

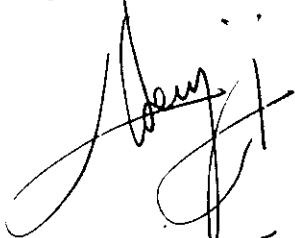
ESTUDO DO HIDROGÊNIO NO  $\alpha$ -QUARTZO NATURAL BRASILEIRO  
UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA INFRAVERMELHA

JANUNCIO AFONSO DE MEDEIROS NETO

Orientador: Prof. Dr. RAM S. KATYAR

*Este exemplar corresponde  
à redação final da tese  
defendida pelo Aluno JA  
NUNCIO AFONSO DE MEDEIROS  
NETO, e aprovada pela  
comissão julgadora.*

Tese apresentada como pré-requisito  
para a obtenção do título de MESTRE  
EM FÍSICA pela Universidade Esta-  
dual de Campinas.



13/11/85.

À minha mãe  
e aos meus irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ram S. Katyar, pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. Sanjurjo, pelas sugestões e discussões esclarecedoras.

Aos técnicos Rinaldo e Alexandre, pela ajuda nos levantamentos de dados experimentais.

Aos colegas Silvânia, Telma, Madaki, Luiz e Edson, pelo compartilhamento de uma boa amizade e, principalmente, pela força e estímulo durante todo decorrer deste trabalho.

Aos amigos Helder, Djalma, Eli, Douglas, Gorety, Hiran e Paulo Rosas.

Queria deixar registrado aqui um agradecimento especial ao amigo Gilvan e sua esposa, pelo apoio nas horas adversas.

A Jeanne que, apesar da distância, sempre esteve presente.

Ao amigo Sasaki, pela confecção das tabelas e das figuras.

A Júlia, pela paciência e esmero no trabalho de datilografia.

Ao CNPq e ao IFGW, pelo suporte financeiro.

Aos colegas que aqui deixei de mencionar e que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que fosse possível este trabalho.

### ABSTRACT

In this work the infrared transmission spectroscopy is used to determine quantitatively the amount of Hydrogen in several kinds of Brazilian  $\alpha$ -quartz. The orientational anisotropy of OH bonds are also studied. We show that the knowledge of the proper orientational factor is crucial in order to obtain the correct H concentration when Paterson's formula is used. Moreover, the measurement of the absorption coefficient in region at about  $\approx 3\mu$  is very important for those applications of optical transmission in the near infrared such as for telecommunication with quartz glass-fibers.

### RESUMO

Neste trabalho a técnica de espectroscopia infravermelha é utilizada para determinar quantitativamente hidrogênio em diversas qualidades de  $\alpha$ -quartzo natural brasileiro. Estuda-se também o caráter anisotrópico das ligações OH e mostramos que o fator de orientação é um parâmetro crucial na determinação correta da concentração de H quando a fórmula de Paterson é utilizada. Consequentemente, a medida do coeficiente de absorção na região em torno de  $3\mu$  do espectro eletromagnético é bastante importante para as aplicações de transmissões ópticas na região próximo do infravermelho, particularmente para as áreas de telecomunicações que utilizam fibras ópticas.

## ÍNDICE

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUÇÃO .....                                                 | 1  |
| CAPÍTULO 1                                                       |    |
| 1.1. AS FORMAS DO $\text{SiO}_2$ .....                           | 5  |
| 1.2. VARIEDADES DE QUARTZO- $\alpha$ .....                       | 9  |
| 1.3. IMPUREZAS E DEFEITOS NO QUARTZO- $\alpha$ .....             | 11 |
| 1.4. APLICAÇÕES .....                                            | 15 |
| CAPÍTULO 2                                                       |    |
| 2.1. TEORIA INFRATERMELHA .....                                  | 18 |
| 2.2. ESPECTROS CARACTERÍSTICOS DO QUARTZO- $\alpha$ .....        | 22 |
| 2.3. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESPECTROS INFRATERME<br>LHOS ..... | 28 |
| 2.4. ANÁLISE QUANTITATIVA DE H NO QUARTZO- $\alpha$ .....        | 35 |
| 2.5. O FATOR DE ANISOTROPIA .....                                | 40 |
| CAPÍTULO 3                                                       |    |
| 3.1. INSTRUMENTAÇÃO .....                                        | 42 |
| 3.1.a. FONTES DE RADIAÇÃO .....                                  | 42 |
| 3.1.b. DETETORES .....                                           | 43 |
| 3.1.c. POLARIZADORES .....                                       | 44 |
| 3.1.d. FILTROS E REDES DE DIFRAÇÃO .....                         | 44 |
| 3.1.e. SISTEMA ÓPTICO DO PE-180 .....                            | 46 |
| 3.2. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                     | 48 |

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3. MEDIDAS .....                                                                                                      | 50 |
| 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                                                                      | 53 |
| 3.4.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H EM<br>AMOSTRAS ORIENTADAS CRISTALOGRAFICAMENTE                                 | 53 |
| 3.4.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE H CONSIDERAN <u>DO</u><br>DISTRIBUIÇÃO ISOTRÓPICA PARA OS DIPO <u>LOS</u><br>OH ..... | 54 |
| 3.4.3. DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO "MÉDIO" $\alpha$ .....                                                                    | 58 |
| 3.4.4. VARIAÇÃO LOCAL DE H EM PLACA DE QUARTZO                                                                          | 61 |
| 3.4.5. A CONCENTRAÇÃO DE H EM LASCAS DE 1 $\varphi$ , 2 $\varphi$<br>e 3 $\varphi$ e MISTAS .....                       | 62 |
| CONCLUSÕES .....                                                                                                        | 74 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                                                        | 77 |

## APÊNDICE

## INTRODUÇÃO

O quartzo é um mineral encontrado abundantemente na natureza composto de Silício e Oxigênio, tendo importantes aplicações tecnológicas e tem sido objeto de inumeráveis estudos.

A primeira aplicação prática do quartzo se deu na indústria óptica, mais especificamente na construção de prismas destinados a espectrômetros que operam na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, devido a apresentar alta transmissão para comprimentos de onda abaixo de 2000 Å. Entretanto, devido as suas propriedades piezo-elétricas, o quartzo cristalino encontra na indústria eletrônica a sua mais significativa e importante aplicação, particularmente como controladores precisos de frequência, devido ao fato de possuir uma rara e excepcional combinação de propriedades físicas que o tornam excepcionalmente ideal para tal finalidade.

O quartzo também é amplamente utilizado na indústria de vidros, fundição, etc., sendo que no atual estágio de desenvolvimento tecnológico é utilizado como matéria-prima na fabricação de fibras ópticas.

O espectro de absorção óptico de um cristal de quart

zo livre de qualquer defeito ou impureza é caracterizado por uma região de alta transparência que se inicia com a banda de absorção eletrônica próximo a  $69000\text{ cm}^{-1}$  e estendendo-se até a região intermediária do infravermelho por volta de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Abaixo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  existem fortes bandas de absorção que são originadas dos overtones e das frequências fundamentais da rede.

Entretanto, devido a sua origem hidrotérmica, o quartzo apresenta em sua estrutura cristalina diferentes e variadas concentrações de impurezas que modificam consideravelmente o espectro de absorção nas diversas regiões de transparência [25-29] influenciando as propriedades físicas do cristal e provocando restrições nos diversos campos de aplicabilidade, particularmente na indústria eletrônica e na fabricação de fibras ópticas.

A região em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada por possuir fortes bandas de absorção e tem sido objeto de inúmeros estudos [23-33].

Kats [12] provou que a origem dessas bandas são devido às vibrações de alongamento do grupo OH na vizinhança de várias impurezas.

Levando em consideração que todas absorções em tor .  
nó de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , são devido ao grupo OH, com exceção de algu  
mas terem sido originadas na segunda ordem dos fundamentais e  
considerando a facilidade de obtenção dos espectros nessa re  
gião, a técnica de espectroscopia infravermelha é uma ferra  
menta bastante poderosa para um estudo quantitativo da impure  
za H nesse material.

Todas as estatísticas disponíveis apontam o Brasil  
como sendo o possuidor das maiores reservas mundiais conheci  
das e as de melhores qualidades. A alta qualidade do quartzo  
brasileiro, além de suas imensas reservas espalhada pratica  
mente por todo território nacional torna-o o maior exportador  
mundial desse mineral, principalmente o quartzo de 1ª qualida  
de, também conhecido de quartzo grau-eletrônico [44].

Apesar do Brasil ser o maior produtor e exportador  
de lascas de quartzo do mundo, o quartzo destinado ao mercado  
externo é classificado através de simples inspeção visual, não  
existindo no Brasil nenhum critério mais seguro para tal fin  
lidade.

O propósito de nosso trabalho foi a de utilizar es  
pectroscopia infravermelha para fazer-se um estudo comparativo

entre as várias qualidades do quartzo brasileiro utilizando como parâmetro a impureza H e um estudo em amostras orientadas cristalograficamente para verificar o caráter isotrópico ou anisotrópico na distribuição de orientação de OH.

## CAPÍTULO 1

### 1.1. AS FORMAS DO $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$ , cujo nome mais comum é sílica, é encontrada em diferentes formas alotrópicas. A maioria delas é encontrada na natureza em grandes quantidades; entretanto, algumas dessas formas só são obtidas artificialmente através de condições laboratoriais extremamente elaboradas.

As formas mais conhecidas de sílica são o quartzo, tridimita, cristobalita e os vidros de sílica amorfos. Coesita, keavite, stishovite e melanophlogite são formas bastante raras.

Com exceção da stishovite, as formas de  $\text{SiO}_2$  são construídas a partir de uma mesma unidade estrutural, o tetraedro  $\text{SiO}_4$ . Em outras palavras, podemos dizer que os silícios na rede cristalina são circunvizinhados por quatro átomos de oxigênio nas direções tetraédricas; equivalentemente, cada oxigênio é ligado a dois átomos de silício, sendo que o ângulo Si-O-Si varia de uma forma a outra. A forma na qual os tetraedros são mantidos unidos vai determinar a classe de simetria cristalina do  $\text{SiO}_2$ , podendo ser hexagonal, tetragonal, monoclinico, etc.

A Tabela 1.1 [Ref. 1] lista as várias formas conhecidas da sílica e as informações estruturais relevantes.

Tabela 1.1 - Parâmetros Estruturais das formas de  $\text{SiO}_2$ 

| Fase                      | Simetria    | Parâmetro da Rede (Å)                                       | Distância (Å) |           | Ângulo (o) |
|---------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------|---------------|-----------|------------|
|                           |             |                                                             | Si-O          | O-O       |            |
| Quartzo- $\alpha$         | Trigonal    | a = 4.913<br>c = 5.405                                      | 1.61          | 2.60-2,67 | 144        |
| Quartzo- $\beta$          | Hexagonal   | a = 5.01<br>c = 5,47                                        | 1.63          | 2.60      | 144        |
| Tridimita ( $\alpha$ )    | Monoclínica | a = 18.54<br>b = 4.99<br>c = 23.83<br>$\beta = 10.56^\circ$ | ?             | ?         | ?          |
| Tridimita ( $\beta$ )     | Hexagonal   | a = 5.03<br>c = 8.22                                        | 1.52          | 2.57      | ?          |
| Cristobalita ( $\alpha$ ) | Tetragonal  | a = 5.03<br>c = 6.92                                        | 1.59          | 2.58-2,63 | 147        |
| Cristobalita ( $\beta$ )  | Cúbico      | a = 7.16                                                    | 1.55          | 2.53      | 180        |
| Keatite                   | Tetragonal  | a = 7.456<br>c = 8.604                                      | 1.57-1.61     | ?         | ?          |
| Coesite                   | Monoclínico | a = 7.17<br>b = 12.38<br>c = 7.17<br>$\beta = 120^\circ$    | 1.60-1.63     | 2.60-2.67 | 120        |
| Stishovite (*)            | Tetragonal  | a = 4.17                                                    | ?             | ?         | ?          |
| Melanophlogite            | Cúbico      | a = 13.402                                                  | ?             | ?         | ?          |
| Sílica fibroso            | Ortorômbica | a = 8.36<br>b = 5.16<br>c = 4.75                            | ?             | ?         | ?          |
| Vidro de Sílica           | Amorfo      | -                                                           | 1.61          | 2.63      | <144>**    |

\* Esta forma possui a estrutura do rutilio, com o átomo de silício da célula unitária circunvizinhada por seis átomos de Oxigênio.

\*\* Em média.

As várias formas de sílica, quando submetidas a condições distintas de temperatura e pressão, podem sofrer modificações estruturais, isto é, transições de fase, sendo que as principais formas, tais como quartzo, cristobalita, tridimita, etc., são encontradas tanto à baixas quanto à altas temperaturas, comumente denominadas de fase ( $\alpha$ ) e fase ( $\beta$ ).

A Fig. 1.1 mostra o diagrama de fase para o  $\text{SiO}_2$  dando os respectivos intervalos de temperatura e pressão, onde as respectivas formas são estáveis.

