



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado

**"Crescimento hidrotérmico e caracterização  
de quartzos dopados com cobalto"**



**Autor: Luiz Carlos Barbosa de Miranda Pinto  
Orientador: Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo  
Co-orientadora: Professora Aríete Righi**



Março de 2012



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Luiz Carlos Barbosa de Miranda Pinto

"Crescimento hidrotérmico e caracterização  
de quartzos dopados com cobalto"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração:

Orientador: Professor Fernando Gabriel da Silva Araújo

Co-orientadora: Professora Ariete Righi

Ouro Preto, março de 2012.

P659c      Pinto, Luiz Carlos Barbosa de Miranda.  
Crescimento hidrotérmico e caracterização de quartzos dopados em cobalto  
[manuscrito] / Luiz Carlos Barbosa de Miranda Pinto – 2012.  
x, 76f.: il. color.; graf.; tab.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel Silva Araújo.  
Co-orientadora: Profª. Drª. Ariete Righi.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de  
Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.  
Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Cristais - Crescimento - Teses. 2. Crescimento hidrotérmico - Teses.  
3. Quartzo - Coloração - Teses. 4. Semicondutores - Dopagem - Teses.  
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 549.514.51:548.5

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)

# DEDICATÓRIA

A minha esposa Ildikó e meus filhos László e Flávia

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Professor Fernando Gabriel da Silva Araújo pela amizade e orientação deste trabalho.
- À Professora Ariete Righi, pela amizade e valiosa ajuda na interpretação dos espectros no infravermelho e na correção deste trabalho, pelo incentivo e pela paciência que teve para comigo.
- Ao Professor Klaus Krambrock pela realização das medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e pela interpretação dos resultados.
- Ao Professor Fernando Soares Lameiras pelo incentivo e pela grande ajuda na interpretação dos espectros no infravermelho.
- Ao meu amigo Geraldo de Oliveira pela inestimável ajuda na manutenção das autoclaves, sem a qual a realização deste trabalho seria quase impossível.
- Aos meus amigos Antonio Alves Mendes Filho e Vitor Pinto pelas sugestões e colaborações dadas durante a execução deste trabalho.
- À minha irmã Clotilde, pela realização das análises de Raios-X e pela ajuda na interpretação dos difratogramas.
- À FAPEMIG pelo suporte financeiro no decorrer deste trabalho.
- A todos, que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>1 – Introdução</b>	1
<b>2 – Objetivos</b>	3
<b>3 – Revisão bibliográfica</b>	4
<b>3.1 – O quartzo</b>	4
<b>3.2 – Síntese hidrotérmica</b>	6
<b>3.2.1 – Introdução</b>	6
<b>3.2.2 – Solubilidade do quartzo em soluções hidrotérmicas</b>	9
<b>3.2.3 - Cinética da cristalização hidrotérmica do quartzo</b>	11
<b>3.3 – Quartzos naturais coloridos</b>	15
<b>3.3.1 – Introdução</b>	15
<b>3.3.2 – Quartzo enfumaçado</b>	16
<b>3.3.3 – Ametista</b>	18
<b>3.3.4 – Quartzo citrino e quartzo “green-gold”</b>	19
<b>3.3.5 – Quartzo verde</b>	21
<b>3.3.6 – Quartzo rosa</b>	21
<b>3.4 – Quartzos sintéticos coloridos</b>	24
<b>3.4.1 – Introdução</b>	24
<b>3.4.2 – Quartzo enfumaçado</b>	26
<b>3.4.3 – Ametista</b>	27
<b>3.4.4 – Quartzo citrino</b>	28
<b>3.4.5 – Quartzo verde</b>	29
<b>3.4.6 – Quartzo rosa</b>	30
<b>3.4.7 – Quartzo rosa-violeta</b>	33
<b>3.4.8 – Quartzo rosa-dourado</b>	34
<b>3.4.9 – Quartzo azul</b>	34
<b>4 – Procedimentos experimentais</b>	39
<b>4.1 – Síntese de monocristais de quartzo dopado</b>	39
<b>4.2 – Análise química do quartzo dopado</b>	41
<b>4.3 – Difractometria de raios X</b>	41
<b>4.4 – Espectroscopia UV-Vis</b>	41
<b>4.5 – Espectroscopia FTIR</b>	41

4.6 – Irradiação e tratamentos térmicos dos quartzos dopados	42
4.7 – Ressonância paramagnética eletrônica	42
5 – Discussão dos resultados	43
5.1 – Amostras obtidas	43
5.2 – Análises químicas	44
5.3 – Difractometria de raios X	45
5.4 – Análises UV-Vis e FTIR	46
5.4.1 – Quartzos dopados com $\text{CoCl}_2$	46
5.4.2 – Quartzos dopados com $\text{CoCO}_3$	51
5.4.3 – Quartzos dopados com $\text{Co}_2\text{O}_3$	56
5.5 – Ressonância paramagnética eletrônica	61
5.6 – Irradiação e tratamentos térmicos dos quartzos dopados	64
5.6.1 – Quartzos dopados com $\text{CoCl}_2$	64
5.6.1 – Quartzos dopados com $\text{CoCO}_3$	66
6 – Conclusões	68
7 – Contribuições originais ao conhecimento	70
8 – Relevância dos resultados	70
9 – Sugestões para trabalhos futuros	70
10 – Referências Bibliográficas	71

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura cristalina do quartzo (vista do eixo $c$ ). Os tetraedros azuis representam as moléculas $\text{SiO}_2$ , que são formados por átomos de oxigênio nos vértices e o átomo de silício no centro .....	4
Figura 3.2 - Diagrama p-V-T da água com volume constante .....	7
Figura 3.3 - Corte longitudinal de uma autoclave .....	8
Figura 3.4 - Solubilidade do quartzo na água em função da temperatura .....	9
Figura 3.5 - Variação da pressão em função da temperatura em três sistemas aquosos .....	10
Figura 3.6 - Taxa de crescimento em função da orientação da semente em NaOH.....	12
Figura 3.7 - Taxa de crescimento em função da orientação da semente em $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	13
Figura 3.8 - Sítios intersticiais do quartzo (linhas escuras).....	15
Figura 3.9 - Espectro de absorção óptica do quartzo enfumaçado .....	17
Figura 3.10 - Espectro de absorção óptica da ametista .....	18
Figura 3.11 - Espectro de absorção óptica do quartzo citrino natural .....	20
Figura 3.12 - Espectro de absorção óptica do citrino amarelo-esverdeado também conhecido como quartzo “green-gold” .....	20
Figura 3.13 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa translúcido .....	22
Figura 3.14 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa transparente .....	23
Figura 3.15 - Relação entre a quantidade de íons de $\text{Fe}^{3+}$ adicionados à solução, a taxa de crescimento e a variação da razão do crescimento relativo .....	25
Figura 3.16 - Relação entre a quantidade de íons de $\text{Co}^{2+}$ adicionados à solução, a taxa de crescimento e a variação da razão do crescimento relativo .....	25
Figura 3.17 - Relação entre a quantidade de íons de $\text{Ti}^{2+}$ adicionados à solução, a taxa de crescimento e a variação da razão do crescimento relativo .....	26



Figura 3.18 - Espectro de absorção óptica da ametista sintética.....	28
Figura 3.19 - Espectro de absorção óptica do quartzo citrino sintético .....	29
Figura 3.20.- Espectro de absorção óptica do quartzo verde sintético .....	30
Figura 3.21 - Quartzo verde dopado com ferro.....	30
Figura 3.22 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa sintético antes e após tratamento térmico.....	31
Figura 3.23 - Quartzo rosa sintético dopado com fósforo.....	32
Figura 3.24 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa sintético dopado com fósforo.....	32
Figura 3.25 - Quartzo rosa-violeta dopado com níquel.....	33
Figura 3.26 - Quartzo rosa-dourado dopado com cobre.....	34
Figura 3.27 - Espectro de absorção óptica do quartzo azul sintético .....	35
Figura 3.28 - Espectro de absorção óptica do quartzo sintético azul para diferentes temperaturas de crescimento .....	37
Figura 3.29 - Espectro de absorção óptica do quartzo sintético azul-pálido.....	37
Figura 3.30- Quartzo sintético azul dopado com cobalto.....	38
Figura 5.31 - (a) Quartzo dopado contendo 9,90 ppm de cobalto (amostra C13) (b) Quartzo dopado contendo 41,5 ppm de cobalto (amostra C3) (c) Quartzo com 82,5ppm de cobalto “as-grown” (amarelo) e após tratamento térmico de 24 horas em 500°C (amostra O1) (d) Quartzo com 82,5ppm de cobalto “as-grown” (amarelo) e após tratamento térmico de 48 horas em 500°C (amostra O1) .....	43
Figura 5.32 - Difratoograma da amostra C3 com 9,90ppm Co.....	45
Figura 5.33 - Difratoograma da amostra O1 com 82,5ppm Co.....	45
Figura 5.34 - Absorção óptica no visível dos quartzos “as-grown” dopados com $\text{CoCl}_2$ nas concentrações de 5,26ppm Co (preto), 8,94ppm Co (vermelho) e 9,90ppm Co (azul) .....	47

Figura 5.35 - Espectros de absorção óptica no visível dos quartzos dopados com $\text{CoCl}_2$ as-grown (preto) e em função dos tratamentos térmicos em $500^\circ\text{C}$ por 24 (vermelho), 48 (azul) e 72 (ciano) horas.....	48
Figura 5.36 - Amplitude do pico de absorção óptica em $16890\text{cm}^{-1}$ em função do tempo de tratamento térmico para os quartzos “as-grown” dopados com $\text{CoCl}_2$ .....	49
Figura 5.37 - Absorbância no infravermelho da amostra de quartzo incolor e das amostras de quartzo cultivado dopadas com quantidades crescentes de $\text{CoCl}_2$ .....	50
Figura 5.38 - Área sob o pico de absorção óptica no infravermelho em torno de $3610\text{cm}^{-1}$ em função da concentração de cobalto no cristal cultivado e dopado com Co.....	50
Figura 5.39 - Absorção óptica no visível dos quartzos as-grown dopados com $\text{CoCO}_3$ nas concentrações de 16,1ppm Co (preto), 19,2ppm Co (vermelho) e 41,5ppm Co (azul).....	51
Figura 5.40 - Evolução da absorção óptica no visível dos quartzos dopados com $\text{CoCO}_3$ “as-grown” (preto) em função dos tratamentos térmicos em $500^\circ\text{C}$ por 24 (vermelho), 48 (azul) e 72 (ciano) horas.....	52
Figura 5.41 - Amplitude do pico de absorção óptica em $16900\text{cm}^{-1}$ em função do tempo de tratamento térmico. As linhas sólidas são um guia para os olhos.....	53
Figura 5.42 - Absorbância no infravermelho da amostra incolor e das amostras “as-grown” dopadas com $\text{CoCO}_3$ .....	54
Figura 5.43 - Área sob o pico em torno de $3610\text{cm}^{-1}$ em função da concentração de cobalto no cristal.....	54
Figura 5.44 - Espectros no infravermelho das amostras incolor (azul) e do quartzo azul com 41,5ppm Co “as-grown” (preto) e após tratamento térmico em $500^\circ\text{C}$ por 72 horas (vermelho).....	55
Figura 5.45 - Espectro de absorção óptica da amostra O1, com 82,5ppm Co, na região NIR-Vis-UV da amostra as-grown (linha preta) e da amostra submetida a tratamento térmico em $500^\circ\text{C}$ por 120 horas (linha vermelha). As linhas azuis representam três curvas deconvoluídas para o $\text{Co}^{3+}$ de coordenação octaédrica. Na inserção, o espectro detalhado do tripleto de absorção do $\text{Co}^{2+}$ de coordenação tetraédrica.....	57

Figura 5.46 - Coeficiente de absorção $\alpha$ em $16900\text{cm}^{-1}$ em função do tempo de tratamento térmico em $500^\circ\text{C}$ para as amostras com 82,5ppm Co e 129,1ppm Co. A inserção mostra os espectros de absorção Vis das amostras O1 e O2 tratadas termicamente em $500^\circ\text{C}$ por 120 horas .....	59
Figura 5.47 - Absorbância no infravermelho da amostra O1, com 82,5ppm Co, “as-grown” e tratada termicamente em $500^\circ\text{C}$ por 24, 48, 72, 96 e 120 horas.....	60
Figura 5.48 - Espectro polarizado de absorção óptica da amostra com 129,1ppm Co (O2) na região espectral NIR-Vis com $E \parallel c$ e $E \perp c$ .....	61
Figura 5.49 - Espectros de EPR das amostras quartzo dopado com cobalto as-grown e após tratamento térmico em $500^\circ\text{C}$ por 24 horas comparados com o espectro de EPR do $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$ medidos em 12K com frequência de microonda de 9,39GHz.....	62
Figura 5.50 - Absorção óptica no visível da amostra C13, com 9,90ppm Co “as-grown” (preto), após tratamento térmico (vermelho) e irradiada e tratada termicamente (azul).....	64
Figura 5.51 - Absorção óptica no infravermelho das amostras incolor (ciano) e C13, com 9,90ppm Co, “as-grown” (preto), irradiada (vermelho) e após tratamento térmico (azul) .....	65
Figura 5.52 - Absorção óptica no infravermelho da amostra C3, com 41,5ppm Co, “as-grown” (preto), após tratamento térmico em $500^\circ\text{C}$ (vermelho) e irradiada após tratamento térmico (azul).....	66
Figura 5.53 - Absorção óptica no infravermelho das amostras incolor (ciano), C3, com 41,5ppm Co, “as-grown” (preto), irradiado (vermelho) e após tratamento térmico (azul) .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Características e propriedades físicas e químicas do quartzo .....	5
Tabela IV.2 - Condições de crescimento hidrotérmico das amostras de quartzo dopado com cobalto .....	40
Tabela V.3 - Condições de crescimento e concentrações de Co, Fe, Al e Na nas amostras de quartzos sintéticos dopados com cobalto .....	44
Tabela V.4 - Parâmetros de crescimento e concentração das impurezas nos cristais de quartzo dopado com cobalto .....	56
Tabela V.5 - Transições ópticas do tripleto (em $\text{cm}^{-1}$ ) do $\text{IVCo}^{2+}$ em diferentes minerais: quartzo, espinélio e estauroлита .....	58

## LISTA DE NOTAÇÕES

CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

FAPEMIG - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais

UV-Vis - Ultravioleta-visível

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

ICP-AES - Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

EPR - Electronic paramagnetic resonance (Ressonância paramagnética eletrônica)

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

c - eixo óptico do cristal de quartzo

atm - atmosfera

M - molar

p - pressão

V - volume

T - temperatura

$T_{cr}$  - temperatura de crescimento

$T_d$  - temperatura de dissolução do nutriente

ppm - parte por milhão

Å - angström

nm - nanômetro

c - concentração da impureza na solução

r - raio iônico da impureza

**R** - romboedro maior

**r** - romboedro menor

N - normal

## RESUMO

Foram determinados os parâmetros de crescimento hidrotérmico do quartzo azul na presença de diferentes dopantes de cobalto. Oito amostras foram crescidas em temperaturas de 340 e 335°C, com gradientes de 15 e 20°C. As amostras foram analisadas por ICP-AES, difratometria de raios X, espectroscopias UV-Vis e FTIR e ressonância paramagnética eletrônica. Foram também submetidas à irradiação  $\gamma$  e posterior tratamentos térmicos.

As análises ICP-AES mostraram concentrações de cobalto nos cristais variando entre 9,90 e 129,1ppm Co. As amostras eram cristalinas, sem a presença de outras fases. A espectroscopia UV-Vis mostrou o tripleto característico do  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos. Observou-se também que uma temperatura de crescimento menor do que 340°C facilita a incorporação do cobalto na rede cristalina do quartzo. Os resultados de EPR não mostraram a presença de cobalto paramagnético nas amostras.

Concluiu-se que o  $\text{Co}^{2+}$  no quartzo azul provavelmente forma colóides ou nanoinclusões, talvez do tipo óxido/hidróxido ou de (Si-Co-OH) que se acoplam antiferromagneticamente e de que as partículas devem ser muito menores que o comprimento de onda no intervalo espectral visível, pois nenhum efeito de espalhamento nas partículas foi observado.

## ABSTRACTS

The hydrothermal growth parameters of blue quartz were determined in presence of different cobalt dopants. Eight samples were grown in 335 and 340°C, with temperature gradients of 15 and 20°C. The samples were analyzed by ICP-AES, X-ray diffractometry, UV-Vis and FTIR spectroscopies and EPR. The samples were also submitted to  $\gamma$  radiation and subsequent heat treatments.

ICP-AES analysis shown cobalt concentrations in crystals varying between 9,90 and 129,1ppm Co. The samples were crystalline without the presence of any amorphous phases. UV-Vis experiments showed split-triplet bands that are typical of  $\text{Co}^{2+}$  ions in tetrahedral sites. It was observed that a growth temperature below 340°C facilitates the incorporation of cobalt ions into the quartz lattice. No EPR spectra for  $\text{Co}^{2+}$  were observed.

It was concluded that in the  $\text{Co}^{2+}$  in blue quartz probably forms nanoparticles or colloids in form of oxides or hydroxides with antiferromagnetic coupling and that the particles must be much smaller than wavelengths in the visible, because scattering effects on particles were not observed.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores exportadores de gemas brutas do mundo e Minas Gerais é uma das mais importantes regiões fornecedoras de gemas naturais. No entanto, como já aconteceu em outros casos, notadamente com o látex e o quartzo monocristalino incolor, o mercado vem gradativamente substituindo a matéria-prima natural brasileira por similares sintéticos (ou cultivados), o que, se inicialmente apenas reduz o custo das gemas naturais, pode até mesmo chegar a nos excluir da lista de grandes fornecedores mundiais da indústria joalheira.

Para se evitar a diminuição da participação brasileira no mercado mundial de gemas e mesmo para aumentá-la, é necessário que a indústria nacional desenvolva tecnologia e competência na área de produção de gemas cultivadas, uma vez que tecnologias desta natureza não são comercializadas, consistindo usualmente de processos sigilosos. Uma vantagem com a qual nossa região pode contar é que, na maioria das vezes, os insumos necessários para a produção de gemas cultivadas são elementos e compostos das próprias gemas, ocorrendo, porém, na forma granular ou em pedras defeituosas e opacas, materiais estes que muitas vezes são refugos de nossas jazidas.

O cristal de rocha, variedade de quartzo mais abundante na natureza, é incolor e transparente. Existem também muitas variedades de quartzo colorido, como o citrino, o quartzo-rosa, a ametista, o quartzo enfumaçado e o quartzo azul, encontradas nas formas naturais e sintéticas. Se comparados aos quartzos coloridos naturais, os análogos sintéticos estão sendo largamente utilizados no mercado joalheiro principalmente devido à sua homogeneidade da cor. As variedades coloridas especialmente a ametista, o citrino, a prasiolita e o quartzo azul são crescidos na Rússia, Japão e China.

O mecanismo de coloração do quartzo está associado à incorporação de íons de impureza na rede cristalina do quartzo e à formação de centros de cor devido a efeitos de irradiação e tratamento térmico. Apesar de estar sendo investigada há muito tempo, a causa da cor em muitas espécies de quartzo continua em aberto para algumas impurezas incorporadas. As primeiras tentativas de incorporar impurezas ao quartzo sintético remontam a meados dos anos 50. Os objetivos iniciais eram tão somente o aumento da taxa de crescimento hidrotérmico do quartzo piezelétrico e a melhoria de suas propriedades eletroacústicas <sup>[1-3]</sup>.



A Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) desenvolveu a partir de 1975, sob a coordenação do Professor Ruben Braga, a tecnologia de crescimento hidrotérmico do quartzo incolor piezelétrico e inclusive a tecnologia de fabricação das autoclaves de alta pressão utilizadas no processo de crescimento. Este trabalho culminou com a instalação da Planta-Piloto de Síntese Hidrotérmica de Cristais em 1981.

A indústria brasileira abandonou a produção de quartzo cultivado para aplicações eletro-eletrônicas, uma vez que é muito difícil competir com a produção do Leste Asiático. A solução encontrada foi o crescimento de quartzos coloridos para aplicações joalheiras. O primeiro trabalho nesta direção foi um projeto financiado pela FAPEMIG, no qual se investigou a possibilidade de obtenção, pelo processo hidrotérmico, de quartzos coloridos através da incorporação de impurezas causadoras da cor nos quartzos. A partir deste projeto surgiu a realização deste trabalho, que consiste no desenvolvimento da tecnologia de crescimento hidrotérmico de quartzos dopados com cobalto e da discussão do mecanismo de coloração destes cristais.

## **CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS**

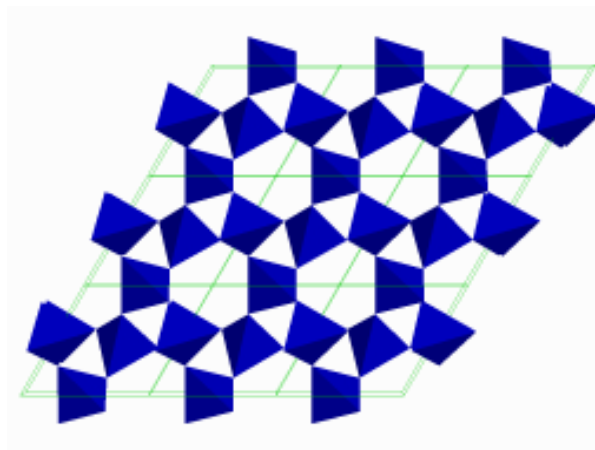
Este trabalho visa desenvolver e otimizar a tecnologia de crescimento de cristais de quartzo azul sintético dopado com cobalto e de compreender melhor o seu mecanismo de coloração. É interessante notar que o estudo dos centros de cor em gemas sintéticas é de extrema importância para a compreensão dos mecanismos de coloração em gemas naturais e, conseqüentemente, para o desenvolvimento de novas formas de tratamento.

## CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 - O quartzo

A sílica,  $\text{SiO}_2$ , é um dos minerais mais abundantes na natureza, existindo tanto na forma cristalina, como na forma amorfa. A sílica cristalina apresenta cerca de 20 modificações polimórficas sendo que as três formas principais da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) cristalina são o quartzo, a tridimita e a cristobalita, cada uma existindo em determinadas regiões termodinâmicas. Cada forma cristalina do quartzo possui variedades de baixa e alta temperatura designadas  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente<sup>[4,5]</sup>. Dentre estas, a mais importante tecnologicamente é o quartzo  $\alpha$ , que é estável abaixo de  $573^\circ\text{C}$  na pressão atmosférica. O quartzo  $\alpha$  tem simetria trigonal, pertence à classe cristalina enantiomorfa 32 (forma idêntica, mas com disposição simetricamente inversa em relação a um ponto, eixo ou plano) e seu grupo espacial é  $P3_121$  ou  $P3_221$ , seja ele dextrogiro ou levogiro. Sua estrutura foi uma das primeiras a ser determinada por difração de raios X pelo físico W. H. Bragg *et al.* em 1914<sup>[6]</sup>.

A estrutura do quartzo é composta de tetraedros de sílica que se ligam entre si pelos seus vértices a outro tetraedro, como pode ser vista na Figura 3.1.



**Figura 3.1 - Estrutura cristalina do quartzo (vista do eixo  $c$ ). Os tetraedros azuis representam as moléculas  $\text{SiO}_2$ , que são formados por átomos de oxigênio nos vértices e o átomo de silício no centro.<sup>[7]</sup>**

O quartzo é um material piezelétrico e devido a esta propriedade é amplamente utilizado em dispositivos de controle de tempo e de frequência, filtros, transdutores, etc. É um dos materiais mais transparentes num amplo intervalo de frequências ópticas (de 146 nm até

aproximadamente 2700nm), apresenta birrefringência e poder rotatório óptico [8]. Por estas propriedades o quartzo também é muito utilizado em dispositivos ópticos, como placas de onda e OLPF (*optical low pass filters*). A Tabela III.1 apresenta algumas características e propriedades físicas e químicas do quartzo [9].

**Tabela III.1 - Características e propriedades físicas e químicas do quartzo [9].**

Fórmula química	SiO <sub>2</sub> (Si – 47,74% e O – 53,26%)
Clivagem	Não tem
Dureza Mohs	7
Brilho	Vítreo
Cor, opacidade	Transparente, incolor. Também cinza (quartzo enfumaçado), azul, violeta (ametista), amarelo (citrino), rosa
Densidade	2,67g.cm <sup>-3</sup>
Formas comuns do cristal	Prisma {1010} Pirâmide {1011} e {0001}
Propriedades ópticas	Uniaxial positivo n <sub>o</sub> = 1,5443 n <sub>e</sub> = 1,5538
Birrefringência	0,0095
Dispersão óptica	0,013
Poder rotatório óptico	21,7°. mm <sup>-1</sup>
a	4,9138Å
c	5,4052Å
c/a	1,10

O Brasil detém 95% das reservas mundiais de quartzo, sendo o maior exportador mundial deste mineral. No entanto, o quartzo natural com propriedades piezelétricas ocorre na proporção de um quilograma para quatro toneladas de material extraído da jazida [10]. Além disso, os blocos de quartzo natural piezelétrico são de formato irregular - inadequados para o corte automático - e o rendimento é baixo, por isso a preferência da indústria pelos quartzos sintéticos. São produzidas anualmente 3000 toneladas de quartzo sintético. Somente o Japão é responsável por mais de 50% da produção mundial, seguido pelos Estados Unidos [11]. China, Coréia, Taiwan, Polônia, Bélgica, França, Alemanha e Rússia também produzem quartzo sintético em escala industrial [11].

## 3.2 - Síntese hidrotérmica

### 3.2.1 - Introdução

A síntese hidrotérmica envolve uma reação heterogênea na presença de solventes aquosos sob altas pressões e temperaturas, para dissolver e recristalizar materiais relativamente insolúveis em condições normais<sup>[11,12]</sup>.

