



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades de cristais  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

REGINALDO GENTIL BRASILEIRO

Orientador  
Prof. Dr. Frederico Ayres de Oliveira Neto

Cuiabá – Mato Grosso  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades de cristais  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

REGINALDO GENTIL BRASILEIRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
Federal de Mato Grosso como parte  
integrante dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Física.

Cuiabá - Mato Grosso  
2009

B823p

Brasileiro, Reginaldo Gentil.

Propriedades de cristais  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . / Reginaldo Gentil Brasileiro. – Cuiabá: o autor, 2009.

62 p...

Orientador: Prof ° Dr. Frederico Ayres de Oliveira Neto

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Campus Cuiabá.

Física. 2. Espectroscopia de fluorescência de raios-X. 3. Espectroscopia de difração - de raios-X. 4. Espectroscopia de infravermelho. 5. Espectroscopia de impedância elétrica. 6. Tratamento térmico. 7. Berilo. 8. Esmeralda. I. Título.

CDU

549.646

Dedico esta Dissertação aos meus pais *in memoriam*, pois em todos os momentos lutaram e me incentivaram a completar meus estudos, coisa que não tiveram chance de fazer.

## Agradecimentos

- Ao Prof.Dr.Frederico Ayres de Oliveira Neto, meu Orientador, pela compreensão, acompanhamento e equilíbrio.
- Ao Prof. Dr. Mauro Miguel Costa, pelo incentivo, ajuda e direcionamento.
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física pelos conhecimentos repassados.
- Aos amigos e companheiros de Mestrado, Maria Janaira, Ademilso Lira, Rogério Gomes, Robson Shodi, Josiel, Aglézio, Celso Fanaia, André e outros, pela ajuda e companheirismo.
- Ao Sipro, Sindicato dos Professores do Sul de Mato Grosso, representado pela
- Deputada Estadual Vilma Moreira dos Santos pelo apoio em todo período de Mestrado.
- A Agência Capes pelo apoio financeiro.
- A Josenete Fontes pelo apoio e compreensão.
- A Família Loi, pelo apoio, incentivo e amizade.
- Ao LAMUTA, Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas, representado pela Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup> Rúbia Ribeiro Viana.
- Ao LPQN, Laboratório de Pesquisa e Química de Produtos Naturais da Ufmg, na pessoa da bolsista de Iniciação Científica Alana.
- Aos meus alunos e ex-alunos da escola 13 de Junho da Cnec-Rondonópolis, da Engenharia Agrícola e Ambiental, Engenharia Mecânica, pelo incentivo e apoio.
- Aos meus Tios e Primos que tanto me apoiaram nesta jornada.

# Conteúdo

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas .....	iii
Índice de Tabelas .....	iii
Resumo.....	iv
Abstract .....	v
1 - Introdução.....	1
1.1 - O Berilo .....	1
1.2 - A água .....	7
2.1 - Espectroscopia de Impedância Elétrica .....	10
2.2 - Processos Ópticos [1, 14] .....	14
2.3 - Difração de Raios-X [15, 16].....	15
2.4 - Fluorescência [17, 18, 19] .....	17
2.5 - Espectroscopia no Infravermelho [17, 18].....	18
3.1 - Fluorescência – EDX.....	21
3.2 - Difração – DRX.....	23
3.3 - Infravermelho – FTIR .....	24
3.4 - Impedância.....	24
3.5 - Tratamento térmico .....	25
4.1 - Estrutura cristalina da Esmeralda.....	27
4.2 - Infravermelho (FTIR) .....	28
4.3 - Fluorescência de raio-X (EDX) .....	30
4.4 - Difração de raio-X.....	44

4.5 - Tratamento Térmico.....	46
4.6 - Impedância Dielétrica.....	47



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Projeção da estrutura cristalina da Esmeralda, grupo do Berilo.....	2
Figura 2: Esmeralda natural. ....	3
Figura 3: Espectro de absorção do Berilo mostrando toda a região do espectro.....	6
Figura 4: Parte da estrutura do berilo, projetando o plano perpendicular ao eixo-c.....	6
Figura 5: Vista das posições básicas dos elementos químicos do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ .....	6
Figura 6: Corte dos canais do Berilo, no eixo c do cristal, vertical ao diagrama [5].....	8
Figura 7: Tensão elétrica $U(t)$ e corrente elétrica $i(t)$ em função da frequência ( $\omega$ ).....	11
Figura 8: Impedância Real x Impedância Imaginária em coordenadas polares. ....	12
Figura 9: Representação de $Z^{**}$ em função de $Z^*$ .....	13
Figura 10: Representação das condições para difração. ....	16
Figura 11: Esquema mostrando o fenômeno natural da Fluorescência. ....	18
Figura 12: diagrama representando transições ópticas. ....	20
Figura 13: Esquema do equipamento de Difração de raios-X.....	21
Figura 14: Prensa hidráulica, almofariz de ágata e peneira graduada .....	23
Figura 15: Equipamento de fluorescência de raio-X. ....	23
Figura 16: Equipamento de difração de raio-X. ....	24
Figura 17: Equipamento de FTIR.....	24
Figura 18: Policorte e lapidador .....	25
Figura 19: Forno elétrico com controle de temperatura.....	26
Figura 20: Projeção da estrutura cristalina da Esmeralda, grupo do Berilo.....	28
Figura 21: Espectro de $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , obtido por FTIR-próximo .....	29
Figura 22: Corte dos canais do Berilo, eixo c do cristal vertical ao diagrama [5] .....	29
Figura 23: Espectro de EDX do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde clara (EMD1), canal Ti-U, ...	30
Figura 24: Espectro de EDX do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde clara (EMD1), canal Na-Sc..	31
Figura 25: Espectro de EDX do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde média (EMD2), canal Ti-U..	33
Figura 26: Espectro de EDX do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde média (EMD2), canal Na-Sc	33
Figura 27: Espectro de EDX do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde escura (EMD3), canal Ti-U	36
Figura 28: Espectro de EDX do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde escura (EMD3), canal Na-S	36
Figura 29: Espectros das amostras EMD1, EMD2 e EMD3 no canal Ti-U .....	40
Figura 30: Espectros das amostras EMD1, EMD2 e EMD3 no canal Na-Sc. ....	41

Figura 31: Difratoograma do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde clara 1.....	45
Figura 32: Difratoograma do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde clara 2.....	45
Figura 33: Difratoograma do $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , cor verde escura 1 .....	45
Figura 34: Condutividade Real x frequência para tensões entre 0,5 e 2.0 V .....	48
Figura 35: Impedâncias real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) em função da frequência.....	48
Figura 36: Impedância real ( $Z'$ ) versus Impedância imaginária ( $Z''$ ). .....	49

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Associação entre elementos de circuito e equações de impedância.....	12
Tabela 2: Posições atômicas na Esmeralda.....	28
Tabela 3: Intensidades dos picos de EDX da amostra EMD1.....	31
Tabela 4: Percentuais de grupos moleculares, por EDX, na amostra EMD1.....	32
Tabela 5: Intensidades dos picos de EDX da amostra EMD2.....	34
Tabela 6: Percentuais de grupos moleculares, obtidos por EDX, na amostra EMD2. ...	35
Tabela 7: Intensidades dos picos de EDX da amostra EMD3.....	37
Tabela 8: Percentuais de grupos moleculares, obtidos por EDX, na amostra EMD3. ...	38
Tabela 9: Picos de EDX nas amostras EMD1, EMD2 e EMD3, no canal Ti-U. ....	42
Tabela 10: Picos associados à caracterização da Esmeralda (canal Ti-U).....	43
Tabela 11: Picos de EDX, amostras EMD1, EMD2 e EMD3, no canal Na-Sc. ....	43
Tabela 12: Proporção de elementos nas amostras de Esmeralda por análise de EDX. ..	44
Tabela 13: Dados referentes às medidas de difração por raios-X .....	46

## *RESUMO*

A Esmeralda (família do Berilo), cuja fórmula estequiométrica é  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , possui diversas aplicações, desde detecção de radiação ao uso como jóias. Sua cor esverdeada típica pode possuir tonalidades distintas, alterando o seu valor comercial, embora mantenha suas propriedades para utilização tecnológica.

Neste trabalho, buscamos a caracterização da Esmeralda no que se refere à sua cor e à influência de impurezas em suas propriedades ópticas. Uma das dificuldades enfrentadas durante a caracterização de amostras naturais é a falta de controle sobre as impurezas e planos de crescimento do cristal. Utilizamos amostras de diferentes tonalidades com o intuito de caracterização dos responsáveis por estas variantes de cor. As amostras foram escolhidas dentre três lotes: esverdeadas-claras (EMD1), esverdeadas-médias (EMD2) e esverdeadas-escuras (EMD3).

Para as três amostras escolhidas, fizemos análises por Infravermelho (FTIR), Fluorescência de Raios-X (EDX), Difração de Raio-X (DRX), tratamentos térmicos e Impedância Dielétrica. Nossa investigação permitiu a caracterização com relação à influência de impurezas de metais alcalinos, tais como, Ca, Rb, K, Mg e de impurezas de Cromo, principalmente, nos centros de cor da Esmeralda.

## *ABSTRACT*

The Emerald (Beryl's family), whose stoichiometric formula is  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , has a widespread application, such as radiation detection and as jewelry. Its typical greenish color may have different shades, what can change its commercial value, while keeping its properties to use in technological industry.

In this study, we intended to characterize the influence of impurities elements in its optical properties, mainly in its color. The lack of control over the impurities and in the crystal growth is the main difficult in the investigation of natural samples properties.

In order to avoid so differences, we use three kinds of sample, wich were chosen among three groups: greenish-clear (EMD1), greenish-average (EMD2) and greenish-black (EMD3). The responsible by the green color could be characterized by investigation of the three samples described behind.

For the three selected samples, we did analysis by Infrared (FTIR), X-ray fluorescence (EDX), X-ray Diffraction (XRD), thermal treatments and dielectric impedance. Our research led to the characterization of the Emerald properties with respect to the influence of impurities of alkali metals, such as Ca,Rb,K, Mg and impurities of Chromium, mainly at the color of the crystal.

# *CAPÍTULO 1*

## *1 - INTRODUÇÃO*

Nesse capítulo, trataremos das principais características relacionadas ao cristal Berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), principalmente os trabalhos sobre espectroscopia, bem como seu uso industrial e tecnológico, além de suas características estruturais e físicas.

### **1.1 - O Berilo**

O Berilo é uma família de minerais que contém berílio (elemento químico). Os minerais que contêm berílio formam cerca de mais de trinta variedades, sendo estas de grande importância nos mais variados ramos da indústria. Conforme MacDonald [1] em um trabalho recente, o berílio é um metal único, com propriedades incomuns, tem uma larga condutância específica e pode ser identificado como um hipercondutor, com propriedades favoráveis para uma eficiente transmissão de força elétrica. Esta combinação de propriedades contribuiu para a caracterização do berílio como um metal anômalo. Podemos citar sua utilização na fabricação de ligas metálicas (cobre-berílio), na indústria relojoeira para fabricação de molas de relógios, em reatores nucleares na moderação de nêutrons, também usado em isolamento elétrico, na construção aeronáutica, além de diagnósticos com raios-X, filtrando a radiação visível. Existem muitas patentes acerca da utilização do berílio, entre as quais podemos citar o processo de fabricação de pré-ligas de cobre-berílio, com diversos teores de berílio [2]. Outras aplicações importantes do Berílio, também com a geração de patentes, foi na fabricação de ligas metálicas para uso odontológico [3] e no processo de tratamentos de gases poluentes para motores a explosão interna [4]. Lembrando que a Esmeralda tem alto

valor como gema, e em seu valor são agregados vetores de pureza, ausência de inclusões, tamanho e tonalidade, associando estas vertentes, tem-se o valor final da gema, sendo assim a gema mais valiosa será a mais límpida, a maior gema e de tonalidade verde escura, pois as tonalidades mais claras são menos valorizadas.

Quanto às propriedades cristalinas, as dos cristais da família do Berilo são as mais diversas. Porém, grande parte dessas propriedades está diretamente ligada a defeitos e impurezas. Em seu artigo, Wood e Nassau [5] analisaram as características de uma série de amostras de diversos tipos de Berilo, de diversas cores, apresentando várias linhas de absorção e bandas. As várias cores destes cristais têm origem nas absorções de 0,4 a 0,7  $\mu\text{m}$ , provocadas pela existência de íons cromatográficos de metais de transição. Também é destacada a importância dos espectros das espécies moleculares para o entendimento de detalhes das estruturas dos Berilos. No caso do  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , todos os átomos de silício estão localizados nos anéis com simetria hexagonal, num arranjo intercalado, produzindo canais envolvendo o eixo c, com o tetraedro do Berílio e octaedro do Alumínio ligando os círculos ao mesmo tempo (ver figura 1).

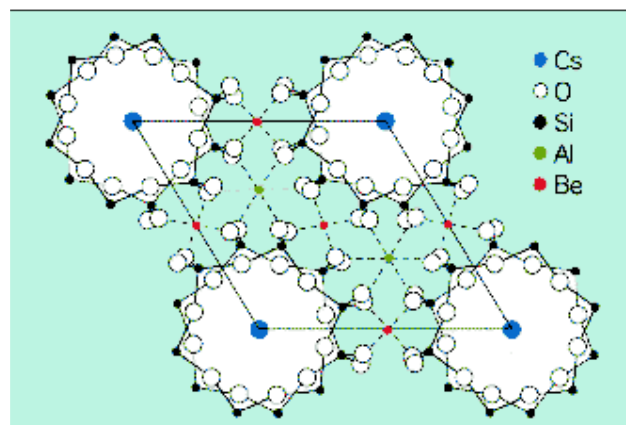


Figura 1: Projeção da estrutura cristalina da Esmeralda, grupo do Berilo.



