. Dessa forma, os centros de cor da ametista são formados juntamente com os da prasiolita durante a exposição do mineral à radiação gama. Percebe-se que na prasiolita a banda em 330 nm possui intensidade superior às bandas em 375 nm e 545 nm. Isso sugere que essa banda

possui importante papel na formação da cor nesse material. As Figuras 5.56 e 5.57 exibem deconvoluções dos espectros de absorção no ultravioleta/visível de amostras de prasiolita.

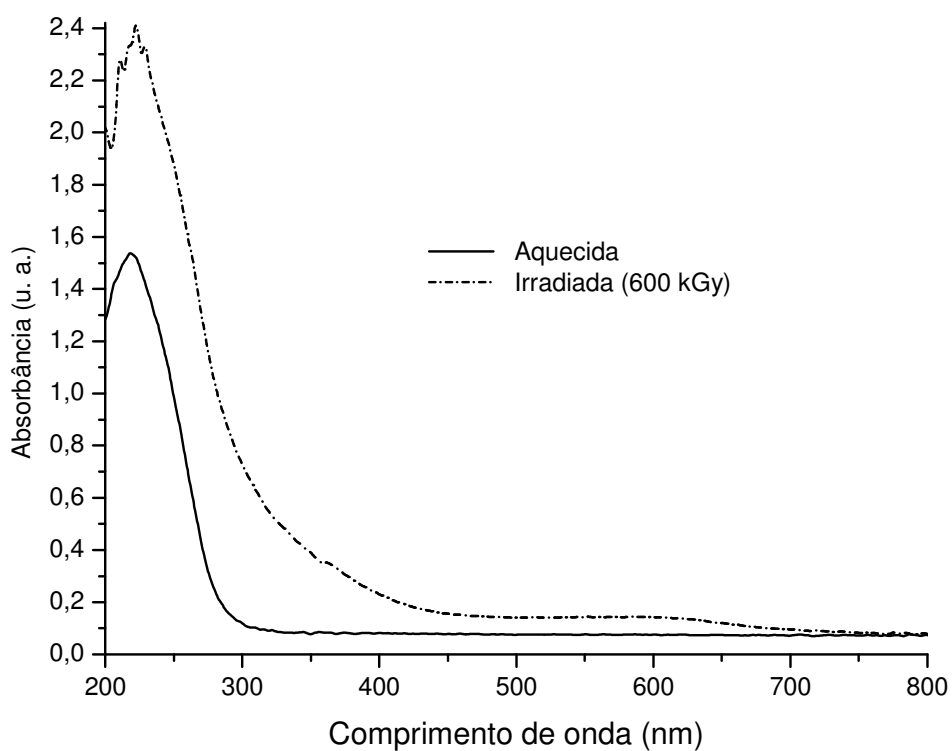


Figura 5.54: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG) antes e após irradiação.

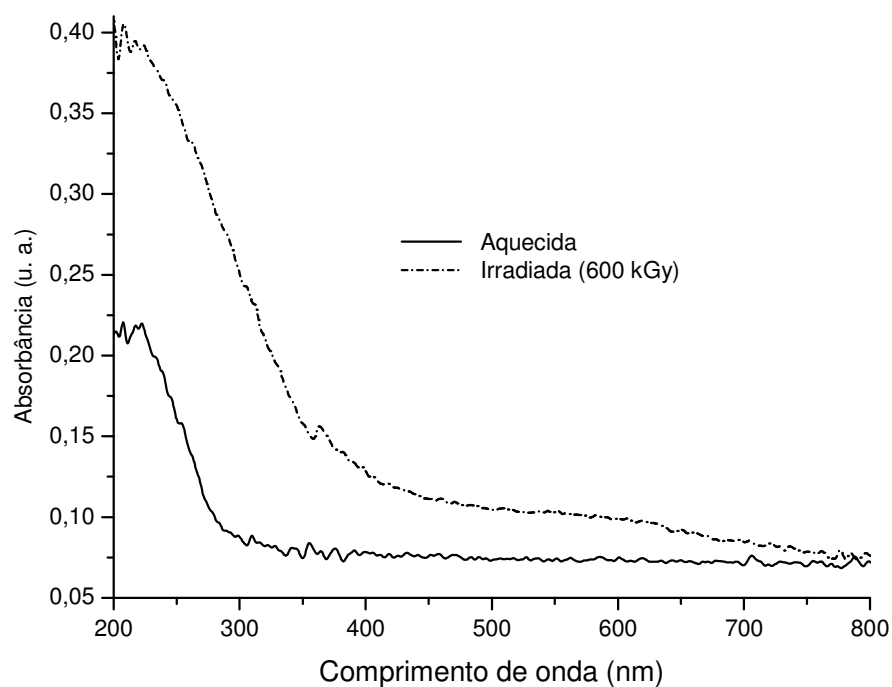


Figura 5.55: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Montezuma (MG) antes e após irradiação.

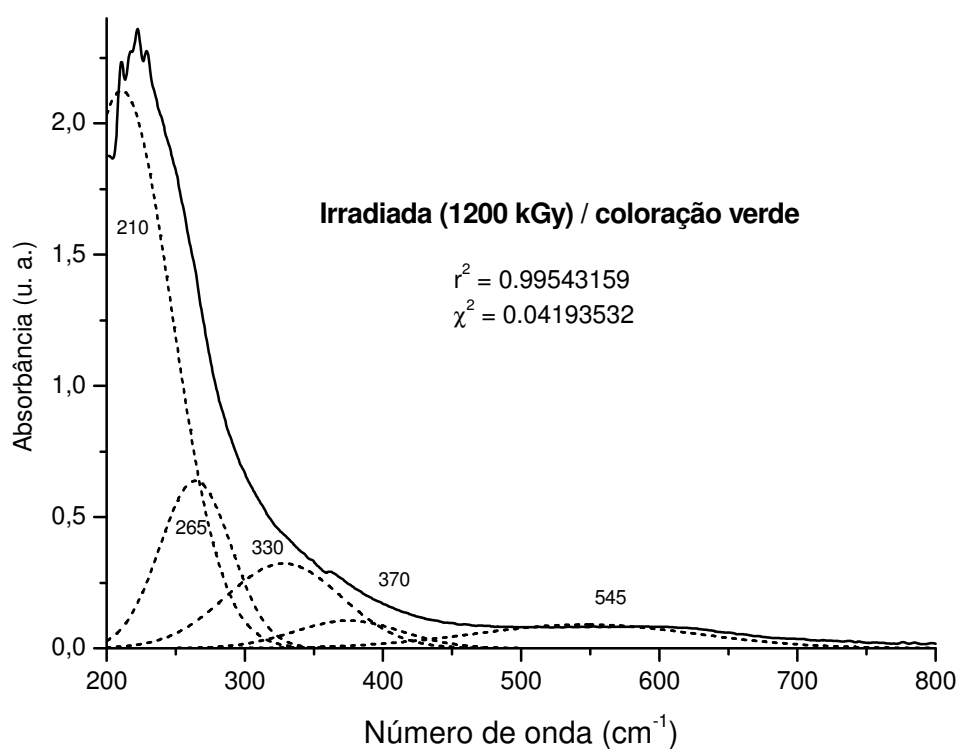


Figura 5.56: Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG). As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicados no gráfico.

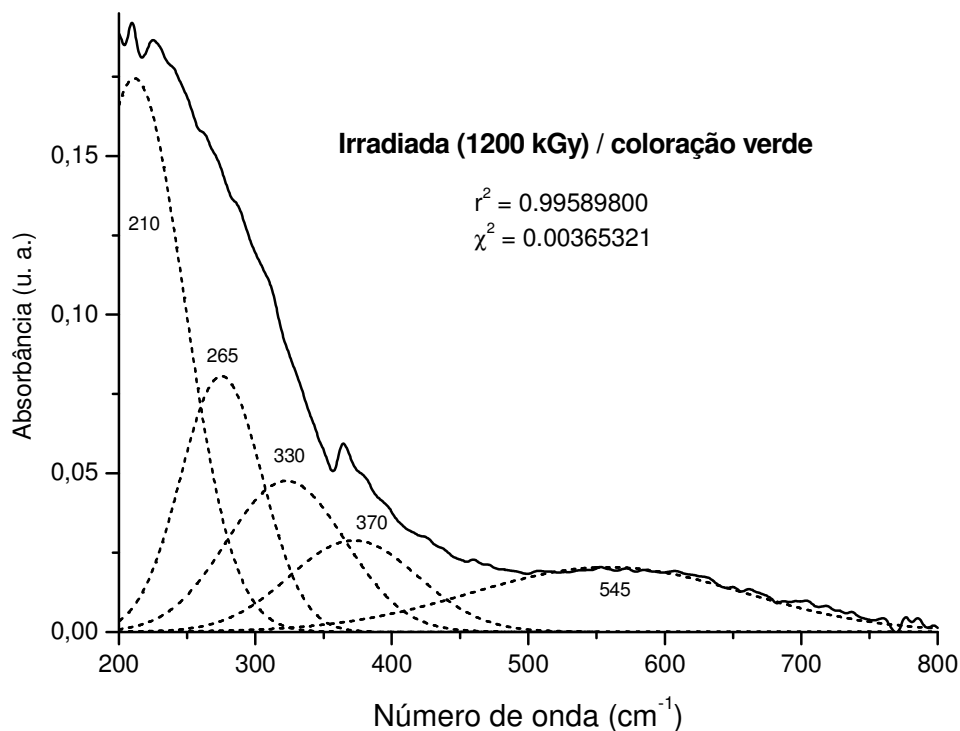


Figura 5.57: Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta / visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Montezuma (MG). As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicados no gráfico.

A Figura 5.58 exibe espectro de EPR de amostra de prasiolita proveniente do Estado de Tocantins após aquecimento. Percebe-se nesse espectro a ausência das linhas de absorção associadas ao Fe^{3+} e a existência de uma banda larga em torno de 300 mT. Entretanto, conforme exibido na Figura 5.59, a magnitude dessa banda na prasiolita é muito menor que no citrino.

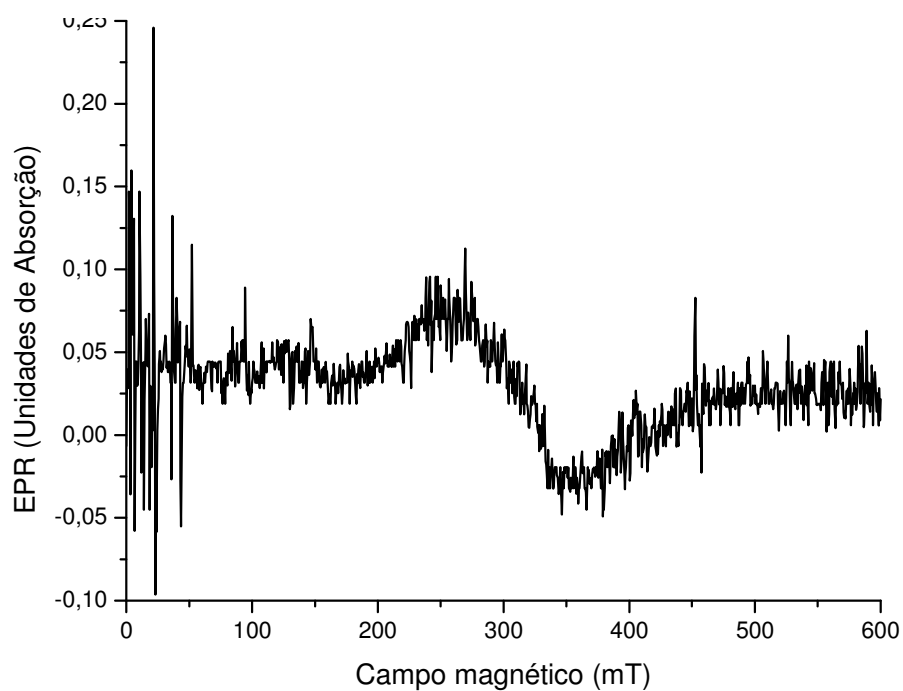


Figura 5.58: Espectro de EPR de amostra de prasiolita na forma de cristal oriunda do Estado de Tocantins após aquecimento.

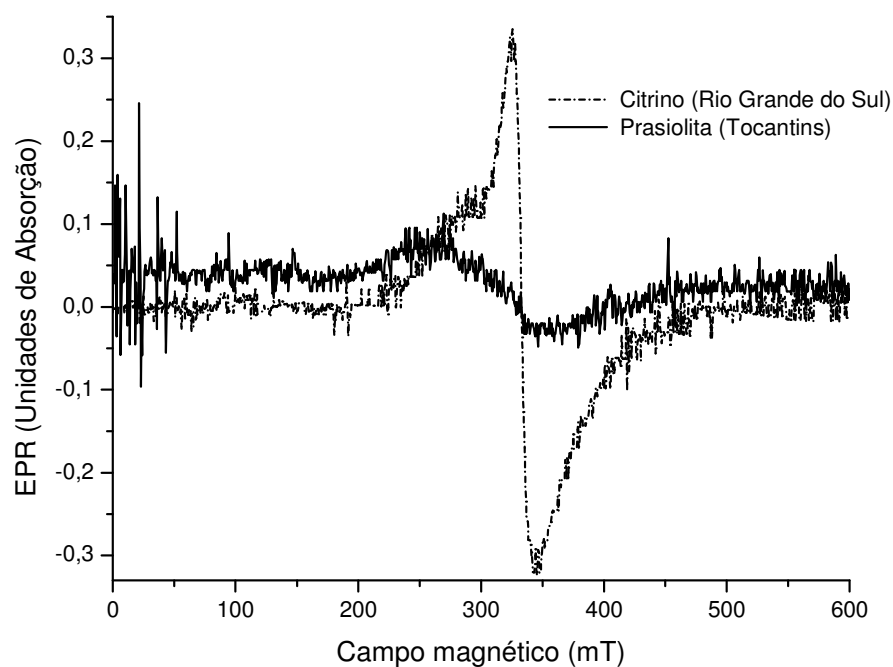


Figura 5.59: Espectros de absorção de amostra de prasiolita oriunda do Estado Tocantins e de amostra de citrino proveniente do Estado do Rio Grande do Sul. Ambos os espectros se referem às amostras na forma de cristal.