Segundo Nassau<sup>[13]</sup>, H. de Sénarmont foi o primeiro a crescer quartzo pelo processo hidrotérmico. Em 1851 obteve cristais microscópicos de quartzo num tubo de quartzo selado contendo água, bicarbonato de sódio e um silicato alcalino. O tubo foi colocado num cano de canhão cheio de água e selado, aquecido a uma temperatura não especificada. No entanto, o trabalho-chave foi publicado numa série de artigos por G. Spezia entre 1898 e 1908, que demonstrou um crescimento significativo em cristais-semente, utilizando uma autoclave de aço recoberta com prata contendo solução aquosa de silicato de sódio e lascas de quartzo natural como nutriente<sup>[13,14]</sup>. Spezia colocou a zona de crescimento, mais fria, na parte inferior da autoclave. Esperava-se que a solução mais densa se movesse para baixo, mas isto foi impedido pela convecção térmica o que resultou numa taxa de crescimento muito pequena<sup>[13, 14]</sup>.

Ainda segundo Nassau<sup>[13]</sup>, o crescimento de quartzo se tornou mais factível com o trabalho de R. Nacken na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial. O resultado do trabalho de Nacken só ficou conhecido quando apareceu nos relatórios do serviço de inteligência aliado, publicados depois da Guerra.

Estudos intensivos nos Estados Unidos e na Grã-Bretanha resultaram em processos industriais em torno de 1950.

A cristalização hidrotérmica é tipicamente uma cristalização a partir de uma solução. Difere muito do crescimento de solução convencional em temperaturas próximas à do ambiente porque a viscosidade do líquido é menor. No crescimento convencional a solubilidade deve ser alta, de outra maneira haveria problemas com a difusão<sup>[15]</sup>. A viscosidade das soluções supercríticas usadas no crescimento hidrotérmico pode ser de até duas ordens de grandeza menores do que a viscosidade das soluções na temperatura ambiente<sup>[15]</sup>. Uma das desvantagens deste processo é a necessidade de altas pressões.

A Figura 3.2 mostra o diagrama p-V-T da água com volume constante<sup>[16]</sup>. É interessante notar que num recipiente fechado, as condições críticas somente serão atingidas

se o recipiente tiver, no mínimo, 32% de seu volume total cheio de água e a temperatura aumentar. Se o recipiente estiver com um enchimento maior do que 32%, a água irá preenchê-lo completamente antes de atingir a temperatura crítica enquanto que, se o enchimento for menor do que 32%, o recipiente estará cheio de vapor antes de atingir a temperatura crítica<sup>[11]</sup>.

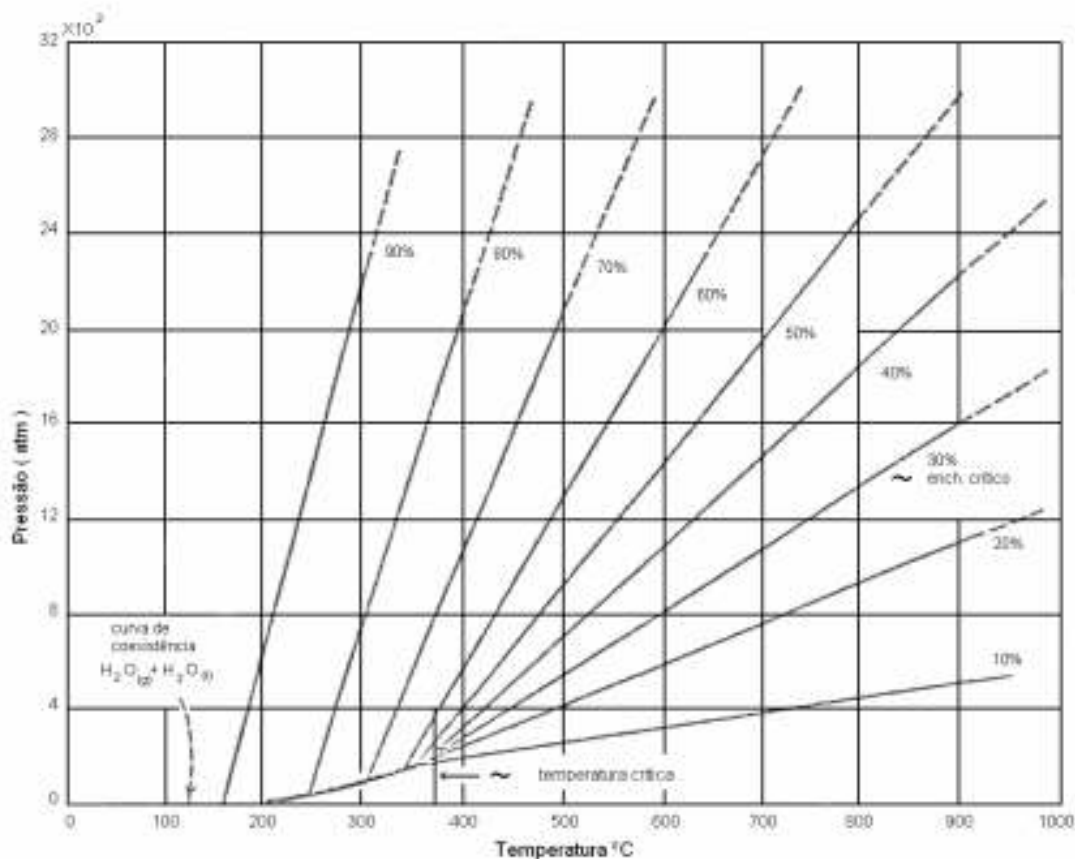
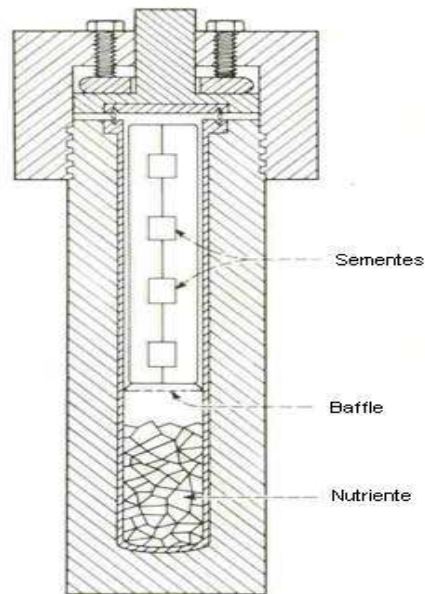


Figura 3.2 - Diagrama p-V-T da água com volume constante<sup>[16]</sup>.

Uma das etapas mais complexas do processo de crescimento é o da concepção do vaso de pressão, a autoclave, devido às severas condições de pressão e temperatura exigidas (2000 atm, 400°C). O material a ser utilizado deve apresentar alta resistência mecânica e grande resistência à corrosão por ácidos e bases. O ponto crítico da autoclave é o sistema de fechamento, que tem que ser robusto o suficiente para resistir às altas pressões e simples o bastante para ser manipulado com facilidade. Bridgman<sup>[17]</sup> concebeu a versão do sistema - que é utilizado até hoje nas autoclaves - onde a própria pressão interna comprime um êmbolo contra um anel travado. A Figura 3.3 mostra um esquema do sistema hidrotérmico<sup>[18]</sup>.



**Figura 3.3 - Corte longitudinal de uma autoclave<sup>[18]</sup>.**

O crescimento hidrotérmico utiliza solventes aquosos básicos sob altas temperaturas e pressões, para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis em condições normais. O quartzo nutriente é colocado na parte inferior da autoclave, a região mais quente, chamada zona de dissolução. Pode-se também utilizar sílica fundida como nutriente, em lugar das lascas de quartzo<sup>[19]</sup>. Na parte superior - a região mais fria da autoclave - a zona de crescimento ou de cristalização, são colocadas lâminas finas de quartzo monocristalino, as sementes, que funcionam como matriz para o crescimento orientado do cristal<sup>[11,12,15,20-22]</sup>. Um disco de metal perfurado, o “baffle”, separa as duas zonas e garante uma brusca variação axial da temperatura e a existência de somente duas regiões isotérmicas ao longo da autoclave<sup>[11,12,15,20-22]</sup>. Em seguida, a autoclave é preenchida com a solução hidrotérmica a um grau de enchimento desejado e então fechada e aquecida às temperaturas desejadas. O calor é fornecido à autoclave por resistências fixadas na parede do vaso de pressão.

O fator primário para a cristalização é o gradiente de concentração estabelecido no líquido próximo à interface de crescimento. O abastecimento requerido para o crescimento contínuo é conseguido pela convecção natural induzida pelo diferencial (gradiente) de temperatura entre as zonas de crescimento e de dissolução. A corrente de convecção que transporta a solução saturada para a zona de crescimento e a solução esgotada para longe dali é afetada pela geometria do “baffle” e pelas condições térmicas ao longo das paredes da autoclave.

O processo de transporte de calor e de massa na fase fluida durante o crescimento tem então uma forte influência na formação e na qualidade do cristal. A técnica de crescimento de um cristal bom é a de assegurar que uma taxa constante de suprimento de solvente esteja disponível e de que esta taxa coincida com a taxa de acomodação, nos sítios da rede, dos átomos adsorvidos durante o processo de crescimento<sup>[12]</sup>.

### 3.2.2 - Solubilidade do quartzo em condições hidrotérmicas

A solubilidade do quartzo em água pura é da ordem de 0,1-0,3% em peso<sup>[16,23,24]</sup> e assim, mesmo em condições hidrotérmicas de 400°C e 2000atm, não há crescimento significativo do cristal num espaço de tempo razoável. A Figura 3.4 mostra a solubilidade do quartzo na água em função da temperatura<sup>[11,18,20]</sup>.

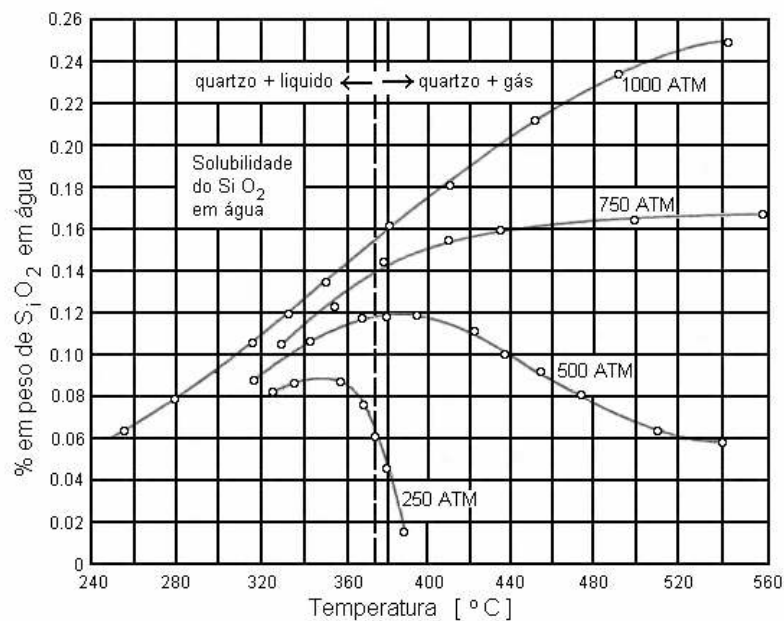


Figura 3.4 - Solubilidade do quartzo na água em função da temperatura<sup>[18]</sup>.

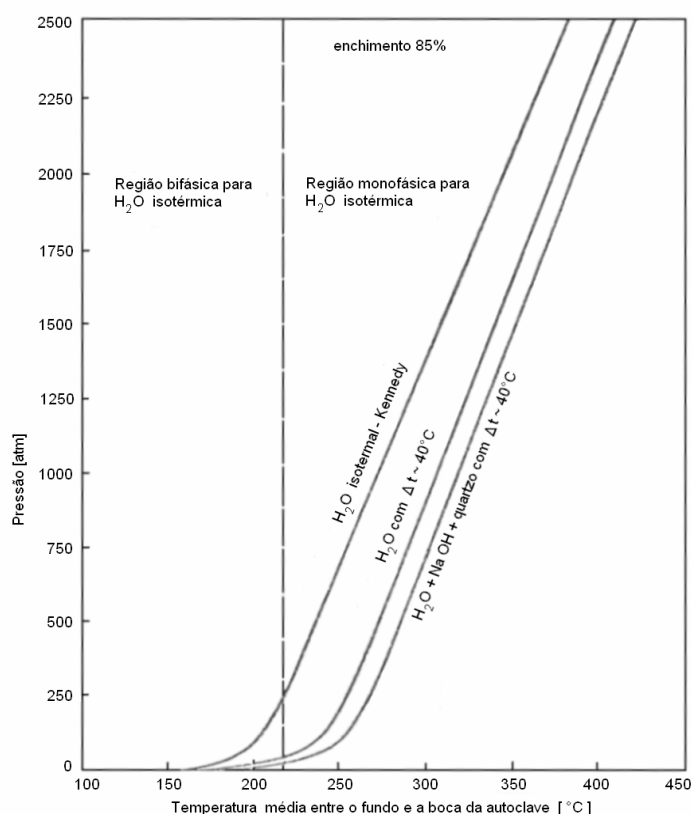
Para se aumentar a solubilidade do quartzo adiciona-se à água agentes complexantes, denominados mineralizadores<sup>[15,23]</sup>. O mineralizador atua de forma a aumentar a solubilidade do soluto com a formação de espécies que geralmente não estão presentes na água. A maior solubilidade permite o aumento da supersaturação sem o aparecimento de nucleação espontânea e acarreta maiores taxas de crescimento<sup>[15,21,23]</sup>. Os mineralizadores mais utilizados são os compostos alcalinos como o NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>. No entanto,



para se obter um crescimento eficaz, é necessário determinar a solubilidade do quartzo em função dos parâmetros hidrotérmicos na presença de diferentes mineralizadores.

Os principais sistemas estudados foram o sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ <sup>[20,21,23,25-27]</sup> e o sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>[22,27,28]</sup>.

Medidas realizadas no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  indicaram uma despressurização de 15% em relação à água pura no sistema p-V-T (Figura 3.5). A diminuição da pressão em qualquer temperatura depende da concentração do mineralizador e da solubilidade do soluto<sup>[21,23,26]</sup>.



**Figura 3.5 - Variação da pressão em função da temperatura em três sistemas aquosos<sup>[20]</sup>.**

A solubilidade do quartzo em solução de 1,0M NaOH é de aproximadamente 7%-8% em peso<sup>[20]</sup>. Uma fração significativa do nutriente é perdida durante a saturação da solução hidrotérmica e não está disponível para o crescimento do cristal (fase pesada). Esta perda, que resulta na formação da chamada fase pesada, rica em sílica, é insignificante no crescimento experimental, mas se torna significativa no crescimento industrial do quartzo<sup>[20]</sup>.

A dependência da solubilidade  $S$  da temperatura obedece à equação de van't Hoff ( $d(\ln S)/dT = \Delta E/RT^2$ ) para um sistema com volume constante e o calor de solução é

aproximadamente independente da temperatura no intervalo entre 300 e 400°C, mas é fortemente influenciado pelo grau de enchimento da autoclave<sup>[23]</sup>. No caso de pequenas diferenças de temperatura, a supersaturação pode ser considerada uma função linear da diferença de temperatura<sup>[26]</sup>. A supersaturação  $\Delta S$  é aproximadamente constante e independente da temperatura, se o gradiente de temperatura  $\Delta T$  é constante.

A adição de carbonato de lítio à solução hidrotérmica resulta na liberação de dióxido de carbono, devido à decomposição parcial do sal de lítio causada pela pressão e pela temperatura de síntese. A liberação do CO<sub>2</sub> no interior da autoclave causa aumento da pressão interna e o subsequente aumento da supersaturação da solução<sup>[29]</sup>.

No caso do sistema H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a solubilidade aumenta no intervalo de temperatura entre 300°C e 400°C, se o enchimento da autoclave for maior do que 72%. Para enchimentos menores, a curva de solubilidade declina, devido ao aparecimento da fase pesada, mostrando que a solubilidade do quartzo depende significativamente do enchimento. Supõe-se que a fase pesada é um produto intermediário do processo de dissolução do quartzo e sua presença pode indicar que o sistema ainda não atingiu seu equilíbrio<sup>[11,22,28]</sup>.

Aumentando-se a concentração de carbonato de sódio na solução com temperatura e enchimento constantes, a solubilidade do quartzo aumenta se não houver formação da fase pesada. Se a concentração de carbonato de sódio aumenta na solução, a solubilidade do quartzo na presença da fase pesada também depende do grau de enchimento da autoclave.

A pressão tem um efeito muito pequeno sobre a solubilidade do quartzo se a fase pesada não está presente. No entanto, a presença da fase pesada muda substancialmente a dependência da solubilidade da pressão e da temperatura.

### 3.2.3 - Cinética da cristalização hidrotérmica do quartzo

A cinética da cristalização hidrotérmica do quartzo foi estudada em soluções de NaOH<sup>[21,23,25,26]</sup>, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[30]</sup>, de NaCl<sup>[31]</sup> e em água pura<sup>[32]</sup>, determinando-se a velocidade linear de crescimento - a taxa de crescimento - em função de vários parâmetros, mantendo-se um deles fixo, e calculando-se as energias de ativação. Os parâmetros que influenciam a taxa de crescimento do quartzo são<sup>[21,23,25,26]</sup>.

- orientação da semente;
- temperatura da zona de crescimento,  $T_{cr}$ ;
- gradiente de temperatura entre as zonas de dissolução e de cristalização;

- proporção entre a área superficial das sementes e a área superficial do nutriente;
- grau de enchimento da autoclave (pressão);
- percentagem de abertura do “baffle”;
- concentração da solução hidrotérmica,

Os estudos da cinética de crescimento foram realizados mantendo-se todos os parâmetros constantes exceto um deles e observando-se seu efeito sobre a taxa de crescimento.

As taxas de crescimento foram relacionadas com o aumento da espessura da placa-semente por dia, medido na direção normal à superfície<sup>[21,23,25,26]</sup>.

A taxa de crescimento do quartzo é maior no plano basal (0001), seguida pela taxa no plano do romboedro menor (0111), do romboedro maior (1011) e do prisma, que é muito menor que a dos outros três, tanto em soluções de 0,5M NaOH, como em soluções de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[22,24,26,27]</sup>. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram as taxas de crescimento em função da orientação da semente em soluções de 0,5M NaOH e de 2,0M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectivamente.

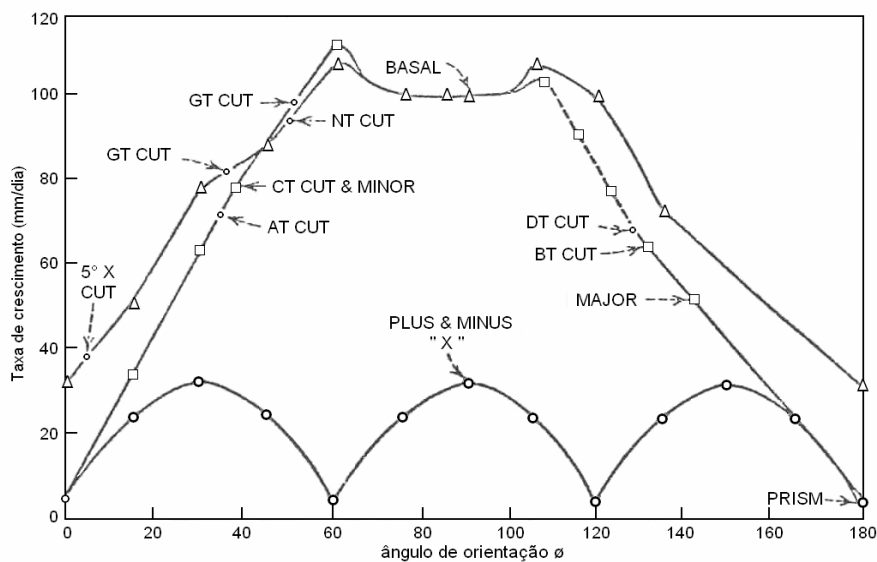


Figura 3.6 - Taxa de crescimento em função da orientação da semente em NaOH<sup>[21]</sup>.

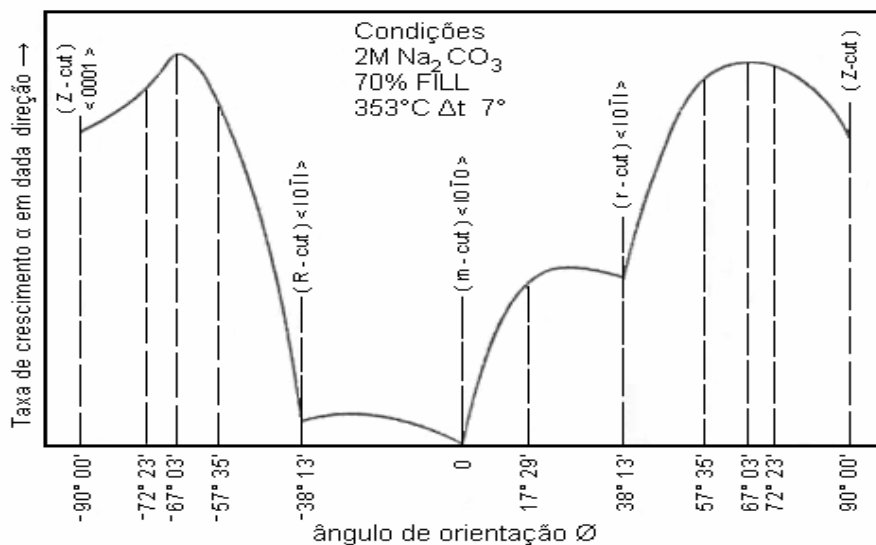


Figura 3.7 - Taxa de crescimento em função da orientação da semente em Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[21]</sup>.

Se a diferença de temperatura entre as zonas de dissolução e de cristalização – gradiente de temperatura  $\Delta T$  – permanece constante, o logaritmo da taxa de crescimento é aproximadamente proporcional ao inverso da temperatura absoluta de cristalização<sup>[21,23,25,26]</sup>.

Foi observado que a taxa de crescimento depende quase linearmente do gradiente de temperatura para um determinado grau de enchimento<sup>[21,23,25,26]</sup>. A estabilidade das soluções de NaOH permitem gradientes de temperatura muito elevados sem auto-nucleação<sup>[15]</sup>.

Verificou-se também que a taxa de crescimento é independente da área superficial do nutriente, se esta é, no mínimo, cinco vezes maior do que a área superficial das sementes<sup>[20,21,23,25,26]</sup>.

A taxa de crescimento apresenta uma dependência quase linear do grau de enchimento da autoclave, se este não excede os 80%, para os sistemas NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Observou-se que a taxa de crescimento se desvia muito da linearidade para enchimentos acima de 80%, no entanto, o cristal começa a apresentar imperfeições macroscópicas<sup>[21,23,25,26]</sup>.

A abertura do “baffle” também influencia a taxa de crescimento apresentando uma relação linear. O efeito do “baffle” é o de separar o vaso de pressão em duas regiões aproximadamente isotérmicas<sup>[20,21,23,25,26]</sup>.

O último fator que influencia a taxa de crescimento é a concentração da solução hidrotérmica. As soluções alcalinas, como o NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são mineralizadores efetivos nas condições normais de crescimento hidrotérmico. Um pequeno aumento na molaridade da solução resulta em pequeno aumento na taxa de crescimento

enquanto que uma concentração muito grande do mineralizador produz o crescimento de fases adicionais no cristal<sup>[21,26]</sup>.

O crescimento do quartzo também foi estudado utilizando-se água pura como solução hidrotérmica<sup>[32]</sup>. As sementes para o crescimento do quartzo foram cortadas paralelas ao romboedro maior e ao romboedro menor. O grau de enchimento variou entre 30% e 70% e a temperatura de crescimento foi sempre maior do que 400°C. As taxas de crescimento apresentaram valores muito baixos, da ordem de um décimo a um centésimo dos valores observados para as taxas de crescimento em soluções alcalinas<sup>[32]</sup>.

O crescimento depende muito do grau de enchimento da autoclave; quando o enchimento foi de 50% houve dissolução das sementes. Após os experimentos, a quantidade de sílica dissolvida na água foi de 0,13-0,24% em peso, o que é compatível com os dados obtidos por Kennedy<sup>[16]</sup>.

Utilizou-se também soluções de NaCl com concentrações variando entre 2% e 30% em peso para o crescimento do quartzo<sup>[31]</sup>. As temperaturas de crescimento variaram entre 350°C e 500°C e o gradiente de temperatura foi de 25°C ou de 50°C. A taxa de crescimento aumentou quase linearmente com o aumento do enchimento e com a temperatura no intervalo entre 50% e 70%. Para enchimentos menores que 50% as sementes se dissolveram. A taxa de crescimento cresceu à medida que a concentração de NaCl na solução aumentou até a concentração de 10% em peso.

A taxa de crescimento das faces **Z**, **X**  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ , **R**  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$  e **r**  $\{0\ 1\ \bar{1}\ 1\}$  apresenta um aumento com o aumento da temperatura de cristalização acima de 400°C. A face que apresentou maior crescimento em todas as condições foi a face **Z**. A taxa de crescimento de todas as faces foi muito baixa em temperaturas menores que 350°C. As taxas de crescimento das faces **Z** e **X**, por exemplo, foram de 0,15mm/dia e 0,01mm/dia respectivamente em solução de 10% em peso de NaCl, temperatura de dissolução de 375°C e gradiente de temperatura de 25°C<sup>[31]</sup>.

As taxas de crescimento das faces **R** e **r** foram da ordem de  $10^{-2}$  mm/dia. É interessante notar que, no caso do crescimento em soluções de NaCl, a taxa de crescimento da face **R** é maior do que a taxa da face **r**, o que vai contra os resultados obtidos para o crescimento em soluções alcalinas, onde  $\mathbf{r} > \mathbf{R}$ <sup>[31]</sup>.

### 3.3 - Quartzos naturais coloridos

#### 3.3.1 - Introdução

O quartzo, quando quimicamente puro, é incolor e transparente de aproximadamente 145nm, no ultravioleta, até aproximadamente 2700nm, no infravermelho. Os tipos mais comuns de quartzo transparente colorido encontrados na natureza são o quartzo citrino, de tonalidade amarelada, a ametista, de tonalidade violeta e o quartzo enfumaçado, de tonalidade cinza ou marrom. São menos freqüentes a prasiolita, de tonalidade esverdeada, o quartzo rosa<sup>[8,33,34]</sup> e o ametrino (ametista-citrino)<sup>[35]</sup>.