*Figura 2: Esmeralda natural.*

A presença de canal de íons alcalinos pode ser possível devido à falta de cargas negativas nas estruturas produzidas. Foram observadas duas grandes linhas de dicroísmo em  $4,25 \mu\text{m}$ , que estão presentes em muitos berilos naturais, mas ausentes nos sintéticos. Wood e Nassau atribuíram a estas linhas a presença de moléculas de  $\text{CO}_2$  próximas, com frequência assimétrica de estiramento de gases  $\text{CO}_2$  em  $4,26 \mu\text{m}$ . Concluíram haver presença suficiente de  $\text{CO}_2$  nos cristais, sendo possível a descrição por intensidade das bandas. Foi observada a ocorrência de moléculas de água no Berilo, como moléculas livres, para as quais foram identificados dezesseis tipos de linhas no espectro. Dentre esses, foram observados dois tipos principais, aqui denominadas tipos I e II, definidas pela rotação das moléculas de água, ou seja, a posição das moléculas de água interna ao anel de Silício interfere na intensidade do espectro. As assimetrias de estiramento são verificadas em  $15.421 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.555 \text{ cm}^{-1}$  e  $3.694 \text{ cm}^{-1}$  para o tipo I e  $1.628 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.592 \text{ cm}^{-1}$  e  $3.655 \text{ cm}^{-1}$  para o tipo II, além de combinações de frequências. O tipo I está orientado nos canais com simetria  $C_2$ , perpendicular axial para o cristal, enquanto o tipo II está rotacionado de 90 graus, por ação de um íon alcalino próximo da molécula, gerando um dipolo elétrico, no caso uma molécula de água. Há, também, fortes evidências de presença de moléculas de  $\text{CO}_2$ , com frequências de absorção vibracional de  $2.353 \text{ cm}^{-1}$ . Outro aspecto relacionado à cor de cristais da



família Berilo, principalmente na Esmeralda, é a presença de íons  $\text{Cr}^{3+}$  no octaedro coordenado com  $\text{Al}^{+3}$  com duas bandas características ( $4.300$  e  $6.000 \text{ cm}^{-1}$ ).

No Brasil, em garimpos localizados no Estado da Bahia, foram descobertas esmeraldas com cromo insuficiente para sua coloração. A partir daí, foi verificada a existência de outro elemento possivelmente responsável pela cor esverdeada desse cristal, o Vanádio substitucional ao Alumínio trivalente, nos octaedros [6]. Uma conclusão aceita é o fato da cor esverdeada da esmeralda poder ser atribuída concomitantemente ao cromo e ao vanádio. Os berilos podem apresentar várias cores e sub-cores, devido à presença de íons de metais de transição, como  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{V}^{+3}$ , responsáveis, respectivamente pelas cores amarelo, azul, rosa, verde e vermelho. Segundo Polli *et al*, [7] no Eliodoro as cores amarelo-dourada, amarelo-esverdeada, amarelo-acastanhado ou âmbar são atribuídas a transferência de carga entre o  $\text{Fe}^{+3}$  e os íons de oxigênio vizinhos provocando uma forte absorção azul do espectro visível. Na morganita, a cor pode variar de rosa a salmão, devido à presença de  $\text{Mn}^{+2}$  [8]. A cor azul e azul-esverdeada ou verde água-marinha está relacionada à presença de íons de  $\text{Fe}^{+2}$  associados ou não a  $\text{Fe}^{+3}$ . Sauer [6] diz em seu livro que as impurezas cromo e vanádio em berilos devem-se, provavelmente, à ocorrência destes metais em rochas das vizinhanças. Se considerarmos os minerais que contém berílio em sua composição, chegaremos a cerca de mais de trinta elementos, mas podemos destacar a esmeralda, a água marinha, a morganita, o eliodoro, o berilo dourado, a bixbita, a goshenita, o crisoberilo, a alexandrita, o crisoberilo olho de gato, o euclásio, a fenacita, a hambergita, a berilonita, a tugtupita, o espodumênio, a gadolinita, a hiddenita, a kunsita, entre outros. Schumann [9] exorta, ainda, a importância da esmeralda, da água marinha, da alexandrita e do crisoberilo e suas variações dentro da família do berilo, pelo valor

comercial e industrial das mesmas. Para Gaines *et al* [10], a fórmula geral do berilo poderia ser  $A_{2-3}B_2[Si_5(Si,Al)]O_{18}$  onde A = Be, Mg ou Fe e B = Al, Sc ou Fe.

Considerando-se as causas da cor do berilo, fator dominante de suas variedades gemológicas, sua fórmula cristaloquímica seria expressa por  $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$ , associando as várias substituições isomórficas na estrutura do mineral e os elementos alcalinos sob a forma de íons mono e bivalentes. Dessa forma, A representação dos íons ou moléculas que ocupam as vacâncias e canais, tais como,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Li^+$ ; X os sítios tetraédricos de  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $Si^{4+}$ ; Y os sítios octaédricos de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$ , e T os sítios tetraédricos de  $Si^{4+}$ . Três tipos de substituições são distinguidos: substituição octaédrica do  $Al^{3+}$ , substituição tetraédrica do  $Be^{2+}$  e substituição limitada de ambos. Deficiência em  $Al^{3+}$  octaédrica é comum com substituições bivalentes resultando em ocupação do sítio A por compensação de carga. Berilo com alto teor em  $Al^{3+}$  tende a apresentar substituição significativa de  $Be^{2+}$  por  $Li^+$ , enquanto no de baixo teor, o sítio X está completamente ocupado por  $Be^{2+}$ . O  $Al^{3+}$ , no caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo parcialmente  $Si^{4+}$  e  $Be^{2+}$ , enquanto o  $Si^{4+}$ , se em excesso, pode substituir parcialmente o  $Be^{2+}$  no tetraedro  $[BeO_4]$  [8].

A cor verde da esmeralda (um cristal da família do Berilo) pode ser atribuída tanto ao  $Cr^{3+}$  quanto ao  $V^{3+}$  substitucionais ao  $Al^{3+}$ , sendo que o  $Cr^{3+}$  substitucional ao  $Al^{3+}$  gera sinais de absorção óptica entre 4300 Å e 6000 Å (*broad bands*), além de sinais mais bem definidos (*Sharp lines*) em 4760 Å, 6800 Å e 6830 Å [8].

As diversas cores do Berilo são originadas por absorção na região entre 0,4 µm e 0,7 µm. A figura 3 representa as várias regiões de absorção do Berilo, incluindo as que não serão tratadas nesse trabalho.

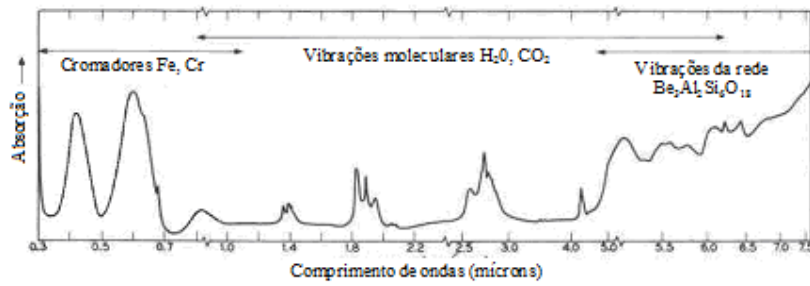


Figura 3: Espectro de absorção do Berilo mostrando toda a região do espectro.

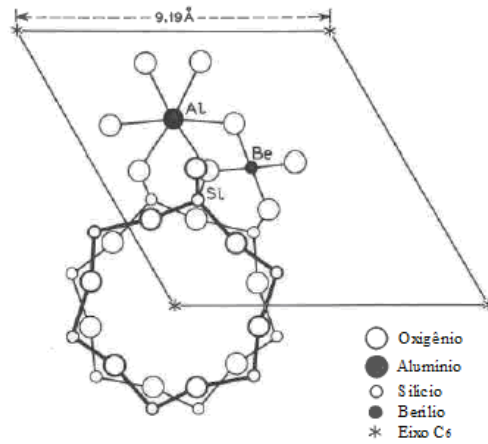


Figura 4: Parte da estrutura do berilo, projetando o plano perpendicular ao eixo-c.

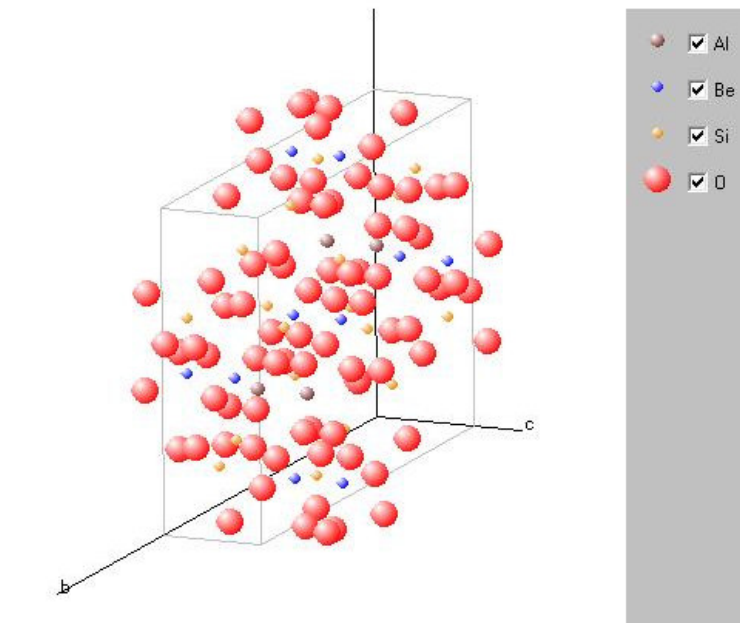


Figura 5: Vista das posições básicas dos elementos químicos do Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>

O cristal Berilo é constituído por aglomerados de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{BeO}_4$  nas formas tetraédricas, conectados a  $\text{AlO}_6$  octaédricos nas devidas proporções, o que gera o composto  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Os tetraedros  $\text{SiO}_4$  são compostos por dois anéis com simetria hexagonal dispostos em camadas. Cada camada de anéis possui uma conformação em ângulo de  $30^\circ$  com relação à camada superior (ou inferior). O tetraedro de Berílio e o octaedro de Alumínio são conectados aos anéis de Silício e se conectam entre si, formando a base do cristal. Os íons alcalinos, com exceção do Li podem se localizar nos anéis de Si, enquanto impurezas de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  podem substituir átomos de  $\text{Al}^{3+}$ .

Na região de  $4,5 \mu\text{m}$  do espectro de absorção do Berilo, podemos encontrar uma série de bandas características. Tais bandas estão presentes em, praticamente todos os espectros de cristais da família Berilo. Essas bandas são constantes nos espectros devidos, principalmente, a sua origem na vibração de átomos constituintes dos cristais da família Berilo, ou seja, são originadas pela própria estrutura do Berilo. As bandas em  $8,2 \mu\text{m}$  e  $10,4 \mu\text{m}$  estão relacionadas às vibrações do  $\text{SiO}_4$ , enquanto a banda em  $12,5 \mu\text{m}$  está associada aos anéis de Si. Algumas bandas, às quais podemos chamar espúrias, estão presentes apenas em espectros de amostras naturais e foram associadas à presença de  $\text{CO}_2$ .

## 1.2 - A água

A presença de moléculas de água em cristais de Berilo também representa uma constante em espectros de absorção. Estudo detalhado feito por Wichersheim e Buchanan [11] mostrou que, na análise de berilos, alguns espectros foram interpretados como sendo hidroxilas. Dependendo da localização e direção dessas moléculas, o Berilo pode ser associado a cristais do tipo I ou do tipo II [12,26]. O fator que diferencia um

tipo do outro é, basicamente, a orientação da molécula e, conseqüentemente, a faixa de absorção de infravermelho.

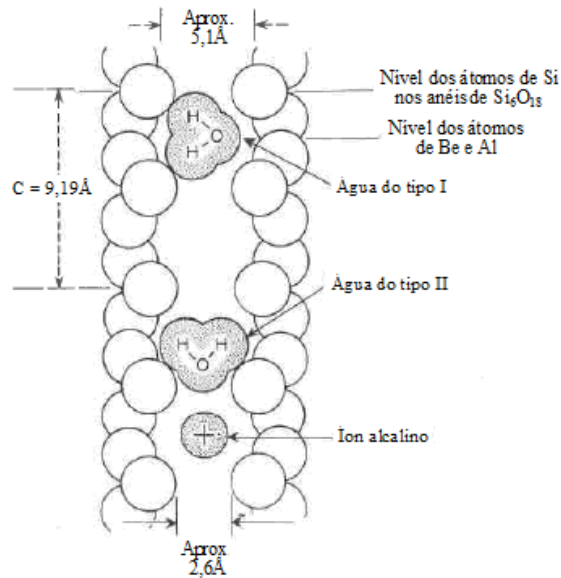


Figura 6: Corte dos canais do Berilo, no eixo  $c$  do cristal, vertical ao diagrama [5].