5.4 IRRADIAÇÃO DE CRISTAIS COM RAIOS UV

As Figuras 5.60 e 5.61 exibem espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de cristais de ametista expostos à radiação ultravioleta. Após sessenta minutos de exposição houve substancial perda de cor pelas amostras, acompanhada por considerável decréscimo das bandas de absorção em 370 nm e 545 nm. Isso reforça a hipótese que as bandas em 370 nm e 545 nm são associadas aos centros de cor da ametista. As Figuras 5.62 e 5.63 exibem os espectros de absorção no infravermelho dessas mesmas amostras antes e após exposição à lâmpada UV.

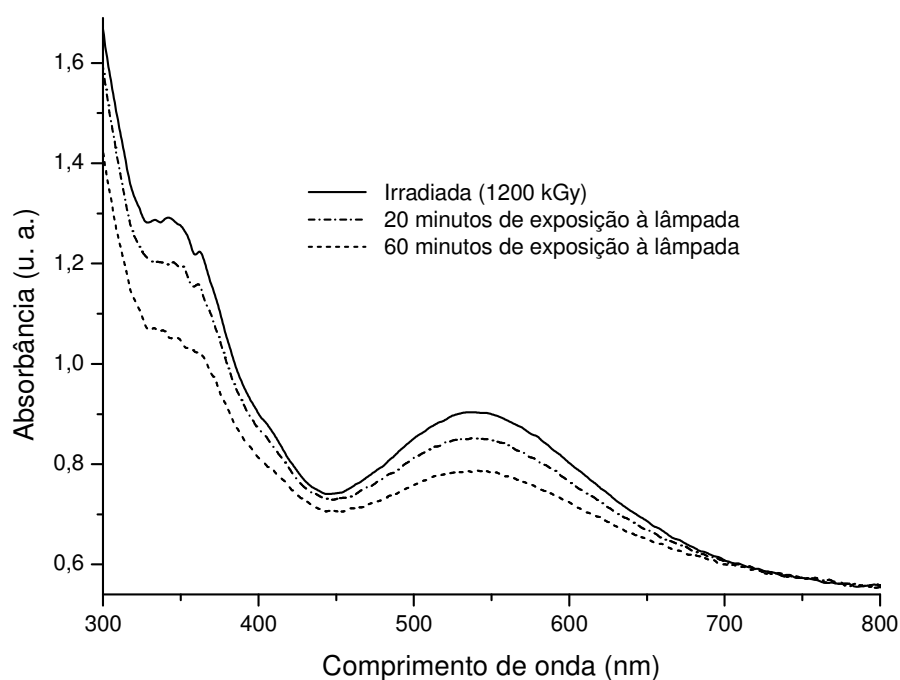


Figura 5.60: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametista sintética oriunda da Rússia antes e após exposição à radiação UV.

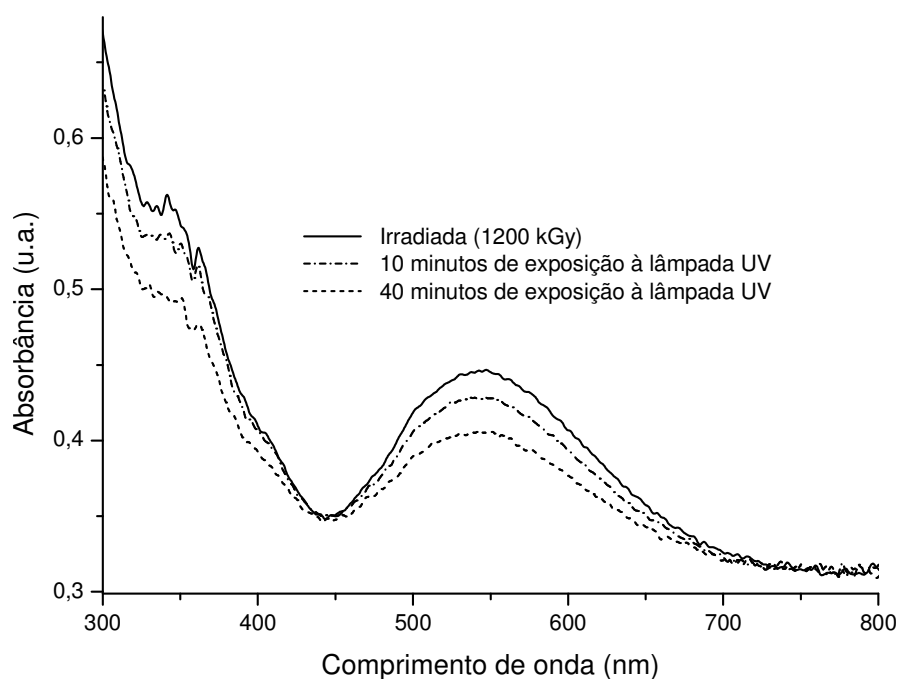


Figura 5.61: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta e do visível de amostra de ametista natural proveniente do Estado do Espírito Santo antes e após exposição a radiação UV.

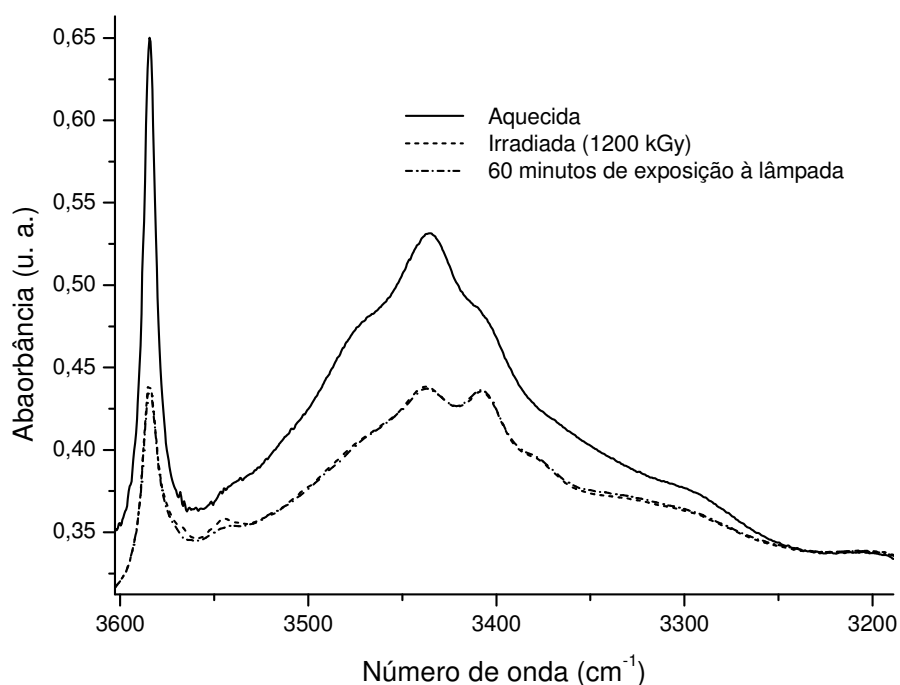


Figura 5.62: Espectro de infravermelho de amostra de ametista sintética proveniente da Rússia antes e após exposição à radiação UV.

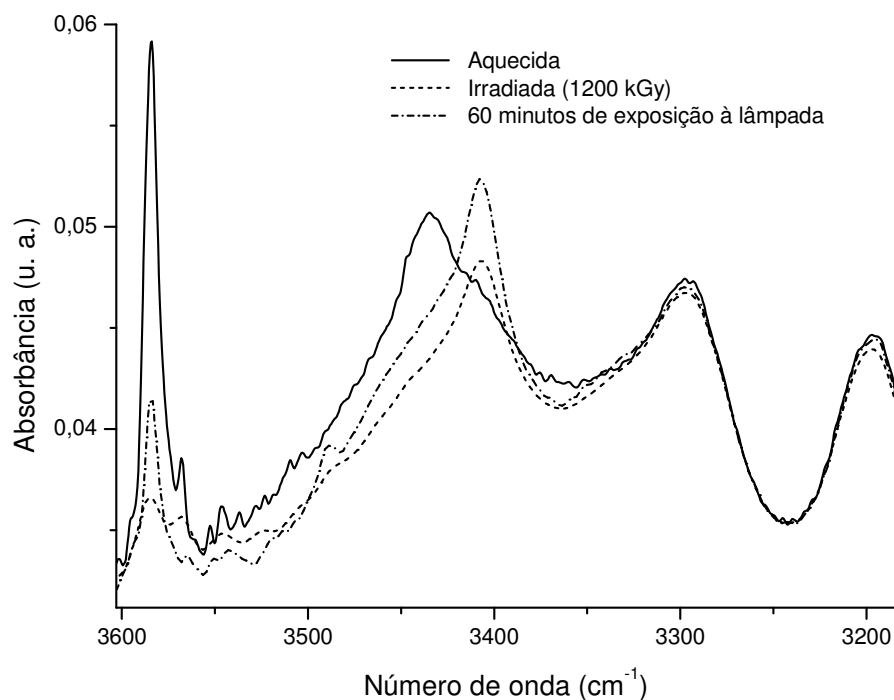


Figura 5.63: Espectro de absorção de amostra de amêstisa natural proveniente do Estado do Espírito Santo antes e após exposição à radiação UV.

Conforme mostrado na Figura 5.62, não são observadas grandes diferenças entre os espectros de infravermelho da amostra de amêstisa sintética proveniente da Rússia após irradiação e após exposição à lâmpada UV. Entretanto, na Figura 5.63 notam-se significativas mudanças no espectro da amostra oriunda do Espírito Santo após esses dois processos: as bandas em 3585 cm^{-1} e 3408 cm^{-1} apresentaram grande aumento de intensidade após exposição à radiação ultravioleta. Convém lembrar que no presente trabalho a banda em 3408 cm^{-1} foi associada ao centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{H}^+]_{\alpha}^{\circ}$. A banda em 3585 cm^{-1} foi atribuída por Kats (1962) ao centro $\text{K}_i - \text{OH}$. Tal fato é um indício que a radiação UV induz o movimento de íons H^+ na estrutura do quartzo.

Nas Figuras 5.64 e 5.65 são mostrados espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostras de citrino após exposição à radiação UV. A exposição dos cristais ao tempo máximo de sessenta minutos não foi acompanhada por mudança de cor. Imaginamos que, devido à baixa temperatura dos cristais após cada ciclo de exposição (ver Tabela IV.2), há movimentação apenas de elétrons, buracos e íons H^+ na estrutura dos materiais expostos à luz UV durante os ensaios. Assim:



Como a radiação ultravioleta não gerou mudanças na cor das amostras de citrino analisadas, se espera que a cor desse material não seja devida a centros de elétron ou de buraco. As Figuras 5.65 e 5.66 exibem espectros de infravermelho dessas mesmas amostras após irradiação com raios UV. Na Figura 5.65 se nota aumento da banda em 3585 cm^{-1} após exposição do material por sessenta minutos à radiação UV.

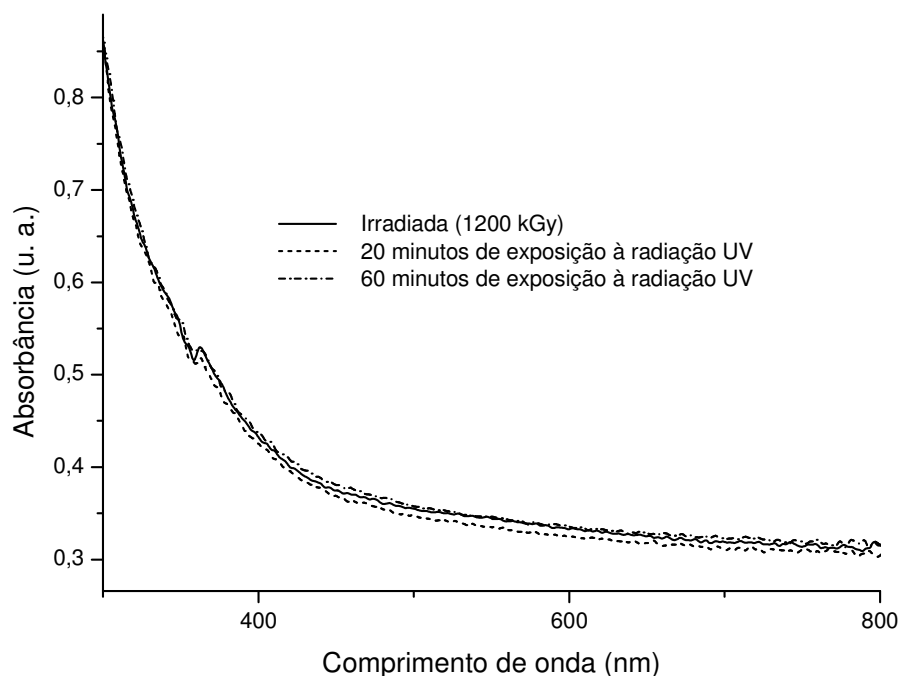


Figura 5.64: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametrino proveniente da mina de Anahí antes e após exposição à radiação UV. Para obtenção desse espectro foi utilizada a porção amarela do cristal.

