

ABSORÇÃO ÓPTICA DE AMETISTAS TRATADAS TERMICAMENTE

N.M.Trindade¹; R.A. Rubo²; M.J. Saeki³; R.M.F. Scalvi^{1*}

¹ UNESP, Faculdade de Ciências, Departamento de Física, C.P. 473, 17033-360, Bauru, SP, Brasil

² UNICAMP, Instituto de Geociências, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

³ UNESP, Faculdade de Ciências, Departamento de Química, C.P. 473, 17033-360, Bauru, SP, Brasil

Recebido: 21 de agosto, 2005; Revisado: 03 de maio, 2006

Palavras-chave: ametista, tratamento térmicos, absorção óptica.

RESUMO

A influência de tratamentos térmicos consecutivos na absorção óptica de ametistas naturais é abordada. As rochas foram cortadas na forma de plaquetas, com espessuras entre 1,5 e 2,0 mm e submetidas a tratamentos térmicos por 30 minutos em atmosfera ambiente, com temperaturas no intervalo de 300 a 1000°C. Antes dos tratamentos térmicos foram observadas bandas de absorção localizadas em torno de 220, 355 e 575 nm. Após os tratamentos térmicos essas bandas desaparecem e ocorre acentuada mudança de cor das amostras. Os resultados indicam uma migração de íons Fe^{3+} e Fe^{4+} na estrutura do cristal, formando novos e, dando origem à outra variedade de quartzo, como por exemplo, citrino. Também foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio a fim de estudar os possíveis efeitos sobre as bandas de absorção. Paralelamente às medidas de absorção óptica foram realizadas medidas de Difração de Raios X, para acompanhar as possíveis mudanças na estrutura cristalina do material.

ABSTRACT

The influence of consecutive thermal annealing on optical absorption of natural amethyst is evaluated. Stones are cut in the shape of slices with thickness in the range 1.5 to 2.0 mm and submitted to annealing for 30 minutes at room pressure, in the range from 300 to 1000°C. Previous to any annealing, absorption bands located at 220 nm, 355 nm and 575 nm were observed. Results indicate that after the annealing these bands completely vanish and the samples exhibit a color shift. These data indicate a migration of Fe^{3+} and Fe^{4+} ions in the crystalline structure, giving birth to new centers, which may originate the formation of another sort of quartz, for instance the citrine. Besides room pressure, thermal annealing were also carried out under oxygen atmosphere to verify the possible effects on the absorption band. X-ray diffraction measurements were also done in order to follow the possible structural changes.

1. INTRODUÇÃO

Quartzo (SiO_2), também chamado de sílica, têm em sua estrutura átomos de silício em coordenação 4 com o oxigênio,

constituindo um tetraedro $[SiO_4]^{4-}$, onde cada um dos quatro vértices é ocupado por um átomo de oxigênio, enquanto que o centro é ocupado por um átomo de silício. No quartzo os tetraedros de sílica se ligam entre si pelos vértices, e cada oxigênio é compartilhado com o tetraedro vizinho, formando uma rede tridimensional de sílica, com proporção final de um oxigênio para cada dois átomos de silício [1]. A estrutura cristalina do quartzo é hexagonal com a cela unitária apresentando as seguintes dimensões: $a_0 = 4,913 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,405 \text{ \AA}$ [2].

Quimicamente puro, o quartzo é transparente desde 145 nm até em torno de 2700 nm. Embora incolor quando puro, o quartzo pode apresentar uma infinidade de cores devido às impurezas que se instalam na sua estrutura cristalina, tais como Al, Fe, Mn, Cr e Ti. A variedade ametista, de coloração violeta, ocorre devido à presença de Fe de determinada valência na estrutura, enquanto que na variedade quartzo rosa, por exemplo, encontram-se íons de Mn e Ti. Além de substituições químicas, o aparecimento da variedade de cores nesse material também requer exposição a radiações ionizantes ou aquecimento [3,4]. A variedade de quartzo de cor violeta, conhecido como ametista, é a mais apreciada e valorizada entre os minerais da família da sílica e, dentre vários países produtores, o Brasil situa-se como um dos maiores fornecedores mundiais desse mineral [5].