Algumas variedades não são encontradas na natureza, como o quartzo rosa transparente<sup>[36,37]</sup>, o azul cobalto e o azul claro (“glacial blue”)<sup>[38,39,40]</sup>, o verde<sup>[41]</sup>, o rosa-violeta e o rosa-dourado<sup>[42]</sup>.

As impurezas causadoras de cor nos quartzos podem ocupar tantos os sítios substitucionais, quanto os intersticiais (Figura 3.8)<sup>[8]</sup>. O sítio substitucional é o sítio tetraédrico do silício que é coordenado por quatro átomos de oxigênio.

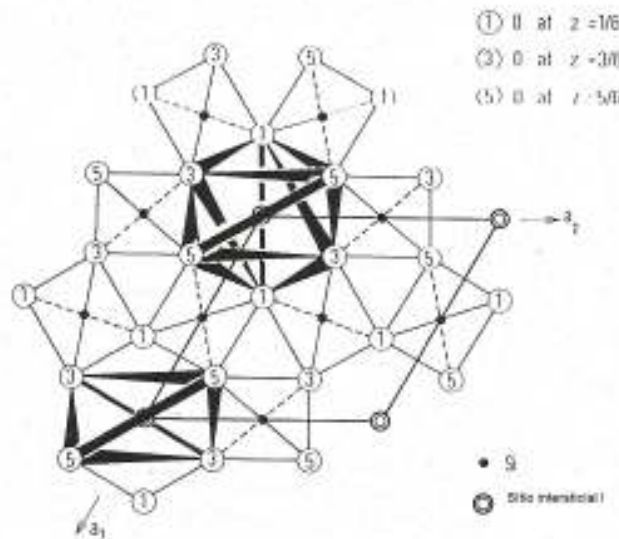


Figura 3.8 - Sítios intersticiais do quartzo (linhas escuras)<sup>[8]</sup>.

Existem pelo menos duas posições intersticiais: a posição I1, situada sobre o eixo **c**, na metade da distância entre dois átomos de silício; os cátions situados em I1 coordenam dois oxigênios situados a 1,92Å de distância e mais dois situados a 2,52Å. Dois ânions adicionais se localizam dentro da distância de interação, assim este sítio pode ser considerado um sítio octaédrico distorcido. A posição I2 se localiza sobre o eixo **a** e tem coordenação aproximadamente tetragonal, com dois oxigênios localizados a 1,99Å e dois em 2,03Å de distância.

### 3.3.2 - Quartzo enfumaçado

O quartzo colorido de maior ocorrência natural é o quartzo enfumaçado (quartzo fumê, morion) que apresenta tonalidade cinza ou marrom. O maior monocristal de quartzo enfumaçado de que se tem notícia, pesando mais de cinco toneladas, foi encontrado em Teófilo Otoni<sup>[33]</sup>.

A cor do quartzo enfumaçado é estável em temperaturas abaixo de 180°C<sup>[33]</sup>, porém tratamentos térmicos em temperaturas mais altas, usualmente próximas de 400°C, podem descolori-lo completamente ou clarear sua tonalidade cinza ou marrom, produzindo tonalidades amarelas<sup>[33,34]</sup>. Alguns quartzos naturais ricos em alumínio e ferro, depois de irradiados com raios gama, se transformam em quartzos enfumaçados e negros. Quando aquecidos, dependendo das condições de tratamento e do teor destas duas impurezas, estes quartzos podem adquirir cores altamente valorizadas no mercado como o verde-oliva, o amarelo-esverdeado (“green gold”), o laranja (“whisky”) e o marrom (“cognac” ou madeira)<sup>[43]</sup>. Os tratamentos de clareamento do quartzo enfumaçado e de produção de quartzos corados a partir do quartzo enfumaçado (natural ou irradiado) ou da ametista são empregados no mercado internacional com a ressalva de que nem todos os quartzos enfumaçados são adequados para se produzir tais cores<sup>[8,33]</sup>.

O quartzo enfumaçado deve sua coloração à presença de impurezas de alumínio na estrutura da sílica cristalina. As concentrações de alumínio no quartzo enfumaçado chegam até a 1000ppm, ou 0,1%. Considerando-se a estrutura iônica, os íons de Al<sup>3+</sup> substituem os íons de Si<sup>4+</sup><sup>[8,44]</sup>.

Tratamentos térmicos em temperaturas próximas de 400°C descolorem o quartzo enfumaçado, mas sua cor pode ser recuperada através de irradiação por raios X ou gama<sup>[33]</sup>. Experimentos com quartzo cultivado na presença de alumínio demonstraram que o aspecto

enfumaçado só pode ser obtido através da exposição à radiação eletromagnética de alta energia, confirmando a natureza metastável do centro de cor<sup>[8,13,34]</sup>.

O centro de cor do quartzo enfumaçado está associado à presença de um elétron desemparelhado em um átomo de oxigênio ligado ao alumínio. O processo pode ser entendido dentro de um modelo iônico, considerando-se o alumínio no sítio tetraédrico coordenado por quatro  $O^{2-}$ , formando  $[AlO_4]^{5-}$  que, sob efeito de irradiação se transforma em  $[AlO_4]^{4-}$ , liberando um elétron. No quartzo puro o elétron foto-excitado decairia rapidamente para formar novamente a ligação com o silício, mas no quartzo com impurezas de alumínio deverá haver a presença de cátions para manter o equilíbrio de cargas, usualmente  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  em sítios intersticiais. Estes cátions agem como armadilhas de elétrons, capturando os elétrons foto-excitados da vizinhança do alumínio e estabelecendo assim um defeito metastável  $[AlO_4]^{4-}$  que pode ser destruído por aquecimento, fechando um processo reversível<sup>[13,34]</sup>.

O centro de cor do quartzo enfumaçado é atribuído especificamente a um íon  $O^-$  numa das ligações Al-O longas (1,796Å) que absorve luz para produzir os tons de marrom<sup>[8,13,34]</sup>, apresentando uma banda larga de absorção UV-Vis centrada em torno de 440nm. O espectro de absorção óptica do quartzo enfumaçado, juntamente com as bandas presentes, é mostrado na Figura 3.9.

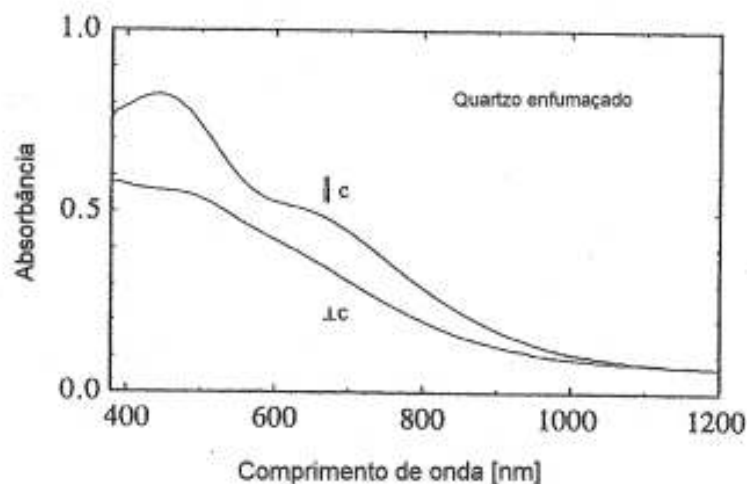


Figura 3.9 - Espectro de absorção óptica do quartzo enfumaçado<sup>[44]</sup>.



### 3.3.3 - Ametista

A ametista é o quartzo transparente com a presença do ferro como impureza, na proporção de algumas dezenas de ppm até 350ppm em peso<sup>[45]</sup>, que apresenta a cor violeta<sup>[8,44]</sup>. Embora a cor violeta esteja indubitavelmente associada à presença de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  substituindo o  $\text{Si}^{4+}$ , tal substituição não assegura a tonalidade violeta, uma vez que tratamentos térmicos acima de  $400^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup> descolorem a ametista, resultando no quartzo incolor ou em quartzo citrino alaranjado<sup>[8,44]</sup>. Em alguns experimentos<sup>[46-48]</sup> foi observado o foto-decaimento da ametista, fator que contribui para incentivar o seu tratamento para a produção de citrino, uma forma de ocorrência menos comum na natureza.

O modelo geralmente aceito para a produção da cor da ametista<sup>[8,49]</sup> envolve a ionização, por raios gama ou raios X, do  $\text{Fe}^{3+}$  em um sítio do silício, dando origem ao centro de cor  $\text{Fe}^{4+}$ , o que se demonstrou ser o responsável pelas bandas de absorção óptica em 545nm e 847nm, que definem a janela de transmissão centrada em 460nm, mostrada na Figura 3.10 abaixo<sup>[50]</sup>. Outros compensadores de carga do  $\text{Fe}^{3+}$  podem também se tornar armadilhas dos elétrons ejetados pela radiação como é o caso de cátions intersticiais  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e até mesmo centros de cor relacionados ao alumínio ( $[\text{AlO}_4]^{4-}$ ).

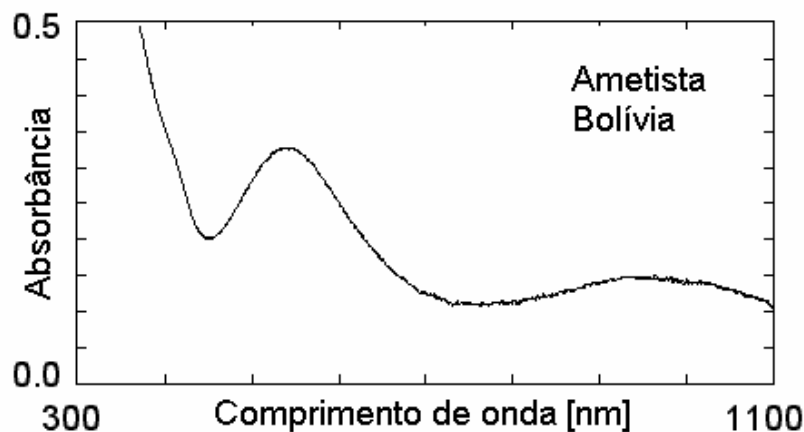


Figura 3.10 - Espectro de absorção óptica da ametista<sup>[8]</sup>.

### 3.3.4 - Quartzo citrino e quartzo “green gold”

O quartzo citrino é uma variedade de quartzo com cor variando entre o amarelo e o amarelo-alaranjado e cujos centros de cor estão relacionados ao ferro. Outra variedade amarela, comumente conhecida por citrino e cuja cor não se deve ao ferro, mas ao alumínio, é o quartzo “green-gold”, que possui centros de cor produzidos por irradiação e tratamento térmico, resultando em tonalidades que vão do verde ao amarelo-esverdeado. Dependendo de sua composição (ferro e alumínio) e principalmente da proporção relativa dos centros de cor e das fases presentes, bem como do tratamento térmico, ambas as contribuições (amarelo-citrino e verde-amarelado do “green-gold”) podem ser encontradas numa mesma pedra. Porém na natureza não se encontra quartzos “green-gold”, mas apenas citrinos.

Uma vez que a ocorrência natural do quartzo citrino é relativamente rara e a do “green gold” natural é desconhecida, a maior parte disponível atualmente deste quartzo é obtida do tratamento térmico de determinadas ametistas<sup>[8]</sup> e por irradiação seguida de tratamento térmico<sup>[43]</sup>.

Nestes processos a cor do citrino terá diferentes origens, de maneira que se torna necessária uma classificação dos diversos tipos<sup>[8]</sup>. Uma das classificações dos citrinos os divide em quartzo natural marrom-alaranjado contendo ferro, citrinos de cores variando entre o amarelo e o marrom-alaranjado, produzidos por tratamentos térmicos de certas ametistas, citrinos de cores variando entre o amarelo e o marrom-alaranjado, produzidos pela síntese do quartzo na presença de ferro, citrinos amarelo-claro, produzidos a partir do quartzo enfumaçado natural ou irradiado, após tratamento térmico e citrino amarelo-esverdeado (“green gold”), produzidos por irradiação seguida de tratamentos térmicos<sup>[43,51]</sup>.

O citrino natural teve sua cor inicialmente associada à presença de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  substituindo o silício na estrutura do quartzo, com efeito semelhante ao do  $\text{Al}^{3+}$  no quartzo enfumaçado. Estudos posteriores indicaram, no entanto, que o centro de cor do  $\text{Fe}^{3+}$  não seria suficiente para causar as tonalidades observadas nas gemas e foi proposto que a cor do citrino natural se deva à presença de partículas submicroscópicas de um óxido de ferro, provavelmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com tamanhos próximos de 100nm<sup>[52]</sup>. Embora a presença de partículas de hematita ainda não tenha sido comprovada, acredita-se que também a cor dos citrinos produzidos por tratamentos térmicos da ametista tenha esta mesma origem<sup>[8]</sup>. A Figura 3.11 apresenta o espectro óptico do quartzo citrino natural.

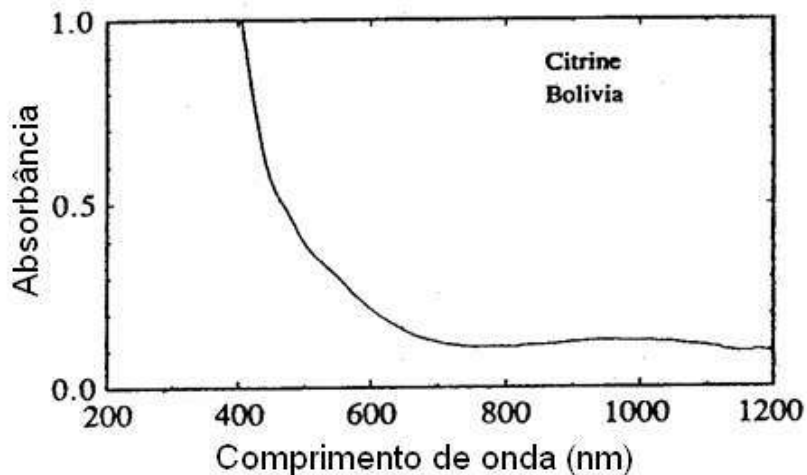


Figura 3.11 - Espectro de absorção óptica do quartzo citrino natural<sup>[8]</sup>.

Os tons amarelo-esverdeados do quartzo citrino podem ser produzidos quando quartzos de certas localidades são irradiados<sup>[8,43]</sup>. Estas tonalidades são descoloridas em temperaturas relativamente baixas, entre 170°C e 300°C<sup>[8,43]</sup>. Pouco se sabe ainda sobre a estrutura do centro de cor responsável pelo amarelo-esverdeado, estando, porém, presente o íon  $\text{Al}^{3+}$  substitucional<sup>[8]</sup> e ausente o  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 3.12).

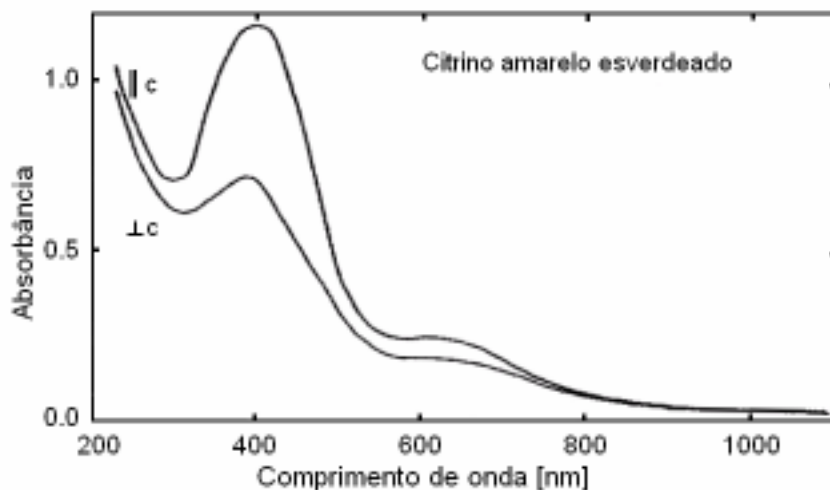


Figura 3.12 - Espectro de absorção óptica do citrino amarelo-esverdeado também conhecido como quartzo “green-gold”<sup>[49]</sup>.

### 3.3.5 - Quartzo verde

O quartzo verde, também conhecido como prasiolita ou ametista esverdeada, é produzido por tratamento térmico de ametistas de certas localidades de Minas Gerais (Montezuma, Altamira e Grão Mogol) entre 300°C e 600°C<sup>[48]</sup> ou sintetizado em autoclaves na presença de ferro e berílio<sup>[53]</sup>.

A cor do quartzo verde tem origem na presença de íons de Fe<sup>2+</sup> em sítios intersticiais octaédricos, responsáveis por duas bandas de absorção, centradas em 741nm e 950nm que, juntamente com a absorção em comprimentos de onda curtos do quartzo contendo ferro, definem a janela de transmissão na região verde do espectro<sup>[8]</sup>.

Lehmann e Bambauer<sup>[54]</sup> apresentaram um modelo para o mecanismo de coloração do quartzo verde, onde a cor provém do Fe<sup>2+</sup> intersticial num sítio de simetria octaédrica distorcida. Este sítio se forma pela redução do Fe<sup>3+</sup> num sítio intersticial tetraédrico seguido de sua migração na direção do eixo *c* aproximadamente 0,9Å para o sítio intersticial octaédrico.

### 3.3.6 - Quartzo rosa

Há dois tipos de quartzo rosa, o translúcido, relativamente comum, e o transparente, que é a variedade mais rara de ocorrência natural dentre os quartzos. Os quartzos rosa translúcido e transparente são fundamentalmente diferentes no que diz respeito a seus espectros de absorção, suas foto-estabilidades e às origens de sua cor<sup>[8]</sup>.

O quartzo rosa translúcido consiste de um material agregado que, juntamente com a presença de inclusões, responde por seu aspecto enevoado<sup>[37]</sup>. A banda de absorção óptica em 490nm, responsável por sua cor rosa, está associada à presença de titânio substitucional, sendo o Ti<sup>3+</sup> oxidado para Ti<sup>4+</sup> por efeito de radiação ionizante, originando a banda de absorção por um mecanismo de transferência de carga entre o Ti<sup>4+</sup> substitucional e íons de Fe<sup>2+</sup> em sítios intersticiais<sup>[8]</sup>. A cor do quartzo rosa translúcido é estável até em temperaturas próximas a 575°C<sup>[8,37]</sup>. A Figura 3.13 apresenta o espectro de absorção óptica do quartzo rosa translúcido.

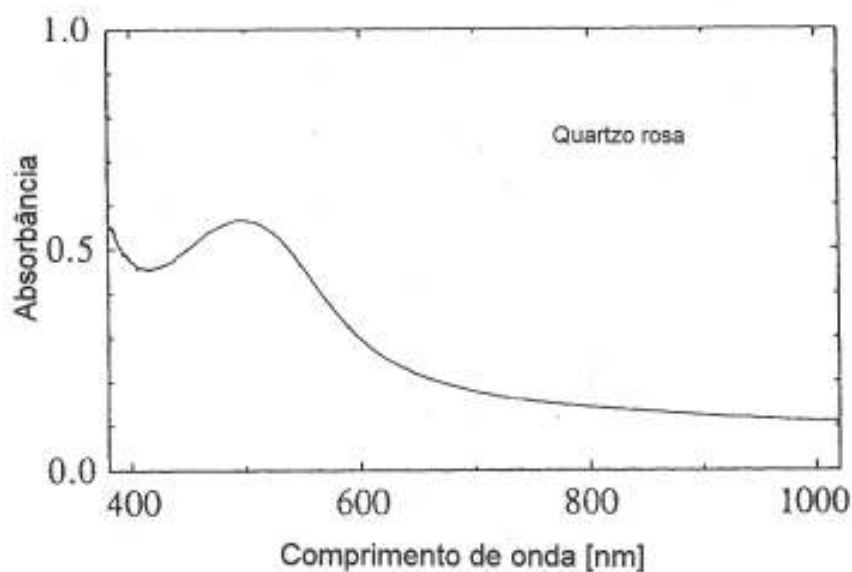


Figura 3.13 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa translúcido<sup>[8]</sup>.

O quartzo rosa transparente é uma variedade de quartzo monocristalino de ocorrência rara na natureza, tendo sido encontrado apenas em três depósitos no Brasil e em um em Madagascar<sup>[8]</sup>. Ainda assim, pesquisadores do Gemological Institute of America encontraram cristais grandes o suficiente para a produção de pedras facetadas acima de um quilate apenas na região de Araçuaí, em Minas Gerais<sup>[37]</sup>.

A análise química do quartzo rosa transparente natural mostrou uma concentração de 118 átomos de fósforo para cada milhão de átomos de silício e essencialmente nenhum titânio. Quanto à estabilidade, a cor rosa do quartzo transparente desaparece em temperaturas próximas de 200°C ou sob exposição à radiação ultravioleta. O espectro de absorção óptica apresenta duas principais bandas de absorção em 334nm e em 524nm (Figura 3.14). O centro de cor mais provável, identificado por EPR, consiste de uma unidade Al-O-P da qual um elétron é excitado por radiação ionizante<sup>[55]</sup>.

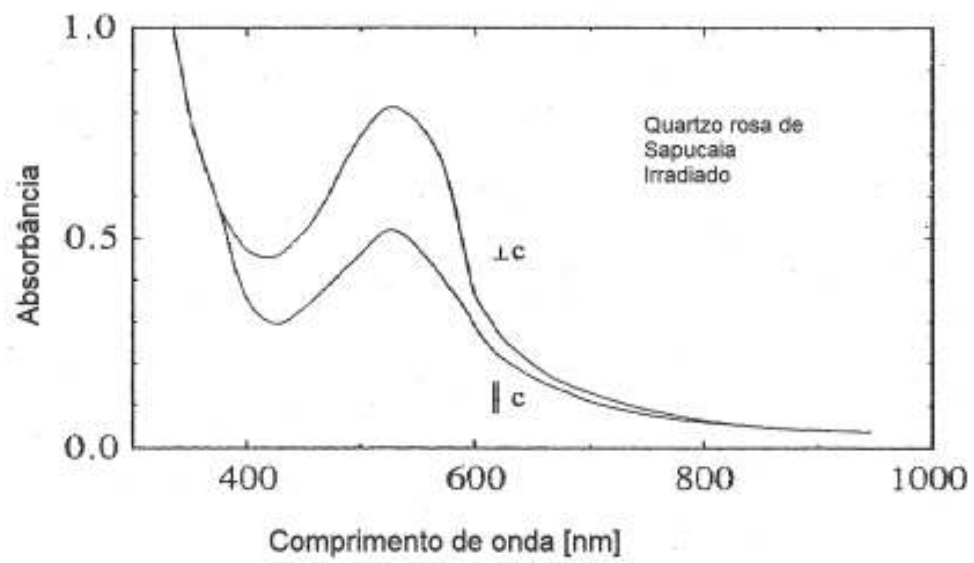


Figura 3.14 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa transparente<sup>[8]</sup>.

## 3.4 - Quartzos sintéticos coloridos

### 3.4.1 - Introdução

Os quartzos sintéticos coloridos são crescidos em condições semelhantes às do quartzo incolor piezelétrico. As soluções hidrotérmicas mais utilizadas são as de hidróxido ou carbonato de sódio e as de hidróxido ou carbonato de potássio. É necessário levar em consideração que no caso de crescimento de quartzo dopado com ferro, não se pode utilizar o hidróxido ou carbonato de sódio, uma vez que o ferro se liga ao sódio e à sílica dissolvida para formar a acmita.

A cor do quartzo é devida à incorporação de íons de impureza, geralmente metais, à rede cristalina. As impurezas causadoras da cor são adicionadas à solução hidrotérmica na forma de óxido ou sal. No entanto, a incorporação de impurezas pela rede cristalina apresenta várias restrições como, por exemplo, o estado de valência, o raio iônico, a disponibilidade de íons compensadores de carga, etc. O parâmetro que regula a quantidade de incorporação de impureza num dado sistema é a razão entre a concentração da impureza na solução e o raio iônico da impureza a ser incorporada  $(c/r)^{[3]}$ .

Geralmente, a quantidade de impureza na solução influencia a qualidade, a taxa de crescimento e a morfologia dos cristais. A presença de grande quantidade de impureza na solução resulta na formação “pits” triangulares simétricos na superfície basal. Isto facilita o aprisionamento da impureza e uma eventual inibição do crescimento de tal modo que resulta na formação dos “pits”<sup>[56]</sup>. As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram a relação entre a taxa de crescimento e a quantidade de aditivos, cuja concentração está expressa pela razão entre o peso do aditivo e o peso do solvente. Estes dados correspondem ao caso do crescimento do quartzo nas seguintes condições:

Temperatura de crescimento: 340°C;

Gradiente de temperatura: 50°C;

Pressão: 700-800 kg/cm<sup>2</sup>;

Solvente: 0,5N K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

Dopante: Fe(OH)<sub>3</sub>, 2CoCO<sub>3</sub>.3CO(OH)<sub>2</sub>;

Vaso de pressão: recoberto com prata (460ml).

Quando a concentração de impurezas excede a um determinado nível, o crescimento é inibido e induz o aparecimento de “pits” e falhas no cristal, sendo que o grau da inibição depende do tipo de impureza<sup>[56]</sup>.

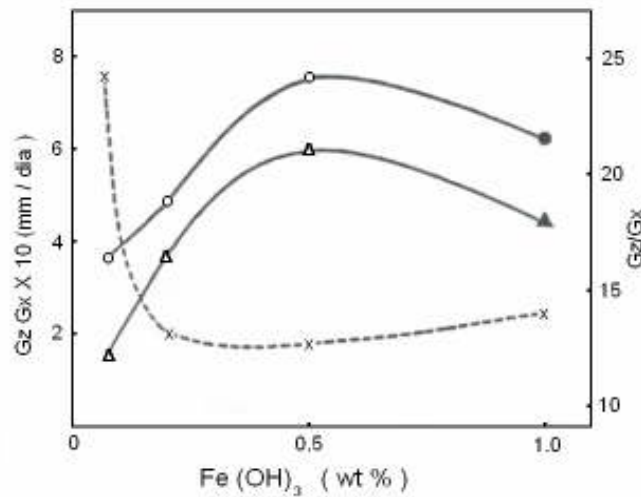


Figura 3.15 - Relação entre a quantidade de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  adicionados à solução, a taxa de crescimento e a variação da razão do crescimento relativo<sup>[56]</sup>.