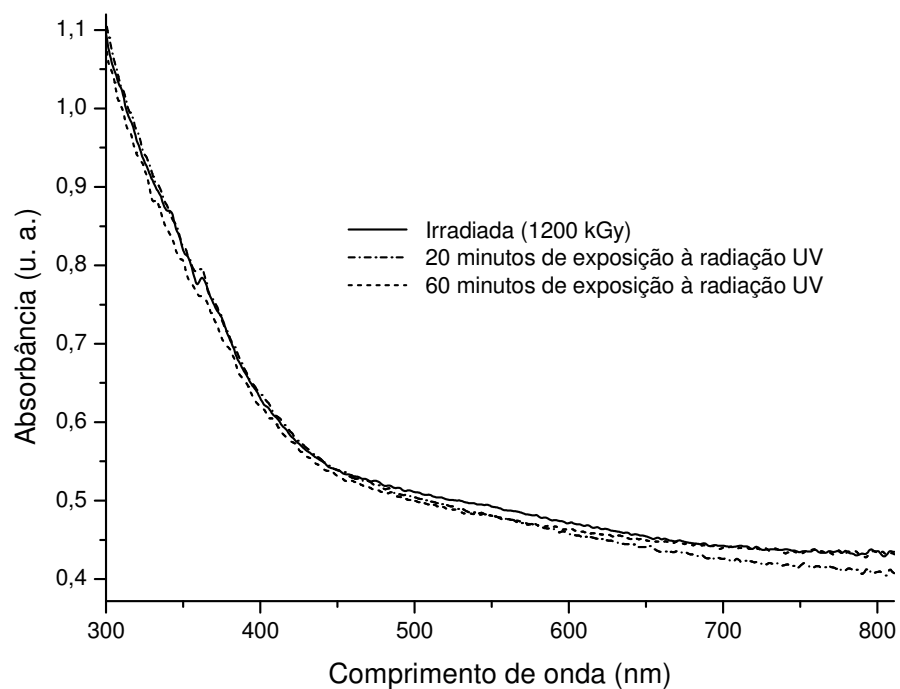


Figura 5.65: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de ametista oriunda do município de Brumado (BA) que após aquecimento se transformou de maneira irreversível em citrino. Os espectros acima mostrados foram obtidos antes e após a exposição da amostra à radiação UV.

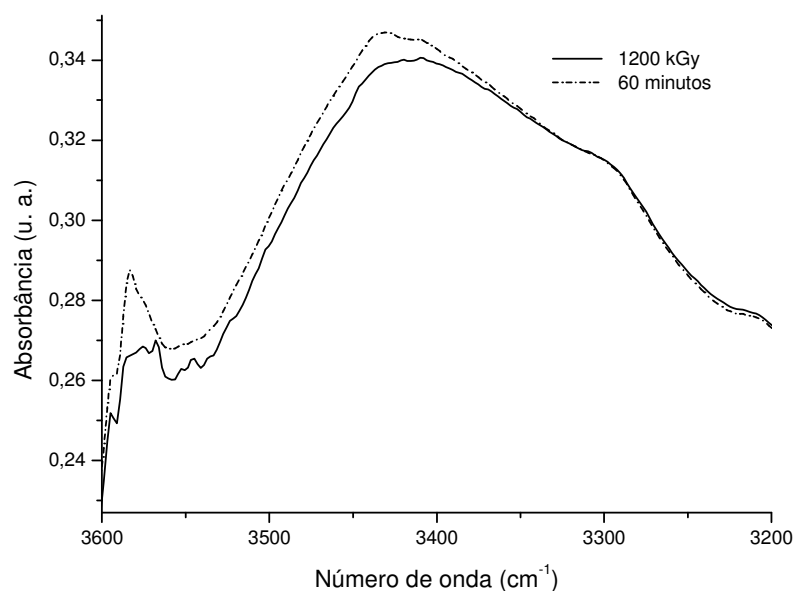


Figura 5.66: Espectro de absorção nas regiões do infravermelho de amostra de ametrino proveniente da mina de Anahí antes e após exposição à radiação UV. Para obtenção desse espectro utilizou-se a porção amarela do cristal.

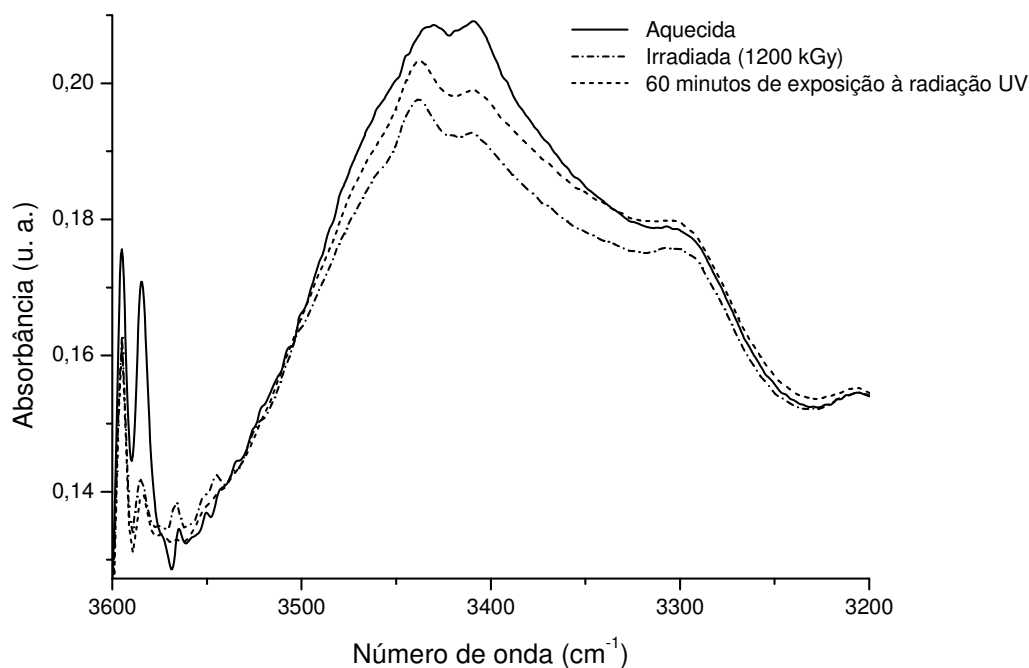


Figura 5.67: Espectro de absorção na região do infravermelho de amostra de ametista oriunda do município de Brumado (BA) que após aquecimento se transformou de maneira irreversível em citrino. Os espectros acima mostrados foram obtidos antes e após a exposição da amostra à radiação UV.

As Figuras 5.68 e 5.69 exibem os espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de prasiolitas após exposição à radiação ultravioleta. É nítida a perda de cor das amostras à medida que essas são expostas à radiação UV, comportamento similar ao apresentado pelas ametistas analisadas. Conforme será discutido mais adiante, os centros de cor da ametista parecem estar presentes na estrutura da prasiolita. Por isso, ambos minerais experimentam perda de cor após longos tempos de exposição à radiação ultravioleta. As Figuras 5.70 e 5.71 exibem espectros de absorção na região do infravermelho de prasiolitas após irradiação com raios UV. Nos espectros exibidos na Figura 5.69 se nota o aumento da banda em 3380 cm^{-1} , associada por Kats (1962) ao centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^{\circ}$, após a exposição do material à lâmpada UV.

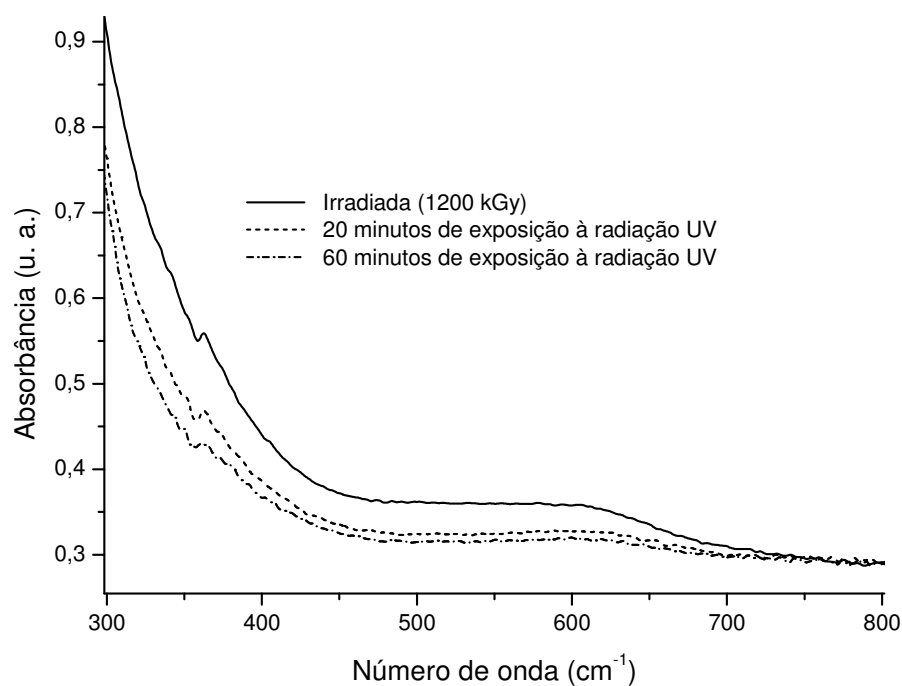


Figura 5.68: Espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG) antes e após exposição à radiação UV.

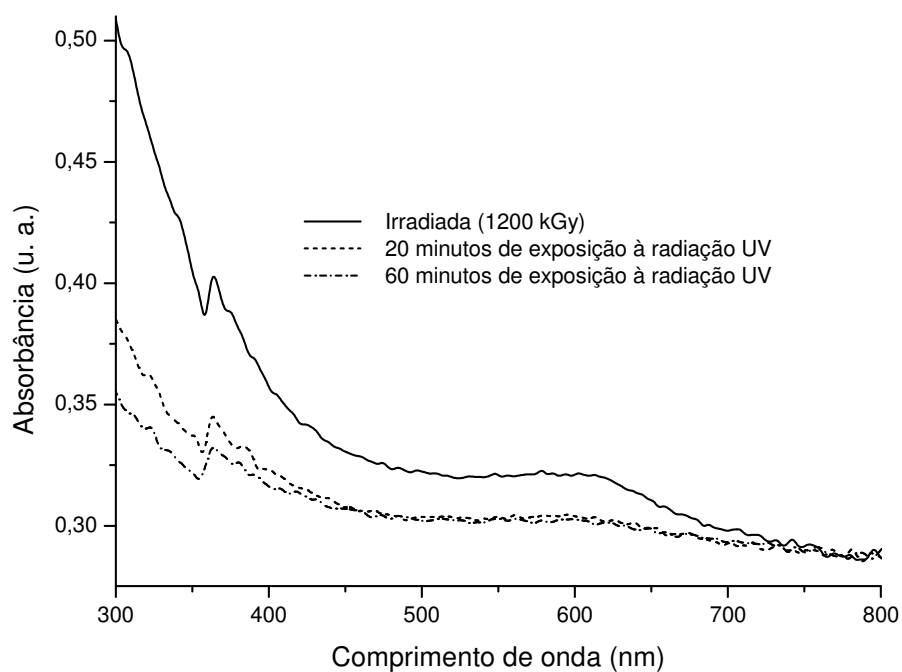


Figura 5.69: Espectros de absorção na regiões do ultravioleta/visível de amostra de prasiolita oriunda da Bolívia antes e após exposição à radiação UV.

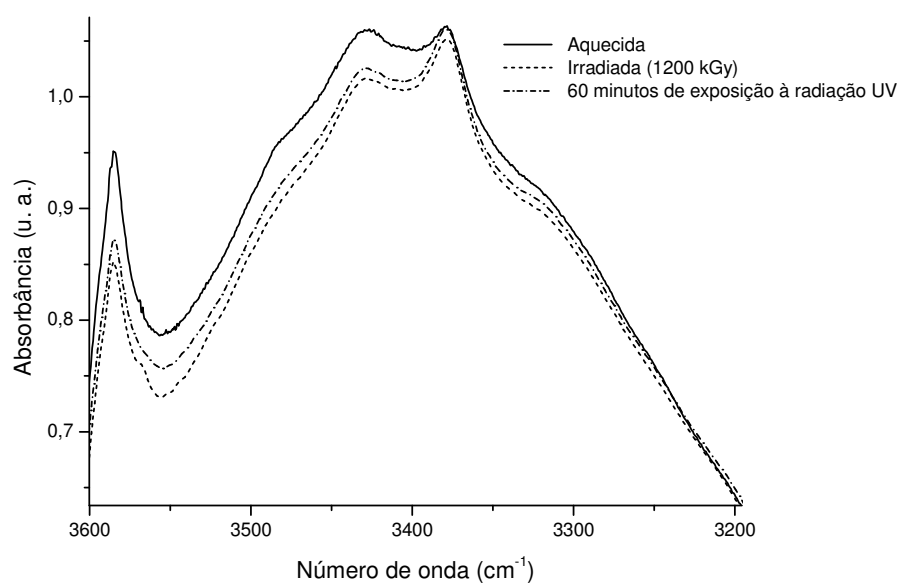


Figura 5.70: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita proveniente da Bolívia antes e após exposição à radiação UV.