Por outro lado, a utilização de técnicas espectroscópicas na caracterização de minerais tem possibilitado muitas informações a respeito desses materiais, tais como sobre os mecanismos de coloração e formação de centros de cor quando expostos a radiações ionizantes ou aquecimento. A utilização da técnica de absorção óptica permite estudar as propriedades ópticas de materiais que são influenciadas pela presença de impurezas na rede hospedeira [6,7]. Basicamente, a técnica se refere à absorção, por uma amostra, de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na faixa do infravermelho até o ultravioleta. A energia absorvida acusa transições entre os níveis de energia eletrônicos dos átomos, centros de cor, etc, ou transições da banda de valência para a banda de condução. No caso do quartzo, composto por silício e oxigênio, as diferentes cores encontradas são devidas a átomos de impurezas ocupando sítios de Si na rede (substitucional) ou sítios intersticiais nos canais paralelos ao eixo c da estrutura do quartzo. Assim, as bandas de absorção são encontradas em diferentes regiões do espectro devido à presença de impurezas em sítios da rede cristalina ou em po-

* rosama@fc.unesp.br

sições intersticiais. De acordo com a literatura [8], a ametista, quando tratada entre 300 e 500°C, pode se transformar em citrino devido a mudança da valência de Fe^{3+} para Fe^{2+} , ocasionando a formação de Fe_2O_3 , que dá ao quartzo a coloração amarela.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de ametista foram obtidas cortando-se as rochas em fatias com espessuras variando de 1,5 a 2,0 mm, utilizando uma cortadeira provida de disco diamantado.

Os tratamentos térmicos foram realizados em uma mufla da EDG-CON, nas temperaturas de 300 °C (TT1), 400 °C (TT2), 500 °C (TT3), 600 °C (TT4), 700 °C (TT5), 800 °C (TT6), 900 °C (TT7) e 1000 °C (TT8), respectivamente, todos por 30 minutos, em atmosfera ambiente. Após 30 minutos na temperatura desejada, esta era abaixada até atingir 200 °C, quando a amostra era então retirada do forno e colocada sobre papel alumínio.

Além dos tratamentos térmicos utilizando a mufla, foi realizado um tratamento térmico a 700 °C, por 30 minutos, em atmosfera de oxigênio em uma das amostras. Nesse caso, o sistema utilizado opera em ultra-alto-vácuo (da ordem de 10^{-11} Torr), e é constituído de uma bomba rotativa, uma bomba turbomolecular e uma bomba iônica e o aquecimento da amostra é efetuado por um túnel forno que atinge temperaturas acima de 1200 °C.

As medidas de absorção óptica foram realizadas à temperatura ambiente, antes e após cada um dos tratamentos térmicos, utilizando um espectrofotômetro Cary modelo 1G-Varian, possuindo intervalo espectral de varredura de 190 a 900 nm. Também foram realizadas medidas de absorção óptica na região espectral do infravermelho, utilizando um espectrofotômetro modelo Magna IR.

Para as medidas de Difração de Raios X, as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata e analisadas em um difratômetro da marca Rigaku, com interface para um microcomputador, onde os dados são tratados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quartzo, variedade ametista, a causa da cor violeta é devido à substituição de Si por Fe^{3+} , dando origem a centros de cor de Fe. A cor violeta pode ser produzida por irradiação ou por aquecimento em torno de 300°C e a principal banda de absorção nesse material está centralizada em torno de 540 nm, existindo ainda uma outra banda de absorção em torno de 350nm. Muitas ametistas quando aquecidas em torno de 500°C tornam-se citrinos coloridos, com bandas de absorção em 620 e 420 nm, devido a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} .