- - crescimento na direção do eixo Z, Gz;
- △ - crescimento na direção do eixo X, Gx;
- X - razão do crescimento relativo Gz/Gx;
- e ▲ – crescimento imperfeito, por exemplo, “pits”<sup>[56]</sup>.

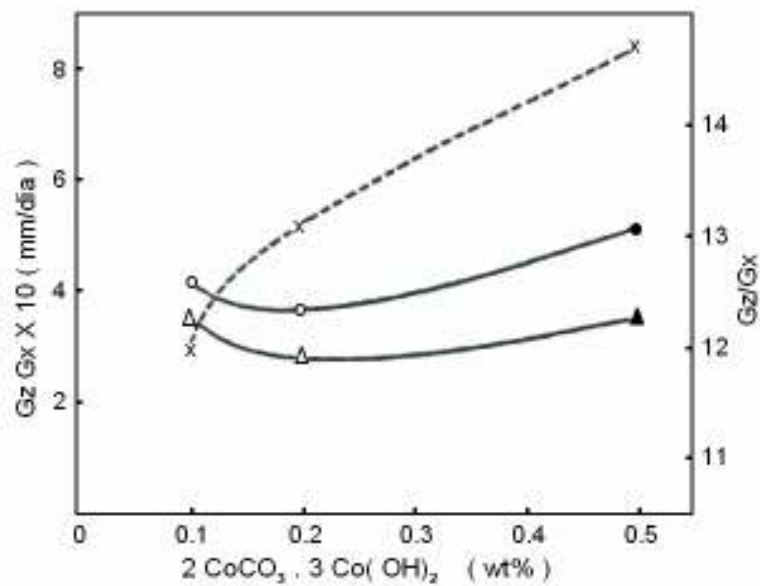


Figura 3.16 - Relação entre a quantidade de íons de  $\text{Co}^{2+}$  adicionados à solução, a taxa de crescimento e a variação da razão do crescimento relativo. Os símbolos são os mesmos da Figura 3.15<sup>[56]</sup>.



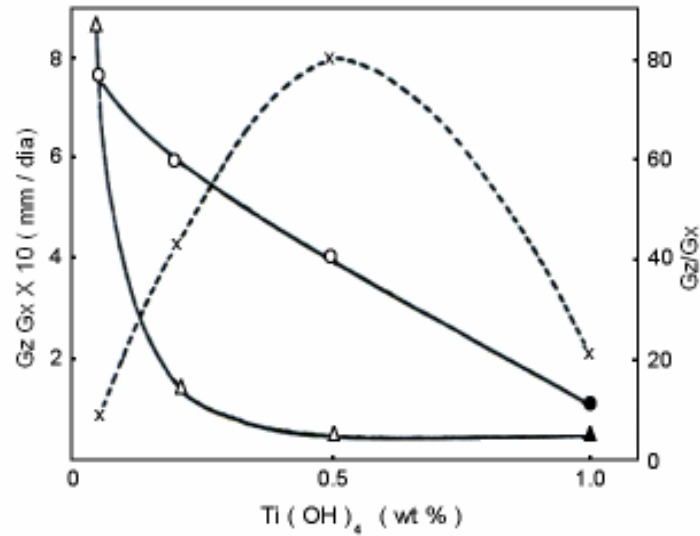


Figura 3.17 - Relação entre a quantidade de íons de  $Ti^{2+}$  adicionados à solução, a taxa de crescimento e a variação da razão do crescimento relativo. Os símbolos são os mesmos da Figura 3.15<sup>[56]</sup>.

### 3.4.2 - Quartzo enfumaçado

O quartzo sintético enfumaçado é produzido da mesma maneira que o quartzo sintético piezelétrico, mas na presença de alumínio. A solução hidrotérmica mais utilizada é a de 1M NaOH, à qual se adiciona hidróxido de alumínio.

O quartzo crescido é incolor e transparente e a cor é revelada através de exposição à radiação ionizante. Os centros de cor do quartzo sintético enfumaçado são os mesmos descritos para o quartzo enfumaçado natural.

### 3.4.3 - Ametista

Os primeiros cristais de ametista sintética relativamente grandes foram obtidos no final dos anos 50<sup>[57]</sup> comprovando então que, como o quartzo, a ametista também podia ser crescida pelo processo hidrotérmico.

Para obtenção da ametista utiliza-se soluções alcalinas fortes como solvente e o ferro deve estar obrigatoriamente presente na solução. Utiliza-se sementes cortadas paralelamente às faces dos romboedros maior (**R**) e menor (**r**)<sup>[58]</sup>. A taxa de crescimento na semente **r** é maior, além disso, os cristais apresentam pleocroísmo anômalo, inerente das ametistas naturais.

Adiciona-se também à solução sais de lítio para se evitar a entrada de alumínio no monocristal em crescimento. O lítio se liga ao alumínio para formar um composto insolúvel, a eucryptita ( $\text{LiAlSO}_4$ ) e assim não poderá ser incorporado no cristal em quantidade significativa<sup>[13]</sup>.

Um dos processos de crescimento utiliza solução de carbonato ou de hidróxido de potássio na concentração de 0,3M a 1M, temperaturas entre 300°C e 500°C e pressão de  $1700\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[58]</sup>. O ferro é adicionado à solução na forma de sais ou óxidos e é muito importante adicionar agentes oxidantes à solução hidrotérmica para assegurar que praticamente todo o ferro presente na solução seja trivalente<sup>[58]</sup>.

Os cristais crescidos são incolores ou de tom ligeiramente amarelado e a coloração é revelada pela ação de radiação ionizante<sup>[58]</sup>.

Dada à natureza do centro de cor da ametista, nem todos os cristais de quartzo dopado com ferro desenvolverão a cor da ametista, sendo que para isso é necessário que os sítios cristalinos apropriados sejam ocupados pelos átomos do dopante e que haja também na estrutura os compensadores de carga necessários<sup>[8]</sup>.

A Figura 3.18 apresenta o espectro de absorção óptica da ametista sintética, que é semelhante ao da natural, mas o material natural tende a ter níveis maiores de absorção na região ultravioleta do espectro, devido a outros centros de ferro e alumínio<sup>[8]</sup>.

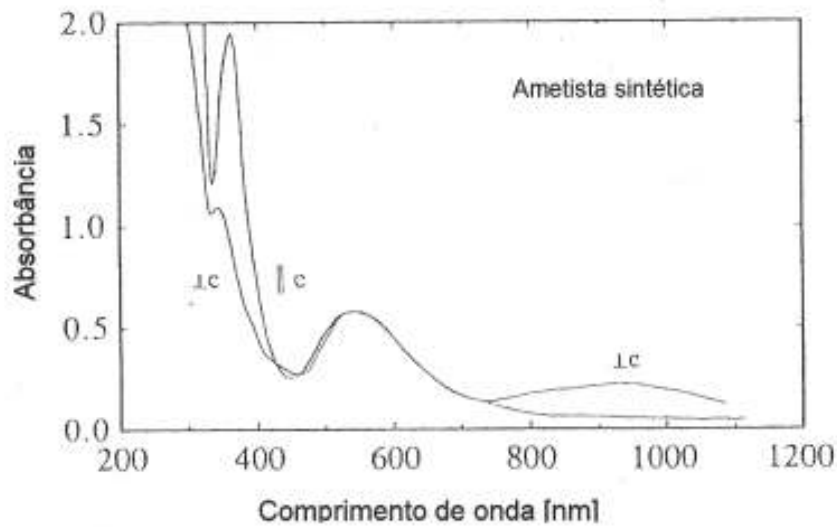


Figura 3.18 - Espectro de absorção óptica da ametista sintética <sup>[8]</sup>.

#### 3.4.4 - Quartzo citrino

O crescimento hidrotérmico do quartzo citrino é semelhante ao da ametista. O ferro é adicionado à solução hidrotérmica na forma de óxido, hidróxido<sup>[14]</sup> ou de ferro metálico<sup>[59]</sup>. Adiciona-se também um composto oxidante, apesar de se ter obtido quartzo citrino sem a presença de oxidantes<sup>[59]</sup>. A intensidade da cor depende da concentração de ferro, da taxa e da direção de crescimento. Um citrino amarelo-médio típico pode conter 0,01% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>.

A cor dos citrinos sintéticos é associada à presença de um suposto óxido de ferro, juntamente com íons de Fe<sup>3+</sup> substitucionais e íons de Fe<sup>2+</sup> em sítios intersticiais octaédricos<sup>[56]</sup>.

A Figura 3.19 apresenta o espectro de absorção óptica típico de um citrino sintético<sup>[8]</sup>.

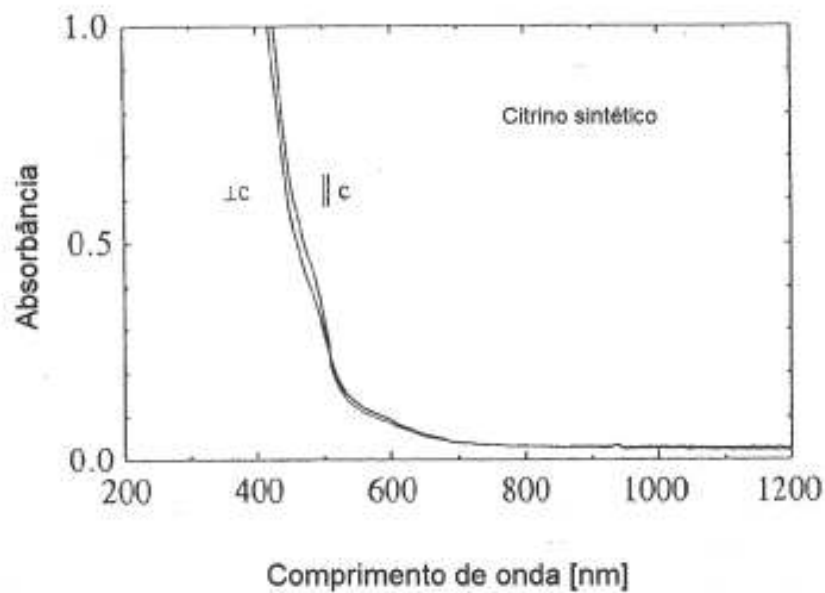
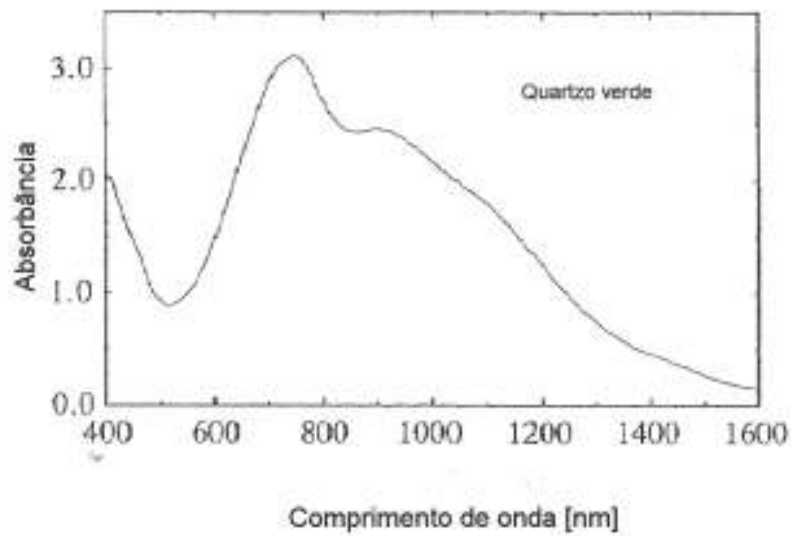


Figura 3.19 - Espectro de absorção óptica do quartzo citrino sintético<sup>[8]</sup>.

### 3.4.5 - Quartzo verde

O quartzo verde sintético foi obtido pela primeira vez em 1959<sup>[41]</sup>, crescido em solução hidrotérmica de carbonato de potássio em autoclaves de aço. Sua cor verde foi atribuída à captura de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  produzidos pela corrosão da autoclave. Ballman<sup>[53]</sup> reportou a síntese do quartzo verde na presença de ferro e berílio, indicando que a ligação do  $\text{Fe}^{2+}$  num sítio intersticial com o  $\text{Be}^{2+}$ , que poderia estar num sítio substitucional do silício, produz uma cor verde-escuro. A Figura 3.20 mostra o espectro de absorção óptica do quartzo sintético verde.



**Figura 3.20 - Espectro de absorção óptica do quartzo verde sintético<sup>[8]</sup>.**

A Figura 3.21 mostra o quartzo verde sintético obtido na Planta-Piloto de Síntese Hidrotérmica de Cristais do CETEC.



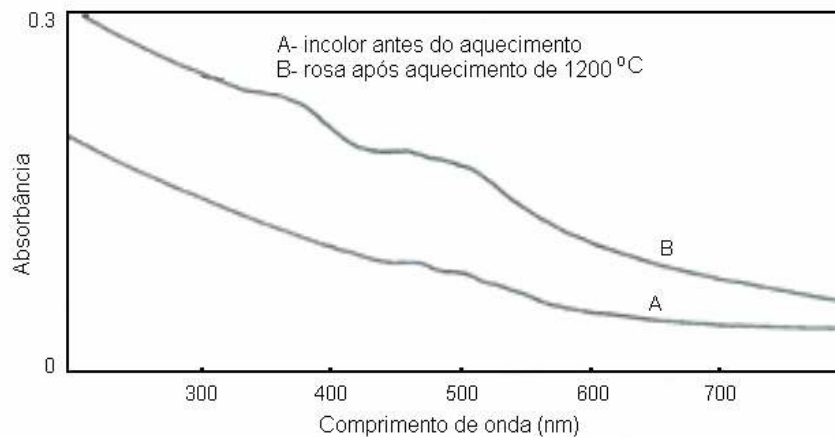
**Figura 3.21 - Quartzo verde dopado com ferro<sup>[59]</sup>.**

### 3.4.6 - Quartzo rosa

Hosaka<sup>[36]</sup> foi o primeiro a sintetizar o quartzo rosa. Os cristais eram semitransparentes e a sua coloração era devida à presença de impurezas de titânio e ferro.

O crescimento foi realizado na temperatura de 300°C, com gradiente de temperatura de 50°C. O nutriente foi quartzo rosa, a solução hidrotérmica foi 1N NaOH ou 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou

1N  $K_2CO_3$  e o enchimento da autoclave foi de 75%. Utilizou-se titânio metálico ou 0,5g de  $TiCl_3$  como dopante. O quartzo obtido era incolor. A coloração rosa foi atingida através do tratamento térmico dos cristais em pó de carbonato de cálcio contendo 0,5% em peso de ferro, na temperatura de  $1200^\circ C$ . A coloração rosa foi associada com as fracas bandas de absorção em 365nm, 470nm e 500nm. O espectro óptico do quartzo rosa contendo titânio é mostrado na Figura 3.22.



**Figura 3.22 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa sintético antes e após tratamento térmico<sup>[36]</sup>.**

Quartzo rosa transparente foi crescido na presença de fósforo, em autoclave de aço a partir de uma solução contendo fluoreto de amônia ( $NH_4F$ ) e sílica<sup>[37,60-62]</sup>. A temperatura de síntese variou entre  $200^\circ C$  e  $350^\circ C$  e a pressão foi de 0,3kbar. Os cristais crescidos são incolores e a cor é revelada por irradiação e tratamento térmico. A causa da cor nestes quartzos é devida às altas concentrações de fósforo e potássio e a radiação ionizante pode produzir um centro de cor complexo de fósforo e/ou outros elementos. A intensidade da cor depende tanto da concentração de fósforo na solução de fluoreto, quanto das condições de irradiação e de aquecimento<sup>[37]</sup>. A Figura 3.23 apresenta o quartzo cultivado rosa dopado com fósforo.



Figura 3.23 - Quartzo rosa sintético dopado com fósforo<sup>[42]</sup>.

O espectro de absorção do quartzo rosa sintético dopado com fósforo apresenta uma linha larga centrada em 520nm (Figura 3.24)<sup>[37]</sup> e é idêntico ao espectro do quartzo rosa natural<sup>[8]</sup>.

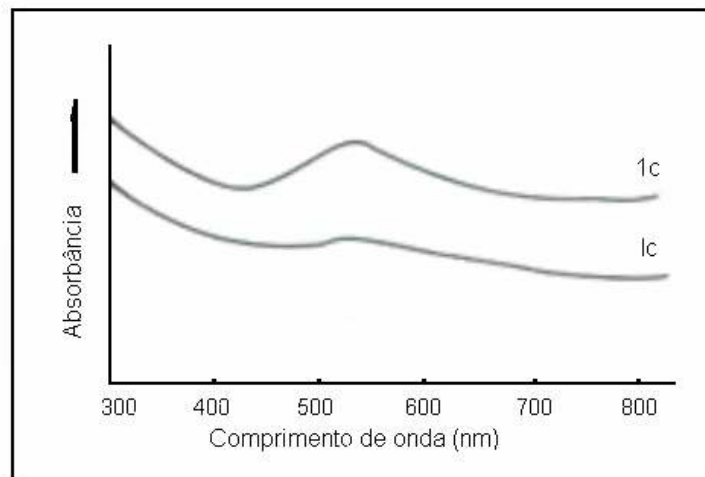


Figura 3.24 - Espectro de absorção óptica do quartzo rosa sintético dopado com fósforo<sup>[37]</sup>.

### 3.4.7 - Quartzo rosa-violeta

A síntese do quartzo rosa-violeta contendo níquel foi reportada em 2001<sup>[42]</sup>. Este quartzo foi crescido como quartzo  $\beta$  de alta temperatura. No entanto, abaixo de 573°C, este se transforma na variedade  $\alpha$  de baixa temperatura. Esta transformação foi acompanhada do aparecimento de numerosas trincas no cristal crescido. Estas trincas são devidas à transição quartzo  $\beta$  (estrutura hexagonal)  $\rightarrow$  quartzo  $\alpha$  (estrutura trigonal).

A síntese foi realizada em temperaturas de crescimento de 650-780°C, com gradiente de temperatura de 40-80°C. A solução utilizada foi água à qual foi adicionado NaOH, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NaCl, KF, HF na concentração de 5-10g/l<sup>[42]</sup>.

A cor deste quartzo parece estar relacionada ao níquel. Nos quartzos de coloração mais intensa, a concentração de Ni atingiu 250ppm e o espectro óptico apresentou bandas de absorção características dos íons de Ni<sup>2+</sup><sup>[42]</sup>. A Figura 3.25 mostra o quartzo rosa-violeta.



Figura 3.25 - Quartzo rosa-violeta dopado com níquel<sup>[42]</sup>.



### 3.4.8 - Quartzo rosa-dourado

O quartzo rosa-dourado é uma variedade de quartzo sintético cristalino contendo cobre que se assemelha à aventurina natural<sup>[42]</sup>, como pode ser observado na Figura 3.26. Foi crescido em solução de fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) em temperaturas de 240-320°C, com gradiente de temperatura de 10-20°C na presença de diversos sais de cobre<sup>[42]</sup>. O efeito da aventurina é causado por uma distribuição uniforme de cristais de cobre com cerca de 0,1 a 1mm de tamanho e com orientações aproximadamente aleatórias<sup>[42]</sup>. A cor rosa-dourada é devida à reflexão da luz nestes cristais de cobre<sup>[42]</sup>.



Figura 3.26 - Quartzo rosa-dourado dopado com cobre<sup>[42]</sup>.

### 3.4.9 - Quartzo azul

O quartzo azul natural não é transparente e deve sua cor ao espalhamento de luz em microinclusões, que podem ser agulhas de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) ou de ilmenita, um óxido de ferro e titânio<sup>[63]</sup>.

O quartzo azul sintético pode ser crescido utilizando-se as condições utilizadas no crescimento do quartzo incolor, mas adicionando-se cobalto à solução hidrotérmica na forma de sais ou óxidos<sup>[13]</sup>. Existem três interpretações diferentes para o mecanismo de coloração do quartzo azul dopado com cobalto.

A primeira delas é de Wood e Ballman<sup>[38]</sup>, que analisaram amostras de quartzo cedidas por Sawyer e pela Western Electric. Concluíram que quanto mais alumínio está presente na

solução, mais cobalto entra no cristal produzindo um azul mais escuro<sup>[13,38]</sup>. 10ppm de cobalto produzem uma coloração azul-médio<sup>[13,38]</sup>. Sugeriram que o íon de  $\text{Co}^{2+}$  entraria no cristal substituindo o íon de  $\text{Si}^{4+}$  no sítio tetraédrico e os compensadores de carga seriam os íons de  $\text{Na}^+$ . A Figura 3.27 apresenta o espectro de absorção do quartzo azul transparente contendo cobalto.

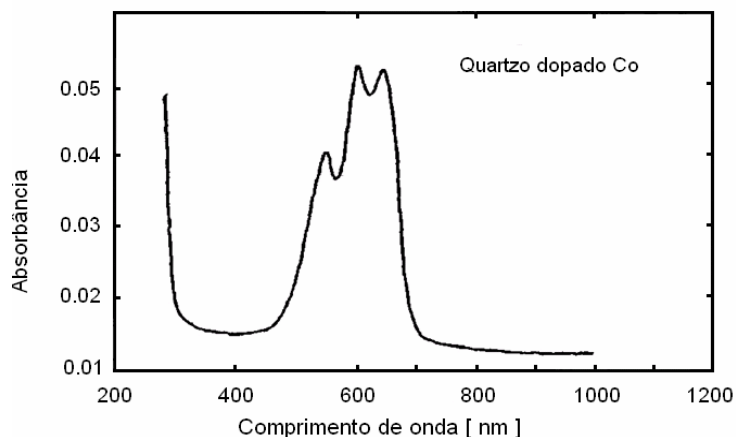


Figura 3.27 - Espectro de absorção óptica do quartzo azul sintético<sup>[38]</sup>.

Lehmann<sup>[54,64]</sup> sugeriu outro processo, onde inicialmente o íon de  $\text{Co}^{3+}$  é incorporado em sítios intersticiais octaédricos no quartzo, que adquire a cor amarela. Após tratamento térmico em  $500^{\circ}\text{C}$  o quartzo se torna azul devido à redução do cobalto para  $\text{Co}^{2+}$  e seu deslocamento para um sítio intersticial tetraédrico.

As bandas de absorção do quartzo sintético “as-grown”, de coloração amarela, dopado com cobalto foram atribuídas anteriormente a íons de  $\text{Co}^{3+}$  em sítios octaédricos<sup>[64]</sup> com um parâmetro de desdobramento do campo cristalino que é semelhante ao  $\text{Co}^{3+}$  de coordenação octaédrica no coríndon ( $18300\text{cm}^{-1}$ )<sup>[65]</sup>.

A banda de absorção dominante do  $\text{Co}^{3+}$  é encontrada em  $22800\text{cm}^{-1}$  e uma banda menos intensa em  $15600\text{cm}^{-1}$ , que são semelhantes aos valores de  $25500\text{cm}^{-1}$  e  $15550\text{cm}^{-1}$ , obtidos para os quartzos amarelos crescidos neste trabalho. Pode-se excluir outros estados de valência do Co e também os do  $\text{Co}^{3+}$  no sítio tetragonal. As transições de  $15550\text{cm}^{-1}$  e  $25500\text{cm}^{-1}$  correspondem à transição do estado fundamental  $^1\text{A}_1$  para os estados excitados  $^1\text{T}_1$  e  $^1\text{T}_2$  do  $\text{Co}^{3+}$  em sítio de coordenação octaédrica. Para a simetria tetraédrica, o valor de  $10\text{Dq}$  deveria ser de  $4/9$  do valor observado<sup>[66]</sup>, o que não é consistente com os valores observados. A forte absorção UV centrada em torno de  $42000\text{cm}^{-1}$  é provavelmente devida a intensas transições relacionadas com transições metal-ligante, por exemplo, relacionadas ao Co ou ao Fe.

Os dois tripletos de absorção estão centrados em torno de  $6700\text{cm}^{-1}$  e  $16900\text{cm}^{-1}$ . Este último tripleto foi medido por Lehmann<sup>[64]</sup> e foi atribuído à transição  ${}^4A_2 - {}^4T_1$  dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos distorcidos com um valor  $10 Dq$  de  $4000\text{cm}^{-1}$ , segundo Lehmann<sup>[64]</sup>. Íons de  $\text{Co}^{2+}$  em sítios octaédricos não são consistentes com os espectros. Foram observados espectros ópticos semelhantes de  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraédricos em espinélio naturais contendo cobalto, em estauroilitas<sup>[67]</sup> e em espinélio sintéticos de magnésio dopados com cobalto<sup>[68]</sup>. Foram observados dois tripletos associados ao  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos na estauroilita natural dopada com cobalto e no espinélio natural: um tripleto no infravermelho próximo e outro no intervalo espectral do visível. No caso do espinélio de magnésio sintético, detectou-se três tripletos.

De acordo com Taran<sup>[67]</sup>, os dois tripletos são devidos a transições permitidas de spin do estado fundamental  ${}^4A_2$  para os estados excitados  ${}^4T_1({}^4F)$  e  ${}^4T_2({}^4P)$  do  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetragonais. O desdobramento do nível T, devido a acoplamentos spin-orbital e vibracional, resulta em três linhas de absorção. Algumas linhas superpostas menos intensas se originam de transição de spin proibidas.

Lee e Chung<sup>[40]</sup> afirmam que nenhum dos dois mecanismos ocorre, mas que a cor do quartzo azul é devida ao espalhamento da luz em nano-aglomerados de partículas coloidais de Co-Si-OH com tamanhos em torno de 50nm. Concluíram ainda que a concentração de cobalto no cristal é inversamente proporcional à temperatura de crescimento. A Figura 3.28 apresenta o espectro de absorção óptica do quartzo azul obtido em diferentes temperaturas de crescimento. Aqui A, B, C e D significam as temperaturas de crescimento de 370, 360, 350 e 345°C respectivamente.

