

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE DEFEITOS PONTUAIS EM QUARTZO NATURAL DE DIFERENTES DEPÓSITOS



Anaísa Barbosa dos Anjos Pereira

Aluna de Graduação em Eng^a. de Minas, 7^o período, UFPE
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2010 a julho de 2011
anaisaaa@hotmail.com

Pedro Luiz Guzzo

Orientador, Eng. Mecânico, D.Sc.

1. INTRODUÇÃO

Desde 1960 a luminescência do quartzo é tema de inúmeras pesquisas devido a sua importância para protocolos de datação arqueológica e geológica (Preusser et al., 2009). Visando encontrar aplicações inovadoras para este recurso mineral, pesquisadores da UFPE vêm, desde 2004, estudando as propriedades luminescentes de quartzos de várias procedências (Khoury et al., 2007; Guzzo et al., 2009). Essas pesquisas mostraram que, mediante tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama, é possível sensibilizar um pico de emissão termoluminescente (TL) a 300 °C; cuja intensidade e estabilidade o tornam atrativo para dosimetria em aplicações clínicas e industriais. Além disso, foi observado que a intensidade deste pico está diretamente relacionada com a razão entre as concentrações de impurezas de Li, Al e grupos OH (Li/Al e Li/OH) no cristal. Desta forma, um progresso na caracterização dos defeitos pontuais do quartzo é importante para avançar na compreensão de suas propriedades luminescentes.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi realizar, por meio de técnicas espectroscópicas complementares e radiação gama, a caracterização de defeitos pontuais relacionados às impurezas de alumínio e grupos OH em cristais de quartzo natural procedentes de diferentes depósitos.

3. METODOLOGIA

Para este estudo foram selecionados dois blocos de quartzo, um oriundo de Pouso Alegre (MG) e outro de Solonópole (CE). Como pode ser observado na Figura 1, o bloco de Pouso Alegre é um cristal facetado hialino, enquanto o bloco de Solonópole é leitoso e sub-édrico.



Figura 1. Blocos de quartzo natural de Pouso Alegre (a) e Solonópole (b).

Inicialmente, placas foram cortadas dos blocos com uso de serra de disco diamantado refrigerada a óleo. As placas do cristal de Pouso Alegre foram cortadas perpendiculares à direção cristalográfica [0001] e as de Solonópole paralelas a uma face natural m , $\{10\bar{1}0\}$,

orientação esta que foi confirmada por difração de raios X. As placas foram recortadas, resultando em duas amostras de Pouso Alegre e três de Solonópole. Elas foram lapidadas utilizando Al_2O_3 com granulometrias decrescentes (de 75 a 2 μm) sobre placa de vidro e polidas com o uso de uma politriz com disco plano rotativo recoberto por tecido sintético, utilizando uma suspensão de Al_2O_3 com granulometria de 1 μm . Desta forma, foram preparadas cinco amostras com dimensões de 12x12x2,1 mm, as quais foram limpas em banho de acetona em ultrassom durante 15 minutos.

Os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos com um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 35 de feixe duplo. A varredura foi realizada a temperatura ambiente, com feixe de luz não-polarizado no intervalo de 1100 a 190 nm com velocidade de 120 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. A abertura da fenda utilizada foi de 4 nm. Uma janela de 3 mm de diâmetro foi utilizada para delimitar a região de medida na amostra. Os espectros foram realizados em três regiões distintas de cada placa. No quartzo, a banda de absorção a 470 nm está associada ao centro $[\text{AlO}_4]^{0-}$ (Guzzo et al., 2009). As intensidades desta e de duas outras bandas foram calculadas pelo coeficiente de absorção decimal (α), dado pela equação de Beer-Lambert:

$$\alpha = \frac{1}{t} \cdot (A - A_i) \quad (1)$$

onde t é a espessura da amostra (cm^{-1}), A é a absorbância medida após irradiação e A_i é a medida na condição natural. Para cada cristal, foi obtido o valor médio e o desvio-padrão de cada banda de todos os coeficientes medidos nas placas.