Na figura 1 é mostrado o espectro de absorção óptica obtido para amostra de ametista natural com espessura de 1,5 mm antes de ser submetida a qualquer tratamento térmico. Nesse espectro é possível observar três bandas distintas de absorção em torno de 219, 355 e 575nm. Essas bandas são típicas

da ametista e estão relacionadas a presença do íon Fe^{3+} na estrutura do quartzo.

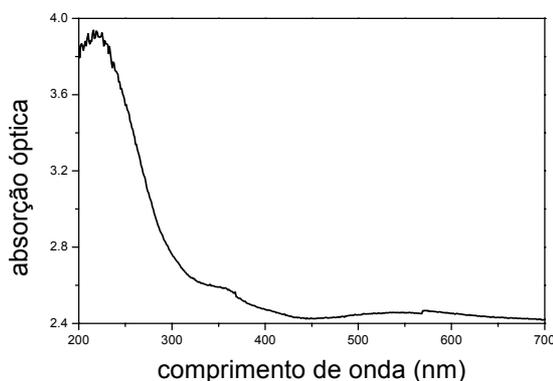


Figura 1 – Espectro de absorção óptica da ametista natural antes dos tratamentos térmicos (STT).

O ferro ocorre como uma impureza no quartzo ocupando sítios substitucionais ou intersticiais na estrutura cristalina. Os sítios substitucionais são aqueles originalmente ocupados pelo silício no interior dos tetraedros e os sítios intersticiais são posições octaédricas distorcidas localizadas ao longo do eixo cristalográfico c , ou posições aproximadamente tetraédricas situadas nos eixos a_1 , a_2 e a_3 [2]. De acordo com a teoria de formação de centros de cor nesse material, o Fe^{3+} que ocorre em canais intersticiais situados preferencialmente no romboedro positivo do quartzo, sofreria ionização fazendo com que perca um elétron, passando para Fe^{4+} , causando uma falha na estrutura cristalina, denominada centro de cor, que seria o responsável pelas bandas de absorção nos comprimentos de onda verde e amarelo pelo cristal, permitindo a passagem dos comprimentos de onda ultravioleta, azul e vermelha, dando origem a cor violeta da ametista [5]. Na figura 2 são apresentados os espectros de absorção óptica de ametista na região do infravermelho.

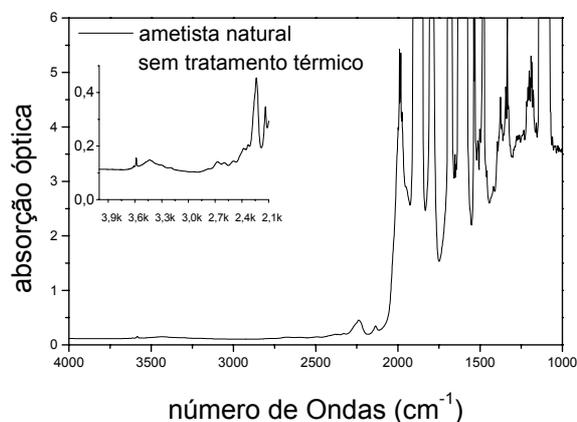


Figura 2 - Espectro de absorção óptica na região do infravermelho. Na figura inserida é mostrado o espectro de absorção na região espectral de 4000 a 2100 cm^{-1} .

De acordo com a literatura [2], o hidrogênio presente no quartzo pode atuar como compensador de carga na troca iônica de Al e Fe por Si. Além disso, pode haver H aderido nos planos superficiais dos cristais de quartzo, bem como em defeitos estruturais ou no interior da estrutura cristalina desse mineral. No gráfico inserido na figura 2 podemos observar uma vibração muito fraca em torno de 3200 a 3600 cm^{-1} , atribuídas a íons $(\text{OH})^-$ isolados na rede cristalina [3]. Além disso, podemos observar vibrações médias em torno de 1100 a 1900 cm^{-1} , atribuídas aos íons $(\text{OH})^-$ ligados a moléculas de água.