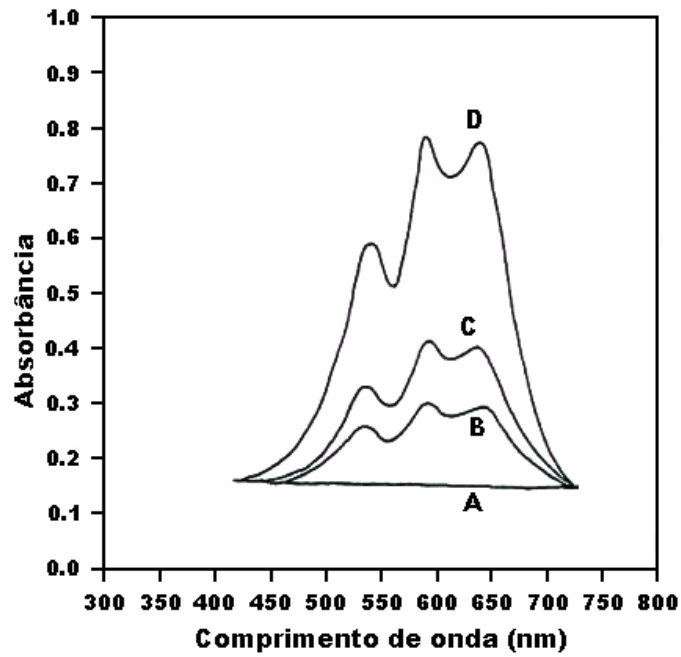


Figura 3.28 - Espectro de absorção óptica do quartzo sintético azul para diferentes temperaturas de crescimento (A, B, C e D)<sup>[40]</sup>.

Quartzo transparente de coloração azul-pálido pode ser sintetizado com a introdução de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios intersticiais octaédricos, como no quartzo verde, porém com a presença de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  contribuindo com um componente amarelo (Figura 3.29)<sup>[8]</sup>.

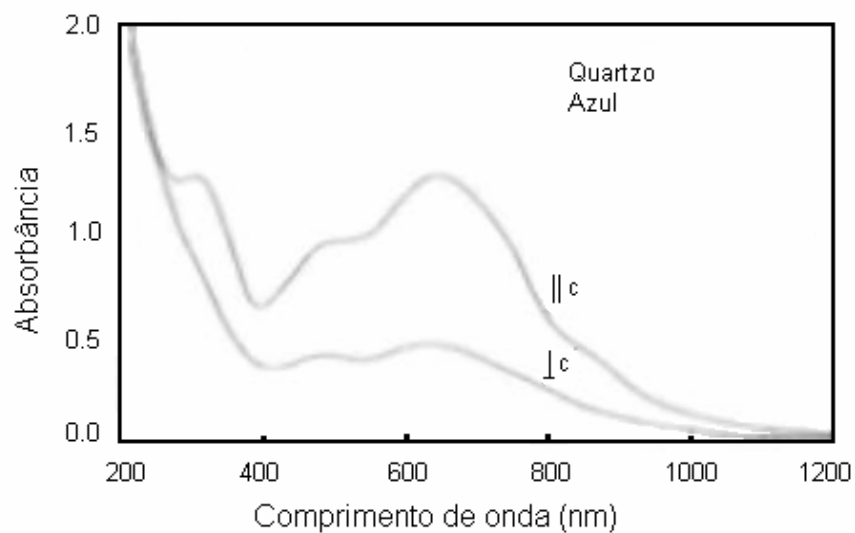


Figura 3.29 - Espectro de absorção óptica do quartzo sintético azul-pálido<sup>[8]</sup>.

A Figura 3.30 apresenta o quartzo cultivado azul.



Figura 3.30 - Quartzo sintético azul dopado com cobalto<sup>[69]</sup>.

## **CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

O presente trabalho consiste da síntese controlada de quartzo cultivado monocristalino variando-se o tipo e a concentração do dopante. Inicialmente foram realizados crescimentos de amostras com dopantes em diferentes concentrações. Estes quartzos foram inicialmente caracterizados por espectrometria por emissão por plasma para determinação da concentração de cobalto e de outras impurezas presentes, tanto no quartzo natural, como no cultivado (ferro, alumínio e sódio), enquanto que amostras dos quartzos na forma de pó também foram analisadas por difratometria de raios X.

Foram também preparadas lâminas polidas, de faces paralelas, com 3mm de espessura para análise de espectroscopia UV-Vis e de 1mm de espessura para análise de espectroscopia FTIR. Utilizou-se a ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para a determinação de defeitos, centros de cor e impurezas.

### **4.1 - Síntese de monocristais de quartzo dopado**

Foram crescidos monocristais de quartzo dopado com cobalto na Planta-Piloto de Síntese Hidrotérmica de Cristais da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC.

Foram utilizadas para o crescimento dos cristais de quartzo duas autoclaves de aço para alta pressão, sem revestimento interno, com capacidade de 1500 e 2000ml respectivamente. Os controladores de temperatura utilizados são da marca Analógica tipos AN 2030 e FORNAX 2000. A variação da temperatura foi menor que 1°C.

As soluções hidrotérmicas continham carbonato de sódio e/ou carbonato de potássio, na concentração de um molar (1M). O cobalto foi adicionado à solução hidrotérmica, em diferentes concentrações, na forma de cloreto de cobalto (Cl), carbonato de cobalto II (C) e óxido de cobalto II ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) (O1 e O2).

As temperaturas de síntese,  $T_s$ , variaram entre 330°C e 345°C, e temperaturas de dissolução,  $T_d$ , entre 350 e 360°C, com gradientes de temperatura de 15°C e 20°C. Os enchimentos com as soluções ficaram entre 70% e 80% do volume total da autoclave.

Como nutrientes do processo hidrotérmico foram utilizadas lascas de quartzo cristalinas, provenientes da Serra do Espinhaço, mais precisamente da região de Diamantina.

Para se crescer quartzos com dimensões razoáveis para obtenção de amostras para análises de ICP-AES, espectroscopias UV-Vis, FTIR, EPR e irradiação  $\gamma$ , são necessários de 15 a 20 dias. Foram realizadas cerca de quarenta tentativas de crescimento, das quais apenas oito resultaram em cristais que foram utilizados neste trabalho. As dificuldades enfrentadas foram muitas. Ora verificou-se o vazamento das autoclaves, ora a falta de energia ou a concentração insuficiente de dopante impossibilitaram o crescimento adequado dos cristais.

Seis amostras apresentaram coloração azulada mais ou menos intensa, e outras duas apresentaram uma coloração amarela. No entanto, após tratamento térmico de 24 horas em 500°C estas amostras apresentaram coloração azul, muito mais intensa que a das outras amostras. Os cristais crescidos foram divididos em três grupos, conforme o dopante utilizado. Assim, tem-se os grupos Cl (cloreto de cobalto II), C (carbonato de cobalto II) e O (óxido de cobalto III).

A Tabela IV.2 mostra as condições de crescimento dos quartzos dopados com cobalto.

**Tabela IV.2 - Condições de crescimento hidrotérmico das amostras de quartzo dopado com cobalto.**

Amostra	Mineralizador	Dopante	Concentração dopante [g/l]	T <sub>d</sub> [°C]	$\Delta T$ [°C]	Aditivo	Al (solução) [g/l]
Cl1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	1,62	360	20	Al(OH) <sub>3</sub>	0,11
Cl2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	1,62	360	20	Al(OH) <sub>3</sub>	0,11
Cl3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	5,46	360	20	Al(OH) <sub>3</sub>	0,19
C1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub>	3,34	350	20	Al(OH) <sub>3</sub>	1,88
C2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub>	1,67	350	20	Al(OH) <sub>3</sub>	0,63
C3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub>	3,81	350	20	-	-
O1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	350	20	-	-
O2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	350	15	-	-

Todas as amostras foram crescidas utilizando-se carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como mineralizador. Foram também crescidas amostras dopadas com óxido de cobalto em solução de carbonato de sódio. No entanto não se observou coloração alguma nem nas amostras “as-grown”, nem após tratamento térmico em 500°C por 24 horas. Optou-se então pelo crescimento das amostras em solução de carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). No caso das amostras Cl1, Cl2, Cl3, C1 e C2 foi adicionado à solução alumínio metálico ou hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>).

## **4.2 - Análise química do quartzo dopado**

Foi retirado cerca de um grama de amostra de cada quartzo dopado para a determinação das concentrações de cobalto, ferro, alumínio e sódio no cristal crescido. As análises foram realizadas no Laboratório de Traços Metálicos do CETEC em espectrômetro de emissão por plasma (ICP-AES) Perkin Elmer modelo ICP Optima 3000. A escolha do ferro, alumínio e sódio para análise deve-se ao fato destas impurezas serem encontradas em todos os tipos de quartzo.

## **4.3 - Difratometria de raios X**

Amostras do quartzo na forma de pó foram analisadas por difratometria de raios X, no intervalo de 0 a 90°, com passo de 0,1s, com difratômetro Rigaku do Departamento de Química da UFMG, para verificação da cristalinidade das amostras obtidas.

## **4.4 - Espectroscopia UV-Vis**

Para se determinar a cor do cristal e o estado de oxidação do dopante utilizou-se a espectroscopia no ultravioleta e no visível (UV-VIS). Para isto foram preparadas lâminas polidas, de faces paralelas, com espessuras de 3mm, cortadas no plano normal à direção de crescimento dos cristais. As medidas foram feitas no espectrômetro AnalytikJena Specord 210 intervalo de 190 a 1100nm, com velocidade de varredura de 50nm/s e tempo de integração de 0,02s.

## **4.5 - Espectroscopia FTIR**

Utilizou-se a espectroscopia FTIR para verificar as possíveis mudanças do espectro característico do quartzo cristalino incolor na presença do cobalto. Para isso usou-se as lâminas polidas, com 1mm de espessura, cortadas no plano normal à direção de crescimento dos cristais. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) utilizando-se um espectrômetro ABB Bomem e um criostato Specac para obtenção dos espectros. As medidas foram realizadas em aproximadamente 87K, com resolução de 4cm<sup>-1</sup>.



#### **4.6 - Irradiação e tratamentos térmicos dos quartzos dopados**

A irradiação com raios  $\gamma$  e os tratamentos térmicos posteriores foram realizados para verificar as eventuais variações no espectro ultravioleta-visível e infravermelho e na cor das amostras. As amostras de 1mm de espessura foram irradiadas em temperatura em torno de 333K com 450kGy no CDTN. Após a irradiação, foram novamente levantados os espectros ópticos das amostras no visível e no infravermelho. Estas lâminas foram então levadas a dois tratamentos térmicos, o primeiro em 300°C por 24 minutos e outro em 500°C por 24 horas.

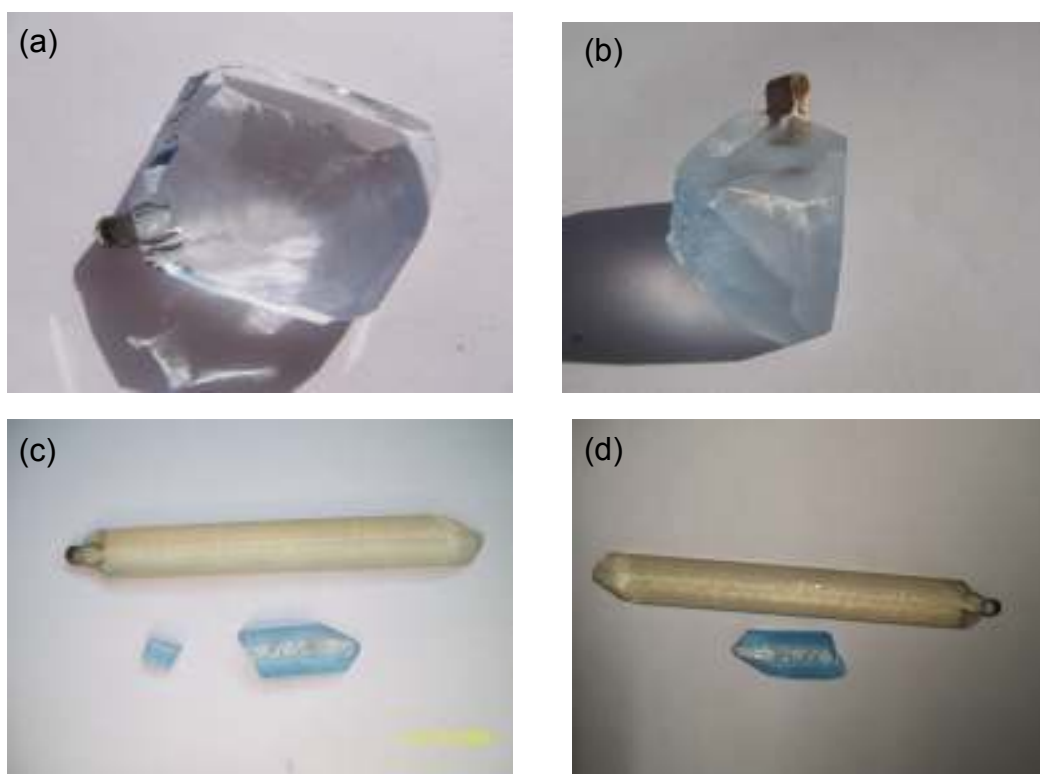
#### **4.7 - Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)**

Foram também escolhidas amostras, irradiadas e não irradiadas para verificar a existência de centros de cor paramagnéticos por Ressonância Paramagnética Eletrônica. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ressonância Paramagnética do Departamento de Física da UFMG no espectrômetro de montagem local que inclui um clístron de 500mW (Varian), uma cavidade de ressonância comercial (Bruker) trabalhando na banda X (9,39GHz), um eletroímã com amplitudes máximas de campo de 800mT e um sistema criostático com fluxo de He (Oxford) para medidas em baixa temperatura.

## CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 – Amostras obtidas

A Figura 5.31 mostra cristais de quartzo obtidos durante o presente trabalho, dopados com cloreto de cobalto, carbonato de cobalto e óxido de cobalto respectivamente.



**Figura 5.31 - (a) Quartzo dopado contendo 9,90ppm de cobalto (amostra C13) (b) Quartzo dopado contendo 41,5ppm de cobalto (amostra C3) (c) Quartzo com 82,5ppm de cobalto “as-grown” (amarelo) e após tratamento térmico de 24 horas em 500°C (amostra O1) (d) Quartzo com 82,5ppm de cobalto “as-grown” (amarelo) e após tratamento térmico de 48 horas em 500°C (amostra O1).**

As taxas de crescimento dos cristais variaram entre 0,4 e 0,9mm/dia.

## 5.2 – Análises químicas

A Tabela V.3 apresenta os resultados de ICP-AES das amostras obtidas. Pode-se observar nesta Tabela que a incorporação de íons de cobalto no cristal crescido parece não depender da concentração de alumínio na solução hidrotérmica, ao contrário do indicado por Wood e Ballman<sup>[38]</sup>.

**Tabela V.3 - Condições de crescimento e concentrações de Co, Fe, Al e Na nas amostras de quartzos sintéticos dopados com cobalto.**

Amostra	T <sub>d</sub> [°C]	ΔT [°C]	Dopante	Dopante (solução) [g/l]	Al (solução) [g/l]	Co [μg/g]	Al [μg/g]	Fe [μg/g]	Na [μg/g]
Lasca							13,1	6,44	19,5
Incolor							8,59	10,9	
CL1	360	20	CoCl <sub>2</sub>	1,62	0,11	<b>5,26</b>	84,2	<3,00	111,7
CL2	360	20	CoCl <sub>2</sub>	1,62	0,11	<b>8,94</b>	82,3	4,14	185,0
CL3	360	20	CoCl <sub>2</sub>	5,46	0,19	<b>9,90</b>	94,4	2,43	164,5
C1	350	20	CoCO <sub>3</sub>	3,34	0,63	<b>16,1</b>	272,9	18,0	289,8
C2	350	20	CoCO <sub>3</sub>	1,67	1,88	<b>19,2</b>	334,8	6,52	325,8
C3	350	20	CoCO <sub>3</sub>	3,81	-	<b>41,5</b>	382,9	8,74	426,6
O1	350	20	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	-	<b>82,5</b>	0,25%	343,7	K=0,091%
O2	350	15	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	-	<b>129,1</b>	23,9	71,9	K=288,1

### 5.3 – Difratometria de raios X

Os difratogramas mostram que todas as amostras são monocristalinas, sem indício da presença de fases amorfas, como pode ser visto nas Figuras 5.32 e 5.33.

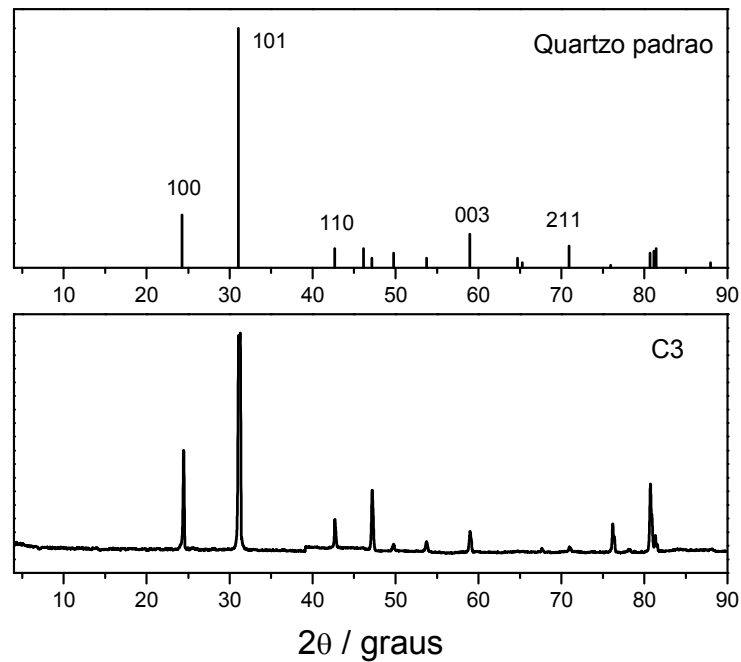


Figura 5.32 - Difrátograma da amostra de quartzo C3 com 9,90ppm de Co

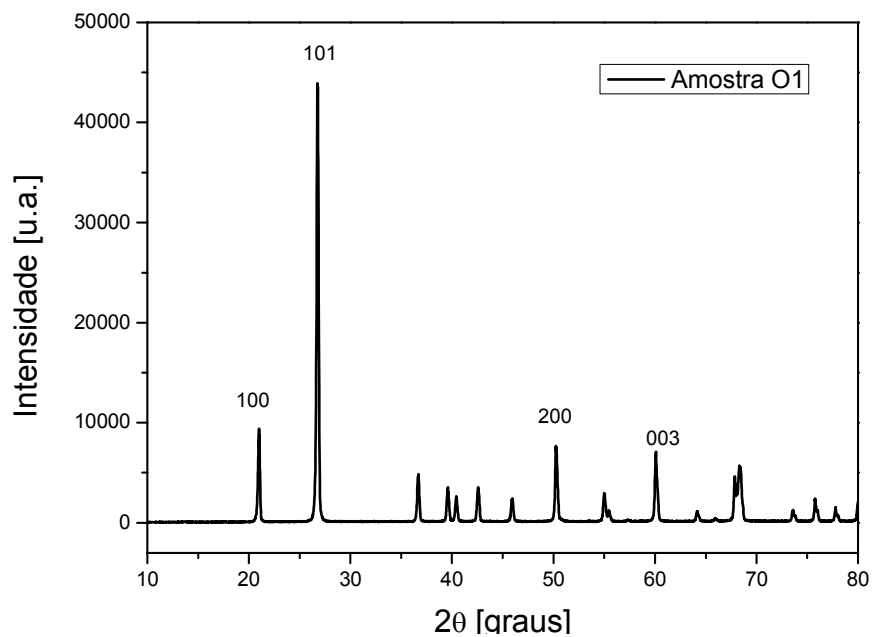


Figura 5.33 - Difrátograma da amostra de quartzo O1 com 82,5ppm de Co.

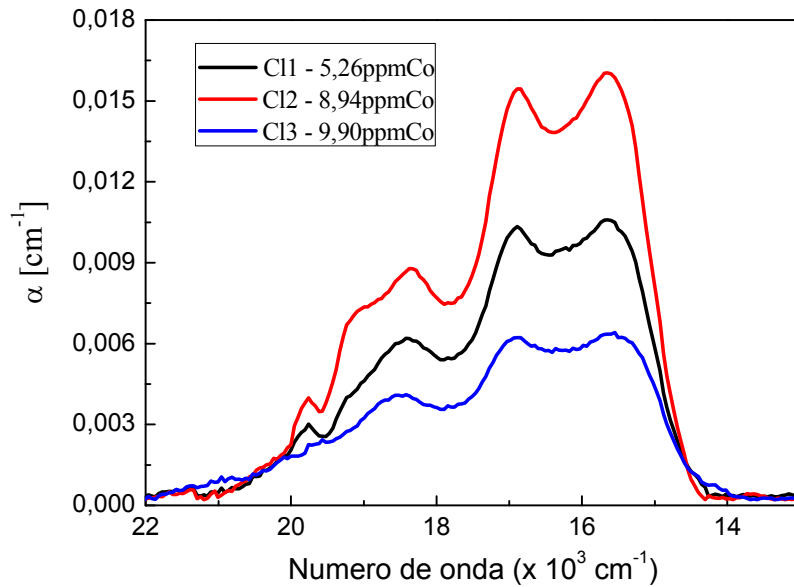
## 5.4 – Análises UV-Vis e FTIR

Apresentaremos a seguir os resultados UV-Vis e FTIR obtidos das séries de amostras de quartzo cultivado dopadas com (I) cloreto de cobalto, (II) carbonato de cobalto e (III) óxido de cobalto.

### 5.4.1. Quartzos dopados com $\text{CoCl}_2$

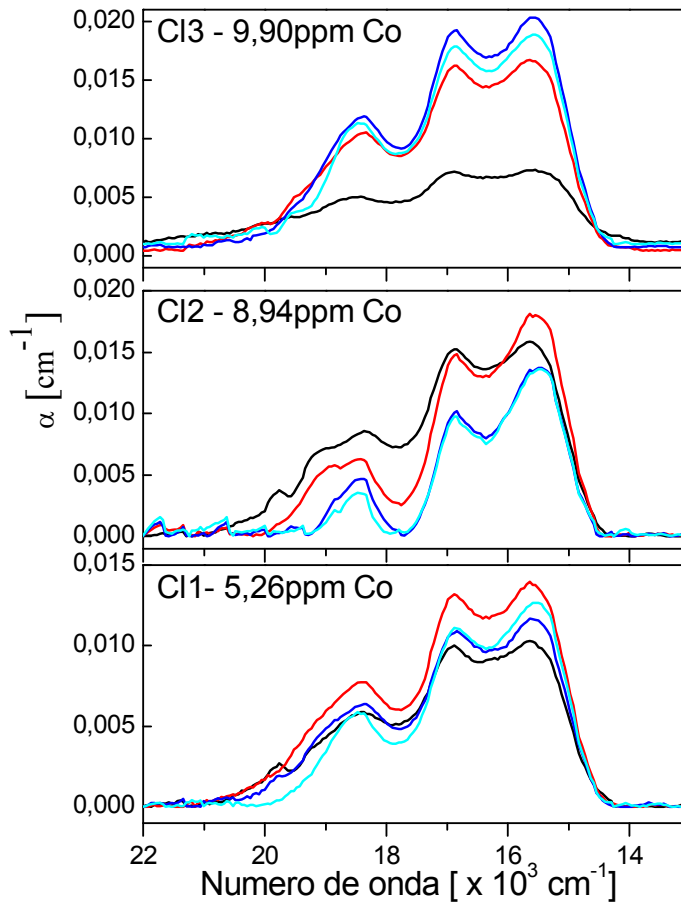
Foram analisadas por espectroscopia UV-Vis três amostras de quartzo cultivado crescido na presença de cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) como dopante, antes e após tratamentos térmicos em  $500^\circ\text{C}$  por 24, 48 e 72h. A Figura 5.34 mostra as curvas de absorção óptica no visível das amostras “as-grown” nas três concentrações C11, C12 e C13. Observa-se nesta figura o tripleto característico do  $\text{Co}^{2+}$  no quartzo, centrado em torno  $18400\text{cm}^{-1}$  (540nm),  $16890\text{cm}^{-1}$  (590nm) e  $15550\text{cm}^{-1}$  (640nm)<sup>[38-40,54,64]</sup> que se origina do desdobramento da transição  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  num campo de coordenação tetraédrica distorcida<sup>[64]</sup>, como foi discutido no item 3.4.9.

Esta figura mostra que os espectros de absorção óptica não são linearmente proporcionais às concentrações de cobalto presentes nas amostras. Pode-se ver que a amostra C12 apresenta uma absorbância maior que as outras duas amostras, uma vez que as intensidades da absorbância em  $16900\text{cm}^{-1}$  das três amostras apresentam uma relação de 1,0/1,5/0,6 para as amostras C11/C12/C13, respectivamente. De acordo com as análises químicas, mostradas na Tabela III.5, a amostra C13 apresenta, como era de se esperar, uma maior concentração de cobalto (9,90ppm), com razões de concentrações de 1/1,7/1,9 para C11/C12/C13, respectivamente. A maior concentração de cobalto na amostra C13 é devido à quantidade de cobalto na solução hidrotérmica durante o crescimento do cristal. Baseando-se no artigo de Wood e Ballman<sup>[38]</sup> as concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  nas amostras foram determinadas. A amostra C11 apresentou uma concentração real de 1,34ppm de cobalto, a amostra C12 de 2,02ppm e a amostra C13 de 0,08ppm. Como veremos a seguir, essa discrepância em relação à amostra C13 é devida à presença, tanto de cobalto trivalente ( $\text{Co}^{+3}$ ), como de cobalto divalente ( $\text{Co}^{+2}$ ) nas amostras.