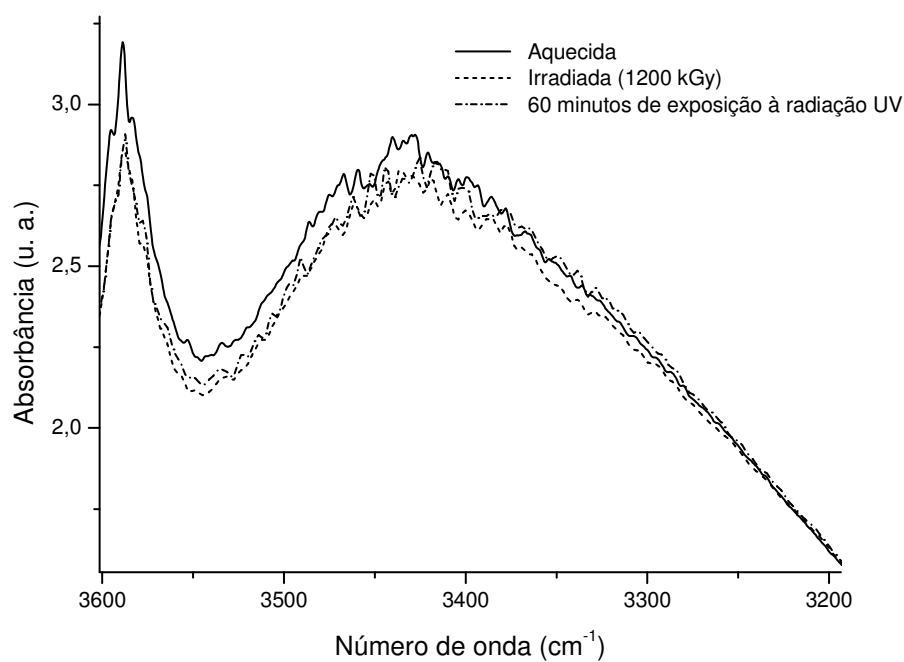


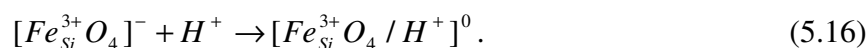
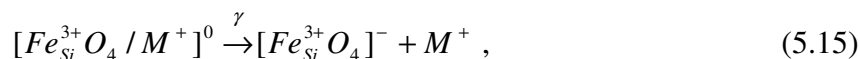
Figura 5.71: Espectro de absorção no infravermelho de amostra de prasiolita oriunda de Uberlândia (MG) antes e após exposição à radiação UV.

5.5 MODELOS DE FORMAÇÃO DA COR

A partir dos resultados até aqui apresentados e de centenas de estudos já publicados (LEHMANN e MOORE (1966a,b), COHEN e HASAN (1970, 1974), COHEN (1975), LEHMANN (1975), STOCK e LEHMANN (1977) e STEGGER e LEHMANN (1989)), é possível descrever o processo de formação da cor na ametista, na prasiolita e no citrino. Na ametista incolor, conforme já comprovado por estudos anteriores, existem duas formas de incorporação de íons Fe^{3+} :

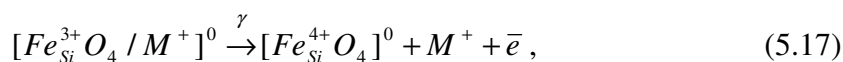


O complexo $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0 + Fe_i^{3+}$ é responsável pelas bandas de absorção em 220 nm e 265 nm. Amostras com linhas de absorção no EPR mais intensas possuem maior concentração de defeitos precursores dos centros de cor da ametista e por isso apresentam tonalidade violeta acentuada. O motivo pelo qual as linhas aumentam de intensidade com a irradiação do material é a maior presença de centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ após o processo. Centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ são formados através da dissociação de defeitos $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0$, conforme mostrado nas Equações (5.15) e (5.16):

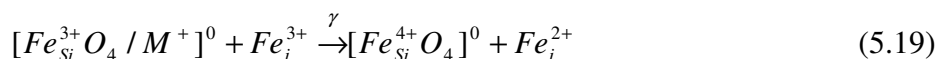


Grupos OH^- gerados na Reação (5.12) podem atuar como fonte de prótons na produção de centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/H^+]^0$ durante a Reação (5.16). A grande ocorrência das Reações (5.15) e (5.16) explica o aumento das bandas de absorção no infravermelho e no EPR associadas a esses centros após a irradiação do material.

Durante a irradiação, o complexo $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0 + Fe_i^{3+}$ se transforma nos centros de cor da ametista através das reações:



Assim, o elétron liberado na Reação (5.17) é capturado pelo íon Fe_i^{3+} , resultando na Equação (5.18). A probabilidade de ocorrência da Equação (5.18) é grande devido à ocupação de sitio adjacente ao defeito $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0$ pelo íon Fe_i^{3+} . Há autores que preferem sintetizar as Equações (5.17) e (5.18) na seguinte forma:



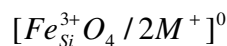
Assim, o complexo $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0 + Fe_i^{2+}$ é responsável pelas bandas de absorção em 375 nm e 545 nm. A presença do íon Fe_i^{2+} próximo ao centro $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0$ é de fundamental importância para a estabilização desse complexo.

Portanto, em amostras de ametista incolor observa-se grande presença do complexo $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0 + Fe_i^{3+}$ e baixa do complexo $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0 + Fe_i^{2+}$. Por isso, nessas amostras há alta absorção em 220 nm e 265 nm e baixa em 370 nm e 545 nm. Após a irradiação, o quadro se inverte e há grande presença do complexo $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0 + Fe_i^{2+}$ mediante ocorrência da Reação (5.19), provocando aumento das bandas de absorção em 370 nm e 545 nm (ver Figuras 5.45 e 5.46). A exposição da ametista à radiação ultravioleta produz a destruição dos centros de cor da mesma (ver Figuras 5.60 e 5.61). Por esse motivo, cristais de ametistas expostos por longos períodos de tempo à luz do sol perdem a cor.

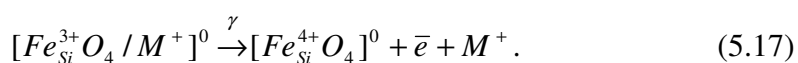
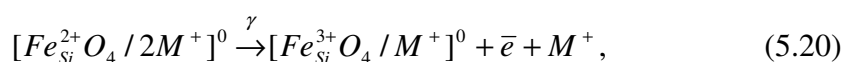
A existência de centros formados por íons Fe^{4+} em amostras de ametista sintética foi comprovada por Dedushenko et al (2004). Conforme já mencionado, os autores utilizaram Espectroscopia Mössbauer para caracterizar as mudanças estruturais ocorridas em amostras de quartzo artificial dopadas com Fe^{3+} e expostas à radiação gama. Juntamente com a formação da cor no material, houve o surgimento de linhas de absorção características de compostos de ferro tetravalente (ver Figura 3.23).

Marzouk e Elbatal (2006) atribuíram bandas de absorção em 210 nm e 270 nm observadas em amostras de vidro de sódio metafosfato a centros associados a íons Fe^{2+} . Schreus e Tucker (1964) relacionaram bandas de absorção em 420 nm e 540 nm em amostras de vidro a centros de buraco.

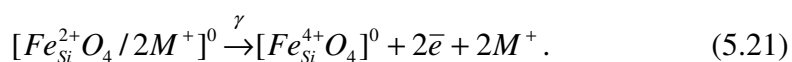
A banda de absorção em 330 nm é devida à presença de íons Fe^{2+} na forma substitucional compensado eletricamente por dois íons monovalentes, dando origem ao centro:



Centros $[Fe_{Si}^{2+}O_4 / M^+]^0$ também podem atuar como precursores dos centros de cor da ametista:



Pode-se sintetizar as Equações (5.20) e (5.17) na seguinte forma:



A estabilidade da cor apresentada pela ametista pode ser explicada através da Figura 5.72, cujo espectro de emissão termoluminescente de ametista natural proveniente de Nova Era (MG) é mostrado. O grande número de picos de emissão indica a existência de elevada concentração de centros receptores de elétrons no material. Tais centros são devidos à grande presença de átomos de impureza na estrutura cristalina do mesmo. Assim, o aquecimento do mineral a elevadas temperaturas é necessário para que os elétrons escapem das armadilhas nas quais estão presos. Outra maneira de se interpretar esse resultado seria imaginar a presença de inúmeros níveis de energia dentro da banda proibida, situada entre a banda de valência e de condução.

A razão pela qual cristais de ametista geralmente não desenvolvem coloração fumê, mesmo em situações nas quais o teor de alumínio é superior ao de ferro, se deve à não formação de centros $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$ durante a irradiação do material. Conforme observado por Guzzo (1992), a formação de centros $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$ e $[Al_{Si}O_4 / H^+]^0$ são processos concorrentes, uma vez que a mobilidade do hidrogênio na rede cristalina do quartzo é semelhante à do buraco eletrônico. Como a ametista é, de maneira geral, um mineral de formação hidrotermal, a grande presença de íons H^+ na rede faz com que

a produção de centros $[Al_{Si}O_4 / H^+]^0$ durante a irradiação seja predominante. A grande concentração desses centros pode ser confirmada pela alta intensidade das bandas em 3318 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} no espectro de infravermelho da ametista.

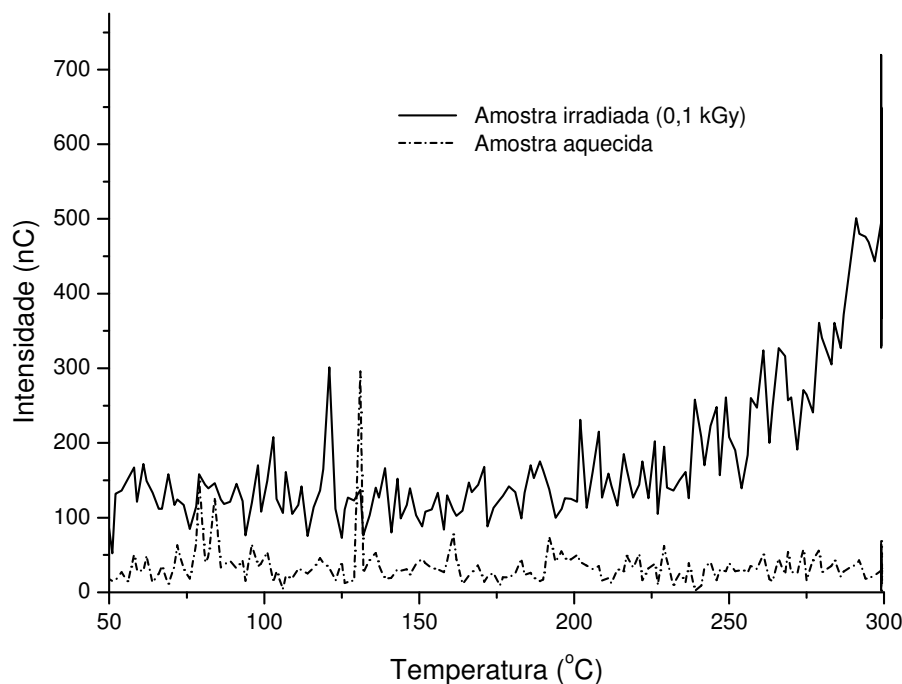


Figura 5.72: Espectro de emissão termoluminescente de amostra de ametista natural proveniente de Nova Era (MG). A amostra irradiada recebeu uma dose de 0,1 Gy.

Conforme exibido nas Figuras 5.51 e 5.52, as bandas de absorção em 370 nm e 545 nm não são observadas no espectro do citrino, evidenciando que os centros de cor da ametista não estão presentes nesse material. Assim, durante o aquecimento que transforma a ametista em citrino, os centros de cor da mesma são destruídos de maneira irreversível ou não dependendo da temperatura e do tempo de aquecimento do material. Há autores (DOTTO e ISOTANI, 1991; LEHMANN e MOORE, 1966a; STOCK e LEHMANN, 1977) que afirmam que tal destruição envolve a precipitação de particulados de ferro na rede cristalina do quartzo. Conforme exibido na Figura 5.4, particulados de ferro foram observados em amostra de ametista que após aquecimento se transformou de maneira irreversível em citrino. Como mostrado na Figura 5.52, foi observado uma banda larga de absorção no espectro de EPR de amostra de citrino, que pode ser devida à presença de particulados de ferro na estrutura do material. Pode-se notar na Figura 5.73 que na amostra de ametista aquecida há ligeira formação da banda

larga de absorção. Talvez, se essa fosse submetida a tratamento térmico mais rigoroso (maior temperatura e tempo de aquecimento), a banda larga ficaria mais proeminente no seu espectro.