Após cada um dos tratamentos térmicos realizados foram obtidos os espectros de absorção óptica na região espectral UV-VIS. Os resultados obtidos são mostrados na figura 3.

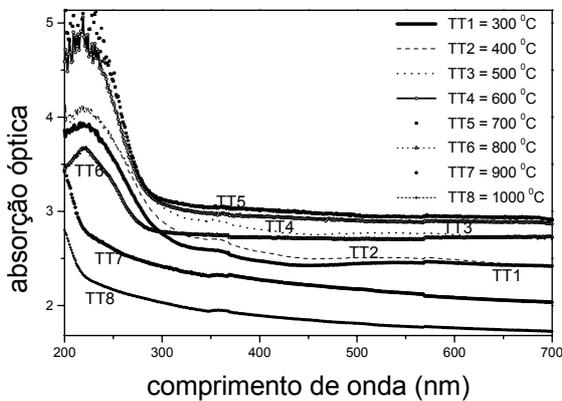


Figura 3 – Espectros de absorção óptica na ametista natural após tratamentos térmicos consecutivos.

Nota-se que as bandas de absorção desaparecem quase que por completo após o tratamento térmico a 900 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos (TT7), repetindo esse resultado após o último dos tratamentos, a 1000 $^{\circ}\text{C}$ (TT8). A fim de avaliar a influência dos tratamentos térmicos sobre cada uma das bandas de absorção na região do ultravioleta e visível, cada uma delas foi separada nas figuras 4, 5 e 6, além de deixar todas iniciando com o mesmo valor de intensidade utilizando o primeiro dos tratamentos como referência.

A banda de absorção centralizada em torno de 355 nm e mostrada na figura 5, parece acompanhar o comportamento da banda na região de menor comprimento de onda, ou seja, os tratamentos térmicos TT1, TT2 e TT3 não interferem significativamente na posição, intensidade e meia largura dessa banda. Já os tratamentos TT4, TT5 e TT6, que influenciam na meia largura da banda em 219 nm, influenciam também a banda em 355 nm, fazendo com que praticamente ela desapareça. Após o tratamento térmico TT7 a banda em 355 nm pode ser novamente observada, porém com intensidade menor e, aparentemente, mais larga. O tratamento térmico TT8 reforça esse resultado.

Os resultados obtidos parecem estar bastante coerentes com aqueles obtidos para a banda na região do UV, sugerindo que os tratamentos térmicos provocam uma migração dos

íons Fe^{3+} entre os sítios de simetria atribuídos às bandas centralizadas em 219 e 355 nm.

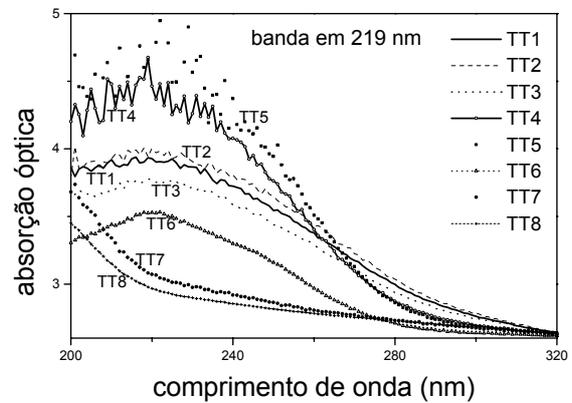


Figura 4 - Espectros de absorção óptica na ametista natural após tratamentos térmicos destacando a banda em 219 nm.