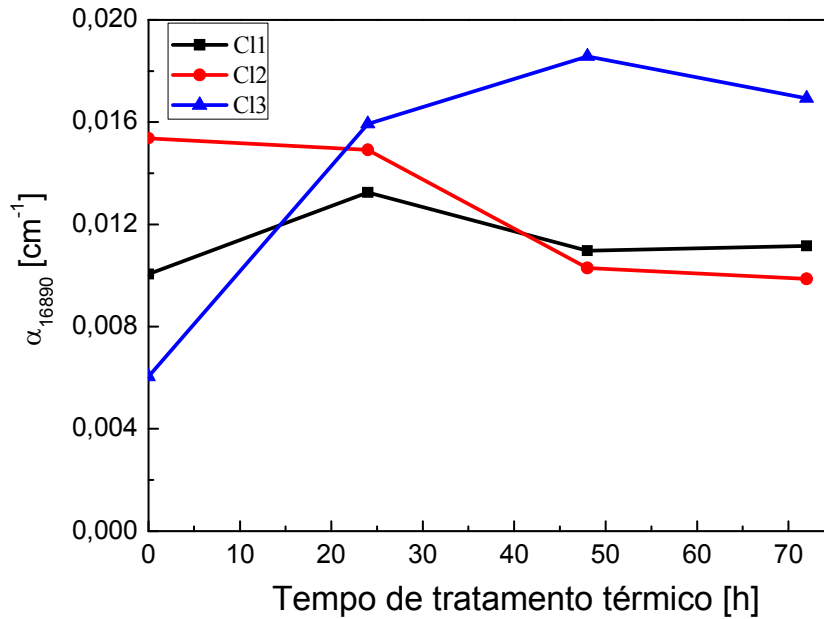
**Figura 5.34 - Absorção óptica no visível dos quartzos “as-grown” dopados com  $\text{CoCl}_2$  nas concentrações de 5,26ppm Co (preto), 8,94ppm Co (vermelho) e 9,90ppm Co (azul).**

A Figura 5.35 apresenta a evolução do espectro de absorção óptica dos quartzos dopados com  $\text{CoCl}_2$  “as-grown” (preto) e após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 24 (vermelho), 48 (azul) e 72 horas (ciano). Observa-se aqui que as amostras CI1 e CI2 apresentam maior absorbância após o tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 24 horas. O aumento da absorção após o tratamento térmico de 24 horas pode ser explicado com a redução do  $\text{Co}^{3+}$  presente na amostra “as-grown”. Para períodos maiores, a absorção óptica diminui, o que pode indicar a formação de “clusters” maiores de cobalto resultantes da coalescência das nanopartículas. No caso da amostra CI3, a maior parte do cobalto trivalente se transforma em cobalto divalente somente após o tratamento térmico por 48 horas.



**Figura 5.35 - Espectros de absorção óptica no visível dos quartzos dopados com  $\text{CoCl}_2$  as-grown (preto) e em função dos tratamentos térmicos em  $500^\circ\text{C}$  por 24 (vermelho), 48 (azul) e 72 (ciano) horas.**

A Figura 5.36 ilustra o comportamento das amostras apresentado na Figura 5.35. Nesta Figura observa-se a variação das amplitudes da banda em torno de  $16890\text{cm}^{-1}$  das amostras crescidas em solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CoCl}_2$  em função do tempo de tratamento térmico. Observa-se aqui que a amplitude da absorção óptica das amostras CI1 e CI2 diminuem após o tratamento térmico por 24 horas, enquanto que a da amostra CI3 diminui somente após o tratamento térmico por 48 horas.



**Figura 5.36 - Amplitude do pico de absorção óptica em  $16890\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de tratamento térmico para os quartzos “as-grown” dopados com  $\text{CoCl}_2$ . As linhas sólidas são um guia para os olhos.**

A Figura 5.37 apresenta as bandas de absorção óptica no infravermelho das amostras com C11, C12 e C13. Pode-se observar que o espectro FTIR da amostra C11 é muito semelhante ao da amostra incolor. Já os espectros das amostras C12 e C13 apresentam uma larga banda associada à presença de água molecular adsorvida<sup>[70]</sup>. Observa-se nestes espectros as bandas principais localizadas em  $3348$  (banda  $s_1$ ),  $3398$  (banda  $s_2$ ),  $3433$  (banda  $s_3$ ) e  $3581\text{cm}^{-1}$  (banda  $s_4$ ) que são características do quartzo cultivado e estão associadas às impurezas de  $\text{OH}^-$  intrínseca.<sup>[71-75]</sup>. Além destas bandas pode-se ver outra, em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada ao cobalto presente na amostra. As bandas  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  e  $s_4$  estão relacionadas com vibrações de alongamento devidas a defeitos  $\text{OH}^-$ -álcalis observados no quartzo cultivado<sup>[71,76]</sup>. A banda centrada em  $3348\text{cm}^{-1}$  (banda  $s_1$ ) quase não aparece, estando superposta com a banda de água molecular. Katz<sup>[71]</sup> sugeriu que as bandas em  $3398\text{cm}^{-1}$  e  $3580\text{cm}^{-1}$  são devidas a  $\text{OH}^-$  perturbadas por íons de  $\text{Li}^+$  e de  $\text{K}^+$  respectivamente.



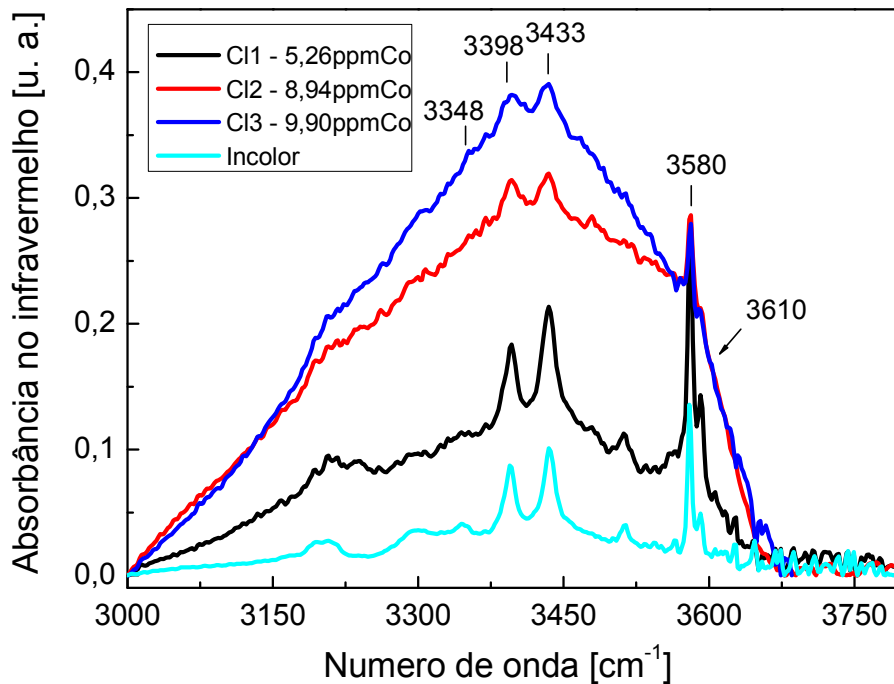


Figura 5.37 - Absorbância no infravermelho da amostra de quartzo incolor e das amostras de quartzo cultivado dopadas com quantidades crescentes de  $\text{CoCl}_2$ .

Traçando-se o gráfico da amplitude de absorção no infravermelho da banda centrada em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$  em função da concentração de cobalto nas amostras, verifica-se que a relação é aproximadamente linear (Figura 5.38). Isto indica que o cobalto presente nas amostras parece ser o responsável pelo aparecimento do pico em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$  no espectro do quartzo no infravermelho.

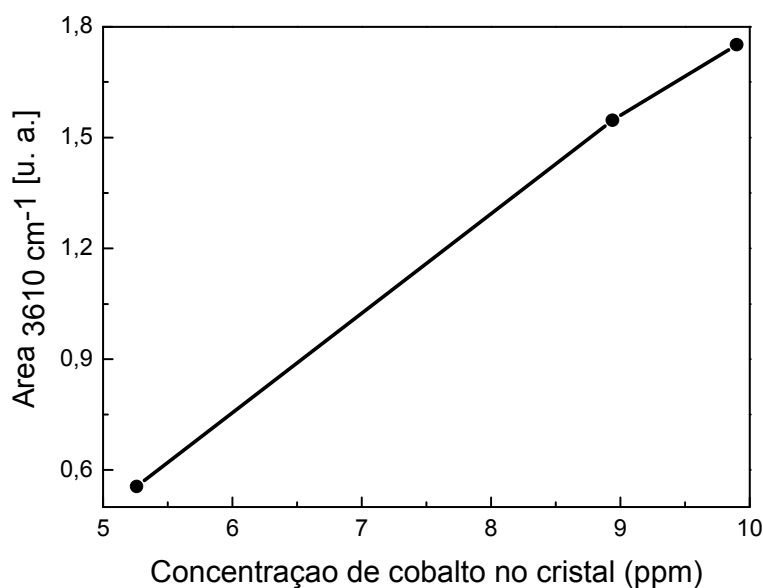


Figura 5.38 - Área sob o pico de absorção óptica no infravermelho em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$  em função da concentração de cobalto no cristal cultivado e dopado com Co. As linhas sólidas são um guia para os olhos.

## 5.4.2 - Quartzos dopados com $\text{CoCO}_3$

Foram analisadas por espectroscopia UV-Vis três amostras de quartzo cultivado crescidas na presença de carbonato de cobalto ( $\text{CoCO}_3$ ) como dopante, antes e após tratamentos térmicos em  $500^\circ\text{C}$  por 24, 48 e 72 horas. A Figura 5.39 mostra as curvas de absorção óptica no visível das amostras “as-grown” nas três concentrações C1, C2 e C3. Observa-se nesta figura o tripleto característico do  $\text{Co}^{2+}$  no quartzo, centrado em torno de  $18400\text{cm}^{-1}$  (540nm),  $16900\text{cm}^{-1}$  (590nm) e  $15550\text{cm}^{-1}$  (640nm)<sup>[38-40,54,64]</sup> que se origina do desdobramento da transição  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  num campo de coordenação tetraédrica distorcida<sup>[64]</sup>, como foi discutido no item 3.4.9.

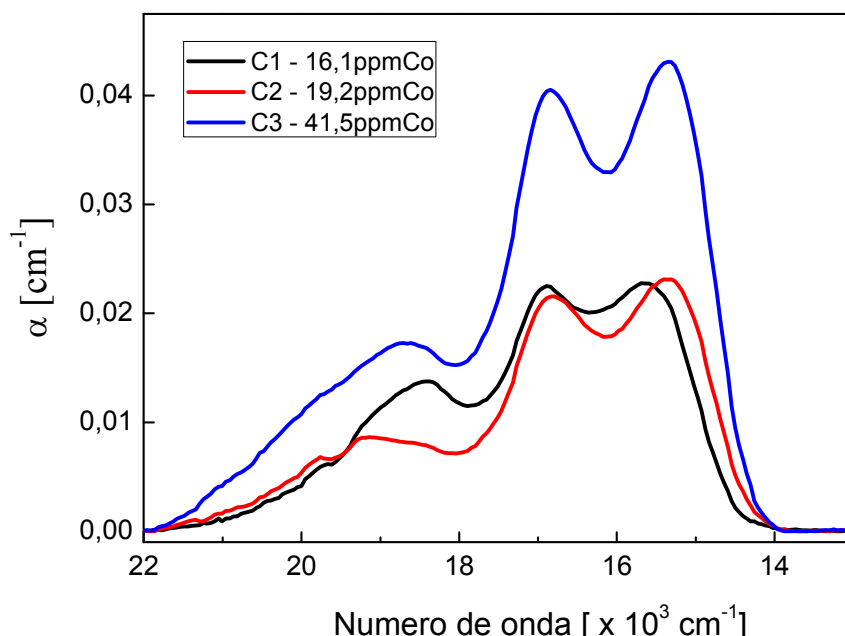


Figura 5.39 - Absorção óptica no visível dos quartzos as-grown dopados com  $\text{CoCO}_3$  nas concentrações de 16,1ppm Co (preto), 19,2ppm Co (vermelho) e 41,5ppm Co (azul).

A Figura mostra que os espectros de absorção óptica não são linearmente proporcionais às concentrações de cobalto presentes nas amostras. Pode-se ver que as amostras C1 e C2 apresentam intensidades de absorção semelhantes, enquanto a amostra C3 apresenta uma absorbância duas vezes maior. De acordo com as análises químicas, mostradas na Tabela III.5, a amostra C3 apresenta a maior concentração de cobalto (41,5ppm), com razões das intensidades de absorção de 1,0/1,02/1,88 para C1/C2/C3. Na Tabela 4.III pode-se ver que as razões das concentrações são de 1/1,19/2,58 para C1/C2/C3. As concentrações de

cobalto  $\text{Co}^{2+}$  nas amostras foram calculadas, obtendo-se 2,86ppm para a amostra C1, 2,92ppm para a amostra C2 e 5,40ppm de cobalto para a amostra C3. Para se obter estas concentrações, utilizou-se a seguinte relação:

$$1/\alpha t[\log(I_0/I)] = C,$$

onde  $t$  é a espessura da amostra,  $\alpha = 8,0 \cdot 10^{-3}$  para  $\lambda = 5940 \text{ \AA}$  e  $C$  é a concentração em ppm.

A Figura 5.40 apresenta a evolução dos espectros de absorção óptica das amostras dopadas com  $\text{CoCO}_3$  “as-grown” (preto) e após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 24 (vermelho), 48 (azul) e 72 (ciano) horas.

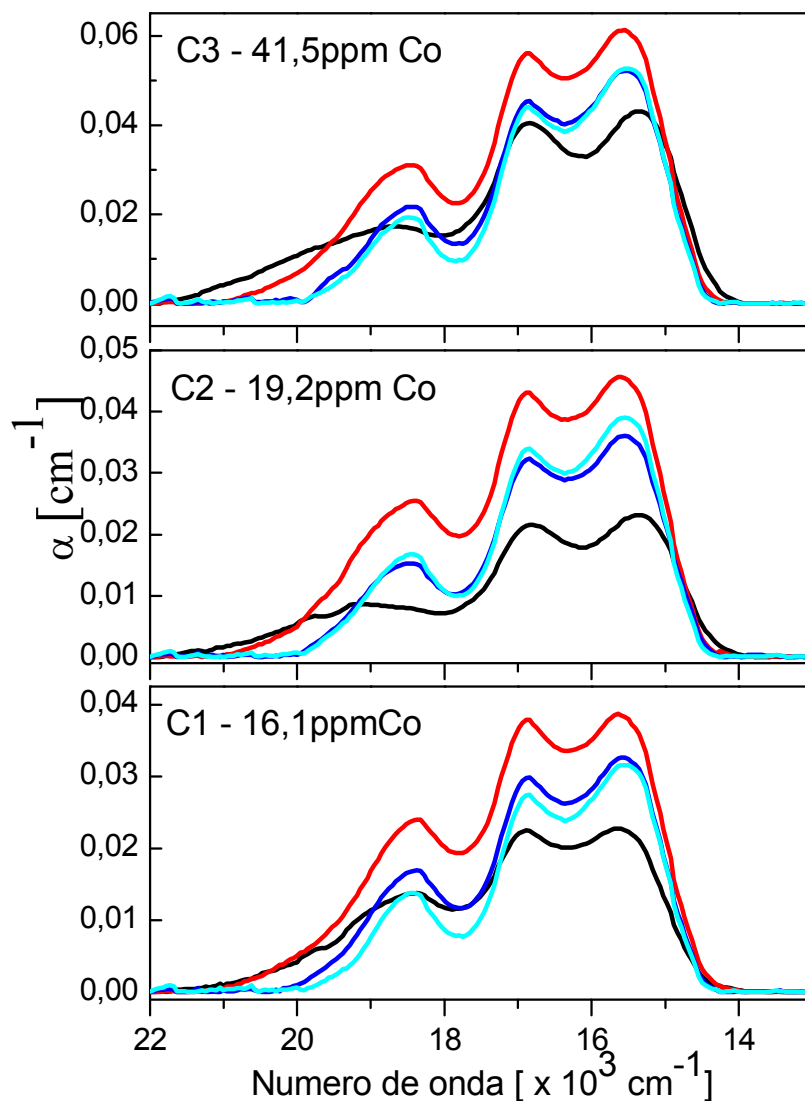
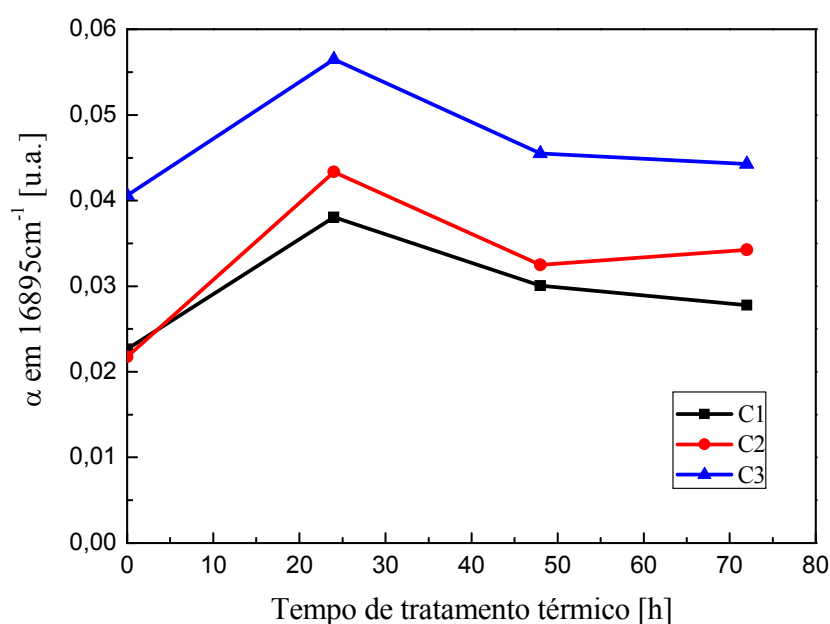


Figura 5.40 - Evolução da absorção óptica no visível dos quartzos dopados com  $\text{CoCO}_3$  “as-grown” (preto) em função dos tratamentos térmicos em  $500^\circ\text{C}$  por 24 (vermelho), 48 (azul) e 72 (ciano) horas.

Esta Figura mostra que após o tratamento térmico em 500°C durante 24 horas o coeficiente de absorção da amostra C1 aumentou em aproximadamente 70%, o da amostra C2 praticamente dobrou e o da amostra C3 cresceu em aproximadamente 40%. Este aumento é devido á presença de  $\text{Co}^{3+}$  ao lado do  $\text{Co}^{2+}$  nas amostras “as-grown”. Após o tratamento térmico, o cobalto trivalente se reduz a cobalto divalente<sup>[54,64]</sup> o que acarreta este aumento no coeficiente de absorção das amostras. Como aconteceu no caso dos quartzos dopados com cloreto de cobalto, aqui também pode-se observar a diminuição da absorção óptica com o tempo de tratamento térmico, o que pode ser explicado pela formação de “clusters” maiores de cobalto.

A Figura 5.41 ilustra o comportamento das amostras apresentado na Figura 5.40. Nesta Figura observa-se a variação das amplitudes da banda em torno de  $16895\text{cm}^{-1}$  das amostras crescidas em solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CoCO}_3$  em função do tempo de tratamento térmico.



**Figura 5.41 - Amplitude do pico de absorção óptica em  $16895\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de tratamento térmico. As linhas sólidas são um guia para os olhos.**

A Figura 5.42 apresenta os espectros no infravermelho das amostras “as-grown” dopadas com  $\text{CoCO}_3$ . Pode-se observar quatro picos bem definidos superpostos a uma banda larga correspondente a impurezas de  $\text{H}_2\text{O}$  molecular<sup>[71]</sup>. As bandas bem definidas, localizadas em  $3349$ ,  $3397$ ,  $3434$  e  $3581\text{cm}^{-1}$ , denominadas  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  e  $s_4$  respectivamente, foram atribuídas a vibrações de alongamento devidas a defeitos OH-álcalis, como foi discutido

acima para as amostras dopadas com  $\text{CoCl}_2$ . Além destas bandas, observa-se também uma banda em torno  $3610\text{cm}^{-1}$  que pode estar relacionada com o cobalto presente na amostra.

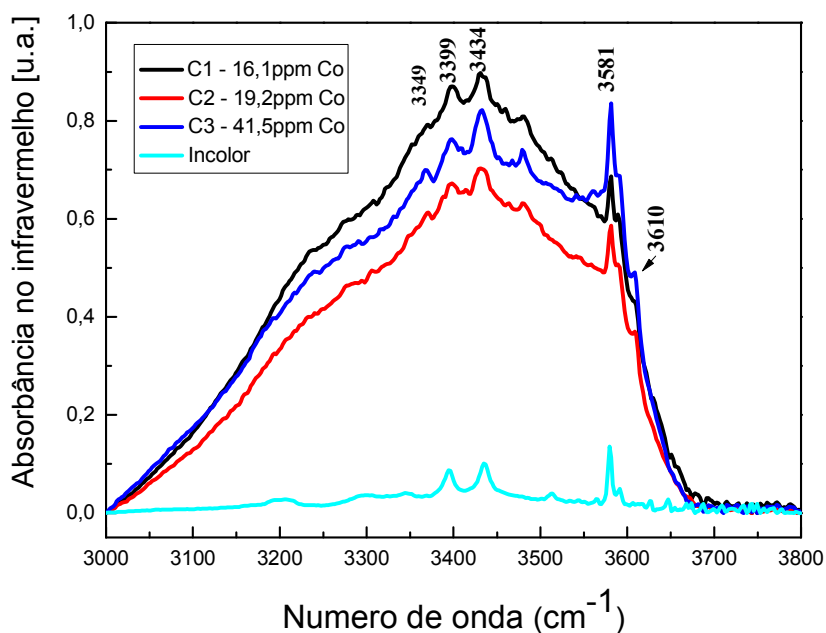


Figura 5.42 - Absorvância no infravermelho da amostra incolor e das amostras “as-grown” dopadas com  $\text{CoCO}_3$ .

Traçando-se o gráfico da amplitude de absorção no infravermelho da banda centrada em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$  em função da concentração de cobalto nas amostras, verifica-se uma boa correlação (Figura 5.43). Isto indica que o cobalto presente nas amostras parece ser o responsável pelo aparecimento do pico em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$  no espectro do quartzo no infravermelho.

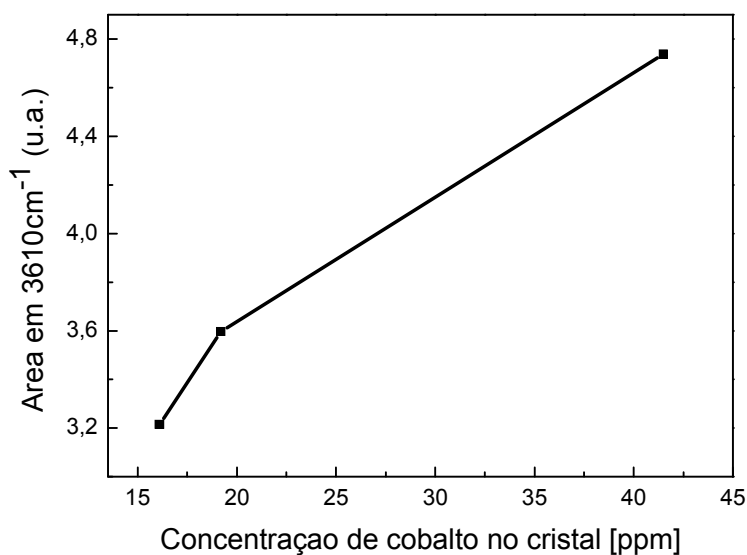
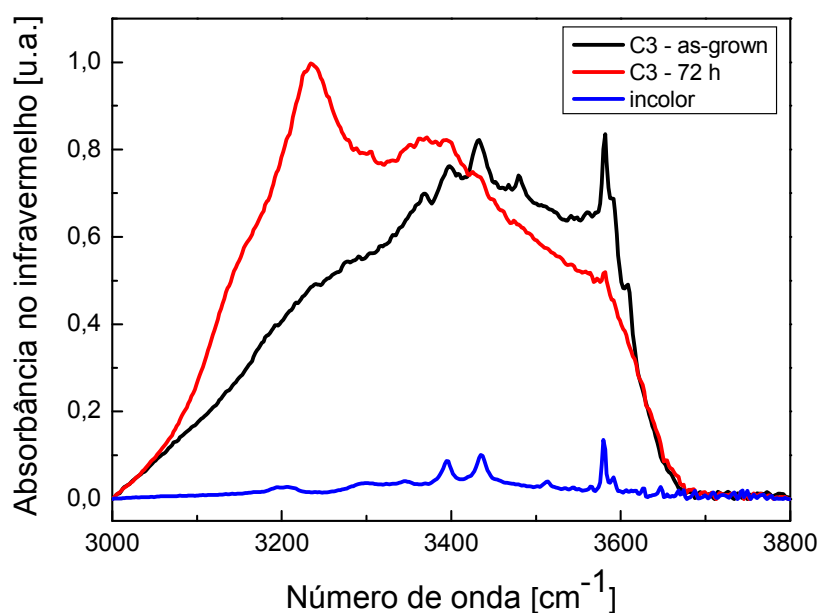


Figura 5.43 - Área sob o pico em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$  em função da concentração de cobalto no cristal.

A amostra C3 foi submetida a tratamento térmico em 500°C por 72 horas e então analisada por espectroscopia no infravermelho. A Figura 5.44 mostra os espectros no infravermelho da amostra C3 “as-grown” e após o tratamento térmico. Além das bandas características do quartzo sintético, pode-se ver também uma banda larga devida à água molecular, que não é afetada pelo tratamento térmico. Após o tratamento térmico pode-se notar o aparecimento de uma nova banda de absorção em 3226cm<sup>-1</sup>. Esta banda pode estar relacionada com a reorganização da rede após o tratamento térmico que cria ligações Si-OH resultantes da combinação do SiO<sub>2</sub> com moléculas de água. Quartzos naturais e sintéticos apresentaram a mesma banda larga de absorção em 3230cm<sup>-1</sup> que foi associada com a vibração OH-H<sup>+</sup> denominada banda de “gelo”<sup>[77,78]</sup>. A reorganização da rede cristalina deve-se provavelmente aos defeitos de crescimento, à grande quantidade de água molecular no cristal e a nanoinclusões de cobalto.



