

Comparação de amostras de quartzo alfa e de quartzo com enxofre por meio de técnicas espectroscópicas

Comparison of alpha and sulphurous quartz samples by spectroscopic techniques

Thiago Michel de Brito Farias

Professor doutor do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção –
Universidade Nove de Julho.
São Paulo, SP [Brasil]
tfarias@uninove.br

Alessandra Marlice de Brito Farias

Mestranda do Programa em Ambiente e Desenvolvimento –
Centro Universitário Univates.
Lajeado, RS [Brasil]
alebfarias@yahoo.com.br

Resumo

O quartzo é um mineral encontrado em grandes quantidades na crosta terrestre com aplicações na indústria, na Geologia e na Arqueologia. Formado pelo tetraedro SiO_4 , esse mineral possui canais ao longo do eixo-c que, ao permitirem a entrada de dopantes, podem induzir efeitos que alteram sua dureza e sua cor, entre outras características do material. O objetivo neste trabalho foi estudar as duas variedades de quartzo natural (quartzo alfa e com enxofre) por meio de técnicas espectroscópicas. Embora as análises químicas não tenham indicado a existência do dopante enxofre, pode-se deduzir que ele está contido nos canais ao longo do eixo-c, considerando os odores característicos percebidos durante a pulverização da amostra de quartzo com enxofre, bem como os resultados das avaliações dos espectros de FT-IR.

Palavras-chave: Enxofre. Quartzo. ICP-MS. XRF. FT-IR.

Abstract

Quartz, a mineral widely found in the earth's crust, has applications in industry, geology and archeology. This mineral, formed by the SiO_4 tetrahedron, contains channels along the c-axis, which, by allowing the entry of dopants, can induce effects that alter the hardness and color of the material, among other characteristics. The aim of this paper was to study the two varieties of natural quartz (alpha and sulfurous quartz) through spectroscopic techniques. Although the chemical analyses did not reveal the existence of a sulfur dopant, we can deduce that it is contained in the channels along the c-axis, through characteristic odors detected during the pulverization of the sulfurous quartz sample and analyses of its FT-IR spectra.

Key words: Sulphur. Quartz. ICP-MS. XRF. FT-IR.



1 Introdução

O quartzo é um mineral facilmente encontrado na crosta terrestre tanto em materiais geológicos como em artefatos arqueológicos, os quais geralmente são formados por sedimentos que contêm grãos de quartzo. Devido às suas propriedades físicas como dureza, tenacidade e brilho, é um mineral de interesse de estudo não apenas por suas aplicações na indústria (eletrônica, óptica e de informática) e em datações na Arqueologia e Geologia, mas também em razão de sua variedade – quartzo alfa, rosa, verde, azul, com enxofre, entre outras.

Composto pelo tetraedro SiO_4^{4-} , o quartzo possui canais ao longo do eixo-c que, ao permitirem a entrada de outros elementos chamados de dopantes, como átomos de alumínio e de germânio, podem induzir efeitos que alteram sua dureza, sua cor entre outras características do material. Uma diferença de eletronegatividade entre o silício e o oxigênio, origina uma ligação química, 40% iônica e 60% covalente, aproximadamente. Sua natureza covalente favorece a formação de quartzos com estruturas mais rígidas. O quartzo alfa é uma variedade do incolor e frequentemente encontrado na natureza. Outras variedades de quartzo com propriedades distintas ao alfa podem ser comparadas a essa variedade incolor com o intuito de explicar suas propriedades com base em modificações espectrais. A variedade de quartzo com enxofre, apesar de sua forma morfológica ser semelhante ao alfa, diferencia-se deste último pelo odor emanado de compostos sulfurados e pode possuir impurezas, tais como elementos traços e inclusões macroscópicas.

Teoricamente, um cristal de quartzo ideal é aquele caracterizado pelo arranjo organizado de átomos distribuídos regularmente na rede cristalina. Entretanto, na natureza, o quartzo possui impurezas que podem induzir deslocamentos e

falhas no arranjo de seus átomos na rede cristalina, produzindo defeitos pontuais. Átomos fora de suas posições regulares na rede cristalina do quartzo tendem a se situar perto das impurezas, como, por exemplo, o alumínio.