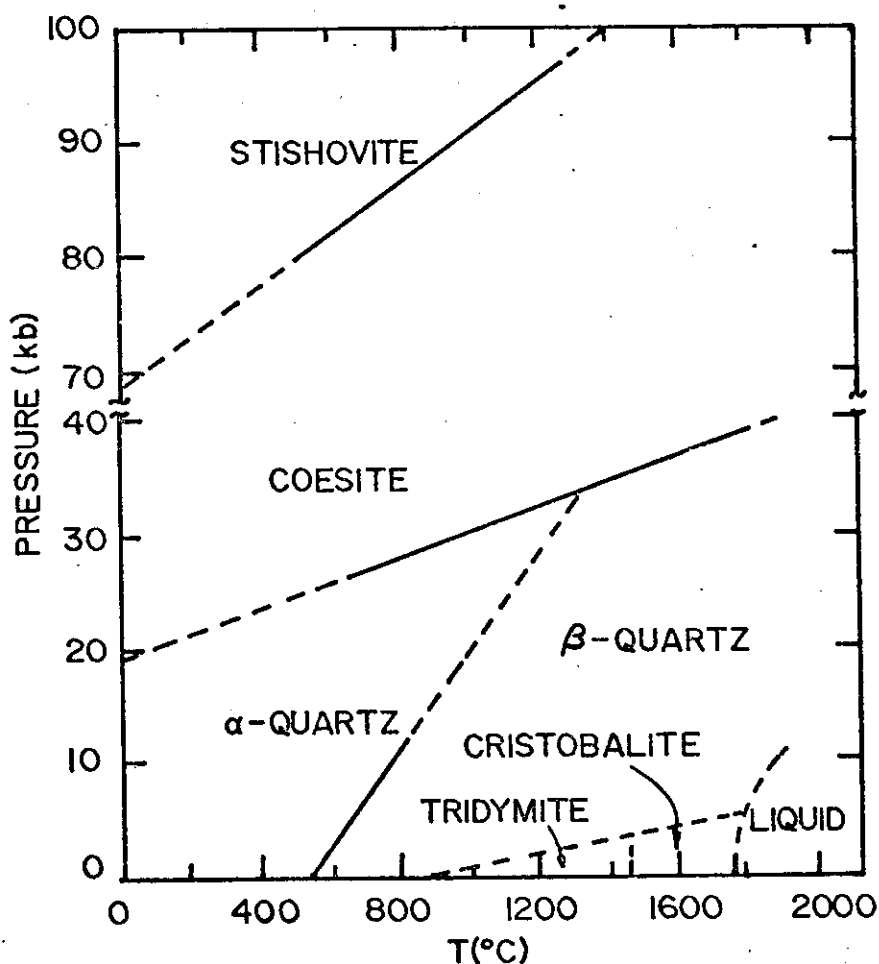


Fig. 1.1 - Diagrama de fase para as principais formas de  $\text{SiO}_2$  [Ref. 2]

Da Fig. 1.1 temos que o quartzo pode ser encontrado tanto na fase- $\alpha$  quanto na fase- $\beta$ . É importante salientar que a inversão da fase- $\alpha$  para a fase- $\beta$  é reversível, de tal forma que para temperaturas abaixo de  $573^{\circ}\text{C}$  o quartzo sempre é encontrado na fase- $\alpha$ . Acima de  $870^{\circ}\text{C}$  o quartzo- $\beta$  sofrerá uma nova modificação para a estrutura cristalina tridimita- $\beta$ , passando a cristobalita- $\beta$  por volta de  $1470^{\circ}\text{C}$ . Após a tridimita- $\beta$  e cristobalita- $\beta$  serem formadas, as mesmas permanecerão como tridimita e cristobalita; entretanto, se são submetidas a resfriamentos, estas formas sofrerão inversão para a fase metaestável, podendo permanecer nesta fase por períodos indefinidamente longos.

Em geral, a expansão térmica das formas mais comuns de sílica é baixa à altas temperaturas. Isto é de fundamental importância prática para a obtenção de sílica refratária, pois a torna capaz de resistir a mudanças bruscas de temperatura, bem como a longos gradientes térmicos.

Devido ao fato de que a inversão quartzo- $\beta$ -tridimita- $\beta$  na temperatura de inversão ser bastante lenta, além de existir mudança significativa no volume quartzo-tridimita, faz-se necessário que para a obtenção da sílica refratária a forma quartzo- $\beta$  seja submetida a temperaturas bem acima da temperatura de inver

são, de tal forma que a temperatura de inversão ocorra num intervalo razoavelmente longo.

## 1.2. VARIEDADES DE QUARTZO- $\alpha$

Dentre todas as formas de  $\text{SiO}_2$  existentes na natureza, o quartzo- $\alpha$  é, sem dúvida nenhuma, o que apresenta maiores variedades e inúmeras características peculiares. As variedades mais conhecidas são:

### 1. Cristal de rocha

É o tipo mais comum de quartzo- $\alpha$ , classificado geralmente como:

- a. Cristais Cavernosos
- b. Quartzo Drusa
- c. Quartzo de Camada

### 2. Quartzo Esfumado

Cristais caracterizados por diversas cores, variando do amarelo ao marrom escuro. Grandes partes deles são transparentes, podendo ser encontrados também alguns quase negros. Essas

variedades de cores são devido aos centros de cores presentes na estrutura cristalina [3,4]. Acima de  $300^{\circ}\text{C}$ , as cores características destes cristais desaparecem.

### 3. Ametista

Cristais caracterizados pelas suas cores que vão do violeta ao violeta azul. Esses cristais normalmente apresentam ferro em sua estrutura cristalina [5,6] e raramente são encontrados como cristais isolados.

### 4. Ametista Verde

Forma de cristal de quartzo extremamente raro, encontrado somente no Brasil.

### 5. Citrino ou Falso Topázio

Tipo de ametista colorida artificialmente. As cores são devido à incorporação do Ion  $\text{Fe}^{-3}$  à estrutura cristalina, cuja absorção ocorre na região próxima do ultra-violeta.

### 6. Quartzo Rosa

Cristais caracterizados pelas cores que vão do rosa - vermelho ao róseo. Supõe-se que tais cores sejam devido à presença de titânio na rede cristalina [7].

## 7. Quartzo Sintético

Cristais obtidos através de variadas técnicas de crescimento, utilizando como matéria-prima o quartzo natural. A obtenção de quartzo cultivado tem tornado possível a obtenção de cristais de alta qualidade devido à possibilidade de controlar as inclusões de impurezas e/ou defeitos na sua estrutura cristalina.

### 1.3. IMPUREZAS E DEFEITOS NO QUARTZO- $\alpha$

Apesar do quartzo ser considerado um dos minerais mais puros encontrados na natureza [8], o mesmo apresenta em sua estrutura cristalina uma variedade de defeitos, tais como: "twinning", imperfeições estruturais, inclusões macroscópicas e notadamente uma enorme e variada quantidade de impurezas, que influenciam fortemente as propriedades físicas do material e obviamente são responsáveis pelas várias restrições que o mesmo sofre nos diversos campos de aplicabilidade [9], mas especificamente na indústria eletrônica e na fabricação de fibras ópticas.

Inúmeras são as impurezas presentes na estrutura cristalina do quartzo, sendo citado na literatura os seguintes elementos: H, Li, Ne, Rb, Be, Mg, Ca, Ba, B, Al, Ge, Sn, Pb, Ag, Cu, Zn, Bi, Fe, Ni, Cr, Mn, Ti, Zn.

Uma das impurezas mais comumente encontradas no quartzo é o Al e acredita-se que tal elemento ocorre quase sempre em todas as variedades do quartzo [10], e em termos quantitativos é uma das impurezas mais importantes, juntamente com o Li, Na, Mg, Ca, Fe e F. Da mesma forma, a impureza H, determinada como OH é encontrada em todas as variedades de quartzo e tem sido estudada intensivamente a partir da comprovação de sua existência na estrutura cristalina do quartzo por Brunner, Woudratscheck e Laves [11], e principalmente por Kats [12].

As Tabs. 1.2 [8] e 1.3 [13] fornecem dados quantitativos de diversas impurezas encontradas em vários tipos de quartzo- $\alpha$  natural.

Variadas técnicas experimentais têm sido utilizadas para a determinação das impurezas no quartzo natural e sintético [14,23], sendo que as impurezas metálicas são determinadas através de análises espectroscópicas, podendo ser citadas a análise espectral de emissão, em alguns casos a fotometria de chamas e a

calorimetria e, em particular, a absorção infravermelha para de  
 terminação da impureza não metálica H (OH).

Tabela 1.2 - Quartzo Natural Brasileiro - Grau eletrônico

| Impureza | Intervalo Normal<br>(p.p.m./Si) |
|----------|---------------------------------|
| Al       | 20 - 500                        |
| Na       | ND - 200                        |
| Li       | 3 - 30                          |
| Ca       | 10 - 30                         |
| Mg       | ND - 50                         |
| Cu       | ND                              |
| Mn       | ND - 30                         |
| Cl       | ND - 30                         |
| K        | ND - 10                         |
| H        | ND - 60                         |
| Fe       | 10 - 150                        |

Tabela 1.3 - Impurezas em vários tipos de Quartzo-α

| Impureza        | Cristais de Rocha | Quartzo Smoky | Ametista | Citrino | Quartzo Rosa |
|-----------------|-------------------|---------------|----------|---------|--------------|
| H               | <1                | <1- 55        | <1- 15   | <1-1000 | nd           |
| Li              | 0.2-12            | 2-100         | <1-35    | 10-300  | nd           |
| Na              | <1- 8             | <1- 20        | 5- 75    | 12-200  | (≅1000)      |
| K               | <5-20             | <8- 30        | 3- 35    | 4- 55   | nd           |
| Al              | 3-65              | 6-140         | 5-350    | 10-800  | (100-1000)   |
| Fe              | <1-16             | <1- 17        | 10-300   | 10-350  | (25-3000)    |
| Ti              | <1-10             | <1- 10        | <1- 5    | <1- 5   | (30-400)     |
| Mn              | <1-10             | <1- 10        | <1- 60   | 1- 60   | 1- 70        |
| My <sup>7</sup> | <1- 4             | <1- 10        | 5-120    | 10-300  | 10-300       |
| Co              | nd                | nd            | 4-450    | 6-700   | 30-100       |

Os valores são dados em ppm (partes por milhão)

#### 1.4. APLICAÇÕES

O quartzo cristalino é amplamente utilizado na indústria de equipamentos ópticos, mais especificamente na construção de prismas destinados a espectrômetros que operam na região do ultra-violeta do espectro eletromagnético, pelo fato de apresentar uma alta transmissão para comprimentos de onda abaixo de  $2000 \text{ \AA}$ . Entretanto, devido às suas propriedades piezo-elétricas, o quartzo cristalino encontra na indústria eletrônica as suas mais significativas e importantes aplicações, sendo mais comumente denominado de quartzo grau eletrônico.

As primeiras aplicações práticas de quartzo grau eletrônico se deram por volta de 1922, quando Walter G. Cady [24] utilizou-se como controlador de frequência em circuitos osciladores de rádio, tornando-o a partir de então um elemento imprescindível na indústria eletrônica, particularmente como controladores precisos de frequências, pois apresenta uma rara e excepcional combinação de propriedades físicas que o torna excepcionalmente ideal para tais finalidades. Só para termos uma idéia, sua elasticidade é tão perfeita que as vibrações mecânicas (induzidas pelo efeito piezo-elétrico contrário) deste cristal ocorrem praticamente com quase nenhuma perda de energia ,

além disso é um isolante excepcional de tal forma que são mínimas as perdas dos elétrons no cristal vibrante.

Praticamente, toda a produção de quartzo grau eletrônico é destinada a fabricação de unidades cristalinas para serem utilizadas em circuitos de rádio-transmissores, circuitos telefônicos de rádio-freqüência e como filtros em circuitos receptores com a finalidade de eliminar sinais diferentes das freqüências desejadas e em incontáveis equipamentos de comunicações, tais como: televisores, auto-falantes, radares, etc.

Um novo campo de aplicações dos cristais de quartzo grau eletrônico é na indústria de relógios, mais especificamente na construção de relógios eletrônicos controlados por oscilações destes cristais, o que torna possível manter a regularidade do tempo com um erro de apenas um segundo em um ano.

A indústria de vidros encontra no quartzo, a matéria-prima essencial para a obtenção de vidro de sílica. Dependendo do processo utilizado na sua fabricação, o quartzo pode estar presente em quantidades que variam de 50 a aproximadamente 100% de toda a constituição do vidro de sílica. Este tipo de vidro apresenta propriedades mecânicas, elétricas, químicas e térmicas suficientemente estáveis, tornando-o economicamente

viável em inúmeras aplicações tecnológicas.

Devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica e alto ponto de fusão, os vidros de sílica são altamente resistentes às variações bruscas de temperaturas, podendo ser utilizado na fabricação de termômetros que operam acima de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

São ainda empregados na fabricação de cadinhos e tubos destinados a processos de combustão, podendo ainda ser utilizado na fabricação de materiais ópticos, particularmente na fabricação de fibras ópticas.

## CAPÍTULO 2

### 2.1. TEORIA INFRAVERMELHA

A energia total de uma molécula é composta por energia translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. Para efeito de simplificação, geralmente essas energias são consideradas separadamente. Observa-se que as transições, envolvendo energias de ordem eletrônica, normalmente dão origem a absorção ou emissão nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, enquanto que as transições entre os diferentes níveis de energia vibracionais e rotacionais podem originar os espectros de emissão ou absorção em toda a região do infravermelho. Assim, as transições que ocorrem entre determinados níveis de energia originados da absorção ou emissão de "quantum" de luz bem definido são responsáveis pelo aparecimento das linhas espectrais nos átomos e as denominadas bandas de absorção nas estruturas mais complexas, isto é, as moléculas.

Ao realizar um movimento vibracional, uma molécula poderá absorver radiação cuja frequência está situada na região infravermelha intermediária do espectro eletromagnético.