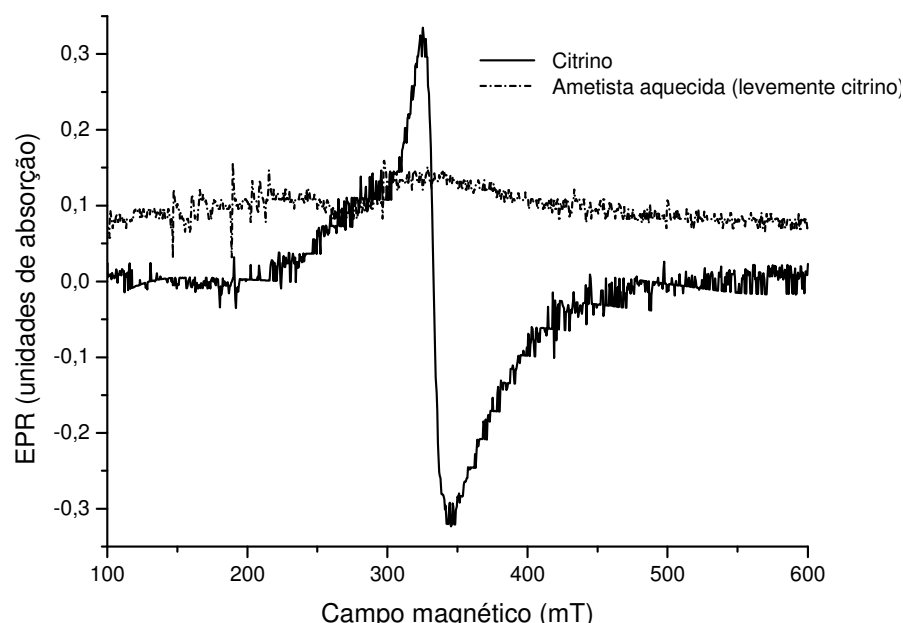


Figura 5.73: Espectros de EPR de amostra de citrino natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul e de amostra de ametista natural aquecida oriunda do município de Santa Maria (RS). Ambos os espectros se referem às amostras na forma de cristal.

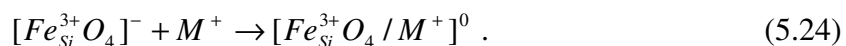
A partir dessas observações é possível descrever o que ocorre na estrutura da ametista durante o aquecimento que a transforma em citrino. Primeiramente, elétrons armadilhados em centros Fe_i^{2+} adquirem energia suficiente para escapar e se tornarem livres:



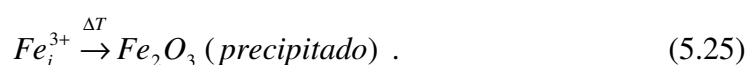
Entretanto, a elevada eletronegatividade do íon Fe^{4+} e a proximidade entre os centros $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0$ e Fe_i^{2+} faz com que o elétron liberado na Reação (5.22) seja capturado novamente:



Se a temperatura e o tempo de aquecimento não forem excessivos, um íon M^+ logo se aproxima do centro $[Fe_{Si}^{3+}O_4]^-$ e faz a compensação de carga:



Amostras que experimentam apenas as Reações (5.22), (5.23) e (5.24) durante o aquecimento se tornam incolores. Entretanto, para elevadas temperaturas e longos tempos de aquecimento pode ocorrer precipitação de particulados de ferro:



Acreditamos que os átomos de ferro que compõem os particulados de Fe_2O_3 advêm de íons Fe^{3+} presentes em posições intersticiais, pois a precipitação de íons Fe_{Si}^{3+} é pouco provável devido ao grande caráter covalente das ligações $Fe-O$.

Para altas temperaturas e tempos de aquecimento suficientemente longos, a Reação (5.25) faz com que grande parte dos íons Fe_i^{3+} presentes na rede precipitem, tornando a transformação do citrino em ametista mediante irradiação inviável. Por esse motivo, as amostras de citrino cujos espectros são mostrados nas Figuras 5.48 e 5.49 não se tornaram ametistas após serem expostas à radiação gama.

Portanto, a transformação do citrino em ametista depende da taxa de ocorrência da Equação (5.25). Para citrinos formados em altas temperaturas e longos tempos de aquecimento, não há concentração significativa de centros Fe_i^{3+} após o processo, fazendo com que a Reação (5.19) praticamente não ocorra durante a re-irradiação do material. A carência de íons Fe_i^{3+} na estrutura do material faz com que o elétron liberado na Reação (5.17), por não ser armadilhado em nenhum local da rede, retorne rapidamente ao seu local de origem. Logo, não haverá formação de centros $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0$ nesse material.

Amostras que não sofrem tratamento térmico tão drástico apresentam significativa presença de íons Fe_i^{3+} após o processo. Isso faz com que durante a re-irradiação do material a Reação (5.19) ocorra de maneira suficiente para que haja indução da cor

violeta no mesmo. A Figura 5.74 exibe espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível de amostra de citrino que após a irradiação se transformou em ametista.

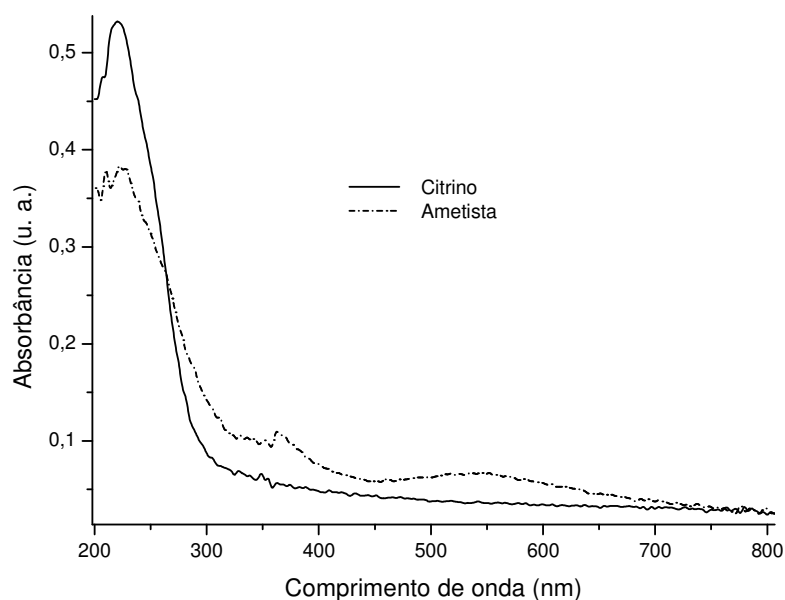
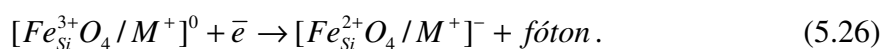
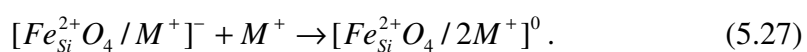


Figura 5.74: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta / visível de amostra de citrino oriunda do Estado do Rio Grande do Sul. Após irradiação a amostra se transformou em ametista, evidenciando que o processo de transformação de ametistas em citrino pode ser reversível.

Juntamente com a precipitação de particulados de ferro na estrutura do quartzo, há formação de centros $[Fe_{Si}^{2+}O_4 / 2M^+]^0$:



A Equação (5.26) é acompanhada pela emissão de um fóton, pois nesse caso se tem um elétron livre sendo aprisionado em um orbital eletrônico do átomo de ferro substitucional. O centro $[Fe_{Si}^{2+}O_4 / M^+]^-$ é instável, pois não apresenta equilíbrio de cargas. Assim, outro íon M^+ se posiciona em sítio intersticial próximo a esse defeito:



É importante dizer que o elétron livre capturado pelo centro $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0$ na Reação (5.26) provém de outro local da rede e que esse foi gerado pela intensa propagação de fônons no material durante o aquecimento.

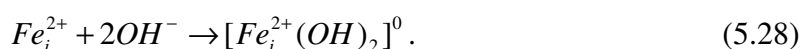
Dessa forma, a concentração de centros $[Fe_{Si}^{2+}O_4/2M^+]^0$ aumenta de maneira considerável durante a formação de citrino a partir da ametista, explicando o incremento da banda em 330 nm durante o processo (ver Figuras 5.51 e 5.52).

No presente estudo, diferentemente do proposto até então, não foi atribuído nenhum papel direto na cor do citrino aos particulados de ferro formados durante o tratamento térmico do material. Propõem-se nesse trabalho que no citrino não existem os centros de cor da ametista e que a cor desse mineral é devida ao prolongamento das bandas de absorção do ultravioleta na região visível do espectro eletromagnético. Conforme exibido nas Figuras 5.64 e 5.65, a exposição de cristais de citrino à radiação UV não provocou alterações na cor dos mesmos. Isso é um indício que centros de elétron ou de buraco não possuem influência na cor desse material, reforçando a hipótese que os centros de cor da ametista não estão presentes no citrino.

A presença de particulados de ferro pode ser a responsável pela distorção na linha de base observada em espectros de infravermelho obtidos em baixa temperatura de amostras de citrino (ver Figura 5.25). Pode-se notar que após a irradiação que transformou o citrino em ametista, a linha de base do espectro se tornou linear novamente. Isso indica que a radiação gama pode causar a destruição desses particulados.

Conforme já mencionado, há grande competição entre átomos de ferro e de alumínio pela ocupação da posição do silício durante a formação do cristal. Como na prasiolita o teor de alumínio é, de maneira geral, muito superior ao de ferro (ver Tabela V.6), se espera que grande parte dos átomos de ferro presentes nesse material esteja em posição intersticial. Isso condiz com a grande intensidade da banda de absorção no infravermelho associada a centros $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ nesse material.

A prasiolita, diferentemente da ametista e do citrino, apresentou intensa banda de absorção no ultravioleta em 210 nm. Devido à elevada concentração de centros $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ nesse material, a banda em 210 nm pode estar associada a esse centro. Acreditamos que essa banda também está presente no espectro da ametista e do citrino, porém em intensidade tão pequena que torna difícil sua identificação. Conforme mostrado nas Figuras 5.53 e 5.54, ela sofre considerável aumento após a irradiação do material. Isso indica que a radiação gama induz a formação de centros $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ através das reações:



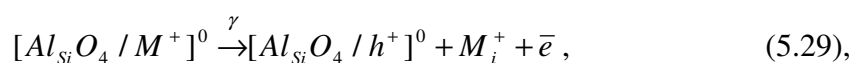
O elétron capturado pelo íon Fe^{3+} na Reação (5.18) provém de outro local da rede e foi gerado pela ação da radiação gama. O íon Fe_i^{2+} é instável e é estabilizado por dois grupos OH⁻, originando o centro $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ (ver Reação 5.28).

A razão pela qual há necessidade de estabilização do íon Fe^{2+} na prasiolita e não há na ametista é que nesse mineral esse íon forma complexo estável com o centro $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0$ durante a irradiação. Na prasiolita, devido à carência de centros $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0$, grande parte dos íons Fe_i^{2+} necessitam de estabilização. Por isso, a banda em 3550 cm^{-1} é muito mais intensa nesse material que na ametista e no citrino.

A pequena intensidade da banda em 265 nm no espectro da prasiolita sugere discreta presença de centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0$ nesse material. Após a irradiação, se nota pequena intensidade das bandas em 370 nm e 545 nm, indicando a presença dos centros de cor da ametista. A pequena concentração de centros $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0$ nesse material explica a discreta ocorrência da Equação (5.19) durante a irradiação. Conforme mostrado nas Figuras 5.68 e 5.69, amostras de prasiolita expostas à radiação UV perderam a cor, comportamento similar ao apresentado pelos cristais de ametista analisados. Tal fato pode ser devido à presença dos centros de cor da ametista na prasiolita.

Assim, após a irradiação da prasiolita, estão presentes na rede do material centros $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ e $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0$ e complexos $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0 + Fe_i^{2+}$. Isso define a presença de quatro bandas de absorção associadas a esses centros: 210 nm, 265 nm, 370 nm e 545 nm. A banda em 210 nm apresenta alta intensidade devido à grande concentração de centros $[Fe_i^{2+}(OH)_2]^0$ e as bandas em 370 e 545 nm possuem baixa intensidade devido à discreta presença do complexo $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0 + Fe_i^{2+}$. A superposição dessas quatro bandas define pequena janela de transmissão em 500 nm (verde), razão pela qual cristais de prasiolita com bom valor comercial são obtidos somente após intensas doses de radiação gama.

É comum comerciantes de pedras preciosas utilizarem raios ultravioleta provenientes do sol para eliminar franjas de coloração fumê em cristais de prasiolita. As amostras de prasiolita utilizadas nesse trabalho, excluindo a amostra proveniente do Estado de Tocantins, apresentaram franjas fumê após exposição à radiação gama. Nota-se, através das Tabelas V.5 e V.6, que a amostra de Tocantins apresenta alta concentração dos elementos sódio e potássio. Isso é um indício que os íons K^+ e Na^+ são os que mais atuam como compensadores de carga nesse material. Os elevados raios desses íons dificultam a migração desses na estrutura do quartzo. Assim, durante a irradiação do material, os íons K^+ e Na^+ não se afastam muito do centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$:



onde M^+ representa um íon Na^+ ou K^+ .