Os espectros no infravermelho (IV) foram obtidos com um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 UATR com feixe de luz não-polarizado. Os espectros corresponderam a 16 varreduras entre 8000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , realizados a temperatura ambiente. Também foi utilizada uma janela de 3 mm de diâmetro para delimitar a região de medida. Os três centros de defeitos identificados por essa técnica foram: $[\text{H}_4\text{O}_4]^{0-}$, Li-OH e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^{0-}$. Os números de onda correspondente a cada um destes defeitos são: 3595, 3484 e 3380 cm^{-1} , respectivamente (Guzzo et al., 2009). Estas bandas foram avaliadas utilizando a técnica da densidade da linha de base e o coeficiente de absorção decimal (α_x) foi calculado utilizando a equação de Beer-Lambert:

$$\alpha_x = \frac{1}{t} \cdot \log \left(\frac{T_b}{T_x} \right) \quad (2)$$

onde t é a espessura da amostra (cm^{-1}), T_b é a transmitância na linha de base e T_x a transmitância que caracteriza a banda. Os espectros foram realizados em cinco regiões distintas de cada amostra e então calculados os valores dos coeficientes médios e respectivos desvios-padrão.

A interação da radiação gama com o cristal de quartzo promove alterações nas concentrações dos centros de defeitos associados ao alumínio e ao grupo OH (Halliburton, 1985). Para analisar as mudanças nas concentrações destes defeitos, as amostras foram irradiadas utilizando o irradiador Gamma Cell marca NORDION com fonte de ^{60}Co . A taxa de dose absorvida foi de 7,6 $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ (Abril de 2011). Além da condição natural, os espectros UV-Vis e IV foram obtidos para doses de radiação de 0,2; 0,5 e 1,0 kGy.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2(a) apresenta os espectros de absorção UV-Vis característicos do cristal de Pouso Alegre nas condições natural e irradiadas até 1,0 kGy. Como é possível observar, estes espectros apresentam baixa intensidade de absorbância e nenhuma banda de absorção definida. Desta forma, os coeficientes de absorção decimal não foram calculados para amostras desta procedência. O aumento da absorbância observado para comprimentos de onda abaixo de 200 nm está associado às interações da radiação UV com elétrons das camadas de valência dos átomos de Si e O da estrutura cristalina (Putnis, 1992). Por outro lado, os espectros do cristal de Solonópole, como observado na Figura 2(b), apresentam bandas a 470, 270 e 198 nm. Estas

bandas aumentam e se tornam mais bem definidas para maiores doses. O comportamento do valor médio de α em função da dose está apresentado no detalhe da Figura 2(b). Para as três bandas, observa-se que α aumenta com a dose de radiação. Segundo a literatura, não se sabe exatamente qual é o centro de defeito responsável pela banda a 270 nm. Por outro lado, a banda a 470 nm está associada ao centro $[\text{AlO}_4]^\circ$, responsável pela coloração esfumada do quartzo. Em um outro cristal de Solonópole, Souza et al. (2010) verificou um aumento progressivo dessa banda até 50 kGy. Esse comportamento não é observado para as amostras de Pouso Alegre, o que pode ser explicado pela baixa concentração de centros precursores do $[\text{AlO}_4]^\circ$, como o centro de alumínio compensado com o lítio $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^\circ$ (Guzzo et al., 2009). Como o centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ desempenha papel fundamental na luminescência do quartzo (Guzzo et al., 2009; Souza et al., 2010), espera-se que o cristal de Solonópole apresente maior intensidade luminescente após o procedimento de sensibilização.