Essa diferença é originada pela influência de alcalinos intersticiais em espectros do tipo II. Essa influência se dá através do campo elétrico dos íons alcalinos, que modificam os modos vibracionais e rotacionais das moléculas de água. Outro fator observado é a posição das moléculas de água entre os anéis de Si e não dentro dos anéis, como havia sido reportado até o momento [5]. Também deve ser destacado que Wood e Nassau encontraram diferentes intensidades de espectro de um cristal para outro, todas pertencendo a moléculas de água, e através da interpretação destes espectros, vê-se a possibilidade de rotação das moléculas de água. Foram sugeridos muitos ângulos de rotação da molécula da água no Berilo [12].

Na sua grande maioria, destaca-se a presença de moléculas de água do Tipo I em berilos naturais. As moléculas do Tipo II estão presentes em várias ocorrências de berilos [5, 8, 11], com variação de intensidade de absorção óptica. O Berilo, quando contém íons substitucionais de Cromo de forma suficiente a fornecer uma coloração verde forte ao cristal é denominado Esmeralda. No espectro de absorção, as faixas

correspondentes ao Cromo estão posicionadas entre 4300 e 6000 Å. Foi observado por Wood e Nassau [8] que os íons  $\text{Cr}^{+3}$  são substitucionais ao  $\text{Al}^{+3}$  na coordenação octaédrica. Tal substituição não provoca efeitos de diferenças de cargas ou estruturais devido à isovalência (mesma valência)[25] e à pequena diferença de raio atômico do íon substitucional. Porém, a cor esverdeada da Esmeralda pode ocorrer em cristais com uma quantidade inexpressiva de íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Nesse caso, o Vanádio é o elemento comum a todas as amostras que apresentaram cor esverdeada da Esmeralda, mas não contém Cromo suficiente para estabelecer a cor verde forte. Associaram, portanto, íons  $\text{V}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  como responsáveis pela cor verde do cristal. Sua conclusão foi que a coloração esverdeada da esmeralda pode ser atribuída tanto ao Cromo quanto ao Vanádio, íons substitucionais ao Alumínio. Também visualizam a possibilidade de ocorrência de Cromo e Vanádio concomitantemente como íons responsáveis pela cor esverdeada.

## CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 - Espectroscopia de Impedância Elétrica

Com o intuito de investigação das propriedades elétricas de materiais, iniciaremos com uma apresentação das bases teóricas relacionadas às mesmas.

Uma das propriedades de materiais é a resistência elétrica ( $R$ ), que pode ser descrita, em princípio, pela lei de Ohm [13, 23]:

$$U = RI \quad (2.1)$$

sendo  $U$  a tensão aplicada e  $I$  é a corrente elétrica. A lei de Ohm, da forma como foi estabelecida pela equação 2.1, é válida para qualquer valor de tensão e corrente, é independente da frequência e os valores da tensão alternada e da corrente sempre estão em fase.

Na grande maioria das aplicações em Física do Estado Sólido, a lei de Ohm não é válida para qualquer valor de tensão. Nesse caso, podemos definir a impedância elétrica como uma propriedade característica de um material, relacionada à capacidade do mesmo em apresentar resistência à passagem de corrente elétrica. Aparentemente, as definições de resistência e de impedância elétrica são as mesmas. No entanto, a definição de impedância elétrica não é limitada pela tensão ou pela frequência. Além disso, não há nenhuma limitação em termos da fase da tensão e da corrente elétrica. Portanto, a definição de impedância elétrica ( $Z$ ) pode ser dada pela relação a seguir:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (2.2)$$

Dessa forma, para determinação da impedância elétrica de um material, aplicamos uma tensão alternada ao material e medimos a corrente elétrica resultante.

Porém, pode haver uma diferença de fase ( $\varphi$ ) entre a tensão aplicada e a corrente, representada na figura 7.

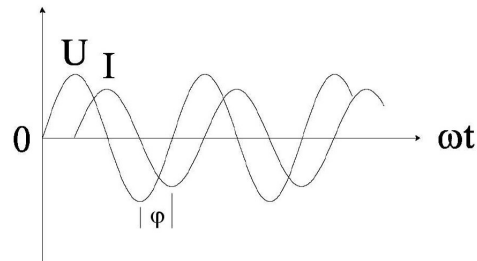


Figura 7: Tensão elétrica  $U(t)$  e corrente elétrica  $i(t)$  em função da frequência ( $\omega$ )

A tensão, nesse caso, pode ser representada por:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (2.3)$$

onde  $U_0$  é a amplitude máxima do sinal. A relação entre a frequência radial ( $\omega$ ) e a frequência em Hertz ( $f$ ) é dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.4)$$

Já a corrente elétrica está defasada de  $\varphi$  com relação à tensão e pode ser representada por:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.5)$$

Então, utilizando a equação 2.2 e as relações 2.3 e 2.5, temos:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.6)$$

sendo a impedância escrita em termos dos parâmetros  $Z_0$  e  $\varphi$ .

Podemos utilizar a relação de Euler para representar as grandezas  $U(t)$  e  $I(t)$  no plano complexo. Nesse caso, temos:

$$U(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad \text{e} \quad I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (2.7)$$

e, portanto:

$$Z^* = |Z| e^{i\varphi} = Z' + Z'' \quad (2.8)$$



sendo  $Z'$ , equivalente à resistência elétrica do material, em sistemas puramente resistivos, e  $Z''$  é equivalente à reatância elétrica. A relação entre as grandezas real e imaginária pode ser visualizada através do gráfico representado na figura 8.

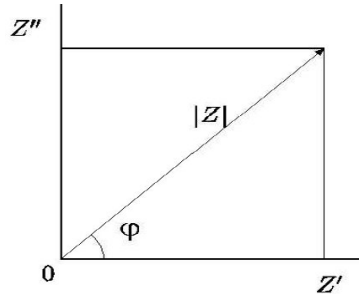


Figura 8: Impedância Real x Impedância Imaginária em coordenadas polares.

A partir dos elementos da figura 8, podemos obter  $\varphi$

$$\Phi = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \text{ e } |Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (2.9)$$

Aplicando a transformada de Fourier às equações diferenciais que representam o comportamento da tensão com a corrente elétrica, temos as seguintes relações:

Tabela 1: Associação entre elementos de circuito e equações de impedância.

Elemento de circuito	Equação diferencial	Equação de impedância
Resistor	$U = RI$	$Z = R + 0j$
Capacitor	$U = \frac{1}{C} \cdot \frac{d^2l}{dt^2}$	$Z = 0 - j \frac{1}{\omega C}, \quad \omega = 2\pi f$
Indutor	$U = L \frac{dI}{dt}$	$Z = 0 + j\omega L, \quad \omega = 2\pi f$

Os termos  $Z'$  e  $Z''$  são respectivamente: a reatância capacitiva e a reatância indutiva do material.

No caso ideal, o gráfico de  $Z'$  em função de  $Z''$  é representado pela figura 9.

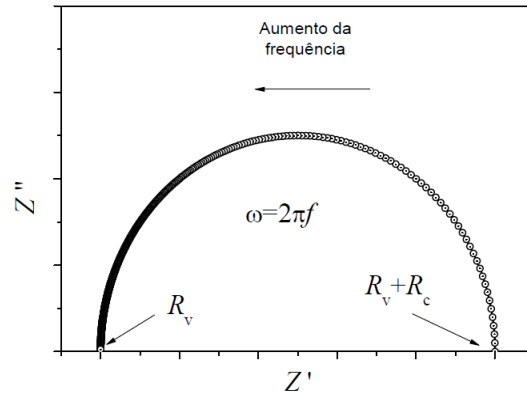


Figura 9: Representação de  $Z''$  em função de  $Z'$ .

Essa representação permite estimar os valores da resistência do *bulk* ( $R_v$ ) e do contato ( $R_c$ ). Além disso, mostra o comportamento da reatância do material. Na figura 9, está representado o caso ideal. Nas análises de materiais, há uma superposição de funções, as quais, na maioria das vezes, não permitem uma investigação precisa. É necessária utilização de métodos estatísticos e numéricos para estimativa das grandezas físicas associadas ao material.

Outras grandezas físicas que podem ser analisadas para investigação e caracterização de materiais são a admitância elétrica  $Y$ , a função módulo elétrico  $M$  e a constante dielétrica  $\epsilon$ , as quais são descritas, respectivamente, pelas equações a seguir (todas são grandezas complexas):

$$Y^* \equiv Z^{-1} = Y' + iY'' \quad (2.10)$$

$$M^* = i\omega C_c Z = M' + M'' \quad (2.11)$$

$$\epsilon^* \equiv M^1 = \frac{y}{I\omega c_c} = \epsilon' + \epsilon'' \quad (2.12)$$

Onde  $C_c = \frac{\epsilon_0 A}{d}$  é a capacitância elétrica no vácuo para eletrodos de área  $A$

separados por uma distância  $d$ , sendo  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  F/m a permissividade elétrica no vácuo. As relações de Kramers-Kronig permitem conhecer a grandeza imaginária, dada

à grandeza real (ou vice-versa) [24]. Para materiais isolantes, embora todas as grandezas possam ser investigadas, a determinação da constante dielétrica complexa pode ser particularmente mais interessante.

## 2.2 - Processos Ópticos

A espectroscopia óptica tem sido amplamente utilizada nos últimos tempos, com a finalidade de investigação, principalmente, das estruturas de sólidos cristalinos. Para isto foi introduzida a função dielétrica  $\varepsilon(\omega, k)$ , no intuito de analisar as respostas de um cristal a um campo eletromagnético[1]. Em termos da teoria de bandas, a função dielétrica depende sensivelmente da estrutura eletrônica de um cristal. Na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, o vetor de onda da radiação é muito pequeno, comparado ao vetor da rede recíproca. Nesse caso, a função dielétrica pode ser escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.2.1)$$

sendo  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$ , respectivamente, a parte real e a parte imaginária da função dielétrica. No entanto, a função dielétrica não pode ser obtida experimentalmente de forma direta. As grandezas acessíveis por métodos experimentais[14] são a reflectância  $R(\omega)$ , o índice de refração  $n(\omega)$  e o coeficiente de extinção  $K(\omega)$ .

Com o intuito de obtenção das grandezas físicas relevantes, podemos definir o coeficiente de reflectividade  $r(\omega)$  como sendo a razão entre a intensidade do campo elétrico da onda refletida  $E_{refl}$  e a intensidade do campo elétrico da onda incidente:

$$\frac{E_{refl}}{E_{inc}} \cong r(\omega) = \rho(\omega)e^{i\varphi(\omega)} \quad (2.2.2)$$

onde  $\rho(\omega)$  e  $\phi(\omega)$  são, respectivamente, a intensidade e a fase da reflectividade. Uma vez definido o coeficiente de reflectividade, os índices de refração e o coeficiente de extinção podem ser relacionados através da seguinte expressão:

$$r(\omega) = \frac{n + iK - 1}{n + ik + 1} \quad (2.2.3)$$

Assim, a função dielétrica pode, finalmente, ser derivada, conforme a equação a seguir:

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} \cong n(\omega) + ik(\omega) \cong N(\omega) \quad (2.2.4)$$

sendo  $N(\omega)$  o índice de refração complexo. Trabalhando a equação anterior, podemos determinar as partes real e imaginária da função dielétrica, as quais são escritas conforme as equações:

$$\epsilon'(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{e} \quad \epsilon''(\omega) = 2nk \quad 2.2.5$$

Portanto, a partir da reflectância, podemos obter as principais grandezas físicas associadas a processos ópticos em cristais.

## 2.3 - Difração de Raios-X

Basicamente,[15] o espalhamento de ondas eletromagnéticas por cristais depende da estrutura cristalina e da frequência da onda. Em casos onde o comprimento de onda é da ordem do parâmetro de rede do sistema cristalino, então os feixes são difratados em ângulos suficientes para que o fenômeno possa ser observado.

Sir Lawrence Bragg [16] deduziu uma fórmula matemática para simplificar as análises de difração. A conclusão de Bragg foi que existe interferência construtiva, caso caminho óptico percorrido pela onda eletromagnética for múltiplo inteiro da distância de caminho óptico entre planos de difração do comprimento de onda  $\lambda$ . Esta fórmula

ficou conhecida como fórmula de Bragg [15,16]. Em outras palavras, se as ondas refletidas por planos de cristais interferirem construtivamente, então os feixes difratados podem ser observados. A figura a seguir representa ondas incidentes em um ângulo  $\theta$  sobre planos cristalinos.

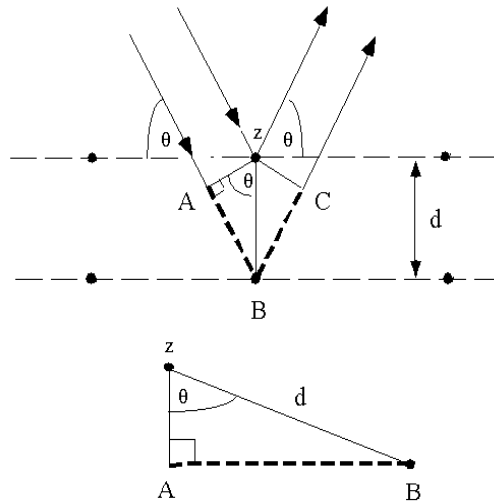


Figura 10: Representação das condições para difração.