A região infravermelha no espectro eletromagnético se estende aproximadamente entre os limites da frequência mais baixa do espectro na região do visível ( $10000\text{ cm}^{-1}$ ) até o limite da frequência mais alta na região de microondas ( $10\text{ cm}^{-1}$ ), sendo que do ponto de vista experimental é comum subdividir a região do infravermelho em três intervalos distintos: o intervalo que situa-se na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  é conhecido como a região fundamental ou intermediária do infravermelho. A região de baixa frequência que vai de  $200\text{ cm}^{-1}$  até o limiar da região de microondas é denominada de região longínqua e o intervalo que se estende de  $4000\text{ cm}^{-1}$  até o limiar da região visível recebe o nome de região do infravermelho próximo. É importante salientar que essa divisão é feita de uma forma arbitrária, sendo os limites entre essas três regiões estabelecidos de acordo com os dispositivos utilizados na detecção da radiação a ser medida.

Devido ao movimento vibracional, os átomos de uma molécula são deslocados de suas posições de equilíbrio passando a oscilar em torno das mesmas com uma determinada frequência de vibração. Da mesma forma, as cargas associadas a esses átomos oscilam com frequências idênticas, podendo provocar uma variação no momento de dipolo da molécula. Portanto, se a frequência da radiação infravermelha incidente sobre a molécula se iguala

àquelas das vibrações normais responsáveis pela variação no momento de dipolo da mesma, ocorrerá a absorção da radiação incidente e teremos o aparecimento das bandas de absorção nos registros dos espectros.

Para se obter uma variação no momento de dipolo, durante uma vibração normal, não é necessário que a molécula possua um momento de dipolo permanente.

Consideremos por exemplo, as duas vibrações normais da molécula linear  $\text{CO}_2$ , mostrada esquematicamente nas Figs. 2.1a e 2.1b.

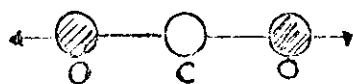


Fig. 2.1a

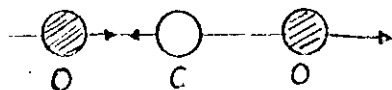


Fig. 2.1b

No primeiro tipo de vibração (Fig. 2.1a), os dois átomos de oxigênio movem-se em fase afastando-se do átomo de carbono no primeiro meio-ciclo de vibração, e em fase em direção ao átomo de carbono no próximo meio-ciclo. O momento de dipolo, que era zero por simetria para a configuração de equilíbrio, perma

necerá inalterado durante o ciclo completo de vibração. Assim , devido à ausência de oscilações do momento de dipolo, esse tipo de vibração não interage com a radiação infravermelha e consequentemente nenhuma banda de absorção é registrada.

Para o segundo tipo de vibração (Fig. 2.1b), os átomos de oxigênio movem-se ambos em direção à direita, enquanto que o átomo de carbono se desloca para a esquerda, no primeiro meio-ciclo de vibração. No próximo meio-ciclo de vibração, as direções de movimentos dos átomos são invertidas. Observa-se que durante o ciclo completo de vibração a simetria molecular é quebrada (em consequência das alterações nos comprimentos das ligações de um átomo em relação à outro), resultando em um deslocamento periódico do centro das cargas positivas em relação ao centro das cargas negativas e no aparecimento de uma variação periódica do momento de dipolo. Portanto, se a frequência da radiação infravermelho incidente é igual a frequência de vibração do momento de dipolo, ocorrerá a absorção dessa radiação.

As vibrações que estão associadas com as variações nos momentos de dipolo de um sistema são denominadas vibrações ativas no infravermelho, pois tais vibrações dão origem à absorção na região infravermelha do espectro eletromagnético. Por ou

tro lado, as vibrações nas quais as variações dos momentos de dipolo são zero devido a simetria molecular são denotadas vibrações inativas infravermelhas.

As intensidades e formas das bandas vibracionais são de considerável importância na interpretação dos espectros e nas análises quantitativas. As intensidades das bandas na região infravermelha do espectro eletromagnético são diretamente proporcionais à probabilidade de que ocorra uma transição vibracional ou rotacional entre o estado fundamental de energia e algum estado excitado. Esta probabilidade, por sua vez, depende fundamentalmente do quadrado da taxa de mudança no momento de dipolo para uma vibração particular. Uma intensa banda, indica uma apreciável mudança no momento de dipolo dos átomos envolvidos durante uma vibração ou que muitos átomos ou grupos funcionais no interior da molécula possuem a mesma energia vibracional.

## 2.2. ESPECTROS CARACTERÍSTICOS DO QUARTZO- $\alpha$

O espectro de absorção ótica de um cristal de quartzo livre de qualquer defeito ou impureza é mostrado na Fig. 2.2a.

[Ref. 25]. Este espectro é caracterizado por uma extensa região de alta transparência, que se inicia com a banda de absorção eletrônica próxima a  $69000\text{ cm}^{-1}$  e se estende até a região intermediária do infravermelho em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Esta extensa região de transparência no espectro de absorção óptica torna o quartzo um material excepcional para a fabricação de diversos dispositivos ópticos de diferentes utilidades.

De  $3000\text{ cm}^{-1}$  abaixo, existem fortes absorções que se iniciam com os overtones e combinações de frequências de  $2500\text{ cm}^{-1}$  até aproximadamente  $1500\text{ cm}^{-1}$ , passando através das vibrações fundamentais da rede e encerrando na vizinhança de  $120\text{ cm}^{-1}$ , onde se situa a última e forte banda de absorção fundamental da rede.

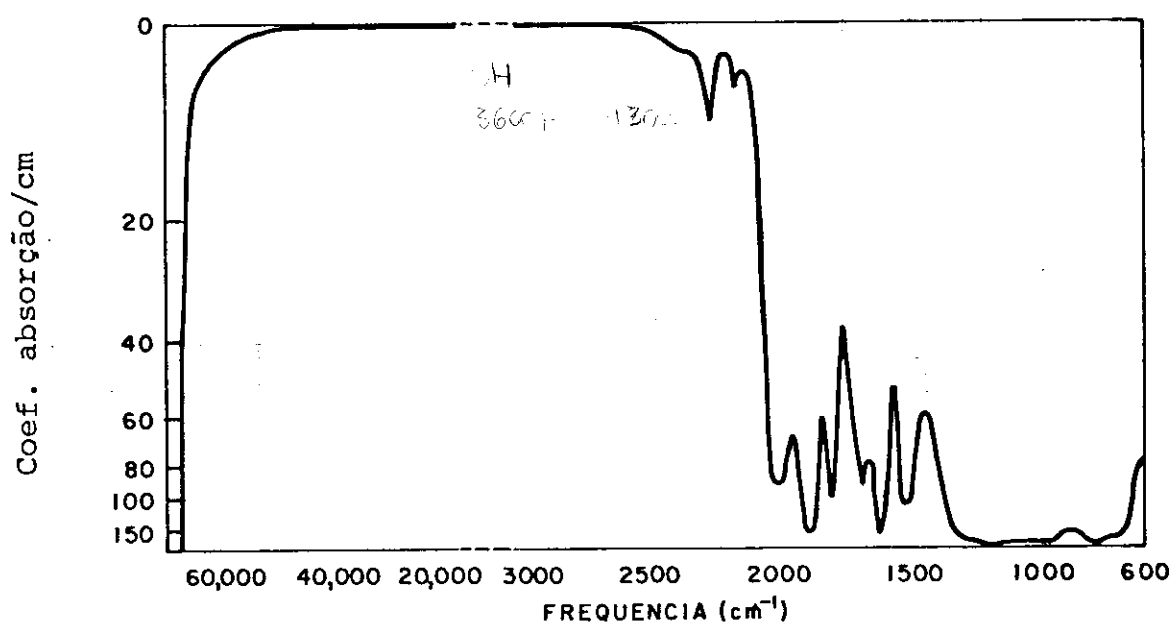


Fig. 2.2a - Espectro de absorção óptica do quartzo- $\alpha$  natural livre de qualquer defeito ou impureza

Evidentemente, tanto o quartzo natural como o sintético apresentam em sua estrutura cristalina diferentes e variadas concentrações de impurezas que modificam consideravelmente o espectro de absorção desses cristais nas diversas regiões de transparências [26-29].

A região em torno de 3 microns é caracterizada por possuir fortes bandas de absorção e tem sido objeto de inúmeros estudos [30-38]. Kats [12] em extensivos estudos provou que a origem dessas bandas são devidas às vibrações de alongamento do grupo OH na vizinhança de diferentes impurezas presentes na rede. As bandas largas e fracas em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  estão presentes em todos os espectros de qualquer tipo de quartzo, e são atribuídos à overtones e combinações de frequências das vibrações da rede Si-O [40,41]. As Figs. 2.2 e 2.3 descrevem os espectros de transmissão do intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , de duas amostras de quartzo natural utilizados em nosso trabalho e a Tabela 2.1 [Ref. 12] fornece todas as bandas observadas em quartzo natural no intervalo de  $3000$  a  $3900\text{ cm}^{-1}$ .

Uma vez que todas as absorções em torno de 3 microns na região do infravermelho do espectro eletromagnético são devidas ao grupo OH, com exceção de algumas terem sido originadas na

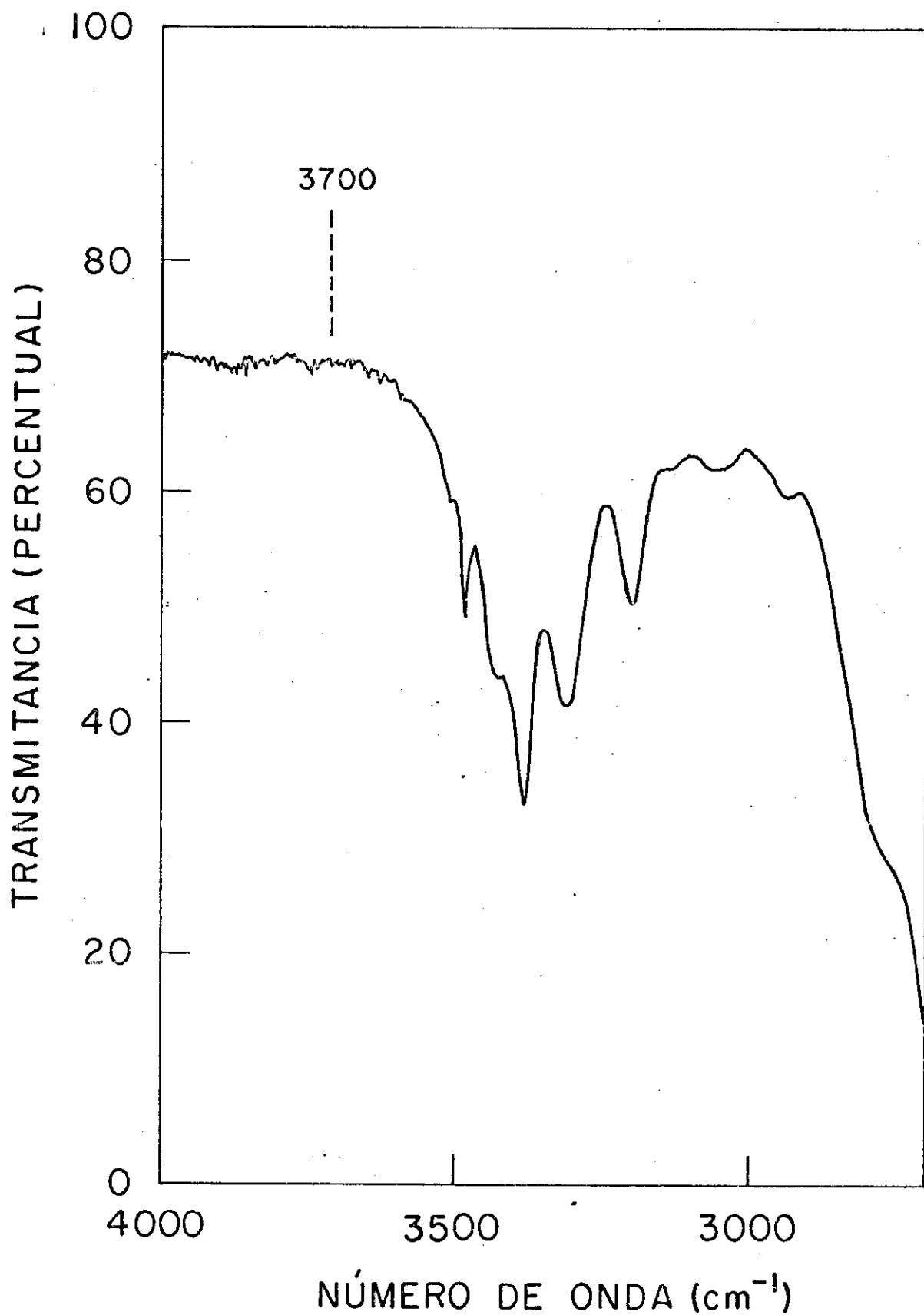


Fig. 2.2 - Espectro de absorção na região de 4000 a 2500 cm<sup>-1</sup>  
para quartzo- $\alpha$  natural de primeira qualidade