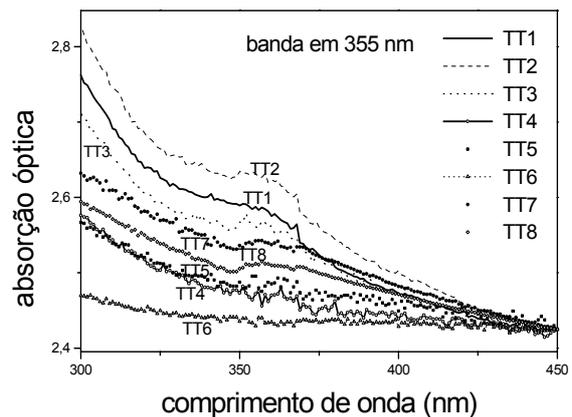


Figura 5 - Espectros de absorção óptica na ametista natural após tratamentos térmicos destacando a banda em 355 nm.

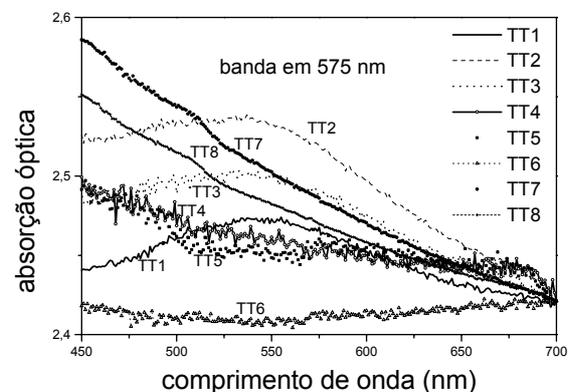


Figura 6 - Espectros de absorção óptica na ametista natural após tratamentos térmicos destacando a banda em 575 nm.

Na figura 6, podemos observar os efeitos dos tratamentos térmicos sobre a banda de absorção centralizada em torno de 575 nm, cujos parâmetros obtidos a partir dos espectros de absorção, também são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros de absorção óptica em função dos tratamentos térmicos. λ é o comprimento de onda máximo da banda, α é o coeficiente de absorção óptica relacionado com a espessura da amostra e $\Delta\lambda$ é a largura da banda determinada na metade de sua altura.

| | Banda em 219 nm | | | | Banda em 575 nm | | | |
|-----|-----------------|------------------------------|----------------------|------|-----------------|------------------------------|----------------------|------|
| | λ (nm) | α (cm ⁻¹) | $\Delta\lambda$ (nm) | D.O. | λ (nm) | α (cm ⁻¹) | $\Delta\lambda$ (nm) | D.O. |
| TT1 | 236 | 0.57 | 48.95 | 0.43 | 548 | 0.05 | 112.8 | 0.04 |
| TT2 | 238 | 0.7 | 56.45 | 0.53 | 550 | 0.07 | 108.7 | 0.05 |
| TT3 | 241 | 0.54 | 49.93 | 0.41 | 549 | 0.05 | 113.5 | 0.04 |
| TT4 | 238 | 1.24 | 50.25 | 0.94 | - | - | - | - |
| TT5 | 231 | 1.84 | - | 1.4 | - | - | - | - |
| TT6 | 232.5 | 0.41 | 41.44 | 0.31 | - | - | - | - |

A tabela 1 mostra que para a banda em 575 nm, o TT1 não influencia no aspecto de absorção. Entretanto, já a partir do segundo tratamento térmico, TT2, esta banda torna-se mais intensa e sua meia largura é diminuída. Com o tratamento térmico TT4, essa banda desaparece completamente, e após o tratamento térmico TT7 a banda de absorção parece estar novamente presente, mas não é possível determinar sua meia largura, que parece ser bem maior em comparação com a amostra sem ser tratada e após TT1. Durante o processo de desaparecimento das bandas em 355 e 575nm, a amostra perdeu a coloração violeta e tornou-se incolor.

Além dos tratamentos térmicos em atmosfera ambiente, foi realizado um único tratamento térmico á 700 °C por 30 minutos em atmosfera de oxigênio, a fim de observar possíveis efeitos nos espectros de absorção da ametista. Na figura 7 são apresentados os resultados dos tratamentos nas mesmas condições de tempo e temperatura para atmosferas ambiente e oxigênio, respectivamente.