Pela análise da figura 10, temos:

$$\sin\theta = \frac{\overline{AB}}{d} = \frac{\overline{CB}}{d}$$

A diferença de caminho óptico é dada por :

$$\overline{AB} + \overline{CB} = 2d\sin\theta$$

Por outro lado, uma condição de difração é dada por:

$$\overline{AB} + \overline{CB} = n\lambda$$

sendo  $n$  um inteiro. Conseqüentemente, a condição de difração de Bragg é satisfeita através da seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

A técnica de difração de raios-X é um método de pesquisa da estrutura da matéria nas dimensões atômicas e moleculares que permite a determinação exata dos raios atômicos e ângulos de valência no estado sólido e cristalino. Apresenta maior sensibilidade principalmente em relação aos elementos de menor massa atômica, como Silício, Alumínio, Berílio, entre outros, mas tem como desvantagem a necessidade de cristais difratores, dispositivos para os cristais difratores, colimadores, e conseqüentemente, equipamentos mais onerosos e ensaios de maior custo. Originado na experiência fundamental de Max Von Laue em 1912, o qual fez submeter um feixe policromático de raios X em um cristal de ZnS (sulfeto de zinco) seguido de um filme fotográfico, obtendo uma impressão de pontos que provaram a natureza ondulatória dos raios X e a natureza corpuscular da matéria. A partir desta experiência inicial chegamos hoje a equipamentos extremamente sofisticados. Nos dias de hoje praticamente todos os materiais podem ser analisados em difratômetros.

## 2.4 - Fluorescência

O fenômeno de luminescência é caracterizado por efeitos de emissão de radiação por transição eletrônica[17]. Há dois tipos de luminescência: fosforescência e fluorescência.

Nesse trabalho, não serão tratados, com detalhes, os fenômenos de fosforescência. Basicamente, são fenômenos relacionados ao decaimento de elétrons de estados tripletos excitados com o mesmo spin do estado fundamental. As taxas de emissão são da ordem de  $100 \text{ s}^{-1}$  -  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , ou seja, o tempo de decaimento está entre milisegundos e segundos.

Já a fluorescência é caracterizada por emissão de elétrons de estados singletos excitados. [18] A taxa de emissão de fluorescência é da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  e o tempo da

taxa de decaimento é da ordem de 10 ns. A energia ganha pelo sistema pode ser emitida sob a forma de radiação de mesmo comprimento de onda da radiação incidente, embora decaimentos não-radiativos possam ocorrer no processo de emissão. No fenômeno de fluorescência, a energia da onda emitida é menor do que a da onda incidente e, portanto, de maior comprimento de onda. O esquema a seguir representa o processo de fluorescência.

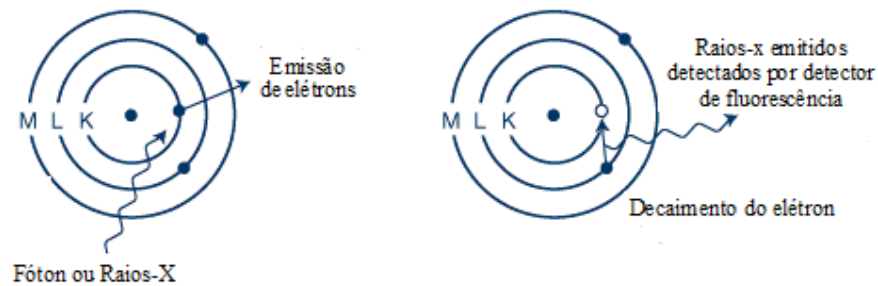


Figura 11: Esquema mostrando o fenômeno natural da Fluorescência.

Na fluorescência por raios-X, são permitidas análises químicas não destrutivas, sem uso de calibração individual (utilizando parâmetros fundamentais), [19] com preparação simplificada das amostras e detecção comparável às técnicas de absorção atômica. Baseada nas medidas das intensidades de raios-X, onde a emissão pode ser feita de várias maneiras, com excitação de partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons, excitação por raios-X, partículas alfa e beta, raios gama e tubos de raios-X. Os raios incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características dos elementos e cujas intensidades são relacionadas com a concentração.

## 2.5 - Espectroscopia no Infravermelho

Desde Isaac Newton, que observou a luz solar se decompondo em um prisma, passando por Herchel,[17] que descobriu que um aumento de temperatura era promovido por um raio não visível a olho nu, e Coblentz, que pesquisou vários

espectros de diferentes substâncias, orgânicas e inorgânicas, e até hoje muitos dos espectros deste são usados, devido à forma criteriosa com que estes espectros foram obtidos. É uma importante técnica de espectroscopia, um caminho fácil para identificar a presença de certos grupos funcionais nas moléculas,[18] como também pode ser usado juntando uma coleção de bandas de absorção para confirmar a identidade de um composto puro ou detectar a presença de impurezas específicas.

Chamamos de radiação infravermelha uma região do espectro eletromagnético entre a luz visível e a região de microondas, largamente usada entre 4000 e 666  $\text{cm}^{-1}$ .

Energia em função do tempo é o caminho para gravar o espectro, além do tempo em função da frequência. A técnica usada neste trabalho, FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier), é recente, começou a ser usada no início da década de noventa. A transformada de Fourier nos permite converter a intensidade do espectro em função do tempo para a intensidade em função da frequência, conforme a equação:

$$A(r) = \sum x(k) \exp\left(\frac{-2\pi i r k}{N}\right) \quad 2.5.1$$

Onde  $A(r)$  e  $x(k)$  são domínios da frequência e pontos domínio do tempo, respectivamente, para um espectro de  $N$  pontos.

Compostos orgânicos e inorgânicos, possuindo ligações covalentes, podem absorver frequências de radiação na região do infravermelho, como sendo a região vibracional do IV, conhecida como região do infravermelho. A absorção de energia faz com que as moléculas excitadas passem para o estado de maior energia, onde esta absorção é quantizada e frequências selecionadas são absorvidas pela molécula, onde as mudanças de energia ocorrem na ordem de 2 a 10 kcal/mol. É nesta faixa de energia que temos as frequências vibracionais de estiramento (*stretching*) e deformação (*bending*), encontradas em muitas moléculas com ligações covalentes. Com a absorção



da energia, aumentam as amplitudes dos movimentos vibracionais das ligações da molécula. Todas as moléculas têm energia distribuída por toda sua estrutura provocando estiramento e contração, em outra situação provocando oscilação dos átomos para frente e para trás, que pode ser no plano ou fora dele. Daí, cada grupo funcional tem suas bandas de absorção, e a maior parte deles está no grupo IV, e não muda de um composto para outro, como também cada grupo funcional apresenta absorções características. Sendo assim, ele é utilizado para identificar grupos funcionais presentes nas moléculas, desta maneira ajudando com mais informações na identificação da molécula.

Na região de temperatura ambiente, as energias térmicas ( $kT$ ) são muito menores do que as energias dos estados vibracionais e, portanto, o sistema se encontra no estado fundamental de vibração. As transições são, então, de  $v = 0$  a  $v = 1$ .

Por outro lado, as energias térmicas são muito maiores do que as energias dos estados rotacionais e os níveis são ocupados de acordo com a distribuição de Boltzmann. Portanto, os espectros serão caracterizados não somente pelas transições entre os estados vibracionais, mas, também, pelos estados rotacionais que compõem o grupo de níveis de cada estado vibracional.

A figura 12 representa as transições no espectro de infravermelho.

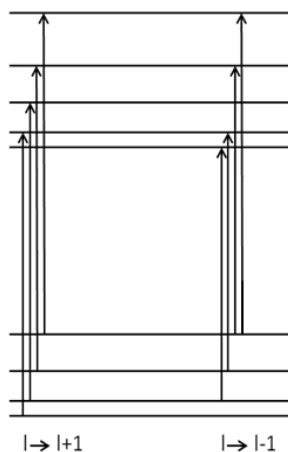


Figura 12: diagrama representando transições ópticas.

# CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS

## 3.1 - Fluorescência – EDX

No processo de emissão por fluorescência de raio-X, as energias de transição eletrônica são medidas por dois sistemas:

- dispersão por comprimento de onda (Wave length Dispersive Ray Fluorescence), que utiliza cristais difratores, detectores e cintiladores, onde os detectores são utilizados para medidas de raios-X de baixas energias e cintiladores para a alta energia;
- sistema EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) que usa um detector de alta resolução de silício (Lítio) capaz de produzir pulsos elétricos proporcionais as energias dos Raios-X.

Os equipamentos de espectroscopia de fluorescência, normalmente têm três partes básicas, uma fonte de luz, um porta-amostra e um detector, conforme figura 13.

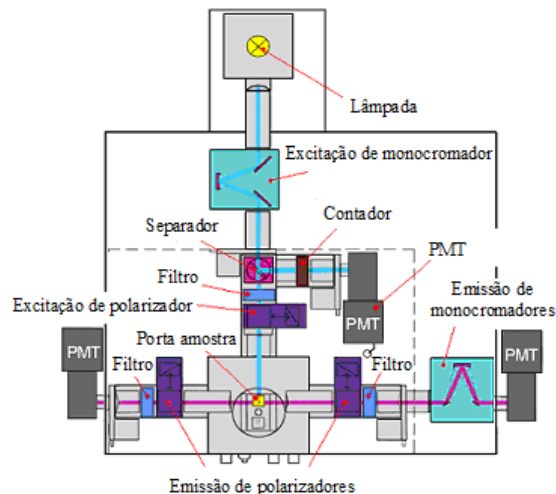


Figura 13: Esquema do equipamento de Difração de raios-X.

Além disto, o comprimento de onda deve ser regulável, o sinal do detector deve ser manipulável, e o sinal do detector acoplado a um microcomputador dotado de software adequado para compilação e análise de dados.

Espectros obtidos através deste equipamento nos dão dois tipos de medidas, a qualitativa e a quantitativa, ou seja, podemos observar os tipos diversos constituintes nas amostras, como também as quantidades estequiométricas presentes nas amostras.

Trata-se de uma técnica não destrutiva que permite a investigação dos elementos presentes na amostra, usando uma fonte de elevada energia de raios-X ou gama provocando a excitação dos átomos da amostra que se pretende analisar. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da amostra pelo efeito fotoelétrico nos níveis K-L e, depois, parando o estímulo, eles voltam aos seus níveis normais de energia e, então, podem ser observados os fótons das transições eletrônicas. O espectro é único para cada transição, ou seja, para cada elemento, permitindo assim a sua identificação. Em análise com equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da marca SHIMADZU, Modelo EDX-700 HS (figura 15), foram obtidos espectros de amostras de  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{16}$ , agrupadas por tonalidade, sendo EMD1, amostra na tonalidade verde clara, EMD2, amostra de tonalidade verde média e EMD3, amostra de tonalidade verde escura, escolhidas ao acaso de um lote maior. Os minerais foram prensados em uma prensa de capacidade máxima de 12 toneladas (ver figura 14.), moídos num almofariz de ágata e peneirados em peneira de 0,01 mm, as amostras passaram por prensagem de 6 toneladas, por 10 minutos, visto que a cor neste berilo é um fator de diferenciação, e está relacionado com a existência de átomos de cromo e/ou vanádio em substituição a átomos da rede.



*Figura 14: Prensa hidráulica, almofariz de ágata e peneira graduada*



*Figura 15: Equipamento de fluorescência de raio-X.*

Os dados obtidos dentro da capacidade do equipamento também têm certa limitação, pois há dificuldades de leitura em elementos químicos com pequena massa atômica, especificamente no mineral em questão, o Be, onde o equipamento não apresenta dados satisfatórios.

### 3.2 - Difração – DRX

Neste trabalho, foram usadas amostras de berilo em um difratômetro SHIMADZU 6000 (figura 15), sendo o potencial utilizado de 40 kV e a corrente de 30 mA,  $K\alpha$  com  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , contagem de 1 segundo por ponto, com abertura de varredura de 5 a 75 graus. As medidas foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA) da Universidade Federal de Mato Grosso.



*Figura 16: Equipamento de difração de raio-X.*

### 3.3 - Infravermelho – FTIR

Nas nossas análises foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier, modelo MB-series, da marca BOMEM, usando resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com faixa de operação de  $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$  um equipamento do Laboratório de Pesquisa e Química de Produtos Naturais (LPQPN) da Universidade Federal do Mato Grosso. Na figura 17 é apresentado o equipamento utilizado para as medidas de Infravermelho.



*Figura 17: Equipamento de FTIR.*

### 3.4 - Impedância

Na caracterização elétrica das amostras analisadas foram utilizados um equipamento de impedância Solartron, Modelo 1260, uma Interface Dielétrica e

regulador de temperatura; os parâmetros de frequência utilizados foram de  $10^6$  a  $10^2$  Hz, com 8 pontos de medida, sendo a tensão aplicada de 0,5 a 2 volts, com temperatura ambiente.. As medidas foram feitas no laboratório de Novos Materiais - Laboratório de Medidas Elétricas do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso.

As amostras utilizadas foram obtidas de um cristal único, denominado EMDP-Esc. Tais amostras foram serradas de um cristal maior, na direção de crescimento, através de um policorte, marca Lapidart, com diâmetro de 9 mm, e espessura de 1,5 mm, polidas com um lapidador, marca Lapidart (ver figura 18). As mesmas foram metalizadas com prata, numa metalizadora por evaporação no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos para melhorar contato com os eletrodos. O contato entre amostra e eletrodo foi feito por pressão por molas.