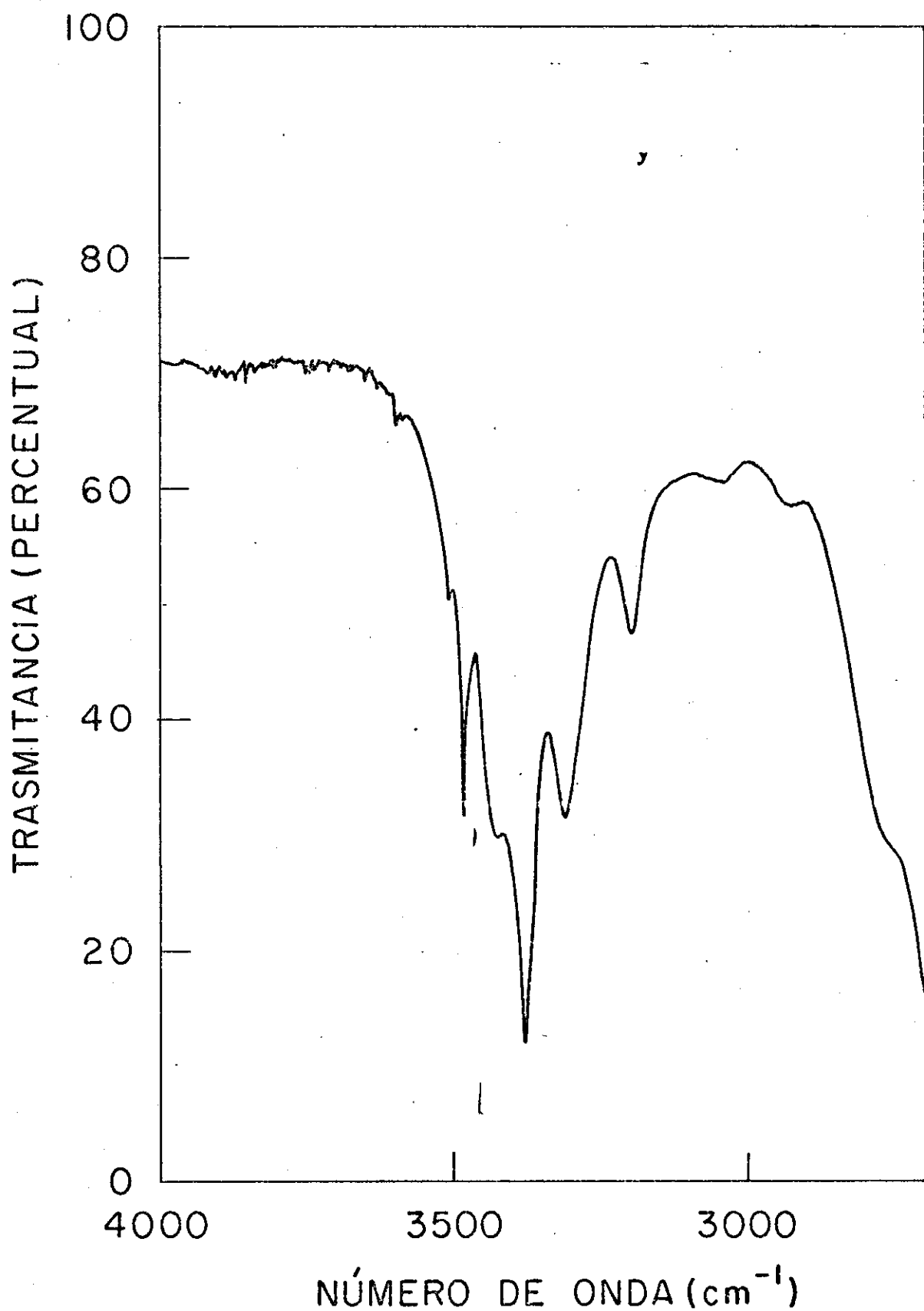


Fig. 2.3 - Espectro de transmissão na região de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ou  $2500 \text{ cm}^{-1}$  para quartzo- $\alpha$  natural de primeira qualidade.

Tabela 2.1 - Identificação das bandas de absorção no quarto- $\alpha$  natural na região em torno de  $3\mu$ .

| Frequência<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | OH associado<br>com       | Outros                                              |
|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| 3204                               | -                         | overtones ou combinações das vibrações da rede Si-O |
| 3222                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3240                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3300                               | -                         | overtones ou combinações das vibrações da rede Si-O |
| 3305                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3311                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3371                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3380                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3382                               | $\text{Na}^+$             |                                                     |
| 3396                               | $\text{Li}^+$             |                                                     |
| 3400                               | $\text{Na}^+, \text{H}^+$ |                                                     |
| 3414                               | $\text{K}^+$              |                                                     |
| 3422                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3435                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3440                               | $\text{Li}^+$             |                                                     |
| 3453                               | $\text{Na}^+$             |                                                     |
| 3460                               | $\text{K}^+$              |                                                     |
| 3462                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3470                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3478                               | $\text{Li}^+$             |                                                     |
| 3485                               | $\text{H}^+$              |                                                     |
| 3510                               | $\text{Li}^+$             |                                                     |
| 3513                               | $\text{Na}^+$             |                                                     |
| 3520                               | $\text{Li}^+$             |                                                     |
| 3534                               | $\text{Na}^+$             |                                                     |
| 3538                               | $\text{K}^+$              |                                                     |
| 3550                               | $\text{K}^+$              |                                                     |
| 3556                               | $\text{Na}^+$             |                                                     |
| 3567                               | $\text{K}^+$              |                                                     |
| 3578                               | $\text{K}^+$              |                                                     |
| 3585                               | $\text{K}^+, \text{H}^+$  |                                                     |
| 3610                               | $\text{K}^+$              |                                                     |

segunda ordem dos fundamentais e levando em consideração a facilidade de obtenção dos espectros nessa região a técnica de espectroscopia infravermelha é ideal para o estudo quantitativo da impureza H descrita como OH.

### 2.3. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESPECTROS INFRAVERMELHOS

Comumente a técnica de espectroscopia infravermelha é mais frequentemente utilizada como uma ferramenta para análises qualitativas dos grupos funcionais das moléculas. Entretanto, essa técnica experimental pode ser empregada em menor escala em análises quantitativas de inúmeros materiais.

As análises quantitativas realizadas através de espectrômetros cujo sistema de funcionamento é baseado no princípio de dois feixes, isto é, o espectrômetro de feixe duplo (como no nosso caso), são fundamentalmente baseadas na diminuição de energia que passa pela amostra comparada com a energia do feixe de referência. E esta variação de energia que é utilizada como parâmetro básico em uma análise quantitativa e cuja informação é obtida através da medida da grandeza física denominada Absorbância ou Transmitância.

As análises quantitativas são baseadas na aplicação de duas leis fundamentais, conhecidas como Lei de Lambert's e Lei de Beer's, as quais determinam a relação entre as intensidades da radiação incidente e transmitida por um meio absorvente. A seguir, descreveremos as duas leis acima referidas.

### Lei de Lambert:

Esta lei expressa a relação quantitativa entre a energia transmitida pela amostra em uma dada frequência e a sua espessura, isto é:

$$T = (I/I_0) = \exp(-\alpha x) \quad (2.1)$$

aplicando  $\ln$  em ambos os termos de (2.1), temos:

$$\ln(I/I_0) = -\alpha x \quad (2.2)$$

multiplicando ambos os termos de (2.2) por  $1/2.303$ , podemos expressar (2.1) na sua forma mais utilizada:

$$A = \log I_0/I = Kx \quad (2.3)$$

onde  $K = 2.303\alpha$

Comparando (2.1) com (2.3), podemos escrever:

$$A = \log (1/T) = Kx \quad (2.4)$$

ou  $K = 1/x \log (1/T)$

onde:

$A$  = absorvância

$T$  = transmitância ou fração da radiação transmitida pela amostra

$I$  = radiação transmitida pela amostra

$I_0$  = radiação incidente na amostra

$K$  = coeficiente de absorção, que é função da frequência de radiação incidente

#### Lei de Beer:

Também conhecida como Lei de Beer's-Lambert's, ou Beer-Lambert-Bouguer, expressa a relação entre a radiação absorvida pela amostra, a sua concentração e o caminho percorrido pela radiação na amostra. A seguir, faremos a dedução para a Lei de Beer's.

Consideramos uma amostra qualquer de comprimento  $dx$  descrito na Fig. 2.4 e façamos incidir sobre a mesma uma radiação de intensidade  $I_0$ , que percorre o caminho  $dx$ , sendo absorvida de uma quantidade  $(-dI_0)$  e transmitida com intensidade  $I$ .

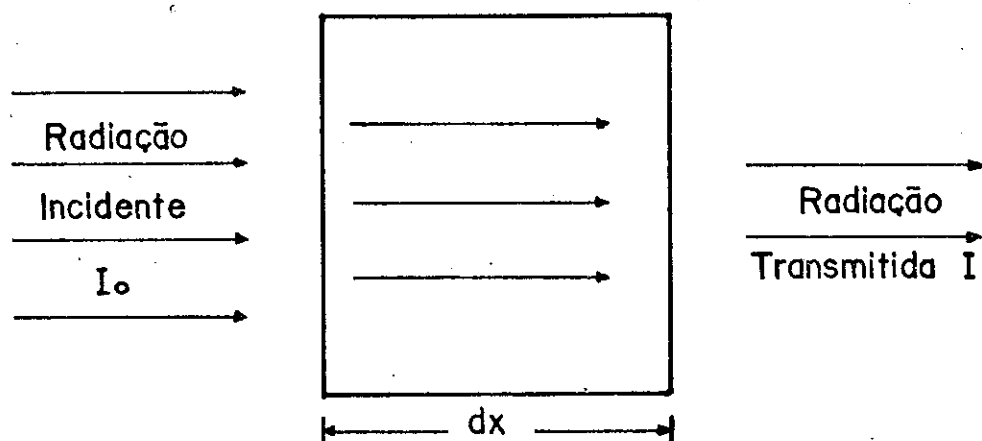


Fig. 2.4 - Radiação incidindo e passando através de um segmento  $dx$  de uma amostra qualquer

$I_0$  = quantidade da radiação incidente em  $\text{1cm}^2/\text{seg}$

$-dI_0$  = decréscimo na quantidade de radiação que passa por  $dx$

$dx$  = segmento diferencial da largura da amostra

$I$  = quantidade da radiação transmitida pela amostra

Temos que o decréscimo da radiação que passa pela amostra ( $-dI_0$ ) é proporcional a quantidade da radiação disponível para a absorção ( $I_0$ ), e também ao número de moléculas presentes na amostra capaz de absorver radiação. Por sua vez, este número de moléculas é proporcional à concentração das moléculas absorventes ( $c$ ) e a espessura da amostra ( $x$ ). Assim, a radiação

absorvida pela amostra pode ser expressa como o produto de uma constante pela quantidade da radiação que incide na amostra ( $I_0$ ), a concentração ( $c$ ) e ao comprimento da amostra ( $dx$ ), isto é,

$$-dI_0 = kcI_0dx \quad (2.5)$$

onde  $k$  é o fator de proporcionalidade expresso em unidades de  $\ell/g.cm$  ou em  $mol/\ell.cm$  e é denominado de coeficiente de absorvidade molar ou coeficiente de extinção molar. É importante salientar que  $k$  depende do tipo da amostra absorvedora e da frequência da radiação incidente.

Integrando (2.5), podemos determinar o decréscimo total na intensidade da radiação incidente:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_0}{I_0} = - \int_0^x kc \, dx \quad (2.6)$$

$$- \ln \frac{I}{I_0} = kcx \quad (2.7)$$

que também pode ser expressa como:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-kcx} \quad (2.8)$$

multiplicando a equação (2.7) em ambos os termos por  $1/2.303$ , podemos expressar (2.7) em termos de logaritmo decimal:

$$1/2.303 \ln (I/I_0) = \frac{-k}{2.303} cx \quad (2.9)$$

$$- \log (I/I_0) = \epsilon cx \quad (2.10)$$

com  $\epsilon = \frac{k}{2.303}$

ou  $I = I_0 10^{-\epsilon cx} \quad (2.11)$

Substituindo (2.1) em (2.10), obtém-se a expressão usual para a lei de Beer's:

$$A = \epsilon cx \quad (2.12)$$

onde:

$\epsilon$  = constante de absorção molar que é característica do material e da frequência da radiação incidente expresso em (l/g.cm) ou (l/mol.cm).

$c$  = concentração da amostra, dado em g/l ou mol/l

$x$  = espessura da amostra (cm)

Os instrumentos utilizados para obtenção dos dados experimentais geralmente são construídos para fornecerem leituras em transmitância ( $T = I/I_0$ ), ou absorbância ( $A = \log 1/T$ ). Observa-se que devido a essas duas formas distintas de leitura, existem na literatura uma confusão com respeito a nomenclatura utilizada. Em vista disso, adotar-se-á a notação recomendada pela

IUPAC, que é a seguinte:

$\alpha$  = coeficiente de absorção neperiano

$K$  = coeficiente de absorção decádico

$k$  = coeficiente de absorção neperiano molar

$\epsilon$  = coeficiente de absorção decádico molar

Nos dois últimos casos, a concentração é dada por mol/litro. Se a concentração é expressa em unidades de massa/litro, a IUPAC recomenda a substituição dos símbolos  $k$  e  $\epsilon$  por  $\mu$  e  $\alpha$ , passando a ser denominados respectivamente de coeficiente de absorção neperiano específico e coeficiente de absorção decádico específico. Observa-se que em muitos trabalhos envolvendo determinações quantitativas através da utilização da técnica de espectroscopia infravermelho, o coeficiente de absorção  $K$  tem sido designado como coeficiente de extinção e os símbolos  $\mu$  e  $\alpha$  de coeficientes de extinção molar, sendo que também aparece na literatura como coeficiente de absorção de Lambert's. Muitos outros termos têm sido utilizados para designar os coeficientes acima, provocando consideráveis confusões, devido ao fato de que uma mesma notação é designada para expressar grandezas físicas diferentes.