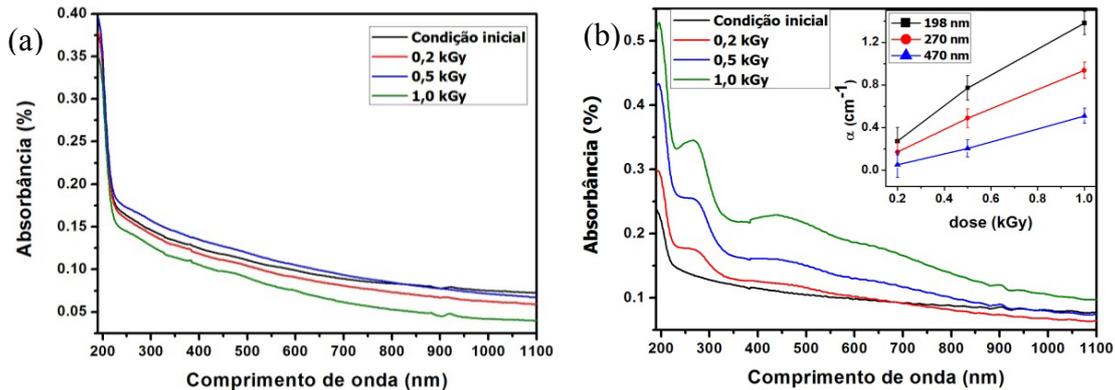


Figura 2. Espectros de absorção UV-Vis característicos de Pouso Alegre (a) e Solonópole (b).

Os espectros de absorção IV característicos de Pouso Alegre e Solonópole, na condição natural e irradiados, estão apresentados na Figura 3. As bandas de absorção a 3729, 3698 e 3622 cm^{-1} estão associadas à presença de CO , CO_2 e vapor d'água presentes no compartimento de medida. Portanto, não correspondem às amostras de quartzo. Ao comparar os espectros característicos dos dois cristais, considerando que estão em escalas diferentes, é possível afirmar que a concentração de OH no cristal de Pouso Alegre é maior, comparado a Solonópole.

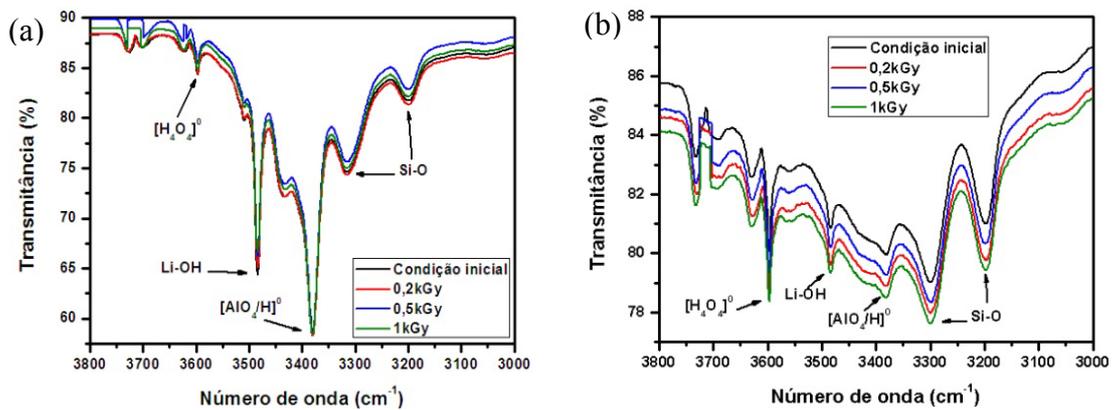


Figura 3. Espectros de absorção IV característicos de Pouso Alegre (a) e Solonópole (b).

A Figura 4 apresenta os valores médios de α_x dos defeitos $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$, Li-OH e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^\circ$ em função das doses de radiação. Além destes defeitos, esta figura apresentada o comportamento do α_x médio correspondente à banda a 3200 cm^{-1} (associada às vibrações Si-O). Como pode ser observado, o comportamento desta banda é constante com a dose para ambos os cristais; indicando baixa variabilidade relacionada às medidas. Similarmente, os α_x médios são praticamente constantes com a dose para todos os centros de defeitos observados em ambos os cristais. Este comportamento está de acordo com a literatura, visto que as doses são relativamente baixas (Souza et al., 2010). Especificamente no cristal de Pouso Alegre, a banda associada ao centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ apresenta coeficiente de absorção médio mais baixo que os demais.