*Figura 18: Policorte e lapidador*

### 3.5 - Tratamento térmico

No tratamento térmico foi utilizado um forno elétrico com controle de temperatura (ver figura 19), em atmosfera natural, com tempo máximo de exposição ao calor de 4 horas, e temperatura máxima atingida de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , partindo da temperatura ambiente. As amostras foram pesadas em balança de precisão e submetidas ao tratamento térmico. Não foi realizado controle de atmosfera.



*Figura 19: Forno elétrico com controle de temperatura*

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS

Neste trabalho, as análises são feitas através de métodos analíticos que baseiam seus resultados na comparação de propriedades físicas das amostras com um padrão, ou uma série de padrões. Para detalhar nossos experimentos foram utilizadas várias técnicas de caracterização, tais como: Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX) e Impedância Dielétrica. Foram realizados tratamentos térmicos em amostras naturais, visando uma resposta estequiométrica e temperatura de falência da amostra, no que se refere à cor especificamente. Estudamos amostras de berilo verde, de várias tonalidades, em especial claras, médias e escuras, do tipo esmeralda, sendo todas de mesma origem, retiradas de um lote maior. A escolha deste berilo vem da necessidade de conhecermos melhor suas características, como também visualizar novas possibilidades de utilizações deste importante mineral. Portanto, o principal objetivo deste trabalho é a caracterização experimental da Esmeralda Natural, da família do Berilo.

### 4.1 - Estrutura cristalina da Esmeralda

A Esmeralda  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  pertence ao grupo espacial  $P6/mcc$ , estrutura cristalina hexagonal, com parâmetros de rede  $a = 9,2090 \text{ \AA}$  e  $c = 9,1970 \text{ \AA}$  e, portanto, razão  $\frac{c}{a} = 0,9967$ . Dentro do grupo espacial especificado acima, as posições dos átomos na Esmeralda são:



Tabela 2: Posições atômicas na Esmeralda.

Átomo	x/a	y/a	z/c
Al	0,3333	0,6667	0,2500
Be	0,5000	0,0000	0,2500
Si	0,3784	0,1156	0,0000
O	0,3092	0,2357	0,0000
O	0,4981	0,1447	0,1445

A figura 1, cuja réplica está apresentada na figura 17, a seguir, mostra a estrutura cristalina da Esmeralda.

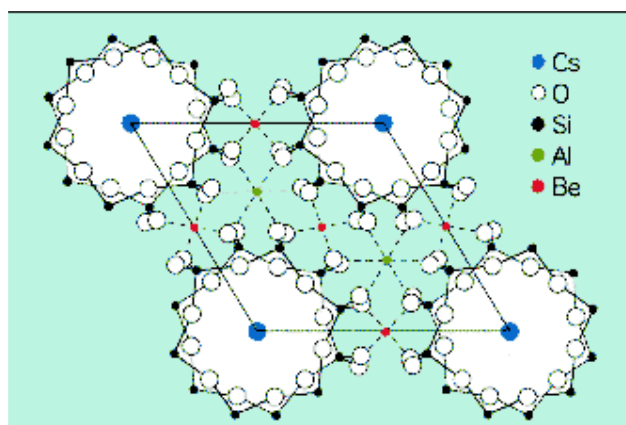


Figura 20: Projeção da estrutura cristalina da Esmeralda, grupo do Berilo

## 4.2 - Infravermelho (FTIR)

Em análise feita no espectrofotômetro de infravermelho, FTIR, modelo MB-Series, Marca Bomem, usando resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , as amostras selecionadas foram do tipo EMD2, que foram prensadas, maceradas, peneiradas e misturadas com KBr. Uma vez preparada a amostra, foi obtido o espectro de IV, como mostra a figura 18. As bandas destacadas na figura,  $3654\text{cm}^{-1}$ ,  $3592\text{ cm}^{-1}$  e  $1634\text{ cm}^{-1}$ , apontam a presença de um dos tipos de água (tipo II) [5, 8, 11].

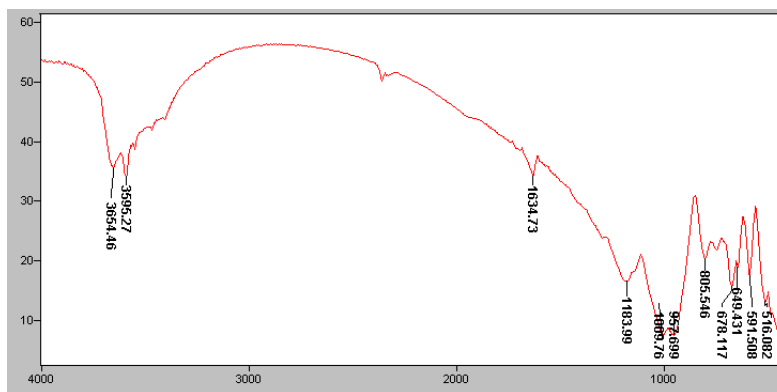


Figura 21: Espectro de  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , obtido por FTIR-próximo

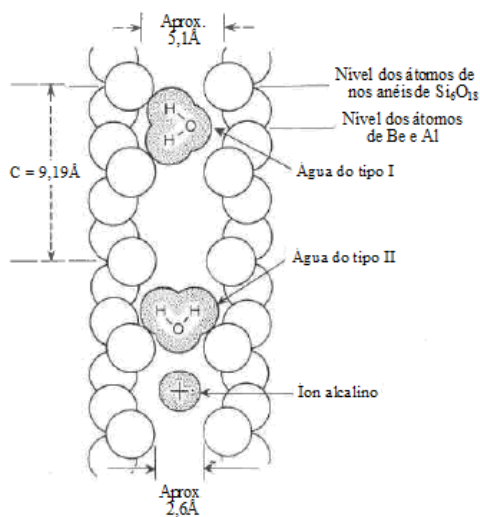


Figura 22: Corte dos canais do Berilo, eixo  $c$  do cristal vertical ao diagrama [5]

Segundo estudos experimentais [5, 8, 11], moléculas de água podem apresentar dois tipos de conformação (tipo I e tipo II). As amostras utilizadas nesse trabalho somente apresentaram, no espectro de IV, absorções devido à moléculas de água do tipo II. Porém, não podemos afirmar a inexistência de moléculas do tipo I, que foram observadas em cristais crescidos artificialmente.

As moléculas de água do tipo II foram associadas à presença de íons alcalinos nos canais de Si. Dessa forma, a presença de bandas intensas de água do tipo II sugere impurezas de íons alcalinos em amostras naturais de nosso lote. A rotação da molécula de água (tipo II) é provocada justamente pela interação com o íon alcalino. Essa análise

está em conformidade com estudos experimentais de amostras naturais de Esmeralda [5], independente da localidade das jazidas.

A ausência das bandas de moléculas de água do tipo I pode ser devido à grande intensidade das bandas de moléculas de água do tipo II. Esse comportamento sugere que amostras naturais de nosso lote possuem grande quantidade de impurezas de metais alcalinos, localizadas nos canais de Si.

### 4.3 - Fluorescência de raio-X (EDX)

Com o intuito de análise e caracterização dos responsáveis pela cor da Esmeralda, submetemos algumas das amostras à técnica de Fluorescência de raio-X. Os dados obtidos nos experimentos foram comparados às tabelas de referência do “Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences”(Mincryst Information Card). Fizemos o estudo de três tipos de amostra: clara (EMD1 ), média (EMD2) e escura (EMD3). Essa distinção entre as amostras é puramente visual, sem um critério maior, como quantidade de impurezas e caracterização de centros de cor.

Os gráficos apresentados nas figuras a seguir estão associados à medidas realizadas com as amostras EMD1.

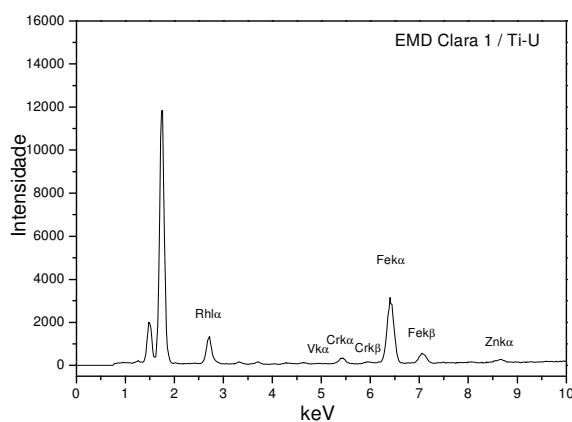


Figura 23: Espectro de EDX do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde clara (EMD1), canal Ti-U,.

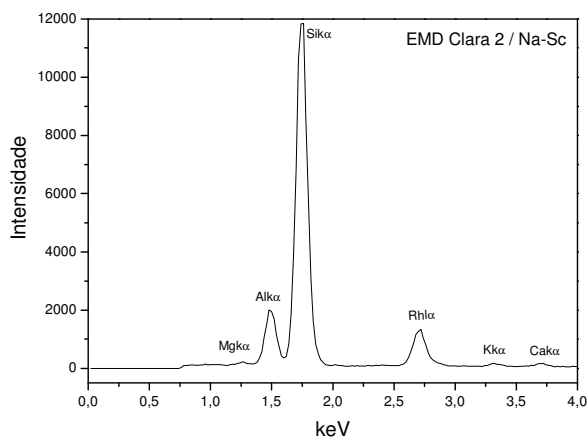


Figura 24: Espectro de EDX do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde clara (EMD1), canal Na-Sc

A tabela 3 apresenta a intensidade de cada pico associado ao elemento e à transição eletrônica induzida pelo feixe de raios-X.

Tabela 3: Intensidades dos picos de EDX da amostra EMD1.

Canal Ti-U			Canal Na-Sc		
Linha	keV	Cps/ $\mu$ A	Linha	keV	Cps/ $\mu$ A
TiK $\alpha$	4.5	0.145	Mgk $\alpha$	1.26	0.261
VK $\alpha$	4.96	0.211	AlK $\alpha$	1.48	5.809
CrK $\alpha$	5.40	2.253	SiK $\alpha$	1.74	37.028
CrK $\beta$	5.92	0.320	SiK $\beta$	1.84	0.819
MnK $\alpha$	5.92	0.462	PK $\alpha$	2.02	0.033
FeK $\alpha$	6.40	25.35	SK $\alpha$	2.30	0.017
FeK $\beta$	7.04	3.893	RhLL	2.38	0.122
NiK $\alpha$	7.48	0.241	RhL $\alpha$	2.70	4.373
CuK $\alpha$	8.04	0.251	KK $\alpha$	3.32	0.314
ZnK $\alpha$	8.64	1.344	KK $\beta$	3.58	0.049
RbK $\alpha$	13.40	2.593	CaK $\alpha$	3.70	0.233
RbK $\beta$	14.96	0.474	CaK $\beta$	4.00	0.033
MoK $\alpha$	17.46	0.752			
RhK $\alpha$ C	19.22	26.493			
RhK $\alpha$	20.16	16.092			
RhK $\beta$ C	21.54	5.071			
RhK $\beta$	22.72	2.360			

Os picos de Al e Si são naturais, devido à própria estequiometria do cristal, embora esses elementos possam apresentar características de defeitos substitucionais ou intersticiais. A alteração da valência do Al pode, inclusive, provocar alterações nos centros de cor do material. No entanto, a presença de impurezas de Cr e V são de extrema importância para as características da Esmeralda. Sua cor esverdeada é predominantemente devido às impurezas de Cr e V.

Na tabela 4, apresentada a seguir, estão apresentados os valores percentuais da quantidade de moléculas no cristal Esmeralda.

*Tabela 4: Percentuais de grupos moleculares, por EDX, na amostra EMD1.*

Análise	Resultados (%)	Linha	Intensidade (cps/ $\mu$ A)
SiO <sub>2</sub>	75.062	SiK $\alpha$	37.028
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.189	AlK $\alpha$	5.809
MgO	2.022	MgK $\alpha$	0.261
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.950	FeK $\alpha$	25.350
K <sub>2</sub> O	0.261	KK $\alpha$	0.314
CaO	0.154	CaK $\alpha$	0.233
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.153	CrK $\alpha$	2.253
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.076	P K $\alpha$	0.033
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.024	V K $\alpha$	0.211
TiO <sub>2</sub>	0.022	TiK $\alpha$	0.145
MnO	0.021	MnK $\alpha$	0.462
SO <sub>3</sub>	0.020	S K $\alpha$	0.017
ZnO	0.019	ZnK $\alpha$	1.344
Rb <sub>2</sub> O	0.014	RbK $\alpha$	2.593
NiO	0.005	NiK $\alpha$	0.241
CuO	0.004	CuK $\alpha$	0.251
MoO <sub>3</sub>	0.004	MoK $\alpha$	0.752

A grande porcentagem de Si e Al na Esmeralda é natural pela própria composição do cristal. Podemos destacar, no entanto, a presença de metais alcalinos, responsáveis pela presença de moléculas de água do tipo II, e de impurezas de Cr e V,

responsáveis pela cor esverdeada da Esmeralda. Dadas as características do equipamento utilizado, a detecção do berílio fica impossibilitada, visto que o mesmo não detecta elementos químicos com pequena massa atômica.

As figuras a seguir representam os espectros de EDX da amostra EMD2 (cor esverdeada média). Uma das características principais foi a presença de Cr nesse lote de amostras, assim como na EMD1, principal responsável pela cor da Esmeralda. A comparação com os resultados para a amostra EMD1 indica uma menor intensidade no pico de V.