Através da figura 7 é possível perceber que o efeito do tratamento térmico realizado em atmosfera de oxigênio não concorda com aquele realizado em atmosfera ambiente (TT5), principalmente na região da banda centralizada em 355 nm. Este resultado deve ser considerado preliminar e o que pode estar ocorrendo é a incorporação de oxigênio na matriz hospedeira dando origem a outros defeitos, pois nesse caso a amostra perde totalmente sua coloração violeta com um único tratamento térmico.

A fim de acompanhar os efeitos dos tratamentos térmicos sobre a estrutura cristalina do material, foram realizadas medidas de Difração de Raios X antes de submeter a amostra a qualquer um dos tratamentos e após o tratamento a

1000 °C (TT8). Essas medidas são realizadas utilizando o método do pó, o que torna o processo destrutivo. Dessa maneira, utilizamos amostras obtidas a partir da mesma rocha que deu origem as amostras tratadas termicamente, e que foram moídas para as medidas de Difração de Raios X. Os resultados obtidos são apresentados na figura 8.

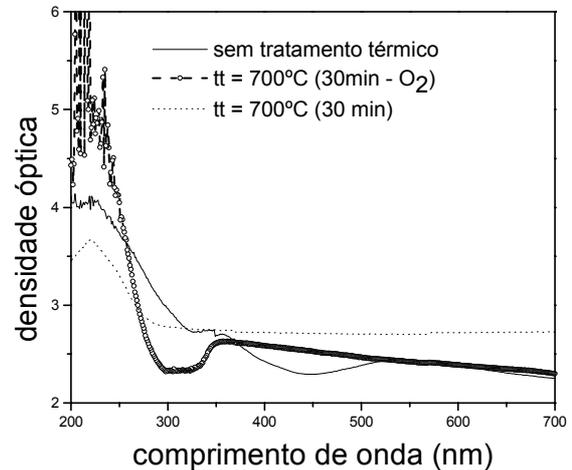


Figura 7 – Espectros de absorção óptica da ametista sem tratamento térmico e após tratamentos térmicos em atmosfera ambiente e de oxigênio.

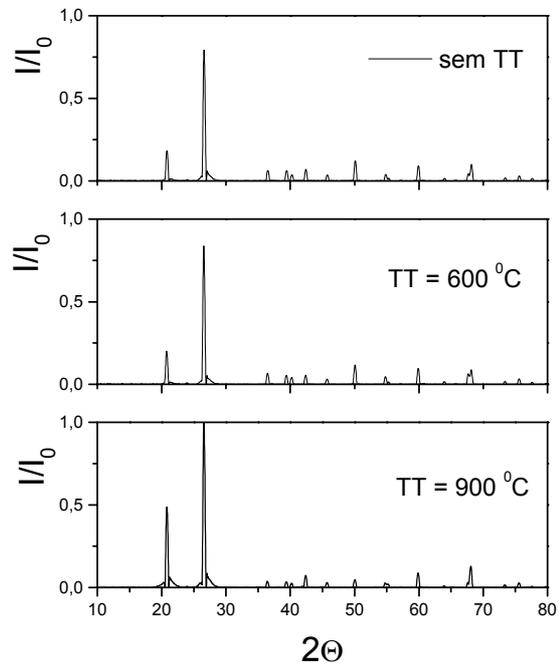


Figura 8 – Difratomogramas de Raios-X de ametista antes e após tratamentos térmicos.