A mistura das ligações químicas de natureza iônica e covalente no quartzo favorece o aparecimento de dois mecanismos básicos de efeitos de radiação ionizante. Um deles é a ruptura das ligações covalentes de Si-O, dando origem a vacâncias. O outro consiste na criação de interstícios via colisão. A maior parte dos defeitos da rede causada pela radiação ionizante ocorre em imperfeições pré-existentes predominantemente nas impurezas. Os elétrons e buracos liberados pela radiação podem ser armadilhados e causar absorção ótica, luminescência e outros fenômenos magnéticos e elétricos.

As partículas carregadas e pesadas, como as partículas gama, podem induzir efeitos em escala maior pela rede de deslocamento do átomo, alterando a característica do material, como, por exemplo, alterando a sua coloração, ou até mesmo sua dureza. Embora alguns autores – como Watanabe et al.(2009); Singh et al. (2010); Frezier et al. (1998); Coehn (1984) e Balitisky et al. (1998) –, tenham se dedicado a investigação de mecanismos causadores de cores em quartzo colorido, a literatura raramente apresenta correlação da cor do cristal com as concentrações de impurezas, tais como o titânio (Ti), o alumínio (Al) e o manganês (Mn). Goreva et al. (2001) e Ma et al. (2002) mostraram que as cores do quartzo podem estar associadas a essas impurezas ou a outros mecanismos físicos, como a irradiação da amostra e/ou tratamentos térmicos. De acordo com esses autores, a coloração do quartzo rosa está associada à inclusão de manganês em sua estrutura, bem como a do quartzo fumê é devida à dose de radiação acumulada.

Estudos realizados por Halliburton (1989) mostram que os principais defeitos intrínsecos do quartzo são causados por radicais peroxy, pelos centros de buracos de oxigênio e pelas estruturas atômicas de Al, H, Cu, Ag, Ge, P, Ti e Fe, que podem estar presentes em canais ao longo do eixo-c, que possuem raios atômicos de aproximadamente $0,5 \text{ \AA}$. O enxofre, que possui raio atômico de $0,102 \text{ \AA}$, então, pode-se deduzir que os átomos de enxofre são facilmente acomodados nesses canais (por serem menores) sem ocorrer distorção na rede, produzindo assim resultados semelhantes ao quartzo alfa em análises químicas após a pulverização do cristal. Essa pulverização, por sua vez, provoca aquecimento pontiforme no cristal, fazendo com que os compostos sulfurosos se evaporem.

Em análises de espectroscopia de absorção em amostras de quartzo incolor (alfa), espera-se encontrar regiões de transparências. No entanto, geralmente, observam-se algumas modificações nessas regiões, devido à natureza hidrotérmica do cristal.

A luz infravermelha pode ser apenas detectada como calor, indicando um acréscimo no movimento molecular em várias direções. Na espectroscopia de infravermelho, há dois tipos de movimento molecular: o estiramento, chamado de *stretching*, e a deformação de ligações moleculares, denominadas *bending*.

O estiramento e a deformação são características próprias de cada substância, dessa forma, os modos vibracionais de molécula podem ser quantizados em relação a frequências vibracionais específicas a partir da frequência da luz infravermelho. Assim, para que uma ligação molecular absorva na região do infravermelho deverá ocorrer uma mudança em seu momento dipolar durante a vibração. Existem técnicas de análises que, em vez de caracterizar a frequência de vibração da molécula, baseiam-se na reflexão total sofrida pelo fei-

xe incidente sobre a amostra, como a reflectância total atenuada (ATR).

A não utilização de um divisor de feixe chamado de *Beam-Splitter* com o acessório HATR-FT-IR na faixa do infravermelho (MIR) pode produzir flutuações na intensidade do feixe refletido, gerando em alguns casos valores acima de 100%. Contudo, como mencionado anteriormente, o FT-IR considera a frequência vibracional característica da amostra, logo, deve-se analisar o espectro vibracional em relação à grandeza de número de ondas.

Algumas amostras de quartzo são livres de impurezas, ou seja, quartzo crescido artificialmente em laboratórios com controle de pressão e temperatura. Nessas amostras, o espectro de absorção possui regiões com fortes bandas oriundas do grupo Hidroxila (OH⁻) que são facilmente detectadas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) pela vibração molecular. Outras técnicas como a difratometria de raios X (XRD), a fluorescência de raios X (XRF), e a espectrometria de massa com plasma (ICP-MS) analisam os macrocomponentes e elementos traços presentes nas amostras dos minerais.