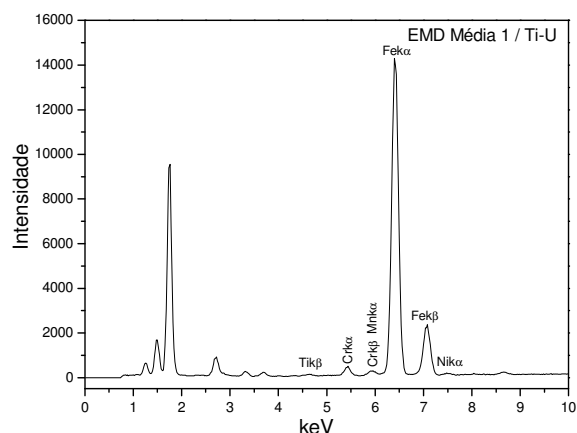


Figura 25: Espectro de EDX do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde média (EMD2), canal Ti-U

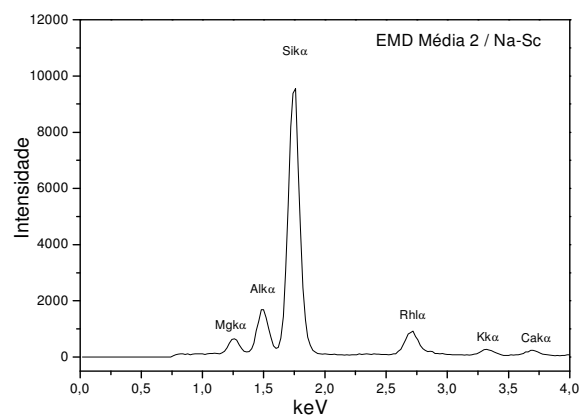


Figura 26: Espectro de EDX do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde média (EMD2), canal Na-Sc

Com relação à varredura Na-Sc, também não vemos diferenças dignas de nota, com relação aos resultados da amostra EMD1, a menos da presença de um pico de fósforo.

As tabelas 5 e 6, a seguir, apresentam as intensidades e posições (energia) dos picos de EDX para a amostra EMD2. A comparação desses resultados com os da amostra EMD1 mostram ausência de intensidade de picos de V e aumento nas intensidades dos picos Cr  $K\alpha$  e Cr  $K\beta$ . A estimativa era justamente a desse aumento nas intensidades, pela nossa observação visual da amostra, pela cor da Esmeralda EMD2. Isso foi comprovado pelo experimento de difração.

*Tabela 5: Intensidades dos picos de EDX da amostra EMD2.*

Canal Ti-U		
Linha	keV	(cps/ $\mu$ A)
Ti $K\alpha$	4.50	0.249
Fe $K\alpha$	4.64	0.413
Ti $K\beta$	4.92	0.035
Cr $K\alpha$	5.40	3.080
Cr $K\beta$	5.92	0.511
Mn $K\alpha$	5.92	1.418
Fe $K\alpha$	6.40	21.454
Fe $K\beta$	7.04	18.697
Ni $K\alpha$	7.48	0.567
Cu $K\alpha$	8.04	0.318
Zn $K\alpha$	8.64	1.058
Rb $K\alpha$	13.36	3.123
Sr $K\alpha$	14.14	0.493
Rb $K\beta$	14.96	0.531
Mo $K\alpha$	17.44	6.606
Rh $K\alpha$ C	19.18	6.606
Rh $K\alpha$	20.18	15.935
Rh $K\beta$ C	21.44	4.763
Ca $K\beta$	22.72	2.604

Canal Na-Sc		
Linha	keV	(cps/ $\mu$ A)
	1.26	1.655
	1.48	4.784
	1.74	29.888
Si $K\beta$	1.83	0.661
	2.01	0.019
	2.30	0.049
RhLL	2.38	0.078
	2.70	2.955
	3.32	0.597
K $K\beta$	3.58	0.084
	3.70	0.448
Ca $K\beta$	4.01	0.063

Tabela 6: Percentuais de grupos moleculares, obtidos por EDX, na amostra EMD2.

Análise	Resultados (%)	Linha	Intensidade
SiO <sub>2</sub>	62.371	SiK $\alpha$	29.888
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.459	AlK $\alpha$	4.784
MgO	12.577	MgK $\alpha$	1.655
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.389	FeK $\alpha$	121.454
K <sub>2</sub> O	0.456	K K $\alpha$	0.597
CaO	0.272	CaK $\alpha$	0.448
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.191	CrK $\alpha$	3.080
MnO	0.061	MnK $\alpha$	1.418
SO <sub>3</sub>	0.053	S K $\alpha$	0.049
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.040	P K $\alpha$	0.019
MoO <sub>3</sub>	0.037	MoK $\alpha$	6.606
TiO <sub>2</sub>	0.034	TiK $\alpha$	0.249
Rb <sub>2</sub> O	0.019	RbK $\alpha$	3.123
ZnO	0.017	ZnK $\alpha$	1.058
NiO	0.014	NiK $\alpha$	0.567
CuO	0.006	CuK $\alpha$	0.318
SrO	0.003	SrK $\alpha$	0.493

Com relação à quantidade de impurezas (tabela 6), podemos confirmar o aumento na intensidade do pico do P, bem como o aumento na quantidade dos metais alcalinos, o que sugere uma maior concentração de moléculas de água tipo II.

As figuras 27 e 28 apresentam os espectros de EDX de um lote de amostras EMD3 (Esmeralda esverdeado-escuras).



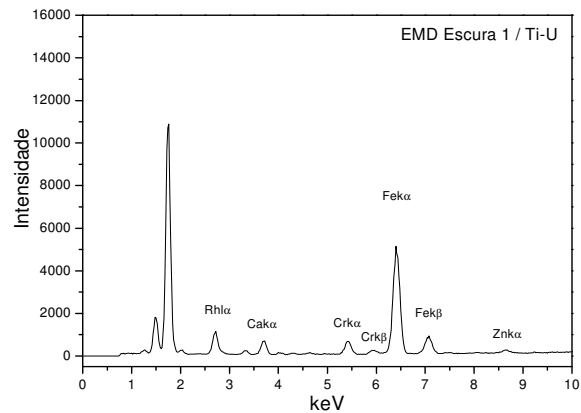


Figura 27: Espectro de EDX do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde escura (EMD3), canal Ti-U

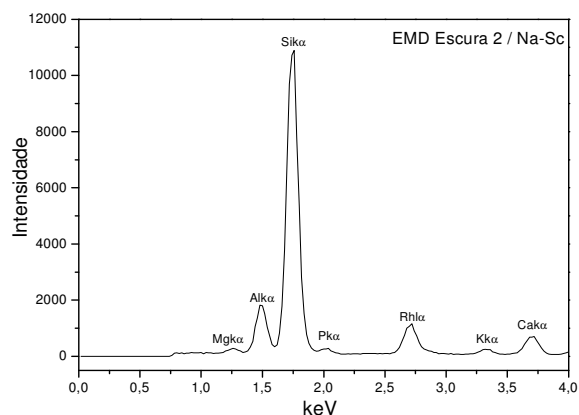


Figura 28: Espectro de EDX do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde escura (EMD3), canal Na-S

A comparação dos espectros da amostra EMD3 com as demais indica uma diminuição drástica na intensidade do pico de Si, o que pode estar relacionado não à diminuição na quantidade de átomos de Si no material, mas à modificação das interações de Si com seus vizinhos, principalmente pelo aumento na quantidade de impurezas de metais alcalinos.

As tabelas 7 e 8 apresentam as intensidades dos picos, no caso das amostras EMD3.

Tabela 7: Intensidades dos picos de EDX da amostra EMD3.

Canal Ti-U		
Linha	keV	(cps/µA)
	2.68	7.180
CaK $\alpha$	3.68	4.123
CrK $\alpha$	5.40	4.056
CrK $\beta$	5.92	0.622
MnK $\alpha$	5.90	0.988
FeK $\alpha$	6.40	42.155
FeK $\beta$	7.04	6.597
NiK $\alpha$	7.48	0.314
CuK $\alpha$	8.04	0.324
ZnK $\alpha$	8.64	1.447
GaK $\alpha$	9.26	0.112
RbK $\alpha$	13.36	3.061
Y K $\alpha$	14.94	0.569
RbK $\beta$	14.96	0.520
MoK $\alpha$	17.46	0.289,
RhK $\alpha$ C	19.20	25.553,00
RhK $\alpha$	20.18	16.042,00
RhK $\beta$ C	21.44	5.324,00
RhK $\beta$	22.74	2.214,00

Canal Na-Sc		
Linha	keV	(cps/µA)
MgK $\alpha$	1.26	0.446
AlK $\alpha$	1.48	5.295
SiK $\alpha$	1.74	34.486
P K $\alpha$	2.00	0.522
RhLL	2.38	0.135
RhL $\alpha$	2.70	3.650
K K $\alpha$	3.32	0.548
CaK $\alpha$	3.70	1.779
CaK $\beta$	4.00	0.249
MgK $\alpha$	1.26	0.446

Tabela 8: Percentuais de grupos moleculares, obtidos por EDX, na amostra EMD3.

Análise	Resultados (%)	Linha	Intensidade (cps/ $\mu$ A)
SiO <sub>2</sub>	71.348	SiK $\alpha$	34.486
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.193	AlK $\alpha$	5.295
MgO	3.550	MgK $\alpha$	0.446
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.661	FeK $\alpha$	42.155
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.207	P K $\alpha$	0.522
CaO	1.191	CaK $\alpha$	1.779
K <sub>2</sub> O	0.458	K K $\alpha$	0.548
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.285	CrK $\alpha$	4.056
MnO	0.047	MnK $\alpha$	0.988
ZnO	0.023	ZnK $\alpha$	1.447
Rb <sub>2</sub> O	0.018	RbK $\alpha$	3.061
NiO	0.008	NiK $\alpha$	0.314
CuO	0.006	CuK $\alpha$	0.324
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003	Y K $\alpha$	0.569
MoO <sub>3</sub>	0.002	MoK $\alpha$	0.289
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	GaK $\alpha$	0.112

A comparação entre os valores apresentados na intensidade dos picos (tabela 7) e nas quantidades de grupos moleculares (tabela 8) com os resultados das amostras EMD1 e EMD2 mostram a ausência de V, mais uma vez, e um novo aumento na intensidade dos picos do Cr. No entanto, houve uma diminuição na proporção de grupos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podemos supor que a alteração na cor da Esmeralda se deve à diminuição na quantidade de Vanádio na amostra e não à diminuição na proporção de Cr.

Podemos verificar através da tabela 5, que a diminuição na quantidade de grupos SiO<sub>2</sub> e a diminuição na intensidade do pico de Si k $\alpha$  estão associados ao aumento considerável nas intensidades dos picos de metais alcalinos, assim como em

suas proporções na amostra. Isso indica que moléculas de água do tipo II podem afetar consideravelmente as interações de outros grupos no material.

A figura 26 apresenta novamente todos os espectros de EDX das amostras EMD1, EMD2 e EMD3, para efeito de comparação. As tabelas 9 e 11 apresentam todos os valores de intensidade do pico de EDX para todas as amostras (EMD1, EMD2 e EMD3) para os canais Ti-U e Na-Sc, respectivamente. A tabela 10 apresenta exclusivamente os valores associados aos elementos de interesse para a caracterização da Esmeralda. As proporções dos elementos nas amostras de Esmeralda estão apresentadas na tabela 12.