Além disso, apresenta menores dispersões entre os pontos medidos das diferentes amostras. Comportamento oposto é observado para as bandas associadas aos centros $[AlO_4/H]^0$ e Li-OH que apresentam maiores valores dos coeficientes médios e maiores desvios-padrão. As maiores dispersões indicam que existe heterogeneidade nas concentrações desses defeitos de uma posição do cristal para outra. Por sua vez, a heterogeneidade no cristal de Solonópole é observada em relação aos defeitos $[H_4O_4]^0$ e $[AlO_4/H]^0$. Além disso, as concentrações de $[AlO_4/H]^0$ e Li-OH são relativamente menores que a concentração de $[H_4O_4]^0$. A baixa concentração de OH no cristal de Solonópole sugere que o mesmo apresenta condição necessária para a sensibilização da resposta TL; uma vez que Guzzo et al. (2009) mostrou que o sinal TL do pico sensibilizado diminui com a concentração de OH. Em uma próxima etapa, será dado prosseguimento ao mapeamento dos defeitos para maiores doses acumuladas. Este estudo permitirá uma melhor compreensão dos mecanismos de sensibilização do quartzo.

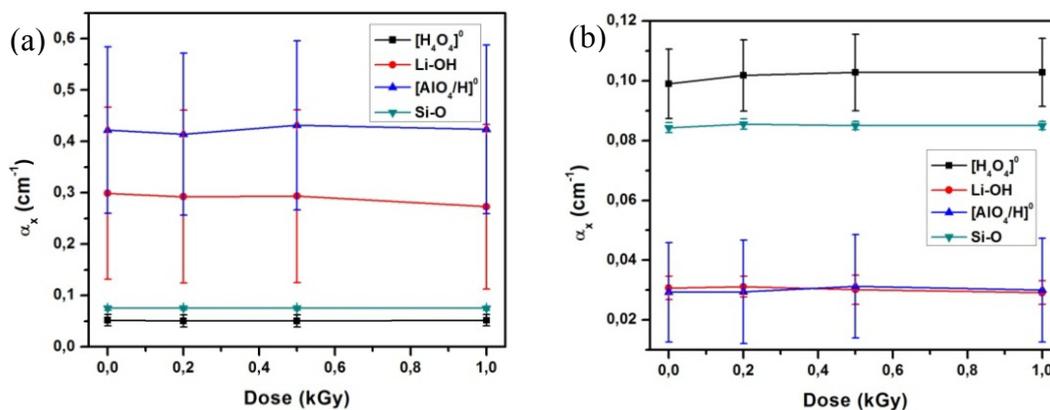


Figura 4. Coeficientes de absorção dos defeitos medidos por espectroscopia IV para os cristais de Pouso Alegre (a) e Solonópole (b)

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com a colaboração do doutorando Leonardo B. Ferreira de Souza (PROTEN) durante toda sua fase de execução. Os autores agradecem a mestrandia Milena R. Miranda (PPGEMinas) pelo auxílio na obtenção dos espectros IV. As irradiações foram realizados no Dep. de Energia Nuclear e os espectros IV foram realizados no Dep. de Engenharia Química da UFPE. ABAP agradece ao PIBIC/CNPq/CETEM pela bolsa de IC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUZZO, P.L.; KHOURY, H.J.; MIRANDA, M.R.; BARRETO, S.B.; SHINOHARA, A.H. Point defects and pre-dose requirements for sensitization of the 300°C TL peak in natural quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 36, n. 2, p.75-85, 2009.

HALLIBURTON, L.E. Defect models and radiation damage mechanisms in alpha quartz. **Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.** v. 12, p.163-190, 1985.

KHOURY, H. J.; GUZZO, P. L.; BRITO, S. B.; HAZIN, C. Effect of high gamma doses on the sensitization of natural quartz used for thermoluminescence dosimetry. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 162, n. 2, p. 101-107, 2007.

PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M.L.; GOTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E.J.; SUSINO, G.J.; WINTLE, A.G. Quartz as a natural dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v.97, p.196-226, 2009.

PUTNIS, A. **Introduction to Mineral Sciences**. Cambridge University, 1992. 457p.

SOUZA, L. B. F.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. Correlating the TL response of g-irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1551-1556, 2010.