Segundo Kibar et al. (2007), as análises químicas dos minerais são de grande importância para verificar a sua origem geológica. Os autores explicam que durante a formação do cristal, em aproximadamente $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre a volatilização de fluidos, tais como cloro, flúor, boro e vapor de água e a incorporação de átomos pesados como Zr, Ba, Cs, Cr, Cd e Sn.

Na pesquisa aqui apresentada, foi realizado um estudo comparativo entre amostras naturais de quartzo alfa e amostras comercialmente chamadas de quartzo com enxofre. Observou-se a quantidade de enxofre nelas presente por meio das técnicas espectroscópicas infravermelho, fluorescência de raios X e difratometria de raios X.

2 Materiais e métodos

As amostras de cristais de quartzo alfa e com enxofre foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, difração e fluorescência de raios X. Inicialmente, as amostras foram limpas e pulverizadas em almofariz com auxílio de pistilo; e, em seguida, foram peneiradas até a obtenção de uma granulometria entre 0,080 e 0,180 mm de diâmetro.

Para a análise de espectroscopia de infravermelho acoplada ao acessório de reflectância atenuada horizontal (HATR-FT-IR), foram utilizadas amostras em pó e lâminas de 1 mm de espessura das duas variedades de quartzos estudados. Esse procedimento permite a observação tanto de mudanças ocorridas no comportamento do espectro entre a forma em pó e em lâmina, como absorção e/ou evaporação de água e formações de radicais OH⁻.

Para confirmar se as amostras correspondiam a cristais de quartzo, utilizou-se inicialmente a difratometria de raios X. Os difratogramas de raios X de todas as amostras foram obtidos no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP), utilizando um difratômetro modelo Zeiss-Jena.

A seguir, verificou-se a composição química e impurezas de cada amostra através da fluorescência de raios X, utilizando um equipamento da marca Philips do Laboratório do Instituto de Geociências – USP.

Para as concentrações de macrocomponentes e elementos traços presentes nas amostras, foram realizadas análises por técnica de espectroscopia de massa acoplado a plasma induzido (ICP-MS) no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física – USP.

Por fim, foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no Laboratório de

Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física – USP, para verificar a presença de bandas de hidrogênio nas amostras. Essas análises foram obtidas por meio de um espectrômetro de infravermelho marca PerkinElmer, modelo GX, acoplado a um acessório de reflectância atenuada horizontal (HATR) no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação.

3 Resultados e discussões

Os resultados das análises de difração de raios X não apresentaram distinção entre a variedade de quartzo com enxofre e de quartzo alfa, conforme observados nas Figuras 1 e 2.

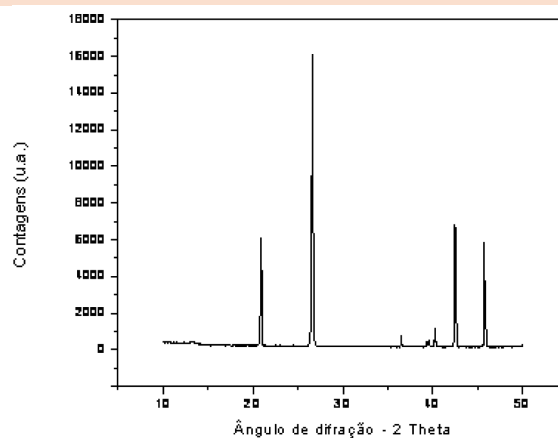


Figura 1: Difração de raios X da amostra natural de quartzo com enxofre

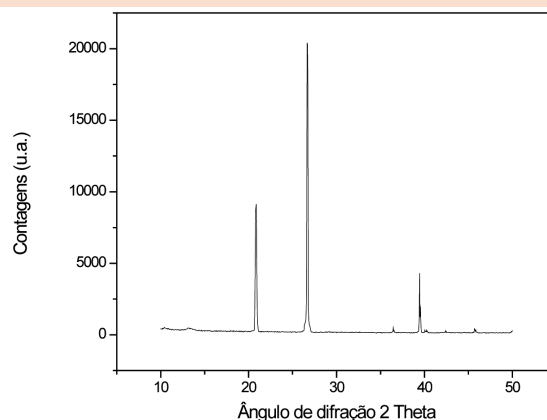


Figura 2: Difração de raios X de amostra natural de quartzo alfa

Durante a análise dos difratogramas de raios X, observou-se uma diferença nas contagens características dos picos entre a amostra de quartzo alfa e a de quartzo com enxofre, que pode estar relacionada com as diferenças de concentração nas impurezas presentes nessas amostras.