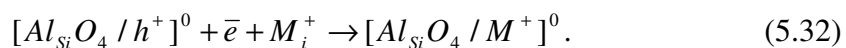
O elétron arrancado na Reação (5.29) pode ser capturado pelo íon compensador de carga:



Pode ocorrer de outro fóton gama arrancar o elétron capturado pelo íon M_i^+ durante a Reação (5.30):



Devido à proximidade entre o íon M_i^+ e o centro $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$, o elétron gerado na Reação (5.31) pode ser novamente capturado por esse centro, acarretando na destruição da cor fumê nesse material:



Outro fator que se deve considerar é a grande presença de átomos de impureza nas amostras de prasiolita estudadas. As Tabelas V.11 e V.12 exibem o número de átomos de impureza por grama de amostra para diversos elementos químicos medidos. Os teores medidos na ICP/AES foram tomados como referência, já que não existem grandes diferenças entre os resultados obtidos por essa técnica e os obtidos por AAN.

Tabela V.12: Número de átomos de impureza por grama de material para as amostras analisadas. Os valores precedidos pelo símbolo “<” indicam que o correspondente elemento se encontra em teor inferior ao limite de detecção do equipamento.

<i>Amostra</i>	<i>Al</i> (átomos/g)	<i>Co</i> (átomos/g)	<i>Cr</i> (átomos/g)	<i>Fe</i> (átomos/g)	<i>K</i> (átomos/g)	<i>Li</i> (átomos/g)
Ametista - Felício dos Santos (MG)	$2,32 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$3,23 \times 10^{17}$	$< 1,54 \times 10^{17}$	$3,95 \times 10^{17}$
Prasiolita - Marabá (PA)	$3,83 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$< 3,23 \times 10^{16}$	$1,04 \times 10^{18}$	$4,45 \times 10^{17}$
Prasiolita - Montezuma (MG)	$3,47 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$3,46 \times 10^{16}$	$4,62 \times 10^{17}$	$4,14 \times 10^{17}$
Prasiolita - Bolívia	$3,07 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$1,81 \times 10^{17}$	$7,73 \times 10^{17}$	$7,93 \times 10^{17}$
Ametista - Espírito Santo	$2,09 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$1,47 \times 10^{18}$	$1,99 \times 10^{17}$	$1,16 \times 10^{18}$
Prasiolita Uberlândia (MG)	$5,00 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$1,49 \times 10^{17}$	$1,43 \times 10^{18}$	$9,72 \times 10^{17}$
Ametista - Brumado (BA)	$< 2,23 \times 10^{17}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$3,09 \times 10^{17}$	$3,22 \times 10^{17}$	$5,90 \times 10^{16}$
Ametista - Santa Maria (RS)	$2,92 \times 10^{17}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$1,42 \times 10^{18}$	$5,60 \times 10^{17}$	$3,87 \times 10^{17}$
Ametista - Brejinho das ametistas (BA)	$2,63 \times 10^{17}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$5,51 \times 10^{17}$	$4,54 \times 10^{17}$	$2,95 \times 10^{17}$
Ametista - Nova Era (MG)	$2,42 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$5,45 \times 10^{17}$	$3,13 \times 10^{17}$	$1,64 \times 10^{18}$
Prasiolita - Tocantins	$6,99 \times 10^{18}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$1,04 \times 10^{17}$	$2,36 \times 10^{18}$	$5,95 \times 10^{17}$
Citrino - Rio Grande do Sul	$3,39 \times 10^{17}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$5,71 \times 10^{17}$	$3,63 \times 10^{17}$	$1,15 \times 10^{17}$
Ametista Origem desconhecida	$7,61 \times 10^{17}$	$< 2,04 \times 10^{16}$	$< 4,63 \times 10^{16}$	$2,21 \times 10^{17}$	$3,22 \times 10^{17}$	$< 4,34 \times 10^{16}$

Tabela V.13: Número de átomos de impureza por grama de material para as amostras analisadas (continuação). Os valores precedidos pelo símbolo “<” indicam que o correspondente elemento se encontra em teor inferior ao limite de detecção do equipamento.

<i>Amostra</i>	<i>Mn</i> (átomos/g)	<i>Na</i> (átomos/g)	<i>Ni</i> (átomos/g)	<i>Ti</i> (átomos/g)	<i>V</i> (átomos/g)
Ametista - Felício dos Santos (MG)	$3,87 \times 10^{16}$	$8,09 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$8,80 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Prasiolita - Marabá (PA)	$2,81 \times 10^{16}$	$1,23 \times 10^{18}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$2,30 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Prasiolita - Montezuma (MG)	$2,81 \times 10^{16}$	$2,26 \times 10^{18}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$2,19 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Prasiolita - Bolívia	$2,87 \times 10^{16}$	$1,26 \times 10^{18}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$3,50 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Ametista - Espírito Santo	$2,59 \times 10^{16}$	$< 1,31 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$5,92 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Prasiolita Uberlândia (MG)	$2,76 \times 10^{16}$	$2,96 \times 10^{18}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$< 1,26 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Ametista - Brumado (BA)	$2,68 \times 10^{16}$	$8,80 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$< 1,26 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Ametista - Santa Maria (RS)	$2,88 \times 10^{16}$	$1,19 \times 10^{18}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$1,47 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Ametista - Brejinho das ametistas (BA)	$2,94 \times 10^{16}$	$5,11 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$< 1,26 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Ametista - Nova Era (MG)	$2,83 \times 10^{16}$	$8,54 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$< 1,26 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Prasiolita - Tocantins	$2,93 \times 10^{16}$	$4,60 \times 10^{18}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$< 1,26 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Citrino - Rio Grande do Sul	$2,75 \times 10^{16}$	$4,58 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$1,50 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$
Ametista Origem desconhecida	$2,85 \times 10^{16}$	$6,76 \times 10^{17}$	$< 4,10 \times 10^{16}$	$< 1,26 \times 10^{16}$	$< 1,18 \times 10^{16}$

A Tabela V.13 apresenta o somatório do número de átomos de impureza por grama de material para as amostras analisadas. Para o cálculo do somatório não foram considerados teores abaixo do limite de detecção da ICP/AES. O Fator de Impureza contido nessa tabela consiste na normalização do número de átomos de impureza por grama de material, tomando-se como referência a amostra com maior teor de impureza (prasiolita de Tocantins).

A partir da Tabela V.13 percebe-se que as amostras de prasiolita investigadas possuem Fator de Impureza muito superior ao das ametistas. Isso é um indício que há grande distorção na estrutura deste material, já que a presença de impurezas gera tensões na rede do quartzo. Tais distorções poderiam ocasionar o deslocamento das bandas de absorção no ultravioleta e no visível presentes no espectro da ametista para maiores comprimentos de onda na prasiolita (ver Figuras 5.75 e 5.76). Ainda, essas tensões na rede podem ser responsáveis pelo grande número de ruídos observados nos espectros de infravermelho da prasiolita (ver Figuras 5.23 e 5.24).

Tabela V.14: Fator de impureza para as amostras analisadas.

<i>Amostra</i>	<i>Somatório de impurezas detectadas (átomos/g)</i>	<i>Fator de impureza</i>
Ametista - Brumado (BA)	$1,57 \times 10^{18}$	0,107
Citrino - Rio Grande do Sul	$2,01 \times 10^{18}$	0,129
Ametista Origem desconhecida	$2,18 \times 10^{18}$	0,137
Ametista - Brejinho das ametistas (BA)	$2,24 \times 10^{18}$	0,143
Ametista - Santa Maria (RS)	$4,02 \times 10^{18}$	0,265
Ametista - Felício dos Santos (MG)	$4,25 \times 10^{18}$	0,271
Ametista - Espírito Santo	$5,25 \times 10^{18}$	0,341
Ametista - Nova Era (MG)	$5,93 \times 10^{18}$	0,395
Prasiolita - Bolívia	$6,27 \times 10^{18}$	0,419
Prasiolita - Marabá (PA)	$6,74 \times 10^{18}$	0,449
Prasiolita - Montezuma (MG)	$6,81 \times 10^{18}$	0,454
Prasiolita Uberlândia (MG)	$1,07 \times 10^{19}$	0,719
Prasiolita - Tocantins	$1,48 \times 10^{19}$	1,000

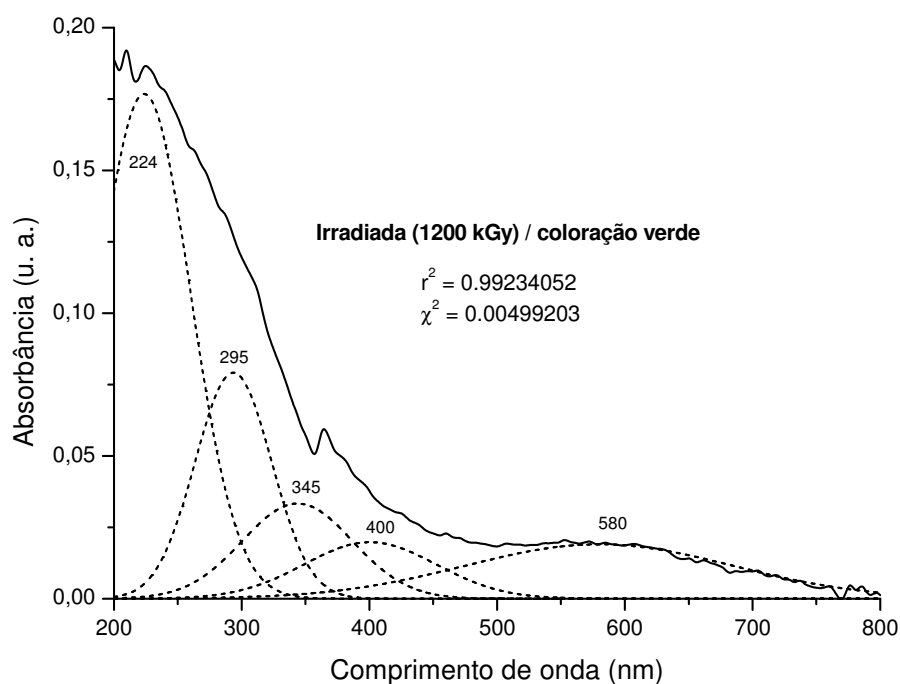


Figura 5.75: Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta/visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Montezuma (MG). As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicados no gráfico.

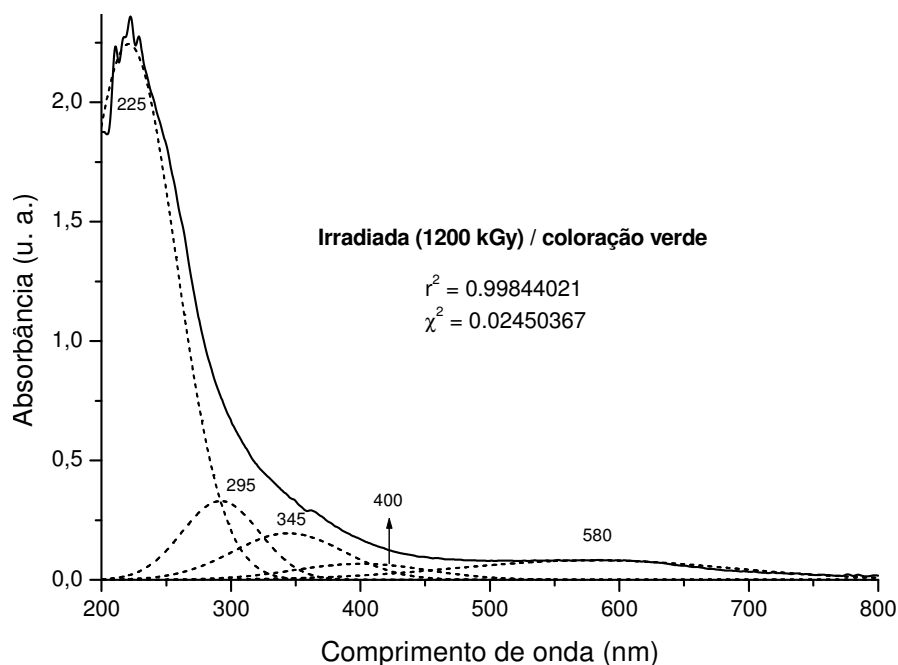


Figura 5.76: Deconvolução de espectro de absorção nas regiões ultravioleta/visível de amostra de prasiolita proveniente do município de Uberlândia (MG). As posições dos picos de absorção sugeridos estão indicados no gráfico.

6. CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos no presente estudo e de trabalhos publicados por diversos pesquisadores, o processo de formação da cor na ametista, na prasiolita e no citrino pode ser descrito nos seguintes itens:

- O complexo $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^{\circ} + \text{Fe}_i^{2+}$, presente na estrutura da ametista incolor, é responsável pelas bandas de absorção em 220 nm e 265 nm. Durante a irradiação esses defeitos se transformam nos centros de cor da ametista, constituídos pelo complexo $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}\text{O}_4]^{\circ} + \text{Fe}_i^{2+}$. Esse complexo gera bandas de absorção em 370 nm e 545 nm;
- A banda em 330 nm é devida à presença de íons Fe^{2+} na forma substitucional compensado eletricamente por dois íons monovalentes, dando origem ao centro $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{2+}\text{O}_4/2\text{M}^+]^{\circ}$;
- A razão pela qual cristais de ametista geralmente não desenvolvem coloração fumê, mesmo em situações onde o teor de alumínio é superior ao de ferro, se deve à não formação de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^{\circ}$ durante a irradiação. Como a ametista é, de maneira geral, um mineral de formação hidrotermal, a grande presença de íons H^+ na rede faz com que a produção de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^{\circ}$ durante a irradiação seja predominante;
- Durante o tratamento térmico que transforma a ametista em citrino, íons Fe^{3+} presentes em posições intersticiais se precipitam na forma de particulados de ferro. Acreditamos que os átomos de ferro que compõem os particulados de Fe_2O_3 advêm de posições intersticiais, pois a precipitação de íons $\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}$ é pouco provável devido ao grande caráter covalente das ligações $\text{Fe}-\text{O}$. Esses particulados podem ser responsáveis pela distorção na linha de base observada em espectros de infravermelho obtidos em baixas temperaturas de amostras de citrino;
- Amostras que citrino que, após irradiação desenvolvem coloração violeta, não foram submetidas a tratamento térmico suficientemente rigoroso. Nessas amostras, há grande população residual de íons Fe_i^{3+} após aquecimento;

- No presente trabalho, diferentemente do proposto até então, não foi atribuído nenhum papel direto na cor do citrino aos particulados de ferro formados durante o tratamento térmico da ametista. Propõem-se nesse estudo que no citrino não existem os centros de cor da ametista e que a cor desse material é devida ao prolongamento das bandas de absorção do ultravioleta na região visível do espectro eletromagnético;
- A banda em 210 nm presente no espectro da prasiolita sofre aumento de intensidade durante a irradiação do material devido à formação de centros $[\text{Fe}_i^{2+}(\text{OH})_2]^0$ durante o processo;
- Na prasiolita os centros de cor da ametista estão presentes em pequena concentração, razão pela qual as bandas em 370 nm e em 545 nm possuem pequenas intensidades. Assim, após a irradiação da prasiolita, estão presentes na rede do material centros $[\text{Fe}_i^{2+}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Fe}_i^{3+}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$, $[\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}\text{O}_4]^0$ e Fe_i^{2+} ;
- Outro fator que deve ser considerado é a grande presença de átomos de impureza nas amostras de prasiolita estudadas. Isso é um indício que há grande distorção na estrutura deste material, já que a presença de impurezas gera tensões na rede do quartzo. Tais distorções poderiam ocasionar o deslocamento das bandas de absorção no ultravioleta e no visível presentes no espectro da ametista para maiores comprimentos de onda na prasiolita. Ainda, tais tensões podem ser responsáveis pelo grande número de ruídos observados no espectro de infravermelho da prasiolita.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS::

Para futuros trabalhos no estudo de impurezas e defeitos na prasiolita, no citrino e na ametista se pode sugerir:

1. Mediante o uso das técnicas utilizadas nesse trabalho, poderiam ser investigados os efeitos gerados pela eletrodifusão com diferentes íons na estrutura destes materiais;
2. Poderiam ser aplicadas irradiações de amostras em baixas temperaturas e com diferentes taxas de dose;
3. A técnica de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) poderia ser empregada para caracterização de amostras destes três materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADANS, F. A.; CROUTHAMEL, C. E. *Applied gamma-ray spectrometry*, New York: Pergamon Press, 2 ed., 1970.

ADEKEYE, J. D.; COHEN, A. J. Correlation of Fe⁴⁺ optical anisotropy, Brazil twinning and channels in the basal plane of amethyst quartz. *Applied Geochemistry*, n. 1, p. 153 – 160, 1986.

AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R. Water in minerals? A peak in the infrared. *Journal of Geophysics Research*, v. 89, n. B6, 1984.

AINES, R. D.; KIRBY, S. H.; ROSSMAN, G. R. Hydrogen specification in synthetic quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, n. 11, p. 204 – 212, 1984.

ALONSO, M.; FINN, E. J. *Física*, São Paulo: Addison Wesley Longman do Brasil, pp. 485, 935 p., 1992.

ARAÚJO, F. G. S.; CERCEAU, C. R.; COTA, A. B.; PEREIRA, B. A. Correlação entre o espectro óptico e a concentração de impurezas no quartzo colorido. *REM: Revista Escola de Minas*, v. 54, n. 4, 2001.

ASKELAND, D. R. *The science and engineering of materials*, Boston: PWS Publishing Company, 3 ed., p. 28 – 32, 1994.

BAHADUR, H.; PARSHAD, R. Effect of irradiation on crystal defects in quartz. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. NS-32, n. 2, 1985.

BAHADUR, H. Infrared characterization of natural and cultured quartz: the effect of electrodiffusion and irradiation. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 10, p. 4973 – 4982, 1989.

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

BAHADUR, H. Radiation-induced modifications of point defects in quartz crystals and their applications in radiation dosimetry. *Radiation Measurements*, v. 36, p. 493-497, 2003.

BALITSKY, V. S.; MACHINA, I. B.; MARAINB, A. A.; SCHIGLEYÝ, J. E.; ROSSMAN, G. R.; LUÝ, T. Industrial growth, morphology and some properties of Bi-colored amethyst-citrine quartz (ametrine). *Journal of Crystal Growth*, v. 212, p. 255 – 260, 2000.

BANERJEE, D.; BØTTHNER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S. Retrospective dosimetry: preliminary use of the single aliquot regeneration (SAR) protocol for the measurements of quartz in young house bricks. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 84, n. 1 – 4, p. 421 – 426, 1999.

BANERJEE, D. Supralinearity and sensitivity changes in optically stimulated luminescence of annealed quartz. *Radiation Measurements*, v. 33, p. 47-57, 2001.

BAPPU, M. K. V. Spectroscopic study of amethyst quartz in the visible region. *Indian Journal of Physics*, v. 26, p. 1 – 14, 1952.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical Review*, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, 1957.

BARRY, T. I.; MOORE, W. J. Amethyst: optical properties and paramagnetic resonance. *Science*, 144, p. 289 – 290, 1964.

BARRY, T. I.; McNAMARA, P.; MOORE, W. J. Paramagnetic resonance and optical properties of amethyst. *Journal of Chemical Physics*, v. 42, n. 7, p. 2599 – 2606, 1965.

BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2006.

BENNY, P. G.; BHATT, B. C. High level gamma dosimetry using phototransferred thermoluminescence in quartz. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 56, p. 891 – 894, 2002.

BERMAN, R.; KLEMENS, P. G.; SIMON, F. E.; FRY, T. M. Effect of neutron irradiation on the thermal conductivity of a quartz crystal at low temperatures. *Nature*, v. 166, p. 864 – 866, 1956.

BROWN, R. N., KAHAN, A. Optical absorption of irradiated quartz in the near i.r. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, v. 36, n.5, p. 467-476, 1975.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais*, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 5 ed., p. 273 – 275, 2002.

CAMPOS, L.L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica*, v. 44, n. 290, 1998.

CHAKRABORTY, D.; LEHMANN, G. On the structures and orientations of hydrogen defects in natural and synthetic quartz crystals. *Physica Status Solidi*, n. 34, p. 467-474, 1976.

CHOI, D.; WEIL, J. A. EPR Study of the Fe^{3+} in α -quartz: further lithium-compensated centers. *Physics Reviews B*, n. 42, p. 9759-9765, 1990.

CHURCHILL, H. *Low-temperature infrared spectroscopy of H_2 in solid C_{60}* . 111 p. Tese de doutorado – Oberlin College, 2006.

COHEN, A. J. Color centers in the α -quartz called amethyst. *American Mineralogist*, v. 41, p. 874 – 891, 1956.

COHEN, A. J. Substitutional and interstitial aluminum impurity in quartz, structure and color center interrelationships, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 13, p. 321 – 325, 1960.

COHEN, A. J.; HASAN, F. Iron in synthetic quartz: heat and induced changes. *Science*, v. 167, p. 176 – 177, 1970.

COHEN, A. J.; HASAN, F. Ferrous and ferric ions in synthetic α -quartz and natural amethyst. *American Mineralogist*, v. 59, p. 719 – 728, 1974.

COHEN, A. J. On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: a reply. *American Mineralogist*, v. 60, p. 338 – 339, 1975.

COHEN, A. J. The oscillator strength of Fe^{4+} in α -quartz. *Journal of Luminescence*, v. 31&32, p. 302 – 304, 1984.

COHEN, A. J.; MAKAR, L. N. Differing effects of ionizing radiation in massive and single crystal rose quartz. *N. Jb. Min. Monat.* p. 513 – 521, 1984.

COHEN, A. J. Amethyst color in quartz, the result of radiation protection involving iron. *American Mineralogist*, v. 70, p. 1180 – 1185, 1985.

COOPER, H. G.; KOEHLER, J. S.; MARX, J. W. Irradiation effects in Cu, Ag and Au near 10 K. *Physics Review*, v. 97, p. 599 – 607, 1955.

CORRECHER, V.; GARCIA-GUINEA, J.; SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; DELGADO, A. Effect of dopants in the luminescence properties of synthetic quartz for dosimetry purposes. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003 (article in press).

CORTEZÃO, S. U. *Absorção óptica e correntes de despolarização termicamente estimuladas em ametistas brasileiras*. 105 p. Dissertação – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1996.

CORTEZÃO, S. U. *Caracterização de cristais naturais de ametistas brasileiras*. 152 p. Tese – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2001.

CORTEZÃO, S. U.; PONTUSCHKA, W. M.; DA ROCHA, M. S. F.; BLAK, A. R. Depolarization currents (TDSC) and paramagnetic resonance (EPR) of iron in amethyst. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n. 7, p. 1151-1155, 2003.

COTTON, F. A.; WILKINSON, F. R. S. *Advanced inorganic chemistry*, Interscience Publishers, 1455p, 1966.

COX, R. T. ESR of an $S = 2$ centre in amethyst quartz and its possible identification as the d^4 ion Fe^{4+} . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 9, p. 3355 – 3360, 1976.

COX, R. T. Optical absorption of the d^4 ion Fe^{4+} in pleochroic amethyst quartz. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 10, p. 4631 – 4642, 1977.

CURRIER, R. H. Natural fading of amethyst. *Gems and Gemology*, n. 21, p. 115 – 116, 1985.

DE CORTE, F. 1987. The traceability of neutron activation analysis, K_0 -Standardization method. *Journal Trace and microprobe techniques.*, v.5, nº 2-3, p. 115-134, 1987.

DE DEUS, J. D.; PIMENTA, M.; NORONHA, A.; PEÑA, T.; BROGUEIRA, P. *Introdução à Física*, Alfragide: McGraw-Hill, 2 ed., 621p., 2000.

DEDUSHENKO, S. K.; MAKHINA, I. B.; MAR'IN, A. A.; MUKHANOV, V. A.; PERFILIEV, YU. D. What oxidation state of iron determines the amethyst color? *Hyperfine Interactions*, n. 156/157, p. 417 – 422, 2004.

DENNEN, W. H.; PUCKETT, A. M. On the chemistry and physics of amethyst. *Canadian Mineralogist*, v. 11, p. 448 – 456, 1972.

DIENES, G. J.; VINEYARD, G. H. *Radiation effects in solids*, New York: Interscience Publishers Inc., 1 ed., 226 p., 1957.

DOTTO, C. T.; ISOTANI, S. Irradiation and heating effects in amethyst crystals from Brazil. *Radiation Effects and Defects in Solids*, n. 117, p. 355 – 361, 1991.

FANH, Y., LARK-HOROVIKT, Z. Fast Particle Irradiation of **Germanium**. Semiconductors. *Report of the Bristol Conference on Defects in Crystalline Solids (London: Physical Society)*, 1955.

FAVACHO, S. M. D.; CHAVES, M. L. S. C.; ARTEL, B. W. H. A influência dos ambientes geológicos hidrotermal e pegmatítico na formação de ametistas e quartzos fume. *I Simpósio Brasileiro de Tratamentos e Caracterização de Gemas*, Ouro Preto, 2000.

FAVACHO, M. Quartzo. In: CASTAÑEDA, C.; ADDAD, J. E.; LICCARDO, M (Ed.) *Gemas de Minas Gerais*. 1 ed. Sociedade Brasileira de Geologia – Núcleo Minas Gerais, cap. 10, p. 220 – 233, 2001.

FEIGL, F. J., FOWLER, W. B., YIP, K. L. Oxygen vacancy model for the E'_1 center in SiO_2 . *Solid State Communications*, n. 14, p. 225-229, 1974.

FEIGL, F. J., ANDERSON, J. H. Defects in crystalline quartz: electron paramagnetic resonance of E' vacancy centers associated with germanium impurities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, n. 31, p. 575-596, 1970.

FRAZIER, S.; FRAZIER, A. Crystal, Quartz, or What? *Lapidary Journal*, v. 52, n. 9, p. 45-50, 1998.

FRONDEL, C. *The system of mineralogy*, New York: John Wiley, 7 ed., v. 3, p. 1 – 10, 1962.

GRIFFITHS, J. H. E., OWEN, J., WARD, I. M. Magnetic resonance in irradiated diamond and quartz. *Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids (The Physical Society, London)*. p. 81-88, 1955.