#### 2.4. ANÁLISE QUANTITATIVA DE H NO QUARTZO- $\alpha$

A determinação quantitativa de H no quartzo- $\alpha$  na região de 3 microns do espectro eletromagnético com base nas expressões (2.1) e (2.12) pode ser expressa como:

$$c = \frac{K_{\max}}{\epsilon} \quad (2.13)$$

$$e \quad c = \frac{\int K(\nu) d\nu}{\int \epsilon(\nu) d\nu} \quad (2.14)$$

Apesar de ambas as expressões servirem para tal fim, é sempre aconselhável a utilização da expressão (2.14), isto devido ao fato de que, a obtenção do valor máximo do coeficiente de absorção ( $K_{\max}$ ), medido na banda onde ocorre a absorção característica do elemento pode ser alterado por fatores tais como instrumentação, temperatura, etc., levando evidentemente a uma maior imprecisão no cálculo efetuado. Por outro lado, o uso da expressão (2.14), elimina esses problemas e assim a obtenção de K pode ser feita através da integração do coeficiente de absorção sobre todo o intervalo de frequência que varre a banda, tornando os resultados mais confiáveis.

Definindo o coeficiente de absorção integral como:

$$\Delta = \int K(\nu) d\nu \quad (2.15)$$

e o coeficiente de absorção molar integral por:

$$I = \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (2.16)$$

e substituindo em (2.14), podemos escrever:

$$c = \frac{\Delta}{I} \quad (2.17)$$

Como vimos, a determinação de H no quartzo na região de 3 microns utilizando a técnica de absorção no infravermelho pode ser obtido através das expressões (2.13) ou (2.14), geralmente utilizando um valor de calibração para o coeficiente de absorção molar I dado por Brunner et al. [11] e cuja expressão é:

$$c = \frac{2}{3} \frac{\Delta}{14000} \text{ mol H/l} \quad (2.18)$$

Embora na determinação de I para a expressão (2.18), o autor tenha encontrado um valor da ordem de  $I = 21000 \text{ cm}^{-2}$  por mol de H/l, ele utiliza para I um valor de  $14000 \text{ cm}^{-2}$  por mol H/l e um fator multiplicativo de 2/3, supostamente para levar em consideração que a absorção é anisotrópica. Entretanto, observa-se que essa fator adicional é cancelado pelo fator 2/3 que o autor utilizou para obter o valor de  $14000 \text{ cm}^{-2} \text{ mol H/l}$ , con

sequentemente tornando o papel da anisotropia sem nenhum significado, logo é equivalente usar na expressão (2.18) o valor de  $21000 \text{ cm}^{-2}$  por mol H/litro para I.

Bambauer [13] fornece uma expressão equivalente a (2.18), só que inclui o valor adicional  $f = \varphi \cdot 10^6 / 60 = 44000$ , com o intuito de converter a concentração C de mol H/litro em unidade de ppm, isto é,  $\text{H}/10^6 \text{ Si}$ :

$$C = \frac{2}{3} \frac{\Delta}{14000} \frac{\varphi \cdot 10^6}{60} \text{ H}/10^6 \text{ Si} , \quad (2.19)$$

sendo  $\varphi$  a densidade do quartzo.

Entretanto, Blasic [42] demonstrou que o valor de  $f$  na expressão dada por Banbauer estava incorreto, sendo o valor de  $f$  igual a:

$$f = \frac{60 \cdot 10^6}{\varphi \cdot 10^3} \approx 22.600 , \text{ tal que}$$

$$C = \frac{2}{3} \frac{\Delta}{14000} \frac{60 \cdot 10^6}{\varphi \cdot 10^3} \text{ H}/10^6 \text{ Si} \quad (2.20)$$

Sabemos que a absorção devido ao grupo OH na região infravermelha em torno de 3 microns é atribuída às transições vibracionais envolvendo os alongamentos vibracionais das liga

ções OH. Consequentemente, a intensidade na absorção depende da (orientação) distribuição de orientação dos dipolos OH em relação ao vetor campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação infravermelha incidente. Assim, na determinação quantitativa de H é necessário levar em consideração a distribuição de orientação dos dipolos OH responsáveis pela absorção, bem como o estado de polarização e direção da radiação incidente na amostra.

Se  $\epsilon_{||}$  é o coeficiente de absorção molar para o caso em que as ligações OH são por hipótese todas paralelas ao vetor campo elétrico  $\vec{E}$  de uma radiação plano polarizada e  $I_{||}$  o correspondente coeficiente de absorção molar integral, então o coeficiente de absorção molar para o caso em que as ligações OH não são paralelas a  $\vec{E}$  pode ser escrito como:

$$\epsilon = \gamma \epsilon_{||}$$

e por extensão,

$$I = \gamma I_{||}$$

onde:

$\gamma$  = fator de anisotropia ou de orientação, que leva em consideração tanto a distribuição de orientação de OH bem como o estado de polarização da radiação incidente na amostra.

Paterson [43] propôs uma expressão para a determinação quantitativa de H em quartzos e em vidros que leva exatamente em consideração a distribuição de orientação de OH bem como o estado de polarização da radiação incidente na amostra. Este autor, fazendo uso de uma curva de  $I/\gamma$  em função de  $\gamma$  para as vibrações do grupo OH na região de 3 microns (Fig. 2.5), tanto no quartzo como em materiais vítreos, encontrou uma expressão para o coeficiente de absorção molar que não necessita de nenhum tipo de calibração prévia.

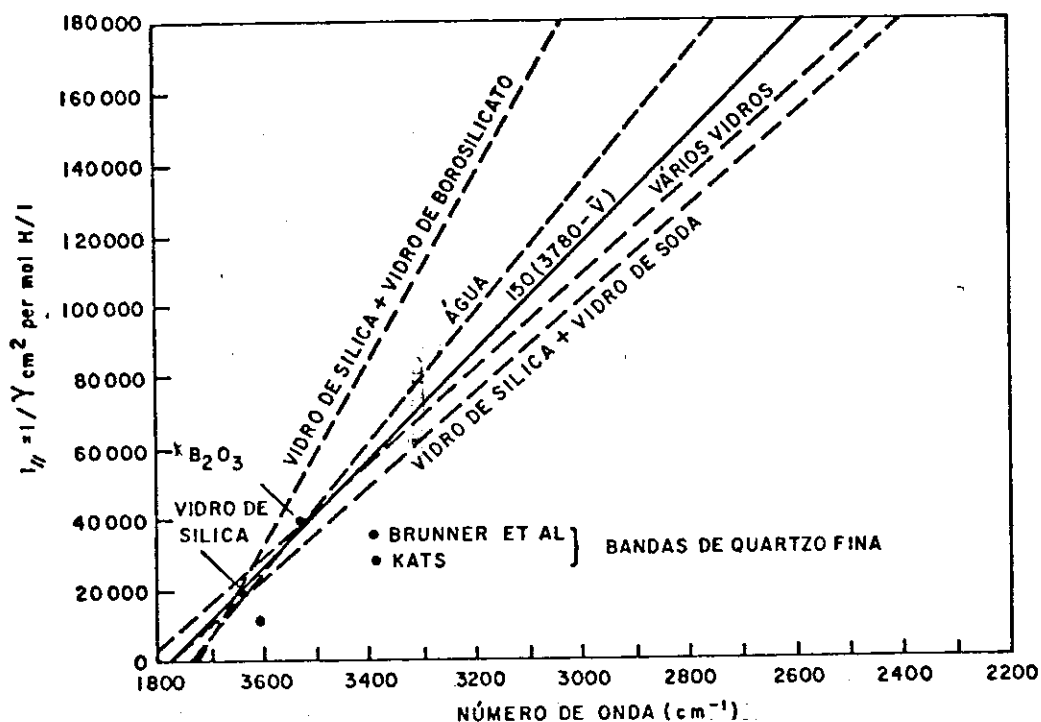


Fig. 2.5 - Intensidade de absorção do grupo OH na região de  $3\mu\text{m}$  no  $\alpha$ -quartzo e outros compostos, expresso como coeficiente de absorção molar integral (decadico) para OH idealmente orientado  $I_{||} = I/\gamma$ , com  $\gamma$  sendo o fator de anisotropia.

Tomando como base estas curvas, o mesmo traçou uma reta média cuja equação é da forma:

$$I = \gamma 150(3780 - \bar{\nu}) \quad (2.22)$$

e substituindo na equação (2.17), obteve-se a seguinte expressão para o cálculo da concentração de OH.

$$C = \frac{22600}{\gamma \cdot 150} \int \frac{K(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{3780 - \bar{\nu}} \text{ H}/10^6 \text{ Si (ppm)} \quad (2.23)$$

onde:

$$K(\nu) = \frac{1}{x} \log \frac{1}{T}$$

com:

$x$  = espessura da amostra

$T$  = transmitância registrada para uma determinada frequência

$\gamma$  = fator de anisotropia

## 2.5. O FATOR DE ANISOTROPIA

Admitamos que a atenuação da amplitude da radiação devido às transições envolvendo os alongamentos vibracionais do grupo OH, seja proporcional à componente do vetor campo elétrico paralelo ao dipolo OH. Então, se  $\theta$  é o ângulo entre o dipolo OH e o vetor  $\vec{E}$  da radiação incidente, a atenuação na amplitude será proporcional a  $\cos\theta$ , e o coeficiente de absorção (relacionado à intensidade), será proporcional a  $\cos^2\theta$ . O fator de

orientação será expresso como o valor médio de  $\cos^2 \theta$  para uma dada distribuição de orientação de OH e para uma determinada polarização da radiação incidente. Alguns valores particulares de  $\gamma$  para a distribuição de orientação de OH rotacionalmente si métrica em relação ao eixo c do quartzo são dados na Tabela 2.2 (Ref.43).

| DISTRIBUIÇÃO<br>ORIENTAÇÃO<br>DE OH     | DIREÇÃO DE<br>INCIDÊNCIA<br>RADIAÇÃO | POLARIZAÇÃO   | FATOR DE<br>ORIENTAÇÃO                  |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------------------------|
| isotrópica                              | qualquer                             | qualquer      | 1/3                                     |
| OH a qualquer<br>ângulo com<br>o eixo C | C                                    | qualquer      | $1/2 \sin^2 \theta$                     |
|                                         | ⊥ C                                  | n̄ polarizada | $1/2 \cos^2 \theta + 1/4 \sin^2 \theta$ |
|                                         |                                      | C             | $\cos^2 \theta$                         |
|                                         |                                      | ⊥ C           | $1/2 \sin^2 \theta$                     |

Tab. 2.2 - Fatores de orientação para cristais uniaxiais

### CAPÍTULO 3

#### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a obtenção dos dados experimentais esteve à nossa disposição o espectrômetro Perkin Elmer, modelo PE-180.

O modelo PE-180 é composto de duas unidades básicas: A unidade eletrônica e de registro, e a óptica e de acessórios. O mesmo pode operar tanto no modo de feixe único, "single-beam" ou no modo de feixe duplo, "double-beam". Apresenta automatização em várias funções, tais como: mudança nas redes de difração, filtros, término da operação de varredura, etc., e possui um banco de memória com capacidade de armazenar até quatro conjuntos distintos de valores de varredura. Abaixo, descreveremos sucintamente as características dos principais dispositivos do PE-180.

##### 3.1.a. FONTES DE RADIAÇÃO

Este modelo possui duas fontes distintas de radiação; a global e a de mercúrio.

A fonte global é utilizada em medidas no intervalo compreendido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $100\text{ cm}^{-1}$ , apesar de seu uso ser mais eficiente em medidas até  $180\text{ cm}^{-1}$ . Por sua vez, a fonte de mercúrio é mais comumente utilizada em medidas no infravermelho distante.

### 3.1.b. DETETORES

Para converter a radiação infravermelha em sinal elétrico, o PE-180 é provido de dois detetores, o termopilha e o TGS. O detetor termopilha é preferencialmente utilizado na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $250\text{ cm}^{-1}$ . O mesmo é composto basicamente de uma associação de termopares em série, cujo sinal é originado a partir de uma voltagem que é gerada quando as junções estão a diferentes temperaturas. O TGS é composto de um cristal piroelétrico "sulfato de triglicina", e de um pré-amplificador, sendo ideal para medidas abaixo de  $525\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.c. POLARIZADORES

A utilização de polarizadores no espectrômetro nos permite fazer medidas de polarização e análise de amostras

opticamente orientadas. Os elementos polarizadores do PE-180 são compostos de dois tipos de substratos: brometo de prata (AgBr), e polietileno. Esses polarizadores são posicionados na entrada da fenda S-1 (Fig. 3.1). O ajustamento do ângulo de polarização é feito através de um dos controles localizados na unidade óptica, sendo graduado de 5 em 5 graus e variando desde -45 até 90 graus. Se o ajuste é colocado em 0 graus, a direção de polarização será vertical e para 90° graus teremos a direção horizontal.

O elemento polarizador com substrato de AgBr é utilizado na região espectral de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $286\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o elemento polarizador com substrato de polietileno é usado em medidas cuja região espectral situa-se entre  $667\text{ cm}^{-1}$  e  $32\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.d. FILTROS E REDES DE DIFRAÇÃO

O PE-180 é dotado de um sistema automático que permite a utilização de filtros e redes de difração nos intervalos onde se encontram as frequências das radiações desejadas.

Os filtros, num total de 15, são filtros de interfe

rência do tipo passa banda para grandes comprimentos de onda, sendo caracterizados por serem complementamente transparentes nas frequências ideais e rejeitarem radiações que porventura apresentem comprimentos de onda menores ou de ordens mais altas das frequências ideais.