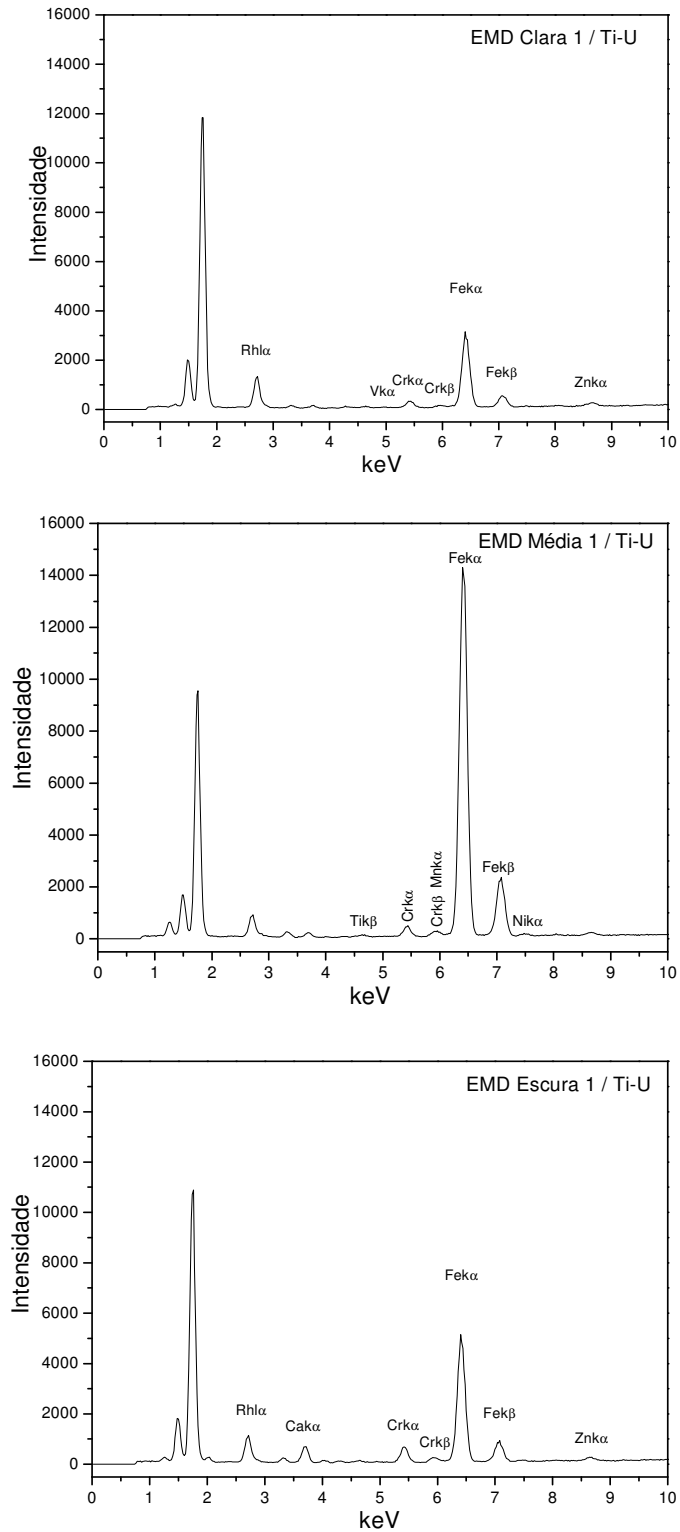


Figura 29: Espectros das amostras EMD1, EMD2 e EMD3 no canal Ti-U

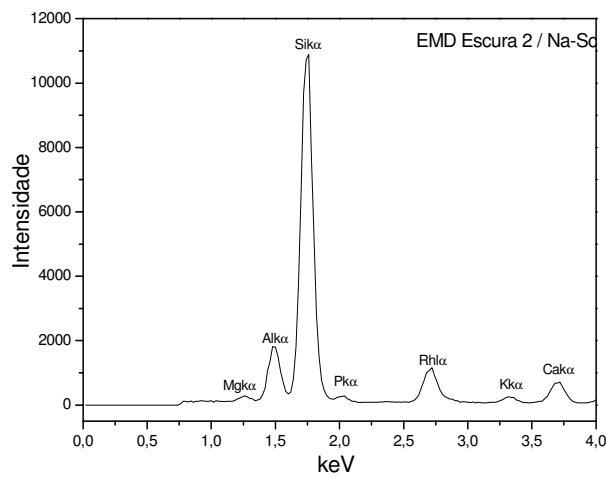
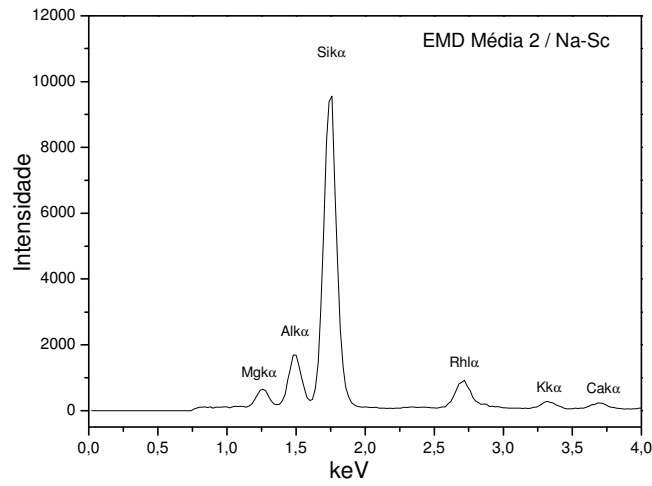
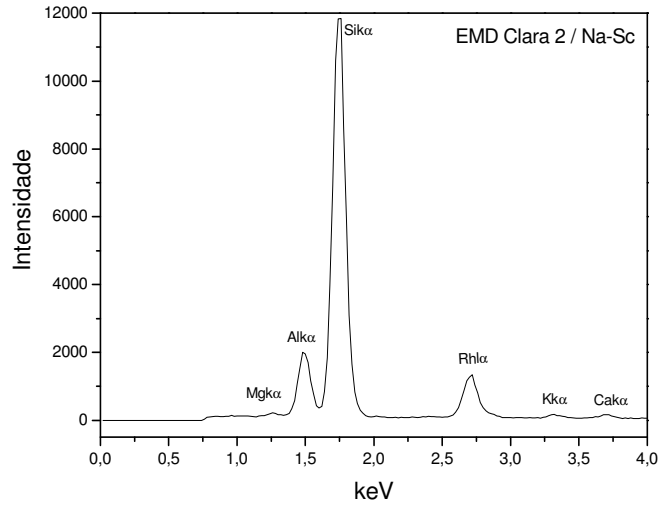


Figura 30: Espectros das amostras EMD1, EMD2 e EMD3 no canal Na-Sc.

Tabela 9: Picos de EDX nas amostras EMD1, EMD2 e EMD3, no canal Ti-U.

Linha	E (keV)	I (cps/ΔA)		
		EMD1	EMD2	EMD3
RhLα	2.68	-----	-----	7.180
CaKα	3.68	-----	-----	4.123
TiKα	4.50	0.145	0.249	-----
FeKα	4.64	-----	0.413	-----
TiKβ	4.92	-----	0.035	-----
VKα	4.96	0.211	-----	-----
CrKα	5.40	2.253	3.080	4.056
CrKβ	5.92	0.320	0.511	0.622
MnKα	5.92	0.462	1.418	0.988
FeKα	6.40	25.35	21.454	42.155
FeKβ	7.04	3.893	18.697	6.597
NiKα	7.48	0.241	0.567	0.314
CuKα	8.04	0.251	0.318	0.324
ZnKα	8.64	1.344	1.058	1.447
GaKα	9.26	-----	-----	0.112
RbKα	13.40	2.593	3.123	3.061
SrKα	14.14	-----	0.493	-----
YKα	14.94	-----	-----	0.569
RbKβ	14.96	0.474	0.531	0.520
MoKα	17.46	0.752	6.606	0.289
RhKαC	19.22	26.493	6.606	25.553
RhKα	20.16	16.092	15.935	16.042
RhKβC	21.54	5.071	4.763	5.324
RhKβ	22.72	2.360	2.604	2.214

Tabela 10: Picos associados à caracterização da Esmeralda (canal Ti-U).

Linha	E (keV)	I (cps/μA)		
		EMD1	EMD2	EMD3
CaKα	3.68	-----	-----	4.123
VKα	4.96	0.211	-----	-----
CrKα	5.40	2.253	3.080	4.056
CrKβ	5.92	0.320	0.511	0.622
MnKα	5.92	0.462	1.418	0.988
RbKα	13.40	2.593	3.123	3.061
SrKα	14.14	-----	0.493	-----
RbKβ	14.96	0.474	0.531	0.520

Tabela 11: Picos de EDX, amostras EMD1, EMD2 e EMD3, no canal Na-Sc.

Linha	E (keV)	I (cps/μA)		
		EMD1	EMD2	EMD3
Mgkα	1.26	0.261	1.655	0.446
AlKα	1.48	5.809	4.784	5.295
SiKα	1.74	37.028	29.888	34.486
SiKβ	1.84	0.819	0.661	-----
PKα	2.02	0.033	0.019	0.522
SKα	2.30	0.017	0.049	-----
RhLL	2.38	0.122	0.078	0.135
RhLα	2.70	4.373	2.955	3.650
KKα	3.32	0.314	0.597	0.548
KKβ	3.58	0.049	0.084	1.779
CaKα	3.70	0.233	0.448	0.249
CaKβ	4.00	0.033	0.063	0.446



Tabela 12: Proporção de elementos nas amostras de Esmeralda por análise de EDX.

Grupo	Proporção (%)		
	EMD1	EMD2	EMD3
SiO <sub>2</sub>	75.062	62.371	71.348
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.189	19.459	20.193
MgO	2.022	12.577	3.550
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.950	4.389	1.661
K <sub>2</sub> O	0.261	0.456	0.458
CaO	0.154	0.272	1.191
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.153	0.191	0.285
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.076	0.040	1.207
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.024	-----	-----
TiO <sub>2</sub>	0.022	0.034	-----
MnO	0.021	0.061	0.047
SO <sub>3</sub>	0.020	0.053	-----
ZnO	0.019	0.017	0.023
Rb <sub>2</sub> O	0.014	0.019	0.018
NiO	0.005	0.014	0.008
CuO	0.004	0.006	0.006
MoO <sub>3</sub>	0.004	0.037	0.002
SrO	-----	0.003	-----
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	-----	0.003
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	-----	0.002

#### 4.4 - Difração de raio-X

Foram realizadas medidas de difração de raio-X das amostras EMD1, EMD2 e EMD3. O difratômetro utilizado foi um equipamento SHIMADZU 6000, com potencial de 40 kV e comprimento de onda  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . As medidas não foram realizadas para análise da estrutura do cristal, mas para comparação com dados da literatura, para verificação dos picos de difração. Espectros de difração das amostras estão apresentados nas figuras a seguir. Os nossos resultados apresentados nesse trabalho, para ângulos  $2\theta$

do Al (37,85°), Si (32,17°), Cr (44,20° e 69,34°) e V (76,95°) estão em acordo com os espectros do berilo apresentados na literatura [20].

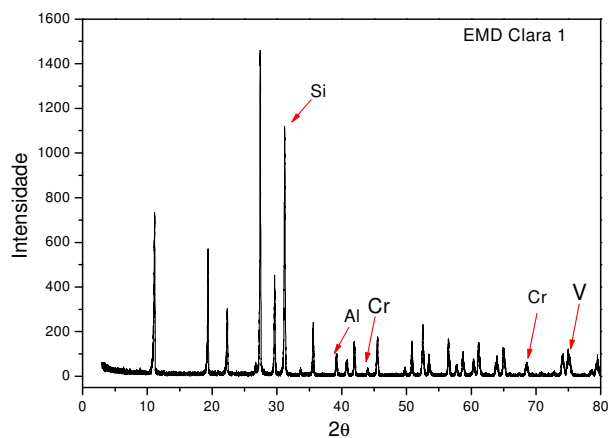


Figura 31: Difratoograma do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde clara 1

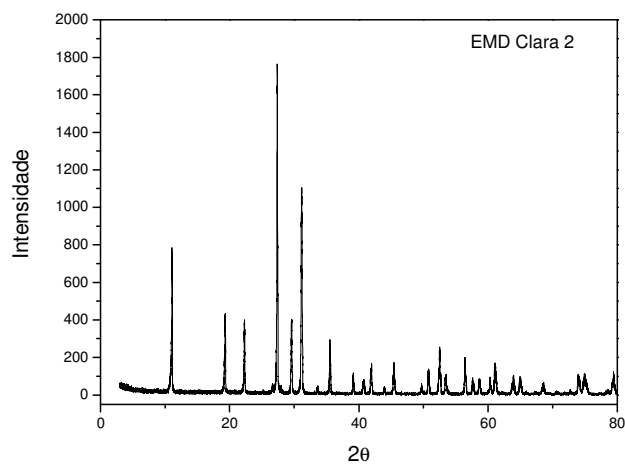


Figura 32: Difratoograma do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde clara 2

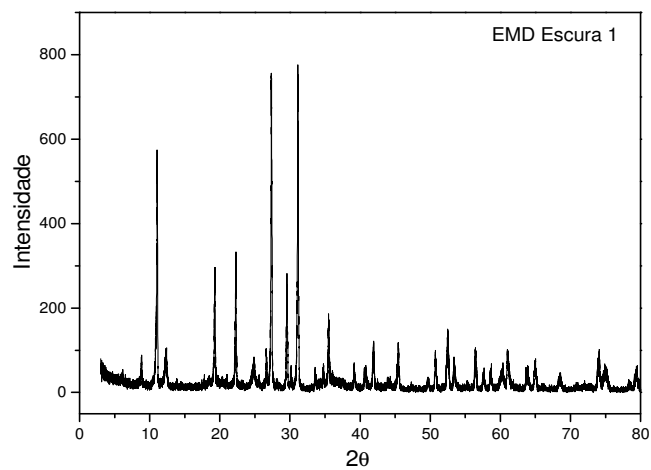


Figura 33: Difratoograma do  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , cor verde escura 1

Da análise dos espectros, podemos verificar que os planos de difração dos responsáveis pelas características de cor da Esmeralda (Cr e V), de nosso experimento, estão compatíveis com os dados da literatura (tabela 13).

Tabela 13: Dados referentes às medidas de difração por raios-X

Elemento	Nossos resultados		Literatura [20]		h k l
	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	
Si	31,2	2,86	32,17	2,78	2 1 1
Al	39,2	2,30	37,85	2,38	0 0 4
Cr	68,7	1,37	69,34	1,35	2 1 6
V	75,0	1,27	76,95	1,24	5 2 1

## 4.5 - Tratamento Térmico

Com o objetivo de investigação do comportamento das amostras de Esmeralda, realizamos o tratamento térmico das mesmas, para o qual nos concentramos nos seguintes parâmetros: temperatura máxima, tempo de repouso na temperatura máxima, taxa de aquecimento do forno, taxa de resfriamento da amostra. Num tratamento térmico deve-se aplicar o aquecimento em condições adequadas, considerando que os berilos, de uma forma geral, não suportam altas temperaturas por tempo prolongado. Deve-se ter cuidado com relação a utilização de altas temperaturas e com o tempo de aquecimento, a fim de que possamos preservar as características estruturais, químicas e ópticas, evitando danos irreversíveis ao material. De acordo com a literatura [21, 22], para temperaturas acima de 800 °C por mais de duas horas, a cor das amostras pode sofrer alterações, quando o berilo se torna branco, translúcido com aspecto de cerâmica (porcelana). Tais mudanças são atribuídas a uma possível transição de fase.