Os resultados das análises de fluorescência de raios X (Tabela 1) mostraram que o quartzo com enxofre é composto, em sua maior parte, de óxido de alumínio (Al_2O_3) que é um dos grandes responsáveis pelos defeitos pontuais presentes no quartzo.

Tabela 1: Principais componentes e impurezas encontradas nas amostras de quartzo alfa e com enxofre, analisados por fluorescência de raios X (concentração em %)

	Alfa	C/enxofre
SiO_2	99,4	99,17
Al_2O_3	0,22	0,07
MnO	0,002	0,003
MgO	0,01	0,01
CaO	0,05	0,01
Na_2O	0,02	0,02
K_2O	0,01	0,01
TiO_2	0,002	0,002
P_2O_5	0,01	0,003
Fe_2O_3	0,02	0,01

Embora se tenha percebido a presença de odores característicos de compostos de enxofre, exalados durante o processo de pulverização da amostra, constatou-se que tal presença está abaixo dos limites de detecção (0,01%) da técnica de fluorescência de raios X.

A análise química, por meio da técnica espectroscopia de massa acoplada a plasma induzido (ICP-MS), forneceu a concentração dos elementos traços das amostras (Tabela 2) e confirmou a incorporação de átomos pesados e não detectou concentrações de compostos de enxofre na amostra.

Tabela 2: Principais impurezas nos quartzos analisados por ICP-MS (concentrações em partes por milhões-p.p.m.)

Elementos	Quartzo Alfa	Quartzo C/ enxofre
Ba	77,4	116,27
Ce	1,26	3,49
Co	< Lim det.	0,14
Cr	86,62	75,11
Cu	14,50	17,70
La	< Lim det.	0,01
Nd	0,01	< Lim det.
Pb	10,30	13,84
Rb	< Lim det.	< Lim det.
Sc	18,50	23,40
Sr	0,01	1,53
Th	< Lim det.	< Lim det.
U	< Lim det.	< Lim det.
V	1,23	1,88
Y	0,44	0,30
Zr	27,5	36,39

Obs.: < Lim det.= Abaixo do limite de detecção (0,01p.p.m.).

A quantidade de óxido de alumínio presente nas amostras de quartzo com enxofre mostrou-se 30% inferior, sugerindo a existência de enxofre em sua estrutura, embora não tenham sido detectadas quantidades significantes de compostos sulfurosos nas análises químicas.

Ao comparar os dados nas Tabelas 1 e 2, é importante observar as concentrações de elementos, tais como sódio, potássio e alumínio, pois, segundo Kibbar et al. (2007), concentrações desses óxidos resultam na substituição de Si^{4+} por Al^{3+} e a compensação eletrostática é realizada por alcalinos intersticiais ou íons alcalinos, como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Ba^{2+} , que podem produzir distorções chamadas de defeitos na rede cristalina do quartzo. A seguir, são apresentados os espectros de HATR-FT-IR das amostras de quartzos na forma em pó e em lâmina.

Na Figura 3, observa-se que a escala de porcentagem de reflectância para as amostras de quartzo com enxofre e de quartzo alfa se encontram acima de 100%. Esse resultado é oriundo

da utilização do acessório HATR-FT-IR na faixa do infravermelho (MIR) sem o divisor de feixe (*Beam-Splitter*). Na Figura 4, podem-se observar alterações no espectro entre as duas amostras.

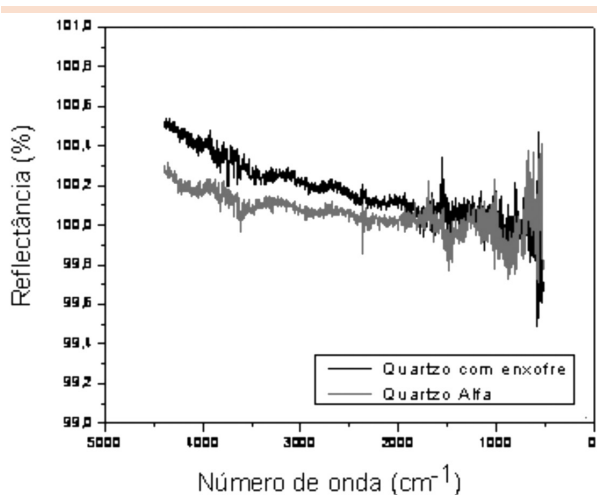


Figura 3: Espectro de FT-IR das amostras de quartzos com enxofre e quartzo alfa na forma de lâmina