As redes de difração, em número de 5, cobrem toda a região espectral que vai de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $125\text{ cm}^{-1}$ , estando localizadas na unidade óptica, dispostas em um sistema de carro socel. Abaixo, temos os intervalos de operação das redes nas diferentes regiões espectrais:

| Rede | Intervalo ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|------|--------------------------------|
| 1    | 4200 - 2000                    |
| 2    | 2100 - 1000                    |
| 3    | 1050 - 500                     |
| 4    | 515 - 250                      |
| 5    | 262.5 - 125                    |

Entretanto, através de um acessório adicional, pode-se utilizar mais duas redes que permitem estender as medidas até  $32\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.e. SISTEMA ÓPTICO DO PE-180

Na Fig. 3.1 temos que um feixe de radiação infravermelha é emitido pela fonte Global F1 ou pela fonte de Mercúrio F2. Após a emissão, este feixe será direcionado por uma série de espelhos planos e toroidais (M-1, M-2, M-3, M-4 e M-5), para um obturador do tipo Chopper CH-1 que opera com uma frequência de 15 Hz e separa o feixe incidente em duas componentes. A primeira corresponde ao raio de referência  $I_0$ , e a segunda ao raio I que passará pela amostra. Entretanto, como os caminhos ópticos para ambos os raios I e  $I_0$  são idênticos, a amostra poderá ser colocada em qualquer um dos caminhos por onde passará I e  $I_0$ . Após passar pelo compartimento da amostra, os feixes I e  $I_0$  serão direcionados pelos espelhos M-9', M-10', M-9 e M-10, respectivamente, para o chopper 2 que, operando com uma frequência de 30 Hz atuará nos dois feixes, resultando em um único feixe.

Após passar pelo chopper 2, o feixe resultante é transferido através de uma outra série de espelhos planos e toroidais (M-12, M-13, M-14 e M-15), para a fenda S-1 de um monocromador "single-pass". De S-1, o feixe é difratado por uma das redes de difração (ver item c) e enviado à fenda S-2 ,

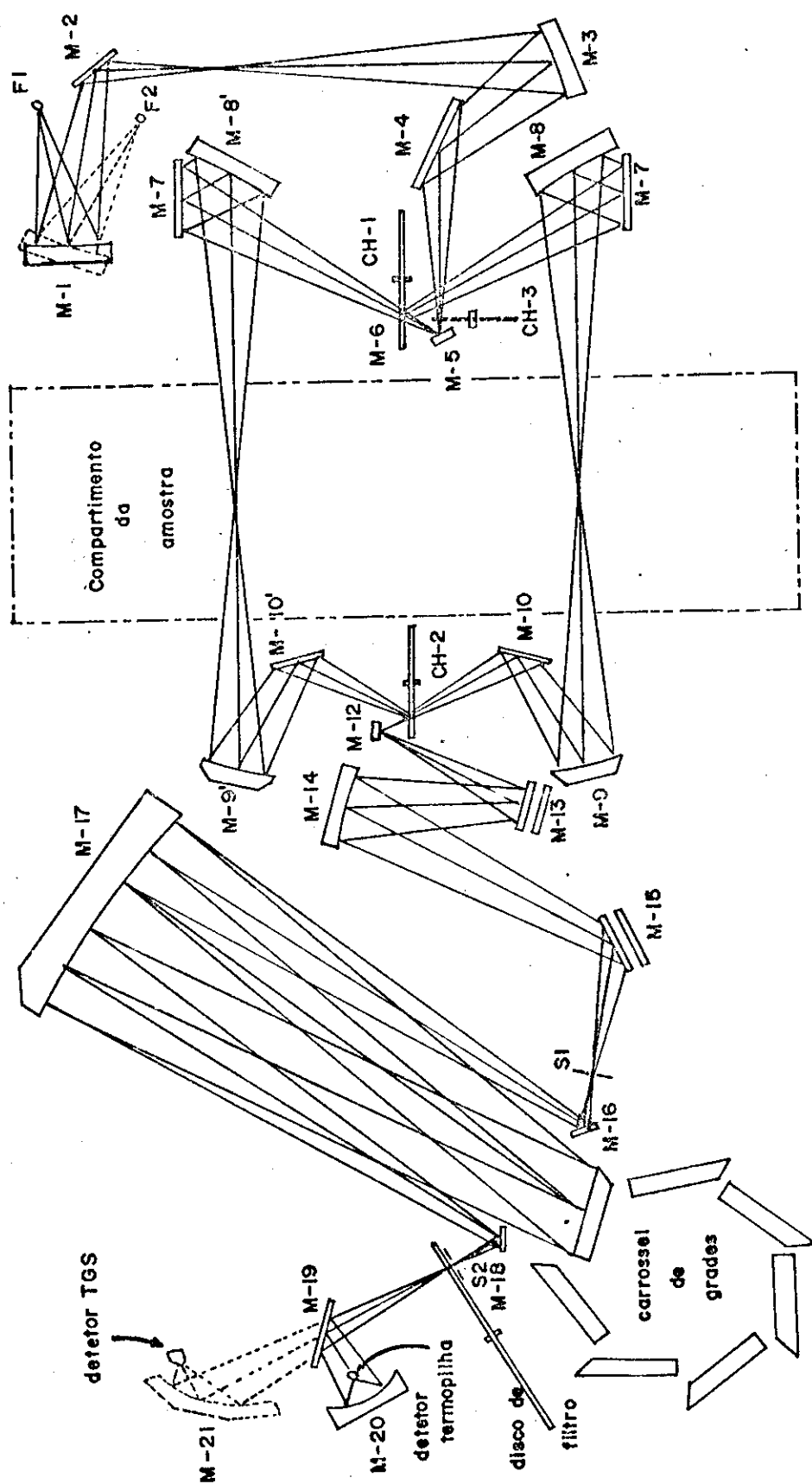


Fig. 3.1 - Sistema Óptico do PE-180

passando a seguir por um dos filtros (ver item d) e por fim, depois de ser refletido pelos espelhos M-19 e M-20 (para o caso do detetor termopilha), ou pelo espelho M-21 (para o detetor TGS), o feixe resultante incidirá no detetor de radiação, sendo transformado em um sinal elétrico.

### 3.2. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O quartzo brasileiro, considerado de alta qualidade, é encontrado na forma de gemas; entretanto, sabe-se que a produção brasileira de quartzo destinada ao consumo interno e externo, e em sua maior parte produzida na forma de lascas e dependendo de sua qualidade são classificados comercialmente como de 1ª, mistas, 2ª, 3ª, 4ª, etc.

As lascas, consideradas de 1ª, são cristais de alta qualidade derivados de gemas e são utilizados na indústria eletrônica. As lascas mistas são também derivadas de gemas; entretanto, são caracterizadas por possuírem defeitos ópticos tais como "twinnings", o que implica na sua não utilização na indústria eletrônica, sendo comumente destinadas às indústrias de quartzo fundido. As lascas de 3ª e 4ª são usualmente utili

zadas como matéria-prima para a fabricação de quartzo sintético e as lascas de 5ª e 6ª são destinadas à produção de silício de grau metalúrgico.

Apesar do Brasil ser o maior produtor mundial de quartzo natural, a classificação descrita acima para o quartzo é feita através de simples inspeção visual, não existindo no Brasil nenhum critério ou método científico utilizado com tal propósito. Assim, dentro do objetivo do nosso trabalho, foram selecionados para estudos cristais de jazidas localizadas nos estados de Minas Gerais e Bahia.

Para a análise das amostras, os seguintes procedimentos foram adotados:

3.2.1. Selecionamos lascas de 1ª, 2ª, 3ª e mista, provenientes de duas jazidas localizadas no estado de Minas Gerais, que foram cortadas com espessura da ordem de 10 mm, com o objetivo de fazer-se um estudo comparativo em termos de concentração de OH entre as mesmas.

3.2.2. Para uma melhor compreensão da distribuição de H em diferentes pontos de uma mesma amostra, foi cortada uma placa

de  $12 \times 7 \times 1 \text{ cm}^3$  de 1ª qualidade proveniente da Bahia.

3.2.3. Com o intuito de estudarmos a orientação dos dipolos OH nos cristais, preparamos amostras de gemas provenientes da Bahia, que foram cortadas em forma cúbica e através da espectroscopia de raio X, orientadas cristalograficamente.

3.2.4. Foram utilizadas amostras de quartzo sintético produzido pela Toyo do Japão, vidro de sílica amorfo suprasil e homosil, com concentrações de H conhecidas, com a finalidade de testar o método de cálculo utilizado. Todas as amostras foram cortadas com serra de diamante e polidas com pasta de diamente.

### 3.3. MEDIDAS

Todas as medidas foram registradas na região compre

medida entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , adotando-se os seguintes procedimentos experimentais:

1. Calibração do instrumento através da utilização de um filme de polietileno.
2. Ajustamento dos parâmetros operacionais do instrumento para a região medida, de acordo com o manual do PE-180.

Os registros dos espectros foram realizados em várias etapas:

Inicialmente, obtivemos os espectros de todas as amostras à temperatura ambiente, utilizando radiação não polarizada.

Para as amostras orientadas cristalograficamente, além dos espectros utilizando radiação não polarizada, foram obtidos espectros utilizando radiação polarizada paralela e perpendicular às direções X, Y e Z dos mesmos. Como elemento polarizador, foi utilizado o brometo de prata AgBr, por ser ideal para a região de medida.

A Fig. 3.2 descreve as várias situações possíveis de tal medida.

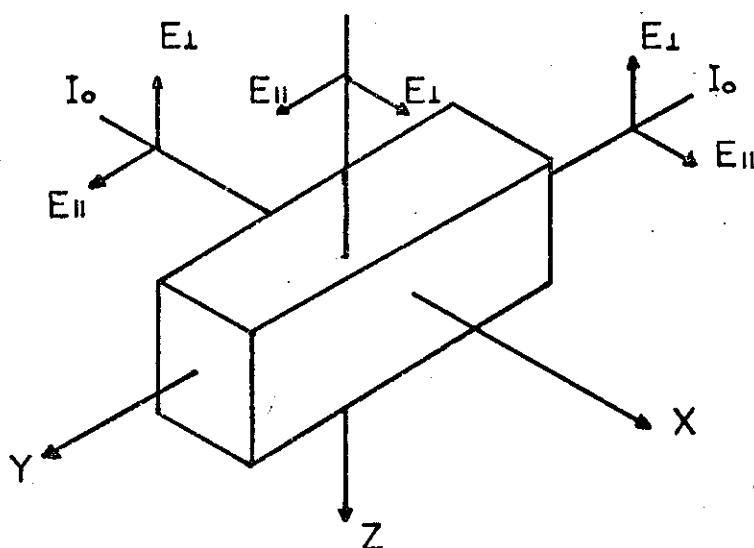


Figura 3.2

As direções da radiação incidente em relação à orientação do cristal são designadas por  $I_0$ -X,  $I_0$ -Y e  $I_0$ -Z. As notações  $E_{||}$  e  $E_{\perp}$  se referem à polarização da radiação infravermelha utilizada na obtenção dos espectros. Nos registros dos espectros, a notação  $E_{||}$  e  $E_{\perp}$  refere a radiação polarizada, cuja componente do campo elétrico é paralela ou perpendicular às fendas do espectrômetro respectivamente. Se o controle de polarização é girado de  $90^\circ$ , a componente de campo elétrico muda de  $E_{||}$  para  $E_{\perp}$  ou vice-versa. Deve-se enfatizar que neste tipo de experimento, a radiação não polarizada passa inicialmente pela amostra para depois passar pelo polarizador, que está posicionado na entrada da fenda B1 como na Fig. 3.1.

### 34. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A concentração de H em todas as amostras analisadas foram obtidas a partir da expressão (2.23), utilizando o método de cálculo numérico e o sistema VAX-11/780. A funcionalidade do programa elaborado para tal fim, foi antes testado através do cálculo da concentração de H das amostras descritas no item 3.2.4 e comparado com os resultados conhecidos. A confrontação entre os dados obtidos por nós com os dos fornecidos, apresentaram excelentes concordâncias, mostrando a funcionalidade do programa elaborado.

Todos os resultados são expressos em  $H/10^6 Si$ , ou seja, p.p.m.

#### 3.4.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H EM AMOSTRAS ORIENTADAS CRISTALOGRAFICAMENTE

Para realizarmos este estudo, selecionamos uma gema proveniente do estado da Bahia e escolhemos um cristal na forma cúbica conforme descrito no item 3.2.1. Este estudo foi realizado através das seguintes etapas:

1. Registros dos espectros à temperatura ambiente

utilizando radiação não polarizada incidindo-a ao longo das direções X, Y e Z na amostra.

2. Registro dos espectros à temperatura ambiente com radiação polarizada paralela e perpendicular ao longo das direções X, Y e Z.

Para calcularmos a concentração de H em amostra orientada dois fatores devem ser levados em consideração:

1. O primeiro deles diz respeito à forma e direção da radiação incidente da amostra e o segundo está relacionado ao ângulo que os dipolos OH (responsáveis pela absorção da radiação infravermelha) fazem com o eixo óptico do cristal.

### 3.4.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE H CONSIDERANDO DISTRIBUIÇÃO ISOTRÓPICA PARA OS DÍPOLOS OH

Se a distribuição de orientação dos dipolos OH no cristal é isotrópico, isto é, se não existe uma direção preferencial de orientação para os mesmos, da Tab. 2.1 teremos que o fator de anisotropia  $\gamma$  independente da natureza da radiação e direção de incidência será igual a  $1/3$ .