**Figura 5.44 - Espectros no infravermelho das amostras incolor (azul) e do quartzo azul com 41,5ppm Co “as-grown” (preto) e após tratamento térmico em 500°C por 72 horas (vermelho).**

### 5.4.3 - Quartzos dopados com $\text{Co}_2\text{O}_3$

As duas amostras dopadas com  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , denominadas O1 e O2 foram submetidas a tratamentos térmicos em  $500^\circ\text{C}$  por 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

Pode-se observar na Tabela III.5, que a concentração de cobalto é de 82,5ppm na amostra O1 e de 129,1ppm na amostra O2. Verifica-se que a amostra O2, crescida com gradiente de temperatura de  $15^\circ\text{C}$ , incorporou 56% mais cobalto do que a amostra O1, crescida com gradiente de  $20^\circ\text{C}$ . Isto está de acordo com as observações de Lee e Chung<sup>[40]</sup> de que a concentração de cobalto incorporada no quartzo é fortemente dependente da temperatura de crescimento e pouco dependente da concentração de cobalto na solução hidrotérmica.

Observando-se a Tabela V.4, verifica-se que as concentrações de potássio e ferro nas amostras são relativamente altas. O mineralizador utilizado foi o carbonato de potássio que reage com o ferro presente nas paredes da autoclave e isso pode explicar as altas concentrações. No entanto, como se verá mais tarde, este alto teor de ferro não tem influência alguma sobre a cor do cristal.

**Tabela V.4 - Parâmetros de crescimento e concentração das impurezas nos cristais de quartzo dopado com cobalto**

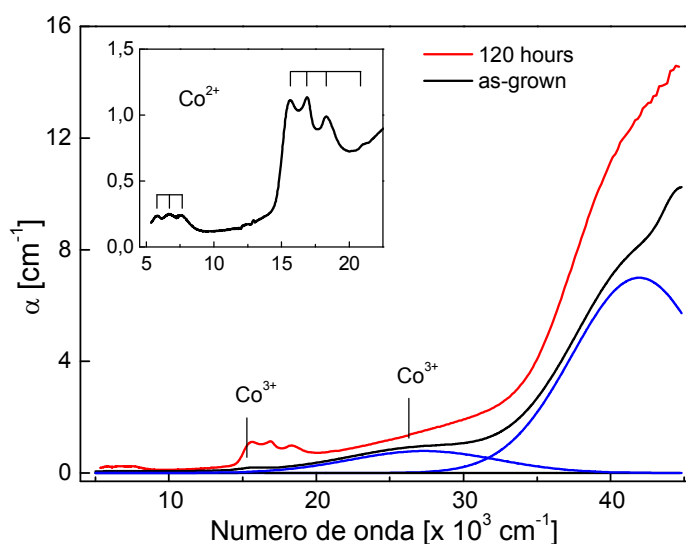
<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de dissolução [<math>^\circ\text{C}</math>]</b>	<b>Diferença de temperatura [<math>^\circ\text{C}</math>]</b>	<b>Co [<math>\mu\text{g/g}</math>]</b>	<b>Fe [<math>\mu\text{g/g}</math>]</b>	<b>Al [<math>\mu\text{g/g}</math>]</b>	<b>K [<math>\mu\text{g/g}</math>]</b>
O1	350	20	82,5	343,7	25,0	91,0
O2	350	15	129,1	71,9	23,9	288,1

As amostras crescidas eram originalmente amarelas, ao contrário das crescidas por Lee e Chung<sup>[40]</sup> que eram azuis. Após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$ , as amostras “as-grown” adquiriram a cor azul que se tornou mais intensa à medida que o tempo de tratamento térmico aumentava (24, 48, 72, 96 e 120 horas). A cor azul mais intensa da amostra O2 é devida à maior concentração de cobalto na amostra. Após cada tratamento térmico, as amostras foram analisadas por espectroscopias UV-Vis-NIR e no infravermelho nas regiões espectrais de 220-2000nm e de  $3000\text{-}3800\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

A Figura 5.45 mostra os espectros UV-Vis-NIR da amostra O1 “as-grown” e após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 120 horas. A amostra O2 apresenta espectros semelhantes,

mas as intensidades da absorbância são maiores, o que é consistente com a maior concentração de cobalto incorporado.

O espectro de absorção da amostra “as-grown”, de cor amarela, mostra uma banda de absorção larga e dominante em cerca de  $25500\text{cm}^{-1}$  e uma banda menos intensa em cerca de  $15500\text{cm}^{-1}$  fora uma banda de absorção UV intensa centrada em  $42000\text{cm}^{-1}$ . Após o tratamento térmico no ar em  $500^\circ\text{C}$  por tempos prolongados, abaixo da temperatura de transição  $\alpha \rightarrow \beta$  do quartzo de baixa temperatura, observa-se dois novos tripletos de absorção. O primeiro de fraca intensidade, na região espectral do infravermelho próximo, centrado em cerca de  $6700\text{cm}^{-1}$  e o segundo, com maior intensidade, na região espectral do visível, centrado em cerca de  $16900\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.45 - Espectro de absorção óptica da amostra O1, com 82,5ppm Co, na região NIR-Vis-UV da amostra as-grown (linha preta) e da amostra submetida a tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 120 horas (linha vermelha). As linhas azuis representam três curvas deconvoluídas para o  $\text{Co}^{3+}$  de coordenação octaédrica. Na inserção, o espectro detalhado do tripleto de absorção do  $\text{Co}^{2+}$  de coordenação tetraédrica.**

As bandas de absorção do quartzo sintético “as-grown”, de coloração amarela, dopado com cobalto foram atribuídas anteriormente a íons de  $\text{Co}^{3+}$  em sítios octaédricos<sup>[64]</sup> com um parâmetro de desdobramento do campo cristalino de  $10Dq$  de aproximadamente  $18000\text{cm}^{-1}$  que é semelhante ao  $\text{Co}^{3+}$  de coordenação octaédrica no corundum ( $18300\text{cm}^{-1}$ )<sup>[65]</sup>.

A banda de absorção dominante do  $\text{Co}^{3+}$  é encontrada em  $22800\text{cm}^{-1}$  e uma banda menos intensa em  $15600\text{cm}^{-1}$ , que são semelhantes aos valores de  $25500\text{cm}^{-1}$  e  $15550\text{cm}^{-1}$  obtidos para os quartzos amarelos obtidos neste trabalho. Pode-se excluir outros estados de valência do Co e também os do  $\text{Co}^{3+}$  no sítio tetragonal. As transições de  $15550\text{cm}^{-1}$  e



25500cm<sup>-1</sup> correspondem à transição do estado fundamental <sup>1</sup>A<sub>1</sub> para os estados excitados <sup>1</sup>T<sub>1</sub> e <sup>1</sup>T<sub>2</sub> do Co<sup>3+</sup> em sítio de coordenação octaédrica. Para a simetria tetraédrica, o valor de 10 Dq deveria ser de 4/9 do valor observado<sup>[66]</sup> o que não é consistente com os valores observados. A forte absorção UV centrada em torno de 42000cm<sup>-1</sup> é provavelmente devida a intensas transições relacionadas com transições metal-ligante, por exemplo, relacionadas ao Co ou ao Fe.

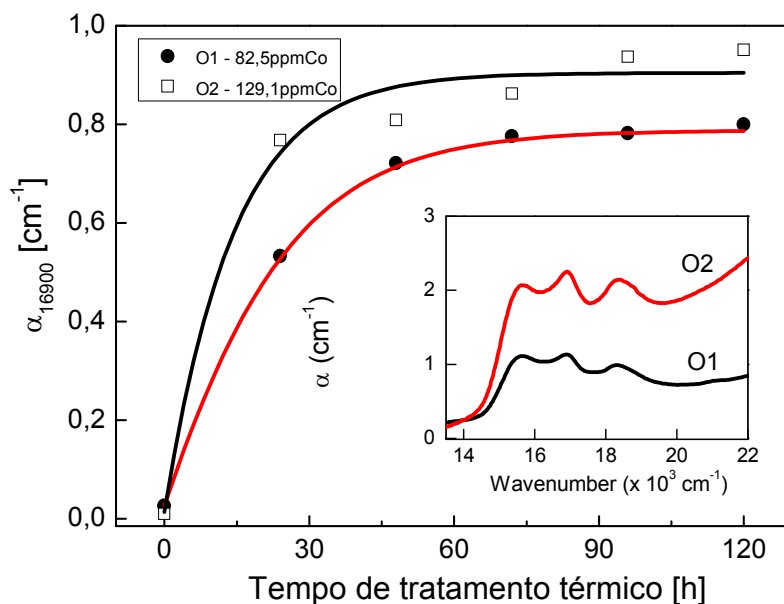
Os dois tripletos de absorção estão centrados em torno de 6700cm<sup>-1</sup> e 16900cm<sup>-1</sup>. Este último tripleto foi medido por Lehmann<sup>[64]</sup> e foi atribuído à transição <sup>4</sup>A<sub>2</sub> – <sup>4</sup>T<sub>1</sub> dos íons de Co<sup>2+</sup> em sítios tetraédricos distorcidos com um valor 10 Dq de 4000cm<sup>-1</sup><sup>[64]</sup>. Íons de Co<sup>2+</sup> em sítios octaédricos não são consistentes com os espectros. Foram observados espectros ópticos semelhantes de Co<sup>2+</sup> nos sítios tetraédricos em espinélios naturais contendo cobalto, em estaurolitas<sup>[67]</sup> e em espinélios sintéticos de magnésio dopados com cobalto<sup>[68]</sup>. Foram observados 2 tripletos associados ao Co<sup>2+</sup> em sítios tetraédricos na estaurolita natural dopada com cobalto e no espinélio natural: um tripleto no infravermelho próximo e outro no intervalo espectral do visível. No caso do espinélio de magnésio sintético, detectou-se três tripletos.

A Tabela V.5 compara os tripletos dos sistemas cristalinos semelhantes já mencionados. De acordo com Taran<sup>[67]</sup>, os dois tripletos são devidos a transições permitidas de spin do estado fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub> para os estados excitados <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) e <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>P) do Co<sup>2+</sup> nos sítios tetragonais. O desdobramento do nível T devido a acoplamentos spin-orbital e vibracional resulta em três linhas de absorção. Algumas linhas superpostas menos intensas se originam de transição de spin proibidas.

**Tabela V.5 - Transições ópticas do tripleto (em cm<sup>-1</sup>) do IVCo<sup>2+</sup> em diferentes minerais: quartzo, espinélio e estaurolita<sup>[67]</sup>.**

Transições ópticas do IVCo <sup>2+</sup>	Quartzo	Espinélio	Estaurolita
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F)	-	-	5350
	5740	6640	5750
	6700	7070	6230
	7530	7730	7380
	-	-	8250
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P)	15650	16080	15650
	16900	16840	17240
	18420	18260	18830
	20940	20920	-

A Figura 5.46 mostra a evolução da intensidade do pico de absorvância em  $16900\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  das amostras O1 e O2. Observa-se que a absorvância e, por conseguinte, a cor das amostras aumenta com o tempo de tratamento térmico até 72 horas. Não há variação significativa na intensidade do pico de absorvância após 72 horas de tratamento térmico, indicando que todo o cobalto trivalente presente nas amostras se transformou em cobalto divalente. A inserção nesta Figura mostra a comparação dos espectros UV-Vis das amostras O1 e O2 após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 120 horas. A absorção da amostra O2 é de aproximadamente 60% da amostra O1, o que está de acordo com a diferença de 56% encontrada por ICPE. Neste caso, observa-se que não há diminuição da absorção óptica com o tempo de tratamento térmico, o que pode significar, que a distribuição das nanoinclusões de cobalto é mais homogênea e não propicia a formação de grandes aglomerados de cobalto.



**Figura 5.46 - Coeficiente de absorção  $\alpha$  em  $16900\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  para as amostras com 82,5ppm Co e 129,1ppm Co. A inserção mostra os espectros de absorção Vis das amostras O1 e O2 tratadas termicamente em  $500^\circ\text{C}$  por 120 horas.**

A Figura 5.47 apresenta o espectro de absorção no infravermelho na região de  $3000\text{--}3800\text{cm}^{-1}$  da amostra O1 “as-grown” e tratada termicamente por tempos diferentes. Pode-se observar três picos bem definidos superpostos a uma banda larga correspondente a impurezas de  $\text{H}_2\text{O}$  molecular<sup>[71]</sup>. As bandas bem definidas, localizadas em  $3390$ ,  $3433$  e  $3580\text{cm}^{-1}$ ,

denominadas  $s_2$ ,  $s_3$  e  $s_4$  respectivamente, são as mesmas encontradas nas amostras dopadas com  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{CoCo}_3$ .

Observa-se que a banda larga de absorção quase não é afetada pelo tratamento térmico. A intensidade das bandas  $s_2$  e  $s_3$  aumenta ligeiramente com o tempo de tratamento térmico enquanto a da terceira banda em  $3580\text{cm}^{-1}$  não é afetada. Pode-se observar um novo pico de absorção em  $3226\text{cm}^{-1}$ , cuja intensidade cresce com o tempo de tratamento térmico. Esta banda não está relacionada com o íon de cobalto que pode produzir bandas IR em números de onda menores, mas pode estar relacionada com a reorganização da rede após o tratamento térmico que cria ligações Si-OH resultantes da combinação do  $\text{SiO}_2$  com moléculas de água. Quartzos naturais e sintéticos apresentaram a mesma banda larga de absorção em  $3230\text{cm}^{-1}$  que foi associada com a vibração OH-H<sup>+</sup> denominada banda de “gelo”<sup>[77,78]</sup>. Uma banda IR semelhante é observada em ametista tratada termicamente, vidro de óxido de boro de alta temperatura e também em precursores de mulita derivada de sol-gel de alta temperatura<sup>[79,80]</sup>. A reorganização da rede do quartzo é provavelmente devida a defeitos de crescimento, à água incorporada e à presença de nanoinclusões de cobalto. A amostra O2 apresenta espectro semelhante.

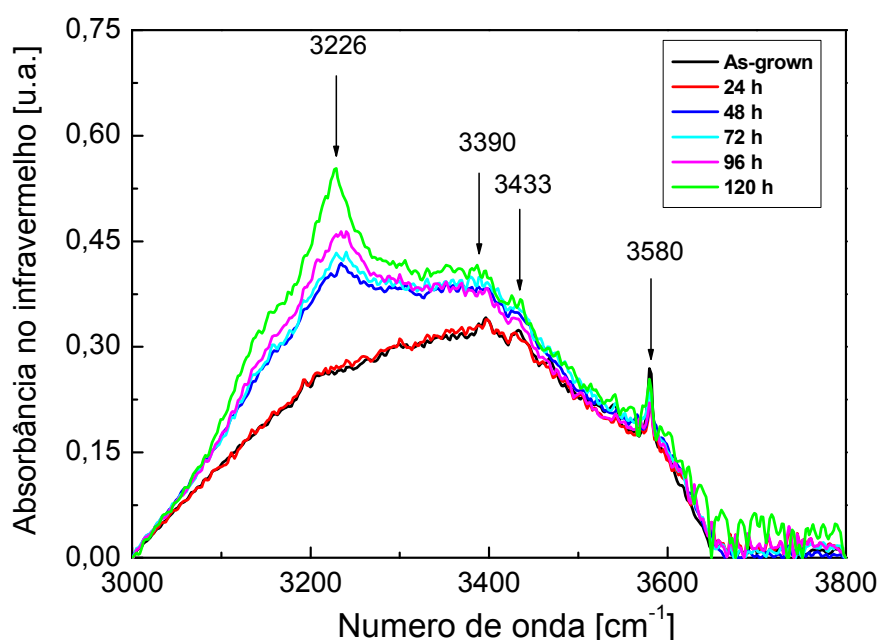


Figura 5.47 - Absorbância no infravermelho da amostra O1, com 82,5ppm Co, “as-grown” e tratada termicamente em 500°C por 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

Os espectros UV-Vis das amostras não são consistentes com os espectros de centros de espalhamento, assim, atribui-se a cor azul dos cristais ao  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico em nanoinclusões. Os espectros polarizados de absorção óptica confirmam esta conclusão. A Figura 5.48 mostra o espectro de absorção óptica do quartzo azul dopado com cobalto sob luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo óptico  $c$ . Não foi observada variação alguma nas absorções relacionadas ao  $\text{Co}^{2+}$  centradas em  $6700\text{cm}^{-1}$  e  $16900\text{cm}^{-1}$ , ou seja, a cor é isotrópica sem qualquer pleocroísmo. Taran<sup>[67]</sup> obteve resultados diferentes para a estaurolita e o espinélio contendo cobalto cujos espectros de absorção óptica do  $\text{Co}^{2+}$  são fortemente dependentes da polarização. No caso do quartzo azul, as nanoinclusões contendo cobalto estão orientadas ao acaso e assim não foi observada absorção óptica dependente da polarização.

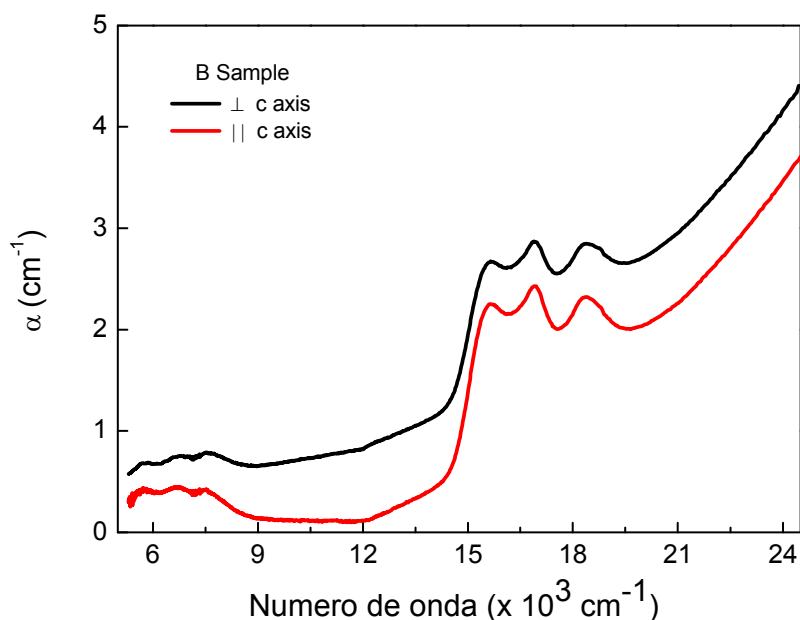


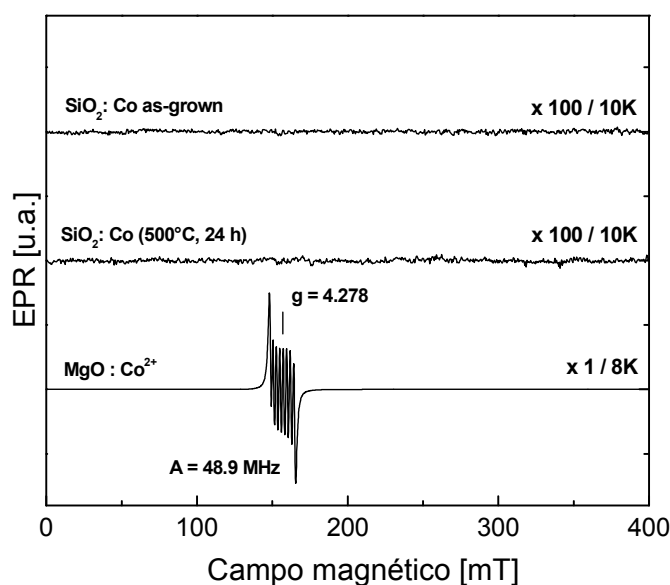
Figura 5.48 - Espectro polarizado de absorção óptica da amostra com 129,1ppm Co (O2), na região espectral NIR-Vis com  $E \parallel c$  e  $E \perp c$ .

## 5.5 - Ressonância paramagnética eletrônica

A ressonância eletrônica paramagnética (EPR) é uma técnica que revela e identifica íons paramagnéticos isolados em cristais diamagnéticos. Antes de se começar a discussão sobre a incorporação de cobalto, deve-se explicar a alta concentração de ferro nas amostras,

observada por ICPE. O ferro detectado não é devido a impurezas de ferro estrutural, porque seus espectros de EPR não foram detectados. Em outras sínteses de quartzos dopados com cobalto<sup>[13,40]</sup> utilizou-se mineralizadores usados na síntese de quartzo incolor como, por exemplo, o carbonato de sódio, que não reagem com as paredes da autoclave. Neste trabalho utilizou-se o carbonato de potássio como mineralizador, que é usualmente utilizado no crescimento da ametista, do citrino e do ametrino<sup>[13,35,40]</sup>. Isso pode explicar a alta concentração de ferro encontrada nas amostras produzidas. No entanto, é difícil explicar porque o ferro não forma centros de cor mesmo após altas doses de radiação. Provavelmente, a temperatura de crescimento e o pequeno gradiente de temperatura entre as zonas de dissolução e crescimento, não favorecem a incorporação de ferro nos sítios estruturais da rede do quartzo e o ferro então se acumula em inclusões.

As amostras de quartzo dopado com cobalto não apresentaram qualquer centro de cobalto medidas no intervalo de 4-300K, nem nas amostras “as-grown”, nem nas amostras submetidas a tratamento térmico em 500°C, como pode ser visto na Figura 5.49. Este resultado é muito importante, porque exclui a possibilidade do  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico estar em sítios estruturais da rede cristalina.



**Figura 5.49 - Espectros de EPR das amostras quartzo dopado com cobalto as-grown e após tratamento térmico em 500°C por 24 horas comparados com o espectro de EPR do MgO:Co<sup>2+</sup> medidos em 12K com frequência de microonda de 9,39GHz.**

As medidas de EPR das amostras amarelas não revelaram estado paramagnético no intervalo de temperatura utilizado (4–300K). Assim, conclui-se que o  $\text{Co}^{3+}$  está na configuração de baixo spin, como foi observado em muitos outros óxidos<sup>[66]</sup>.

Tampouco detectado, nas amostras azuis, espectro EPR algum no intervalo de temperatura utilizado (4-300K). Assim sendo, podemos concluir destas medidas que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  tetraédricos encontrados no espectro de absorção óptica não são devidos a íons paramagnéticos de cobalto divalente em sítios estruturais da rede do quartzo.

Pode-se então supor que o cobalto divalente forma nanopartículas tais como partículas de óxido/hidróxido provavelmente com acoplamento antiferromagnético ou como colóide Si-Co-OH, como sugerido por Lee e Chung<sup>[40]</sup>.

## 5.6 - Irradiação e tratamento térmico dos quartzos dopados.

Utilizou-se a irradiação com raios  $\gamma$  e o posterior tratamento térmico das amostras para verificar se houve ou não melhoria da cor das amostras.

As amostras polidas, de faces paralelas com 1mm de espessura, cortadas no plano normal à direção de crescimento foram submetidas a irradiação  $\gamma$  de 450kGy. Após a irradiação, as amostras foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e FTIR. Depois de analisadas, as amostras foram submetidas a tratamento térmico em 500°C por 24 horas e novamente analisadas por espectroscopias UV-Vis e FTIR.

### 5.6.1- Quartzos dopados com $\text{CoCl}_2$

A Figura 5.50 apresenta os espectros ópticos no visível da amostra Cl3 “as-grown”, Cl3 após o tratamento térmico em 500°C por 24 horas e Cl3 após irradiação  $\gamma$  e subsequente tratamento térmico em 300°C por 24 minutos. Observa-se nesta Figura que após o tratamento térmico sem irradiação, a intensidade da absorbância da amostra é de aproximadamente 2,57 vezes a da amostra as-grown. Já a amostra irradiada e tratada termicamente apresenta uma absorbância de aproximadamente 1,80 vezes a da amostra “as-grown” e 0,7 vezes menos do que a amostra tratada em 500°C por 24 horas.

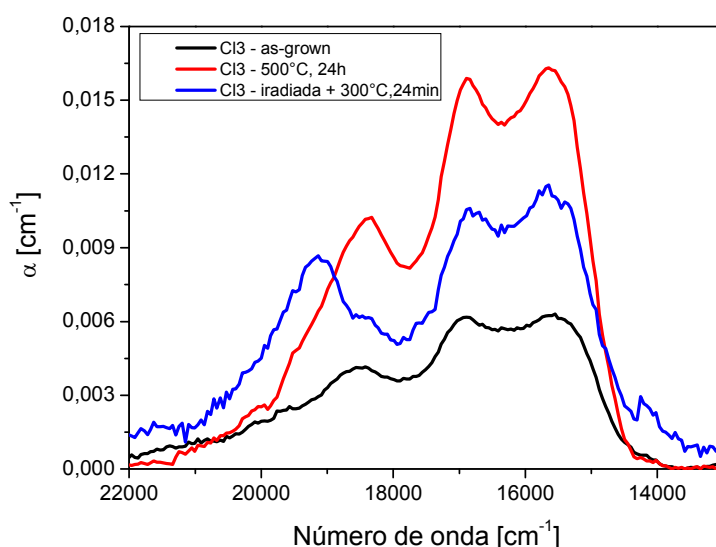


Figura 5.50 - Absorção óptica no visível da amostra Cl3, com 9,90ppm Co “as-grown” (preto), após tratamento térmico (vermelho) e irradiada e tratada termicamente (azul).

Pode-se concluir que, neste caso, a irradiação não melhora a intensidade da cor, ao contrário da ametista onde a irradiação seguida de tratamento térmico geralmente pode melhorar a coloração.