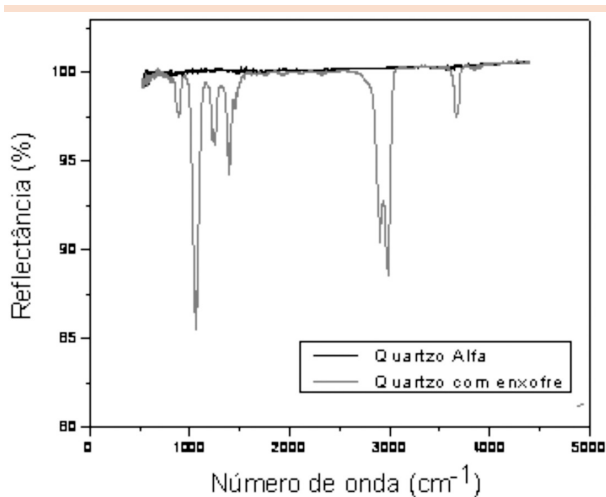


Figura 4: Espectro de FT-IR de amostras de quartzos com enxofre e quartzo alfa na forma de pó

A comparação entre os espectros de FT-IR dos dois tipos de quartzos não apresentou comportamento diferente na comparação da forma em pó e em lâmina na amostra de quartzo alfa na região de 2000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} (região de frequência vibracional do grupo OH). Entretanto, na

amostra de quartzo com enxofre ocorreu aumentos em bandas de absorção em 1000 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . Esse comportamento pode estar associado à porosidade do cristal de quartzo.

Durante o processo de pulverização da amostra de quartzo com enxofre, odores característicos de compostos sulfurados foram percebidos. Assim, após a obtenção dos resultados das análises mostradas nas Figuras 3 e 4, optou-se por realizar um estudo mais detalhado nas amostras de quartzo com enxofre em forma de pó, utilizando a técnica de FT-IR, com tratamentos térmicos a 50 °C e a 600 °C. Para cada um deles foram utilizados dois intervalos de tempo (15 e 60 minutos) simulando aquecimentos rápidos. Com o tratamento térmico a 50°C foi simulado um aquecimento mínimo de uma amostra a temperatura ambiente, e a 600 °C, uma situação extrema de aquecimento foi simulada, em que ocorrem transformações na rede cristalina do quartzo (BANDOPADHYAY, 2010; LEHMANN, 1969; ISOTANI et al., 2010).

As Figuras 5 e 6 mostram os espectros obtidos durante a variação térmica nas amostras de quartzo em forma de pó. Não foram consideradas as análises nas duas variedades desse mineral em lâmina devido a poucas mudanças observadas nas análises com IR (Figura 3).

Nas Figuras 5 e 6, é possível observar uma variação no sinal espectral entre os espectros. Após o tratamento térmico a 600 °C, os espectros se tornam mais ruidosos. No entanto, esse tipo de comportamento é esperado em análises de FT-IR, pois essa técnica permite detectar a presença de elementos do grupo OH, tais como em amostras tratadas a altas temperaturas.

4 Conclusões

As análises por difração de raios X não apresentaram diferença entre as amostras de quartzo

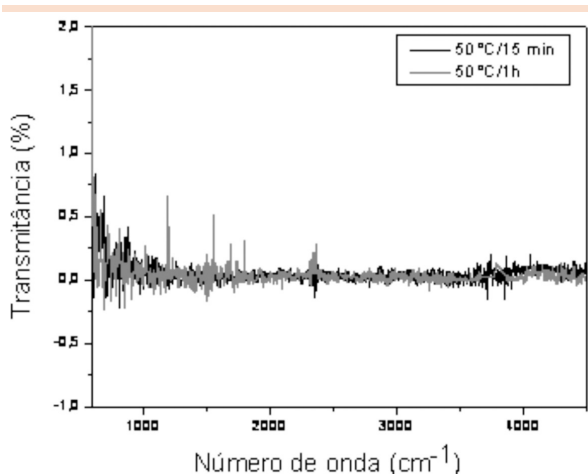


Figura 5: Espectro de FT-IR das amostras de quartzo em forma de pó, depois de prévio aquecimento em temperaturas baixas