Partindo da suposição de que a distribuição de ori

entação dos dipolos OH no cristal seja anisotrópica, vamos de-  
terminar a concentração de H em nossa amostra orientada, uti-  
lizando radiação não polarizada e registrando os espectros nas  
direções X, Y e Z da mesma, esperando que a menos dos possí-  
veis erros experimentais o resultado da concentração de H na  
amostra será igual qualquer que seja a direção de incidência  
da radiação infravermelha.

A Tab. 3.1 (expressa os resultados) da concentração  
de H considerando a distribuição dos dipolos OH isotrópicos.

A análise desses resultados, mostra que, quando a  
concentração é calculada utilizando radiações nas direções X  
e Y, os valores determinados são bastante próximos. Por outro  
lado, se o cálculo da concentração de H é realizado com radia-  
ção incidindo na direção Z da amostra, obtém-se um resultado  
bastante diferente daqueles nos quais a radiação incide nas  
direções X e Y.

Se em vez de luz não polarizada, utilizarmos radia-  
ção polarizada paralela e perpendicular às direções X, Y e Z  
do cristal, novamente obtém-se resultados diferentes para a  
concentração de H conforme podemos verificar na Tab. 3.2.

Como os resultados do cálculo da concentração na a mostra, devem ser iguais, a hipótese da existência de isotropia para a distribuição de orientação dos dipolos OH no cristal não é válida, significando que existe uma anisotropia na distribuição de orientação dos dipolos OH. Assim, o fator de  $1/3$  não pode ser utilizado na determinação de H em amostras orientadas e sim os fatores de orientação que levam em consideração a anisotropia na distribuição de orientação de OH, bem como a direção da radiação incidente, conforme dados na Tab. 2.1.

Este caráter anisotrópico na distribuição de OH também pode ser visto nas Figs. 3.3 e 3.4, que descrevem respectivamente os espectros de transmissão obtidos, com radiação polarizada e não polarizada incidente nas direções X, Y e Z da a mostra, ou das Tabs. 3.3, 3.4 e 3.5, que fornecem os resultados numéricos obtidos a partir das medidas experimentais do coeficiente de absorção , para radiação polarizada e não polarizada.

Devido à característica anisotrópica apresentada pela distribuição de orientação dos dipolos OH, podemos sugerir que existe uma direção preferencial "média" para as ligações OH, que farão um determinado ângulo "médio" com o eixo de sil

metria do cristal, mais especificamente o eixo z ou equivalentemente o eixo óptico c.

Dos argumentos expostos no parágrafo anterior, a escolha da expressão de Paterson [43] para a determinação quantitativa de H é a mais aconselhável, pois como vimos na seção 2.4, apesar de existirem outras expressões para tal finalidade [11,13,42], a fórmula de Paterson é a única que leva em consideração a anisotropia na distribuição dos dipolos OH, através do fator de orientação. ✓

Segundo Paterson, se a radiação infravermelha incidente na amostra não está polarizada, os fatores de orientação para cada uma das direções X, Y e Z de incidência serão dados respectivamente por  $1/2 \cos^2 \alpha + 1/4 \sin^2 \alpha$ ,  $1/2 \cos^2 \alpha + 1/4 \sin^2 \alpha$  e  $1/2 \sin^2 \alpha$ . Por outro lado, se é utilizada radiação polarizada na medida e a direção de incidência é perpendicular ao eixo óptico do cristal, teremos que: se a radiação é polarizada paralela a c, o fator de anisotropia será igual a  $\cos^2 \alpha$  e para o caso em que a polarização é perpendicular,  $1/2 \sin^2 \alpha$ .

Assim, se o ângulo  $\alpha$  que os dipolos fazem com o eixo óptico é conhecido, os fatores de orientação podem ser determinados e a concentração de H na amostra calculada.

### 3.4.3. DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO "MÉDIO" $\alpha$

Como conhecemos a forma e a direção de incidência da radiação, bem como a expressão para o respectivo fator de orientação a ser utilizado no cálculo da concentração de H, poderemos determinar o ângulo "médio" que os dipólos fazem com o eixo óptico do cristal.

Se a concentração de H é calculada utilizando radiação não polarizada incidindo na direção X do cristal e utilizando o respectivo fator de anisotropia dado na Tab. 2.1, podemos escrever:

$$C = \frac{22.600}{(1/4 \sin^2 \alpha + 1/2 \cos^2 \alpha) 150} \int \frac{K(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{3780 - \tilde{\nu}} \quad (3.1)$$

Substituindo o valor da integral dada na Tab. 3.5 e efetuando as operações algébricas ficamos:

$$C = \frac{40.98}{(1/2 \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha)} \quad (3.2)$$

Por outro lado, se a medida é feita com a radiação incidindo na direção Z e lembrando que o fator de orientação para este caso é  $1/2 \sin^2 \alpha$ , a concentração será dada pela seguinte expressão:

$$C = \frac{22.600}{150(1/2 \operatorname{sen}^2 \alpha)} \int \frac{K(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{3780 - \nu} \quad (3.3)$$

Substituindo o respectivo valor da integral dada na Tab. 3.5, ficamos com

$$C = \frac{66.6}{\operatorname{sen}^2 \alpha} \quad (3.4)$$

Uma vez que a expressão utilizada na determinação quantitativa de H está relacionada com a concentração total na amostra e desde que a forma de como a medida está sendo feita é levada em consideração no respectivo fator de anisotropia, as expressões (3.2) e (3.4) darão o mesmo resultado para o cálculo de H.

Igualando (3.2) e (3.4), podemos determinar o ângulo procurado. Fazendo isto teremos:

$$\frac{40.98}{1/2 \operatorname{sen}^2 \alpha + \cos^2 \alpha} = \frac{66.6}{\operatorname{sen}^2 \alpha}$$

que é igual a:

$$\frac{\operatorname{sen}^2 \alpha}{1/2 \operatorname{sen}^2 \alpha + \cos^2 \alpha} = 1.625$$

Disto ficamos que

$$\alpha \approx 71^{\circ}$$

O ângulo também pode ser determinado utilizando radiação polarizado paralela e perpendicular ao eixo óptico do cristal.

Se a incidência é ao longo da direção X e seguindo o mesmo procedimento do parágrafo anterior, o ângulo encontrado é de aproximadamente  $70^{\circ}$  e de  $71^{\circ}$  para o caso em que a direção de incidência é ao longo da direção Y.

Tomando a média dos três resultados obtidos, ficamos que o ângulo médio será aproximadamente igual a  $71^{\circ}$ .

Determinado o ângulo "médio" que os dipolos fazem com o eixo óptico do cristal, podemos calcular os respectivos fatores de orientação para cada uma das situações de medida descrita na Tab. 2.1 e com isto poderemos determinar a concentração de H na amostra.

A Tab. 3.6 expressa os resultados para os fatores de orientação calculados com  $\alpha$  igual a  $71^{\circ}$  e as Tabs. 3.7 e 3.8 apresentam os resultados finais do cálculo da concentração de H utilizando para cada caso o respectivo fator de anisotropia.

pia dado na Tab. 3.6.

Os resultados das Tabs. 3.7 e 3.8 mostram que uma vez conhecido os valores de anisotropia a serem utilizados para cada forma distinta de medida e se a expressão de Paterson e a utilizada para calcular a concentração de H em cristais de quartzo orientados cristalograficamente, uma única medida é necessária, pois o resultado para esta concentração será igual qualquer que seja a forma e a direção da radiação infravermelha incidente.

#### 3.4.4. VARIAÇÃO LOCAL DE H EM PLACA DE QUARTZO

Com o objetivo de estudarmos a variação local de H em uma única amostra, escolhemos uma lasca de quartzo de 1ª qualidade proveniente do estado da Bahia. A mesma foi cortada com dimensões da ordem de  $12 \times 7 \times 1 \text{ cm}^3$ . Foram escolhidos quinze pontos distintos da placa para o mapeamento de tal forma que os pontos se distanciavam entre si por 2 cm.

Todos os espectros foram registrados à temperatura ambiente, utilizando radiação infravermelha não polarizada. Os valores da concentração de H em p.p.m./ $10^6\text{Si}$  para os 15

pontos analisados, são dados na Fig. 3.5.

Os resultados mostram uma variação de H de ponto a ponto, estando entre um mínimo de 41 p.p.m. e um máximo de 92 p.p.m., isto é, variando por um fator da ordem de 2. É evidente desse mapeamento, que a distribuição da impureza de H no cristal ocorre de forma bastante irregular, mostrando que é possível em uma única amostra obter cristais com diferentes graus de pureza com respeito a H.

Em um dos poucos trabalhos existentes na literatura acerca da variação local de H, Chakraborty e Lehmann [36] apresentam para duas placas de quartzo brasileiro uma variação de H bem maior do que a encontrada por nós. Na primeira placa com dimensões de  $6 \times 8 \text{ cm}^2$ , o fator de variação da impureza H se encontra em torno de 28, com um valor mínimo de 4 p.p.m. e um máximo de 114 p.p.m. Para a segunda placa, com dimensões de  $4.5 \times 6.0 \text{ cm}^2$ , o fator de variação de H é em torno de 4.5, com um valor mínimo de 70 p.p.m. e um máximo de 316 p.p.m. Seus resultados são dados nas Figs. 3.6 e 3.7.

#### 3.4.5. A CONCENTRAÇÃO DE H EM LASCAS DE 1ª, 2ª, 3ª e MISTAS

Para fazermos um estudo comparativo em termos de

impureza H nas amostras classificadas comercialmente como de 1ª, 2ª, 3ª e mistras, selecionamos um grande número de amostras de duas jazidas do estado de MG, mais especificamente de Ribibiu e Limoeiro . Todos os espectros foram registrados à temperatura ambiente com radiação infravermelha não polarizada.

A Tab. 3.9 expressa os resultados das amostras analisadas e as seguintes observações podem ser feitas:

- I. Para as lascas consideradas de 1ª qualidade, a concentração de H nas amostras de ambas as jazidas apresentam valores bastante próximos entre si, sendo a concentração sempre menor do que 70 p.p.m. para todas as amostras analisadas.
- II. Para as lascas mistas, a concentração de H nas amostras de ambas as jazidas quando comparadas com as lascas de 1ª qualidade não apresentam diferenças significativas entre si, logo as lascas mistas podem ser consideradas como material de alta qualidade se o parâmetro H é utilizado como classificação, pois a única diferença é que

a mesma apresenta em sua estrutura cristalina de feitos visuais.

III. Para as lascas de 2ª e 3ª qualidades, a concentração de H nas amostras de ambas as jazidas diferenciam-se significativamente. As lascas de 3ª qualidade da jazida de Limoeiro apresentam em termos de H, um grau de pureza bem mais acentuado do que a de Ribibiu, acontecendo o contrário para as lascas de 2ª qualidade.

| DIREÇÃO DE INCIDÊNCIA | NATUREZA DE POLARIZAÇÃO | FATOR DE ORIENTAÇÃO | CONCENTRAÇÃO H(ppm) |
|-----------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| X                     | NÃO<br><br>POLARIZADA   | 1/3                 | 62                  |
| Y                     |                         | 1/3                 | 59                  |
| Z                     |                         | 1/3                 | 101                 |

Tab. 3.1 - Resultado da Concentração de H admitindo distribuição isotrópica de OH, utilizando radiação não polarizada.

| DIREÇÃO DE INCIDÊNCIA | NATUREZA DE POLARIZAÇÃO | FATOR DE ORIENTAÇÃO | CONCENTRAÇÃO H(ppm) |
|-----------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| X                     | C                       | 1/3                 | 25                  |
| Y                     | C                       | 1/3                 | 23                  |
| X                     | ⊥C                      | 1/3                 | 96                  |
| Y                     | ⊥C                      | 1/3                 | 98                  |
| Z                     | X                       | 1/3                 | 99                  |
| Z                     | Y                       | 1/3                 | 102                 |

Tab. 3.2 - Resultado da Concentração de H admitindo distribuição isotrópica, utilizando radiação polarizada || e ⊥ as direções X, Y e Z do cristal

| DIREÇÃO DE INCI-<br>DÊNCIA RADIAÇÃO | COEFICIENTE DE<br>ABSORÇÃO | RESULTADO DA<br>INTEGRAL |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| X                                   | 4.095                      | 0.201                    |
| Y                                   | 4.183                      | 0.214                    |

Tab. 3.3 - Resultados experimentais com radiação polarizada  
⊥ a C

| DIREÇÃO DE INCI-<br>DÊNCIA RADIAÇÃO | COEFICIENTE DE<br>ABSORÇÃO | RESULTADO DA<br>INTEGRAL |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| X                                   | 1.167                      | 0.054                    |
| Y                                   | 1.106                      | 0.050                    |

Tab. 3.4 - Resultados experimentais com radiação polarizada  
|| a C

| DIREÇÃO DE INCI-<br>DÊNCIA RADIAÇÃO | COEFICIENTE DE<br>ABSORÇÃO | RESULTADO DA<br>INTEGRAL |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| X                                   | 2.584                      | 0.136                    |
| Y                                   | 2.694                      | 0.129                    |
| Z                                   | 4.314                      | 0.221                    |

Tab. 3.5 - Resultados experimentais com radiação não polarizada

|                                                           | DIREÇÃO DE<br>INCIDÊNCIA | POLARIZAÇÃO  | FATOR DE<br>ANISOTROPIA |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|
| DISTRIBUIÇÃO<br>DE OH COM<br>UM ÂNGULO $\alpha$<br>DE 71° | C                        | qualquer     | 0.44                    |
|                                                           | ⊥C                       | ñ polarizada | 0.28                    |
|                                                           | ⊥C                       | C            | 0.10                    |
|                                                           | ⊥C                       | ⊥C           | 0.44                    |