GUZZO, P. L. *Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural*. 116 p. Dissertação – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

HALLIBURTON, L. E., KOUMVAKALIS, N., MARKES, M. E., MARTIN, J. J. Radiation effects in crystalline SiO_2 : The role of aluminum. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 5, p. 3565-3574, 1981.

HALLIBURTON, L. E. ESR and optical characterization of point defects in quartz. *Applied Radiation Isotopes*, v. 40, n. 10-12, p. 859-863, 1989.

HALLIBURTON, L. E.; HANTEHZADEH, M. R.; MINGE, J.; MOMBOURQUETTE, M. J.; WEIL, J. A. EPR study of Fe^{3+} in quartz: a reexamination of the lithium – compensated center. *Physics Reviews B*, n. 40, p. 2076 – 2081, 1989.

HANTEHZADEH, M. R.; HAN, C. S.; HALLIBURTON, L. E. Radiation-induced mobility of interstitial alkali ions in iron-doped quartz. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 51, n. 5, p. 425 – 429, 1990.

HASAN, F.; COHEN, A. J. Biaxial color centers in amethyst quartz. *American Mineralogist*, v. 59, p. 709 – 718, 1974.

HOLBERT, K. E. Radiation effects and damage, 12p, 2005. Disponível em:

<www.eas.asu.edu/~holbert/eee460/RadiationEffectsDamage.pdf>
Acesso em 07 dez. 2005

HOLDEN, E. F. The cause of color in smoky quartz and amethyst. *American Mineralogist*, v. 9, p. 203 – 252, 1925.

HUTTON, D. R. Paramagnetic resonance of Fe^{+++} in amethyst and citrine quartz. *Physics letters*, v. 12, n. 4, 1964.

HUTTON, D. R.; TROUP, G. J. Paramagnetic resonance centers in amethyst and citrine quartz. *Nature*, v. 211, p. 263, 1966.

ISOYA, J.; WEIL, J. A.; HALLIBURTON, L. E. EPR and ab initio SCF-MO studies of the Si.H-Si system in the E'_4 center of alpha-quartz. *Journal of Chemical Physics.*, n. 74, p. 5436-5448, 1981.

ITOH, N., STONEHAM, D., STONEHAM, A. M. Ionic and electronic processes in quartz: mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 9, p. 5036-5044, 2002.

IWASAKI, F.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. Al Impurity purification in quartz grown by the hidrothermal method. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 28, n. 1, p. 68 – 72, 1989.

IWASAKI, F.; SHINOHARA, A. H.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 29, n. 6, p. 1139 – 1142, 1990.

IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C. K. Impurity contents characterization of brazilian quartz lascas. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 7, p. 1489 – 1495, 1991.

KATS, A. Hydrogen in α -quartz. *Philips Research Reports*, n. 17, 113 – 195, 201 – 279, 1962.

KELLNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M.; WIDMER, H. M. *Analytical chemistry: the approved text to the FECS curriculum analytical chemistry*, Weinheim: Wiley – VCH, 916 p., 1998.

KINGERY, W. D. *Introduction to Ceramics*, New York: Wiley – Interscience, 2 ed., p. 84, 1032p., 1976.

KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*, Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A. 5 ed., p. 328 – 338, 572 p., 1978.

KLEIN, C. *Manual of mineral science*, New York: John Wiley, 22 ed., p. 475 – 480, 2002.

KNIEF, R. A. *Nuclear energy technology: theory and practice of commercial nuclear power*. Washington: McGraw-Hill, 605p, 1981.

KOLOTOV, V. P.; DE CORTE, F. Compilation of k_0 and related data for neutron-activation analysis (NAA) in the form of an electronic database. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 76, n. 10, p. 1921 – 1925, 2004.

KOSIBA, W. L.; DIENES, G. J.; GURINSKY, D. H. Some effects produced in graphite by neutron irradiation in the BNL reactor. *Proceedings of the Conference on Carbon*, Buffalo, New York, 1956.

KOUMVAKALIS, N. Defects in crystalline SiO₂: Optical absorption of the aluminum-associated hole center. *Journal of Applied Physics*, v. 51, n. 10, p. 5528-5531, 1980.

KRAMBROCK, K. Comunicação pessoal. Belo Horizonte: Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

LAMEIRAS, F.S.; NUNES, E. H. M. Estimativa da dose do quartzo natural irradiado pela termoluminescência. *REM: Revista Escola de Minas*, v. 57, n. 1, p. 19 – 22, 2004.

LAMEIRAS, F. S. Comunicação pessoal. Belo Horizonte: Serviço de Materiais e Combustível Nuclear (EC1), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2005.

LEHMANN, G.; MOORE, W. J. Optical and paramagnetic properties of iron centers in quartz. *Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 5, 1966a.

LEHMANN, G.; MOORE, W. J. Color center in amethyst quartz. *Science*, v. 152, p. 1061 – 1062, 1966b.

LEHMANN, G. Interstitial incorporation of di- and trivalent cobalt in quartz. *Journal of Chemistry and Physics of Solids*, v. 30, p. 395 – 399, 1969.

LEHMANN, G. The structure of yellow iron centers in quartz. *Phys. Stat Sol (b)*, v. 48, K.65 – K67, 1971.

LEHMANN, G.; BAMBAUER, H. U. Quarzkristalle und ihre Farben. *Angew. Chem.*, v. 85, p. 281 – 289, 1973.

LEHMANN, G. On the color center of iron on amethyst and synthetic quartz: a discussion. *American Mineralogist*, v. 60, p. 335 – 337, 1975.

LE PAGE, Y., CALVERT, L. D., GABE, E. J. Parameter variation in low-quartz between 94 and 298 K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 41, n. 7, p. 721-725, 1980.

LIMA, J. F., NAVARRO, M. S., VALERIO, M. E. G. Effects of thermal treatment on TL emission of natural quartz. *Radiation Measurements*, v. 35, p. 155-159, 2002.

LIPSON, H. G.; EULER, F.; ARMINGTON, A. F. Low temperature infrared absorption of impurities in high grade quartz. *Proceeding of the 33th Symposium on Frequency Control*, p. 11 – 23, 1979.

LOMER, W. M. Diffusion coefficients of copper under fast neutron irradiation. Gt. Brit. Atomic Energy Research Establishment, Report 1540, 1954.

MARKES, M. E.; HALLIBURTON, L. E. Defects in synthetic quartz: radiation-induced mobility of interstitial ions. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 12, p. 8172 – 8180, 1979.

MATARRESE, L. M.; WELLS, J. S.; PETERSON, R. L. EPR spectrum of Fe^{3+} in synthetic quartz. *Bull. Am. Phys. Soc.*, v. 9, p. 502, 1964.

MATARRESE, L. M.; WELLS, J. S.; PETERSON, R. L. EPR spectrum of Fe^{3+} in synthetic brown quartz. *Journal of Chemical Physics*, v. 50, n. 6, p. 2350 – 2360, 1969.

MAURÍCIO, C. L. P. *Dosimetria termoluminescente: noções teóricas e aplicação à monitoração individual externa*, Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria, p. 38, 1998.

MCKEEVER, S. W. S., MOSCOVITCH, M., TOWNSEND, P. D. *thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*, Ashford: Nuclear Technology Publishing, 1 ed. cap 2, p. 21, 1995.

MINGE, J.; MOMBOURQUETE, M. J.; WEIL, J. A. Dynamic interchange between $[FeO_4/Na]^0$ configurations in α -quartz. *Physical Review B*, v. 40, n. 10, 1989a.

MINGE, J.; WEIL, J. A.; MCGAVIN, D. G. EPR study of Fe^{3+} in α quartz: characterization of a new type of cation-compensated center. *Physical Review B*, v. 40, n. 10, 1989b.

MOMBOURQUETTE, M. J.; TENNANT, W. C.; WEIL, J. A. EPR study of Fe^{3+} in α -quartz: reexamination of the so-called *I* center. *Journal of Chemical Physics*, v. 85, n. 1, p. 68 – 79, 1986.

MONDRAGON, M. A., CHEN, C. Y., HALLIBURTON, L. E. Observation of a dose-rate dependence in the production of point defects in quartz. *Journal of Applied Physics*, v. 63, n. 10, p.4937-4941, 1988.

MOREIRA, R. L. Comunicação pessoal. Belo Horizonte: Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

NASSAU, K., PRESCOTT, B. E. A unique green quartz. *American Mineralogist*, v. 62, n. 6, p. 589-590, 1977.

NASSAU, K., PRESCOTT, B. E. Growth-induced radiation-developed pleochroic anisotropy in smoky quartz. *American Mineralogist*, v. 63, n. 3, p. 230-238, 1978.

NASSAU, K. The origins of color in minerals. *American Mineralogist*, v. 63, p. 219 – 229, 1978.

NASSAU, K. *Gemstone enhancement*, Boston: Butterworths, 236p, 1984.

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA). Nuclear space radiation effects on materials: SP – 8053. 44p., 1978.

NEUMANN, E.; SCHMETZER, K. H. Mechanism of thermal conversion of colour and colour centres by heat treatment of amethyst. *N. Jb. Miner. Mh*, n. 6, p. 272 – 282, 1984.

NUNES, E. H. M. *Investigação da Formação da Cor no Quartzo de São José da Safira (MG)*. 86p. Dissertação – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.

NUTTAL, R. H. D., WEIL, J. A. two hydrogenic trapped-hole species in α -quartz. *Solids. State. Communications*, n. 33, p. 99-102, 1980.

NUTTALL, R. H. D., WEIL, J. A. The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline $SiO_2 \cdot x[AlO_4]^\ominus$. *Canadian Journal of Physics*, v. 59, p. 1696-1708, 1981.

O' BRIEN, M. C. M. The structure of the colour centres in smoky quartz. *Proceedings of Roy. Society*, n. 71, p. 1527 – 1541, 1955.

O'DONOGHUE, M. *Quartz*, London: Butterworths. 1 ed., 148 p., 1987.

PASQUALI, M. A.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. Metodologia aplicada à separação de diferentes estados de impurezas no quartzo. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de São Pedro, São Paulo, v. 2, p. 652 – 655, 1990.

PETERS, D. G.; HAYNES, J. M.; HIEFTJE, G. M. *Chemical separations and measurements – theory and practice of analytical chemistry*, Philadelphia: Saunders Golden Series, 749 p., 1974.

PINTO, M. M. *Determinação dos teores dos componentes da solução de reidratação oral em chás caseiros*. 130 p. Dissertação – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

POUGH, F. H.; ROGERS, T. H. Experiments in x-ray irradiation of gem stones. *American Mineralogist*, v. 32, p. 31 – 43, 1947.

ROSSMAN, G. R. Colored varieties of the silica minerals. *Reviews in Mineralogy*, v. 29, p. 433-467, 1994.

RUFFA, A. R. Models for electronic processes in SiO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 13, p. 37-54, 1973.

RUSSELL, J. B. *Química Geral*, São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 2 ed., p. 246, 1994.

SCALA, C. M.; HUTTON, D. R. Site assignment of Fe^{3+} in α -quartz. *Physica. Status Solidi (b)*, v. 73, K115 – K117, 1976.

SCHLESINGER, M.; COHEN, A. J. Postulated structures causing the optical color center bands in amethyst quartz. *Journal of Chemical Physics*, v. 44, p. 3146 – 3148, 1966.

SIBLEY, W. A., MARTIN, J. J., WINTERSGILL, M. C., BROWN, J. D. The effect of radiation on the OH^- infrared absorption of quartz crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 8, p. 5449-5452, 1979.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSELER, G. C.; MORIL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 3 ed., 1979.

SOARES, D. C. F. *Estudo de Talinum Patens através de análise por Ativação Neutrônica Instrumental*. 80 p. Dissertação – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2005.

SONG, J.; JÓNSSON, H.; CORRALES, L. R. Self-trapped excitons in quartz.. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 166 – 167, p. 451 – 458, 2000.

STEGGER, P.; LEHMANN, G. The structures of three centers of trivalent iron in α -quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 16, p. 401 – 407, 1989.

STOCK, H. D.; LEHMANN, G. Phenomena associated with diffusion of trivalent iron in amethyst quartz. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 38, p. 243 – 246, 1977.

STOKES, S.; FATTAHI, M. Red emission luminescence from quartz and feldspar for dating applications: an overview. *Radiation Measurements*, v. 37, p. 383 – 395, 2003.

STURGE, M. D. Optical absorption of gallium arsenide between 0.6 and 2.75 eV. *Physics Review*, v. 127, p. 768–773, 1962.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. *Radioproteção e dosimetria*, Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 242 p., 2003.

TURNER, J. E. *Atoms, radiation, and radiation protection*, New York: John Wiley & Sons, 2 ed., 555p, 1995.

VAN VLACK, L. H. *Materials for engineering: concepts and applications*. Addison – Wesley, 604p., 1982.

VASCONCELOS, P. M.; WENK, H. R.; ROOSMAN, G. R. The Anahí ametrine deposit. *Gems and Gemology*, n. 30, p. 4 – 23, 1994.

WEIL, J. A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 10, p. 149-165, 1984.

WOODS, W. K.; BUPP, L. P.; FLETCHER, J. F. Radiation damage in artificial graphite. *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, United Nations, v. 7, p. 455, 1956.