A Figura 5.51 apresenta os espectros no infravermelho da amostra C11 original, irradiada e após o tratamento térmico em 500°C por 24 minutos. Apresenta também o espectro no infravermelho de quartzo sintético incolor com 8,59ppm de alumínio e 10,9ppm de ferro, também crescido no CETEC. Observa-se que a amostra irradiada apresenta duas bandas de absorção centradas em  $3368\text{cm}^{-1}$  e em  $3308\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao Al-OH e características dos quartzos sintéticos irradiados, (bandas  $e_1$  e  $e_2$ ), além das bandas de absorção características do quartzo sintético incolor apresentadas anteriormente (bandas  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  e  $s_4$ )<sup>[67-71]</sup>.

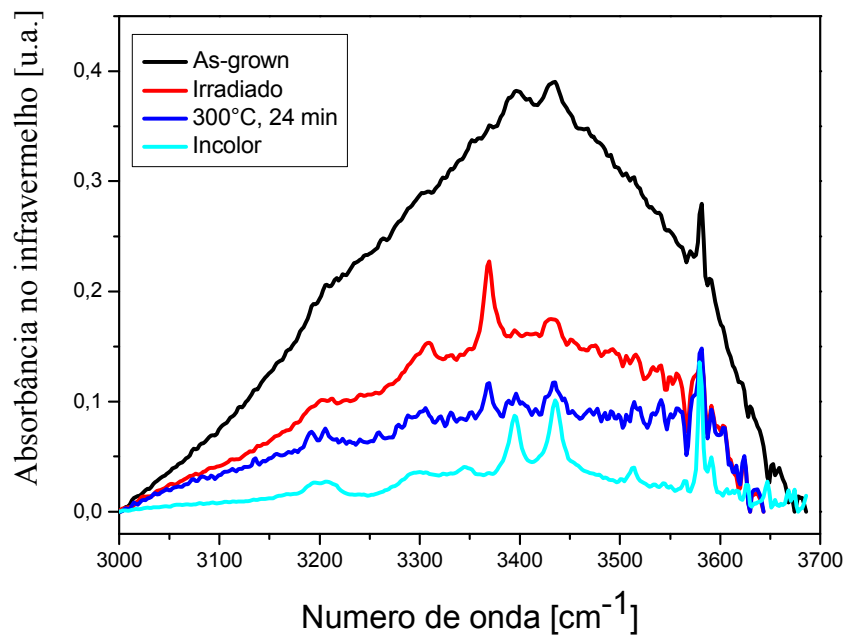


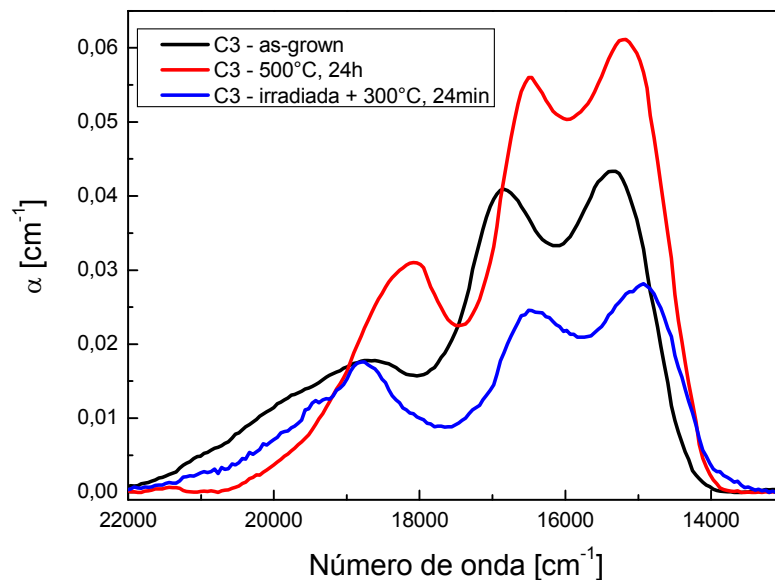
Figura 5.51 - Absorção óptica no infravermelho das amostras incolor (ciano) e C13, com 9,90ppm Co, “as-grown” (preto), irradiada (vermelho) e após tratamento térmico (azul).



### 5.6.2- Quartzos dopados com $\text{CoCO}_3$ .

A Figura 5.52 mostra os espectros de absorção óptica no visível da amostra C3 “as-grown”, após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 24 horas e da amostra irradiada tratada termicamente em  $300^\circ\text{C}$  por 24 minutos. Observa-se nesta Figura que, mesmo após irradiação e posterior tratamento térmico, a intensidade da absorbância é menor que as da amostra “as-grown” e da tratada termicamente em  $500^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Pode-se concluir que, para esta amostra também, a irradiação não melhora a qualidade da coloração.



**Figura 5.52 - Absorção óptica no infravermelho da amostra C3, com 41,5ppm Co, “as-grown” (preto), após tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  (vermelho) e irradiada após tratamento térmico (azul).**

A Figura 5.53 apresenta os espectros no infravermelho da amostra C3 “as-grown”, após o tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$  por 24 horas e irradiada e tratada termicamente em  $300^\circ\text{C}$  por 24 minutos. As amostras “as-grown” e após o tratamento térmico apresentam as bandas características do quartzo cultivado, já discutidas no item 5.2. A amostra irradiada apresenta as banda características do quartzo cultivado irradiado centradas  $3308\text{cm}^{-1}$  e  $3368\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao Al-OH (bandas  $e_1$  e  $e_2$ ).

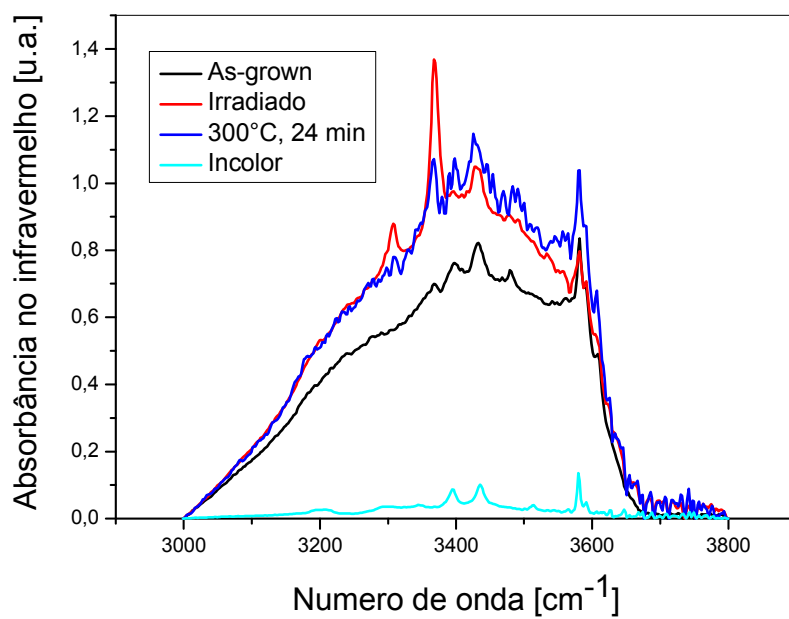


Figura 5.53 - Absorção óptica no infravermelho das amostras incolor (ciano), C3, com 41,5ppm Co, “as-grown” (preto), irradiado (vermelho) e após tratamento térmico (azul).

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Este trabalho desenvolveu a tecnologia de crescimento hidrotérmico de quartzos azuis dopados com cobalto, inédita no país. Como contribuição inédita à área do conhecimento, este trabalho realizou o crescimento com o intuito de descobrir o melhor dopante para a obtenção de coloração de interesse da indústria joalheira. Este trabalho confirmou ainda que é possível obter-se quartzos sintéticos azuis e que sua coloração está associada a nanoinclusões de cobalto.

Todas as amostras obtidas apresentaram espectro de absorção óptica no visível com tripleto característico do  $\text{Co}^{2+}$ , centrado em torno  $18400\text{cm}^{-1}$  (540nm),  $16900\text{cm}^{-1}$  (590nm) e  $15550\text{cm}^{-1}$  (640nm) que se origina do desdobramento da transição  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  num campo de coordenação tetraédrica distorcida. Duas amostras crescidas na presença de óxido de cobalto trivalente apresentaram coloração amarelada que se transformou em azul após tratamentos térmicos, indicando que o  $\text{Co}^{3+}$  presente nas amostras foi se reduzindo gradualmente a  $\text{Co}^{2+}$ .

Verificou-se que, apesar das condições hidrotérmicas semelhantes, os quartzos crescidos na presença de cloreto de cobalto na solução apresentaram uma concentração de cobalto menor que a dos quartzos crescidos na presença de carbonato de cobalto. Em função disso, as intensidades de absorção óptica no visível foram menores no primeiro caso. Os quartzos crescidos na presença de óxido de cobalto (III) como dopante (amostras O1 e O2) incorporaram 2 e 3 vezes mais cobalto do que a amostra C3 (crescida na presença de carbonato de cobalto). Pode-se concluir então que, dentre os dopantes utilizados, **o melhor dopante para a obtenção do quartzo azul é o óxido de cobalto.**

Verificou-se também neste trabalho que, para as amostras crescidas na presença de óxido de cobalto, **temperaturas de crescimento menores que  $340^\circ\text{C}$  facilitam a incorporação do cobalto na rede do quartzo.**

Os espectros no infravermelho mostraram grande quantidade de água incorporada nos cristais, além das bandas associadas às impurezas de  $\text{OH}^-$  intrínsecas em  $3348$  (banda  $\text{s}_1$ ),  $3398$  (banda  $\text{s}_2$ ),  $3438$  (banda  $\text{s}_3$ ) e  $3581\text{cm}^{-1}$  (banda  $\text{s}_4$ ). Observou-se também a presença de uma banda em torno de  $3610\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao cobalto em todas as amostras analisadas.

A irradiação por raios  $\gamma$  e o subsequente tratamento térmico mostraram que estes não melhoram a cor das amostras.

A análise por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) não mostrou centros paramagnéticos de  $\text{Co}^{2+}$ . No caso do quartzo azul pode-se supor que o  $\text{Co}^{2+}$  forma colóides ou

nanopartículas, talvez na forma de óxido/hidróxido ou de (Si-Co-OH) que se acoplam provavelmente antiferromagneticamente. Concluiu-se também que a cor do quartzo azul dopado com cobalto não é devida ao espalhamento de luz nas nanopartículas, mas sim a transições eletrônicas do  $\text{Co}^{2+}$  presente nestas inclusões.

## **7 - CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO**

A contribuição inédita deste trabalho foi a determinação das condições hidrotérmicas ótimas para o crescimento de quartzos azuis e a utilização de diversos dopantes para a obtenção do quartzo azul, comprovando-se que o óxido de cobalto é o melhor dopante para a obtenção de tais cristais.

## **8 - RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

A determinação dos parâmetros de crescimento do quartzo azul dopado com cobalto é inédita no Brasil. O estudo do dopante mais adequado para a obtenção da cor azul não foi encontrado em qualquer publicação científica.

Comprovou-se que uma temperatura de crescimento mais baixa facilita a incorporação do dopante na estrutura cristalina do quartzo, como foi observado por Lee e Chung<sup>[40]</sup>. Foi também comprovada, por meios indiretos – no caso por Ressonância Paramagnética Eletrônica – a observação destes mesmos autores, de que a cor azul dos quartzos dopados com cobalto é devida à presença de nanoinclusões de cobalto.

## **9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se o crescimento do quartzo dopado com cobalto em temperaturas menores que 335°C para verificar se há realmente uma incorporação maior de cobalto no cristal.

Sugere-se também a otimização do processo de crescimento do quartzo azul dopado com cobalto.

Propõe-se também a verificação das nanoinclusões por microscopia eletrônica de transmissão, uma vez que a existência destas nanoinclusões neste trabalho foi comprovada por métodos indiretos.

## 10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - STANLEY, J. M.; THEOKRITOFF S., Incorporation of impurities in synthetic quartz crystals, *Am. Min.* **41**, 527-29, 1956.
- 2 - CHAKRABORTY D., Impurity content of synthetic quartz single crystals, *J. of Crystal Growth* **36**, 188-90, 1976.
- 3 - CHAKRABORTY D., On the incorporation of metallic impurities in synthetic quartz single crystals, *J. of Crystal Growth* **44 (5)**, 599-603, 1978.
- 4 - CHAO, E. G. T.; FAHEY, J. J.; LITTLER, J.; MILTON, D. J., Stishovite, SiO<sub>2</sub>, a very high pressure new mineral from Meteor crater, Arizona, *J. Geophys. Res.* **67**, 419-421, 1962.
- 5 - RAMSDELL C. S., The crystallography of coesite, *Am. Mineral.* **40 (11-12)**, 975, 1955.
- 6 - BRAGG, W. H., The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays, *Proc. Roy. Soc.* **89**, 248-277, 1914.
- 7 - <http://ruby.colorado.edu/~smyth/G3010/Paper.pdf>
- 8 - ROSSMAN, G. R., The colored varieties of silica, *Reviews in Mineralogy* **29**, 433-68, 1994.
- 9 - DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J., *Rock-Forming Minerals* **4**, Longmans, London, 1963.
- 10 - BRAGA, R. et al - Relatório Técnico Final, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, 1987.
- 11 - K. Byrappa, M. Yoshimura in: *"Handbook of Hydrothermal Technology"*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 2001.
- 12 - BALASCIO, J. F.; LIND T., The growth of piezoelectric alpha quartz crystals, *Curr. Opinions in Solid State and Mater. Sci.* **2 (5)**, 588-92, 1997.
- 13 - K. Nassau in: *"Gems Made by Man"*, GIA, Sta. Mônica, CA, 1980.
- 14 - IWASAKI, F.; IWASAKI H., Historical review of quartz crystal growth, *J. of Crystal Growth* **237-239**, 820-27, 2002.
- 15 - LAUDISE, R. A., Hydrothermal crystallization, *Chem. & Engin. News*, 30-43, September 1987
- 16 - KENNEDY, G. C., Pressure-volume-temperature relations in water at elevated pressures and temperatures, *Amer. J. Sci.* **248**, 550, 1950.
- 17 - BRIDGMAN, P. W., The technique of high pressure experimenting, *Proc. Am. Acad. Arts and Sci.* **49**, 627-643, 1914.

- 18 - ANTONY, A. M.; COLLONGUES, R. in: *"Preparative Methods in Solid State Chemistry"*, ed. by P. Hagenmüller, pp. 147-245, Academic Press, NY-London, 1972.
- 19 - BAUGHMAN R. J., Quartz crystal growth, *J. of Crystal Growth* **112**, 753-57, 1991.
- 20 - WALKER, A. C., Hydrothermal growth of quartz crystals as related to phase considerations, *Ind. and Engin. Chem.* **46 (8)**, 1670-76, 1954.
- 21 - BALLMAN A. A.; LAUDISE R. A. in: *"The Art and Science of Growing Crystals"*, pp 231-251, ed. By J.J. Gilman, John Wiley, NY, 1963.
- 22 - BUTUZOV V. P.; BRYATOV L. V., Growing quartz crystals in: *Growth of Crystals* **1**, 241-45, Consultants Bureau, N.Y., 1959.
- 23 - LAUDISE R. A.; BALLMAN A. A., The solubility of quartz under hydrothermal conditions, *J. Phys. Chem.* **65 (8)**, 1396-1400, 1961.
- 24 - HOSAKA M.; TAKI S., Hydrothermal growth of quartz crystals in pure water, *J. of Crystal Growth* **51**, 640-42, 1981.
- 25 - LAUDISE R. A. in: *"Growth and Perfection in Crystals"*, Proceed. Of Intern. Conf. On Crystal Growth, 458-464, 1958.
- 26 - LAUDISE R. A., Kinetics of hydrothermal quartz crystallization, *J. Am. Chem. Soc.* **81(3)**, 562-66, 1959.
- 27 - BALITSKY V. S.; KURASHIGE M.; BALITSKAYA L. V.; IWASAKI H., Kinetics of dissolution and state of silica in hydrothermal solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaOH, and accelerated method for the quartz crystal characterization against growth rate, *J. of Crystal Growth* **237-239**, 528-32, 2002.
- 28 - BUTUZOV, V. P.; BRIATOV, L. V., An investigation of phase equilibria in a part of the system H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at high temperatures and pressures, *Sov. Phys Cryst.* **2**, 662-67, 1957.
- 29 - RUDD, D. W.; LIAS, N. C., Recent advances in synthetic quartz production, *High Pressure Techn.* **63(76)**, 32-40, 1967.
- 30 - IWASAKI F.; IWASAKI H.; OKABE Y., Growth rate anisotropy of synthetic quartz grown in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution, *J. of Crystal Growth* **178**, 648-52, 1997.
- 31 - HOSAKA, M.; TAKI S., Hydrothermal growth of quartz crystals in NaCl solution, *J. of Crystal Growth* **52**, 837-42, 1981.
- 32 - HOSAKA, M.; TAKI S., Hydrothermal growth of quartz crystals in pure water, *J. of Crystal Growth* **51**, 640-42, 1981.
- 33 - FRAZIER S.; FRAZIER A., Shades of smoky, *Lapidary Journal* **52 (9)**, 45-50, 1998.
- 34 - NASSAU K. in: *"The Physics and Chemistry of Color"*, John Willey & Sons, NY, 1983.

- 35 - BALITSKY V. S.; MAKHINA I. B.; MAR'IN A. A.; SHIGLEY J. E.; ROSSMAN G. R.; LU T., Industrial growth, morphology and some properties of bi-colored amethyst-citrine quartz (ametrine), *J. of Crystal Growth* **212**, 255-60, 2000.
- 36 - HOSAKA M.; MIYATA T.; SHIMIZU Y.; OKUYAMA O., Synthesis of rose-quartz crystal, *J. of Crystal Growth* **78**, 561-62, 1986.
- 37 - BALITSKY V. S.; MAKHINA I. B.; PRYGOV V. I.; MAR'IN A. A.; EMEL'CHENKO A. G.; FRITSCH E.; MCCLURE S. F.; TAIJING L.; DEGHIONNO D.; KOIVULA J. I.; SHIGLEY J. E., Russian synthetic pink quartz, *Gems & Gemology*, 34-43, spring 1998
- 38 - WOOD D. L.; BALLMAN A. A., Blue synthetic quartz, *Am. Mineral.* **51**, 216-20, 1966.
- 39 - LEHMANN G., Farbzentren des Eisens als Ursache der Farbe von Amethyst, *Zeit. Naturforsch.* **22a**, 2080-86, 1967.
- 40 - LEE Y. K.; CHUNG S. J., The dependence of cobalt concentration on the growth temperature in synthetic blue quartz, *J. of Crystal Growth* **196**, 151-55, 1999.
- 41 - TSINOBER L. I.; CHENTSOVA L. G.; SCHTERNBERG A. A. in: "*Growth of Crystals*", ed. by Shubikov & Sheftal', Trans Consultants Bureau, NY, 1959.
- 42 - BALITSKY V. S.; MAKHINA I. B.; MARINA E. A.; ROSSMAN G. R.; LU T.; SHIGLEY J. E., Growth and characteristics of some new varieties of coloured quartz single crystals, *High Pressure Research* **20**, 219-27, 2001.
- 43 - PINHEIRO M. V. B.; LAMEIRAS F. S.; KRAMBROCK K.; KARFUNKEL J.; DA SILVA J. B., The effect of gamma-irradiation dose combined with heat on the colour enhancement of colourless quartz, *Australian Gemologist* **20 (7)**, 285-88, 1999.
- 44 - NASSAU K.; PRESCOTT B. S., Smoky, blue, greenish yellow, and other irradiation-related colors in quartz, *Min. Mag.* **41**, 301-12, 1977.
- 45 - COHEN A. J., The oscillator strength of Fe<sup>4+</sup> in  $\alpha$ -quartz, *J. Luminescence* **31-32**, 302-304, 1984.
- 46 - CURRIER R. H., Natural fading of amethyst, *Gems & Gemology* **21(2)**, 115-16, 1985.
- 47 - VASCONCELOS P. M.; WENK H. R.; ROSSMAN G. R., The Anahí ametrine mine, Bolivia, *Gems & Gemology* **30**, 4-33, 1994.
- 48 - KARFUNKEL J.; QUÉMÉNÉR J.; CHAVES M. L. S. C.; BANKO A. G.; LAMEIRAS F. S.; PINHEIRO M. V. B.; PFANNES H.-D.; KRAMBROCK K.; DANTAS M. S. S., A ametista de Grão Mogol (MG): ocorrência e métodos de tratamento, *Anais do XL Congresso Brasileiro de Geologia*, Belo Horizonte, MG, 10-16 de outubro de 1998.
- 49 - LEHMANN G., Über die Färbeursachen natürlicher Citrine, *Zeit. Deutsch Gemmol. Ges.* **26**, 53-60, 1977.



- 50 - COX R. T., Optical absorption of the  $d^4$  ion  $Fe^{4+}$  in pleochroic amethyst quartz, *J. Phys. C Solid State Physics* **10**, 4631-43, 1977.
- 51 - SCHMETZER K.; Methods for the distinction of natural and synthetic citrine and prasiolite, *J. Gemology* **21**, 368-91, 1989.
- 52 - RYKART R., *Quartz Monographie*, Otto Verlag Thun, 1989.
- 53 - BALLMAN A. A., The growth and properties of colored quartz, *Am. Mineral.* **46**, 439-446, 1961.
- 54 - LEHMANN G.; BAMBAUER H.U., Quartz crystals and their colors, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12 (4)**, 283-291, 1973.
- 55 - MASCHMEYER D.; LEHMANN G., A trapped-hole center causing rose coloration of natural quartz, *Zeit. Kristallogr.* **163**, 181-96, 1983.
- 56 - HOSAKA M., Hydrothermal growth of gemstones and their characterization, *Progr. Crystal Growth and Charact.* **21**, 71-96, 1990.
- 57 - TSINOBER L. I.; CHENTSOVA I. G., Synthetic amethyst quartz, *Soviet Physics-Crystallography* **4 (4)**, 593-95, 1959.
- 58 - BALITSKY V. S., Synthetic amethyst: its history, methods of growing, morphology and peculiar features, *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **29 (1/2)**, 5-19, 1980.
- 59 - DE MIRANDA PINTO L. C. B et al., Relatório Final de Projeto “*Síntese Hidrotérmica de Gemas de Quartzo Colorido*”, CETEC/FAPEMIG, abril de 2004.
- 60 - BALITSKY V. S.; TSINOBER L. I., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **187 (5)**, 1142-45, 1969.
- 61 - BALITSKY V. S.; MAKHINA I. B.; TSINOBER L. I., About the presence of fluoride impurities in synthetic quartz crystals, *Geokhimiya* **3**, 487-91, 1974.
- 62 - BALITSKY V. S.; MAKHINA I. B.; EMEL'CHENKO A.; MAR'IN A. A.; SHIGLEY J.; FRISTSCH E. KOIVULA J., Formation of rose phosphorous-bearing quartz and causes of its rarity nature: an experimental study, *Geokhimiya* **34(11)**, 1074-81, 1996
- 63 - ZOLENSKI M. E. et al., Origin and significance of blue coloration in quartz from Llano rhyolite (llanite), north-central Llano County, Texas, *Am. Mineral.* **73**, 313-23, 1988
- 64 - LEHMANN G., Interstitial incorporation of di- and trivalent cobalt in quartz, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 395-99, 1969.
- 65 - MACLURE D., Optical spectra of transition-metal ions in corundum, *J. Phys. Chem.* **36**, 2757-2779, 1962.
- 66 - BURNS R. G. in: *Mineralogical Application of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, New York, 1970.

- 67 - TARAN M. N.; KOCH-MÜLLER M.; FEENSTRA A., Optical spectroscopic study of tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{2+}$  in natural spinel and staurolite at different temperatures and pressures, *Am. Mineral.* **94**, 1647-1652, 2009.
- 68 - DEREN P. J.; STREK W.; OETLIKER U.; GÜDEL H. U., Spectroscopic properties of  $\text{Co}^{2+}$  ions in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **182**, 241-251, 1994.
- 69 - <http://seismo.berkeley.edu/~jill/wisc/jpeg/113s38.jpeg>.66
- 70 - HASHIMOTO T.; YAMAGUCHI T.; FUJITA H.; YANAGAWA Y., Comparison of infrared spectrometric characteristics of Al-OH impurities and thermoluminescence patterns in natural quartz slices at temperatures below  $0^\circ\text{C}$ , *Rad. Measur.* **37**, 479-85, 2003.
- 71 - KATS A., Hydrogen in alpha-quartz, *Philips Res. Rep.* **17**, 113-95, 201-79, 1962.
- 72 - BAHADUR H., Infrared characterization of natural and cultured quartz: the effect of electrodiffusion and irradiation, *J. Appl. Phys.* **66(10)**, 4973-82, 1989.
- 73 - HALLIBURTON L. E.; KOUMVAKALIS N.; MARKES M. E.; MARTIN J. J. , Radiation effects in crystalline  $\text{SiO}_2$ : the role of aluminium, *J. Appl. Phys. V.* **52(5)**, 3565- 74, 1981.
- 74 - BACHHEIMER J-P., Comparative NIR and IR examination of natural, synthetic, and irradiated synthetic quartz, *Eur. J. Mineral.* **12**, 975-86, 2000.
- 75 - MARTIN J. J., Electrodiffusion (sweeping) of ions in quartz-a review, *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrical and Frequency Control*, **35(3)**, 288-96, 1988.
- 76 - LIPSON H. G.; KAHAN A., Infrared characterization of aluminium and hydrogen defect centers in irradiated quartz, *J. Appl. Phys.* **58**, 963-970, 1985.
- 77 – WOOD D. L., Infrared absorption of defects in quart, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 326-336, 1960.
- 78 – DODD, M.; FRASER, D. B., The  $3000\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  absorption bands and anelasticity in crystalline  $\alpha$ -quartz, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 673-686, 1965.
- 79 - PARSONS, J. L.; MILBERG, M. E., Vibrational spectra of vitreous  $\text{B}_2\text{O}_3\text{xH}_2\text{O}$ , *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 326-330, 1960.
- 80 - VOLL, D.; BERAN, A.; SCHNEIDER H., Temperature-dependent dehydration of sol-gel derived mullite precursors: an FTIR spectroscopic study, *J. Eur. Ceram. Soc* **18**, 1101-1106, 1998.
- 81 - ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. in: *Electron paramagnetic resonance of transitions ions*, Dover Publications, New York, 1986.