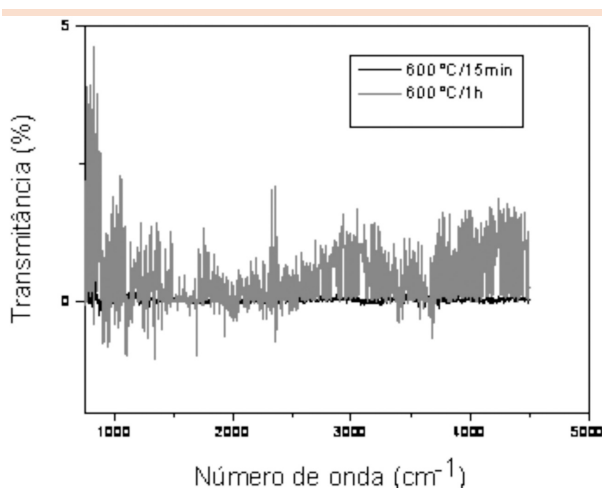


Figura 6: Espectro de FT-IR das amostras de quartzo em forma de pó, depois de prévio aquecimento em temperaturas altas

alfa e as de quartzo com enxofre, ambas diferindo apenas em seus defeitos (distorções) de rede cristalina e/ ou em sua composição.

As análises de ICP-MS e XRF mostraram que a quantidade de óxidos é relativamente semelhante entre as duas amostras de quartzo.

Considerando as análises de espectros de FT-IR e a diferença de tamanho entre o raio atômico do enxofre e o raio dos canais ao longo do eixo-c, pode-se deduzir que os átomos de enxofre

acomodam-se nesses canais sem causar distorção na rede.

Neste estudo comparativo entre as amostras naturais de quartzo alfa e as comercialmente chamadas de quartzo com enxofre, não se observou presença de enxofre nesses minérios por meio das técnicas espectroscópicas utilizadas.

Estudos mais detalhados com excitações mecânicas em ambiente controlado aliados a análises espectroscópicas podem produzir resultados mais conclusivos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física, ao Laboratório do Instituto de Geociências e ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física ambos da Universidade de São Paulo, pelas medidas realizadas, e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro.

Referências

- BALITSKY, V.S.; GIOVANNI, A.; CHIRILLI, D. Gems and Gemology. *Spring*, p. 34-43, 1998.
- BANDOPADHYAY A. K. Determination of quartz content for Indian coals using an FTIR technique -*International Journal of Coal Geology*, v. 1, n. 1, p.73-78, 2010.
- COHEN, A. J. The luminescence of natural quartz. *J. Luminescence*, v. 31, n. 32, p. 302-304, 1984.
- FREZIER, S.; FREZIER, A. Study of the color of natural quartz. *Lapidary Journal*, v. 52, n. 9, p. 45-50, 1998.
- GOREVA, J. S.; MA, C.; ROSSMAN, G. R. Fibrous nanoinclusions in massive rose quartz: the origin of rose coloration. *Am. Mineral*, v. 86, p. 466-472, 2001.
- HALLIBURTON, L. E. ESR and optical characterization of point defects in quartz. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 40, n. 10, p 859-863, 1989.



ISOTANI, S.; BLAK, A. R.; WATANABE, S. UV optical absorption spectra analysis of beryl crystals from Brazil. *Physica B. Condensed Matter*, v. 405, p. 1501-1508, 2010.

KIBAR, R. et al. Luminescent, optical and color properties of natural rose quartz. *Radiat. Meas.* v. 42, p. 1610-1617, 2007.

LEHMANN G. Interstitial incorporation of di- and trivalent cobalt in quartz. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 30, p. 395-399, 1969.

MA, C.; GOREVA, J. S.; ROSSMANN, G. Fibrous nano-inclusions in massive rose quartz: HRTEM and AEM investigations. *Am. Mineral*, v. 87, p. 269-276, 2002.

SINGH, V. et al. Infrared luminescence, thermoluminescence and defect centres in Er and Yb co-doped ZnAl₂O₄ phosphor. *Applied Physics. B, Lasers and Optics*, v. 98, p. 165-172, 2010.

WATANABE, S. et al. FTIR spectra and TL properties of quartz annealed at high temperatures. *Physics Procedia*, v. 2, n. 2, p. 493-496, 2009.

Recebido em 23 out. 2011 / aprovado em 18 nov. 2011

Para referenciar este texto

FARIAS, T. M. B.; FARIAS, A. M. B. Comparação de amostras de quartzo alfa e de quartzo com enxofre por meio de técnicas espectroscópicas. *Exacta*, São Paulo, v. 9, n. 3, p. 377-384, 2011.