Para o procedimento de aquecimento, foram separados três grupos de amostras, antes de qualquer tratamento para clivagem, lapidação e polimento, ou seja, *in natura*, nas cores verde-clara (EMD1), verde-média (EMD2) e verde-escura (EMD3). A massa

de cada amostra foi aproximada a 30 g, medida em balanças de precisão, e submetidas ao aquecimento. A temperatura máxima final para cada amostra foi 600 °C para a EMD1 e 700 °C para a EMD2 e EMD3. Não nos preocupamos com a taxa de aquecimento, mas com o tempo de repouso à temperatura final e com o resfriamento da amostra. O resfriamento das amostras foi no óleo mineral à temperatura de 100 °C, por conhecimento empírico.

As amostras submetidas ao tratamento térmico tiveram perda parcial de cor no patamar de 400 °C para os três tipos de amostra. Após trinta minutos à temperatura de 600 °C (EMD1) e de 700 °C (EMD2 e EMD3), as amostras sofreram perda de massa de aproximadamente 1,9%, valor comparável ao observado por Sabioni (2,3 %) [21].

Todas as amostras submetidas ao tratamento térmico adquiriram o aspecto branco pálido e marmorizado, sem brilho, sem nenhum remanescente da tonalidade natural verde, mostrando falência da cor, provavelmente por alteração de valência das impurezas de Cr.

## 4.6 - Impedância Dielétrica

Medidas de impedância dielétrica foram realizadas com o intuito de caracterização das propriedades elétricas da Esmeralda. Embora o material seja isolante, podemos obter alguns resultados interessantes.

O gráfico da condutividade real em função da frequência está apresentado na figura 34. Podemos verificar que não há alteração da condutividade do material com a tensão, para valores entre 0,5 e 2,0 V, o que já era esperado pelo fato do material ser isolante. Ocorre alteração da condutividade para altas frequências. No entanto, ainda assim o valor da condutividade é bastante baixo, da ordem de  $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

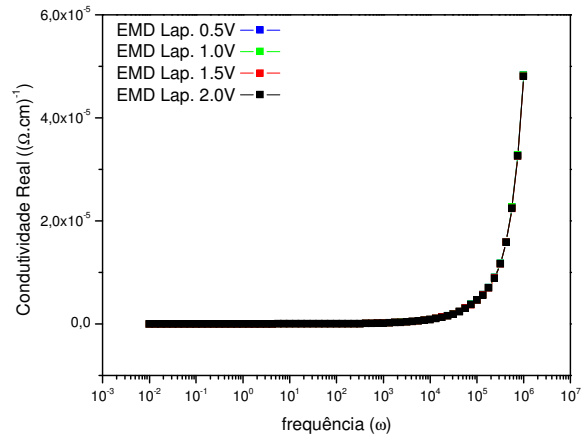


Figura 34: Condutividade Real x frequência para tensões entre 0,5 e 2.0 V.

A figura 35 apresenta as curvas de impedância real e imaginária em função da frequência. Em destaque, o valor da frequência da Esmeralda,  $\omega_0 = 1,7$  Hz [1].

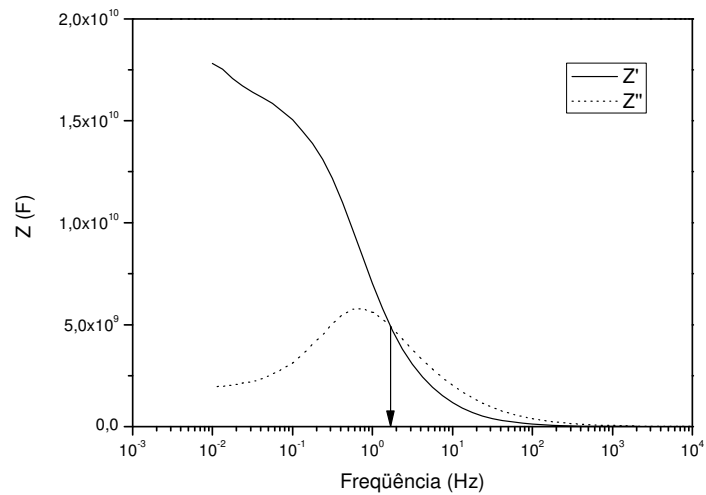


Figura 35: Impedâncias real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) em função da frequência.

A figura 36 mostra o espectro de impedância  $Z'$  versus  $Z''$  (Diagrama de Argand), visualizando um arco, com possibilidades de mais um arco, envolvendo diferentes medidas de frequência, ponto de máxima relaxação, demonstrando os processos de condução dentro das características do material analisada...

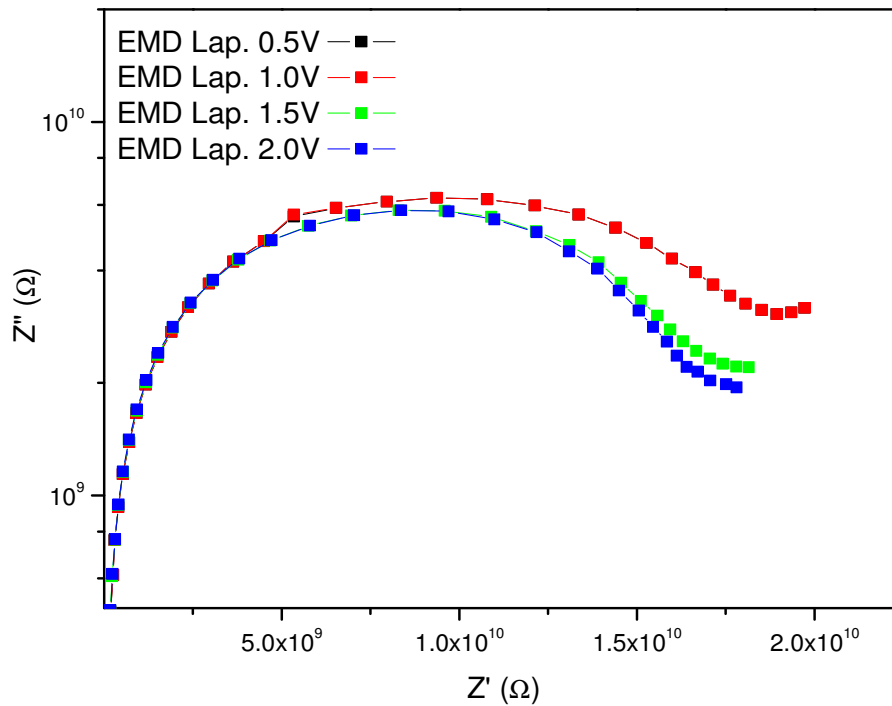


Figura 36: Impedância real ( $Z'$ ) versus Impedância imaginária ( $Z''$ ).

Nesse trabalho, nosso intuito não foi o de caracterizar o material com respeito às suas propriedades elétricas, mas de verificar sua condutividade a baixas tensões. Não foram feitos experimentos a altas tensões, o que pretendemos realizar, associado a irradiações com altas doses e tratamentos térmicos, em trabalhos futuros.

## CONCLUSÃO

A Esmeralda, da família do Berilo, foi pouco investigada, com relação aos seus centros de cor. Nosso objetivo, com esse trabalho, foi o de caracterizar as amostras para verificar os responsáveis pelos centros de cor da Esmeralda. Em pleno acordo com Wood e Nassau [5, 8], pudemos verificar, através das análises por FTIR, a presença de água do tipo II em nossas amostras.

Os nossos resultados de fluorescência de raios-X mostraram a presença de impurezas de metais alcalinos, o que indica e pode confirmar grupos de água do tipo II. Nessa análise, também foi verificada a presença de Cromo nas amostras EMD1, EMD2 e EMD3, que apresentam as cores esverdeado-claro, esverdeado-médio e esverdeado-escuro, respectivamente. A EMD2 possui maior quantidade de Cromo do que a EMD1, e a EMD3 possui maior quantidade do que as demais, confirmando a influência de íons Cromo na cor da Esmeralda. Verificamos, também, uma certa quantidade de impurezas de metais alcalinos nas amostras, o que pode estar associado à presença de moléculas de água do tipo II.

Os nossos resultados dos experimentos de difração de raios-X também estão coerentes com a literatura [20]. Verificamos que a amostra natural não contrastou dos resultados das amostras sintéticas, embora possa haver diferenças de um lote para outro de amostras naturais devido a incrustações. No entanto, não há diferenças razoáveis de um lote para outro das amostras naturais.

O tratamento térmico até 600 °C (EMD1) e 700 °C (EMD2 e EMD3) ao qual submetemos as amostras provocou a perda da cor esverdeada de todos os grupos. Provavelmente, houve alteração no estado de carga do Cromo, de tal forma que provocasse a modificação na cor. Uma proposta para um trabalho futuro é a irradiação

das amostras submetidas a tratamento térmico para verificar se pode haver reversão no estado de carga do Cr.

Os experimentos de impedância dielétrica foram realizados para investigar o comportamento da Esmeralda a baixas tensões. Não verificamos mudança do comportamento isolante. Esse comportamento sugere que não houve alteração de defeitos de superfície. Propomos a análise do comportamento da Esmeralda a altas tensões para um estudo de centros de cor.



# Bibliografia

- [1] Barsoukov, E., Macdonald, J., *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Inc. (2005);
- [2] Cappellini, J., Processo de fabricação de pré-ligas de cobre-berílio e outras, com diversos teores de berílio. Patente N° PI8604591-1. Brasil (1986);
- [3] Panzeri, H., *Liga odontológica para restaurações metalo-cerâmica*. Patente N° PI9105613-6. Brasil (1991);
- [4] Kreuzer, T., Catalisador para tratamento de gases de exaustão para motores de combustão interna com duas camadas cataliticamente ativas sobre uma estrutura carreadora. Patente N° PI9802036-6. Brasil (1998);
- [5] Wood, D., Nassau, K., The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist* , 53, pp. 777-800 (1968);
- [6] Sauer, J., *Brasil: Paraíso das Pedras Preciosas*. São Paulo: Hamburg Editora (1982);
- [7] Polli, G., Sabioni, A., Ferreira, A., Dereppe, A., Roeser, H., Comportamento físico-químico do berilo a altas temperaturas. *Revista Brasileira de Geociências* , 36, pp. 641-652 (2006);
- [8] Wood, D., Nassau, K., Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *Journal of Chemical Physics* , 47, pp. 2220-2228 (1967);
- [9] Schumann, W. *Gemas do Mundo*. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil: Ao Livro Técnico (1982);
- [10] Gaines, R., Skinner, H., Foor, E., Mason, B., Rosenzweig, A., *Dana's new mineralogy*. New York: John Wiley & Sons (1997);
- [11] Wickersheim, K., Buchanan, R., The near infrared spectrum of beryl. *American Mineralogist* , 44, pp. 440-444 (1959);
- [12] Bourtin, H., Semonoano, G., Daunon, H., Low frequency of H<sub>2</sub>O molecules in crystals. *Journal of Chemical Physics* , 42, pp. 1469-1470 (1965);

- [13] Cabral, F., *Desenvolvimento de Instrumentação para uso em língua eletrônica*. São Carlos, São Paulo, Brasil: Tese de Doutorado, IFSC-USP (2006);
- [14] Ayres, F., Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais semicondutores HgI<sub>2</sub> e ZnI<sub>2</sub> e de defeitos em HgI<sub>2</sub>. São Paulo, São Paulo, Brasil: Tese de Doutorado, IFUSP (2005);
- [15] Ashcroft, N., Mermin, N., *Solid State Physics*. Thomson (1976);
- [16] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. New York, New York, EUA: John Wiley & Sons, Inc (1996);
- [17] Dyer, J., *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos*. São Paulo, São Paulo, Brasil: Ed. Edgard Blücher (1977);
- [18] Ewing, G., *Métodos Instrumentais de Análise Química* (Vol. I). São Paulo, São Paulo, Brasil: Ed. Edgard Blücher (1972);
- [19] Tipler, P., Llewellyn, R., *Física Moderna*. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil: Ed. LTC (2001);
- [20] Criss, J., Birks, L., Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, 40, pp. 1080-1086 (1968);
- [21] Sabioni, A., Ferreira, C., Alguns aspectos técnicos e econômicos do tratamento térmico de gemas. *Revista Escola de Minas*, 49, pp. 60-66 (1996);
- [22] Nassau, K., Gemstone enhancement: history, science and state of the art. Butterworth-Heinemann Ltd. (1994).
- [23] Delgado, Adolfo et al. An elementary picture of Dielectric Spectroscopy in solids: physical basis. *Journal of Chemical Education*. Vol. 79. No XX (2002)
- [24] Williams, Graham et al. Phenomenological and molecular theories of Dielectric and Electrical relaxation of Materials. Novocontrol (1998)
- [25] Gaudry, Emmelie, Structural and Electronic relaxations around substitutional Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions. Prola, American Physical Society, Março de 2003.
- [26] J. Fukuda *et al* Fluid inclusions in beryl and quartz from pegmatites of the middletown district, Connecticut.... *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.69, 427-439, 2005 .

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)