Comparando o difratograma mostrado na figura 8 com outros apresentados na literatura [3,5], verificamos que os resultados indicam fases minerais bastante puras, com a presença dos planos principais do quartzo. Após o tratamento

térmico a 600 °C, esses picos não sofrem alterações sensíveis de intensidade e posição. Com o tratamento térmico a 900 °C, embora a posição dos picos não mude, indicando não haver alterações na estrutura da matriz hospedeira, os dois picos mais intensos apresentam um visível aumento, indicando a mudança da variedade ametista para outras variedades do quartzo.

4. CONCLUSÃO

Os difratogramas de raios x obtidos antes e após tratamentos térmicos em ametistas naturais apresentam posições e intensidades dos picos coerentes com a literatura [2,3], indicando que as amostras utilizadas neste trabalho são de quartzo de excelente qualidade.

A banda de absorção na região espectral do ultravioleta, em torno de 219 nm, desaparece totalmente quando submetida a tratamentos térmicos acima de 900 °C. Essa região é bastante influenciada pelos íons de Fe^{3+} característicos da ametista e que podem estar migrando para outros sítios da matriz hospedeira. A banda de absorção centralizada em torno de 355 nm parece acompanhar o comportamento da banda localizada em menor comprimento de onda; entretanto ela desaparece com o tratamento à 800 °C e volta a ser observada com os últimos tratamentos em temperaturas mais elevadas. Essa banda é atribuída a íons Fe^{3+} situados em mais de um sítio na estrutura do quartzo e, além disso, a banda em 355 nm também é atribuída à transições de transferência de carga eletrônica ligante – cátion de O^{2-} para Fe^{3+} , e isso provavelmente deve explicar o comportamento especial dessa região quando submetida a tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Em relação a banda observada na região visível do espectro, em torno de 575 nm e relacionada ao centro de cor causado pelo Fe^{4+} , o seu desaparecimento tem início a 600 °C, indicando uma mudança de valência desse íon. Resultados experimentais obtidos através de outras técnicas, como Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada também apontam que tratamentos térmicos entre 100 e 500 °C reduzem drasticamente as bandas de CDTE e removem a cor violeta das amostras estudadas [9]. Além disso, em ametista, os íons Fe^{3+} podem estar presentes tanto em sítios substitucionais quanto intersticiais e, dessa forma, os reais

precursores da cor violeta ainda são objetos de diferentes interpretações em muitos trabalhos. Entretanto, tratamentos térmicos em ametista podem ocasionar diversos tipos de transformações quanto à coloração e bandas de absorção óptica, produzindo outras variedades de cristais de quartzo, o que pode, por exemplo, incentivar a produção de citrino, uma gema de ocorrência menos comum na natureza.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento: FUNDUNESP, FAPESP e MCT- PRONEX, a Profa. Dra. Lígia de Oliveira Ruggiero e Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela utilização de equipamentos e ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini e Luciano Henrique de Almeida pelos tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

1. DORAIN, P.B.. *Symmetry in Inorganic Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, New York, 1965.
2. GUZZO, P.L., *Caracterização de Impurezas Estruturais e de Centros de Defeitos Relacionados ao Al e OH no Quartzo Natural*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1992.
3. CORTEZÃO, S.U., *Caracterização de Cristais Naturais de Ametistas Brasileiras*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP, São Paulo, 2001.
4. HUTTON, D.R., *Journal of Gemmology* 14 (1974) 156.
5. JUCHEN, P.L., *Mineralogia, Geologia e Gênese dos Depósitos de Ametista da Região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*, Tese de Doutorado, Geociências (Mineralogia e Petrologia), USP, 1999.
6. MARFUNIN, A.S., *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
7. FORMOSO, M.L.L.; TRESCATES, J.J.; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B., *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia*, Editora Edgard Blucher, São Paulo, .
8. REAVES, H.L.; GILMER, T.E., *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 4138.
9. LEHMANN, B.G., BAMBUER, H.U., *Angew Chem. Int' EDN* 12 (1973) 283.
10. CORTEZÃO, S.U.; PONTUSCHKA, M.; DA ROCHA, S.F.; BLAK, A.R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1151.