Tab. 3.6 - Resultados para os fatores de orientação, calculados a partir do resultado experimental obtido para  $\alpha$

| DIREÇÃO DE INCIDÊNCIA | POLARIZAÇÃO    | FATOR DE $\delta$ | CONCENTRAÇÃO DE H(ppm) |
|-----------------------|----------------|-------------------|------------------------|
| X                     | não polarizada | 0.28              | 73                     |
| Y                     |                | 0.28              | 70                     |
| Z                     |                | 0.44              | 76                     |

Tab. 3.7 - Resultado da concentração de H, levando em consideração a anisotropia na distribuição de OH, com radiação não polarizada

| DIREÇÃO DE INCIDÊNCIA | NATUREZA DE POLARIZAÇÃO | FATOR DE ORIENTAÇÃO | CONCENTRAÇÃO H(ppm) |
|-----------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| X                     | C                       | 0.10                | 81                  |
| Y                     | C                       | 0.10                | 75                  |
| X                     | ⊥C                      | 0.44                | 69                  |
| Y                     | ⊥C                      | 0.44                | 73                  |
| Z                     | X                       | 0.44                | 74                  |
| Z                     | Y                       | 0.44                | 76                  |

Tab. 3.8 - Resultado da concentração de H, levando em consideração a anisotropia na distribuição de OH, com radiação polarizada

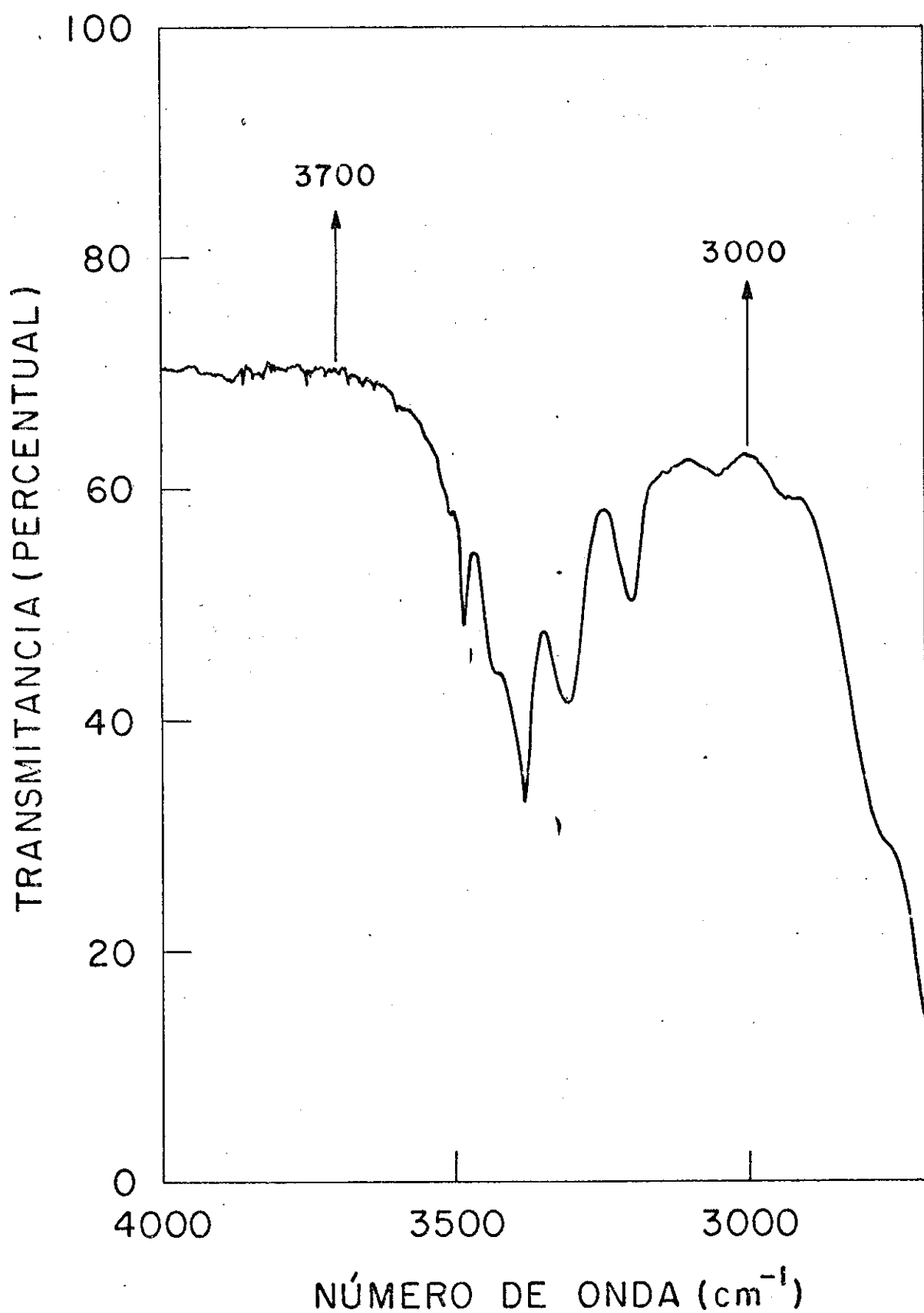


Fig. 3.3 - Espectro de transmissão com radiação não polarizada em um cristal de  $\alpha$ -quartzo de 1ª qualidade

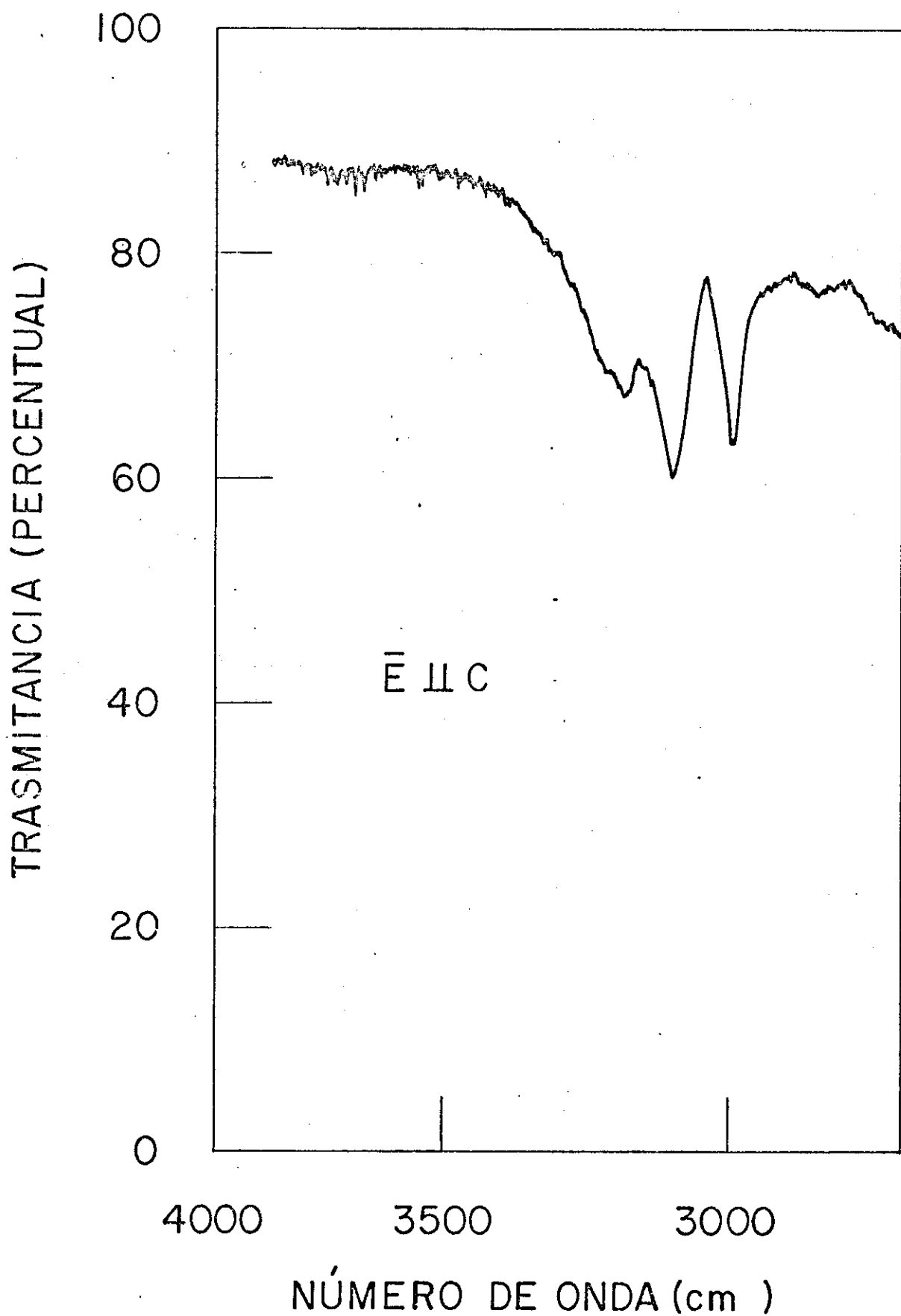


Fig. 3.4a - Espectro de transmissão polarizado paralelo ao eixo óptico de um cristal de  $\alpha$ -quartzo de 1ª qualidade

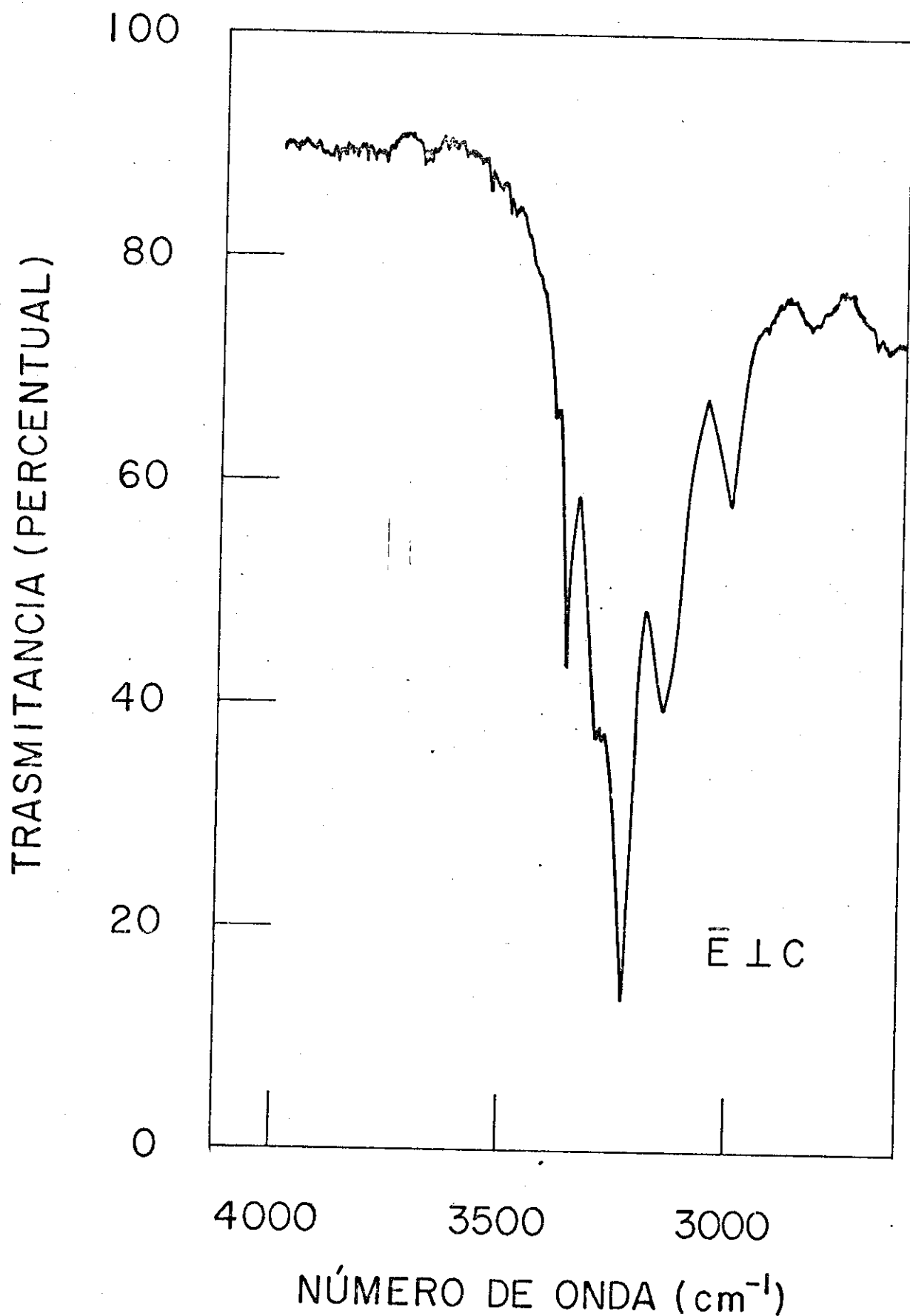


Fig. 3.4b - Espectro de transmissão polarizado perpendicular ao eixo óptico de um cristal de  $\alpha$ -quartzo de 1ª qualidade

|    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|
| 41 | 77 | 53 | 60 | 78 |
| 78 | 78 | 80 | 60 | 67 |
| 70 | 85 | 91 | 69 | 77 |

Fig. 3.5 - Resultado do mapeamento de uma placa de  $\alpha$ -quartzo brasileiro de 1ª qualidade proveniente da Bahia.

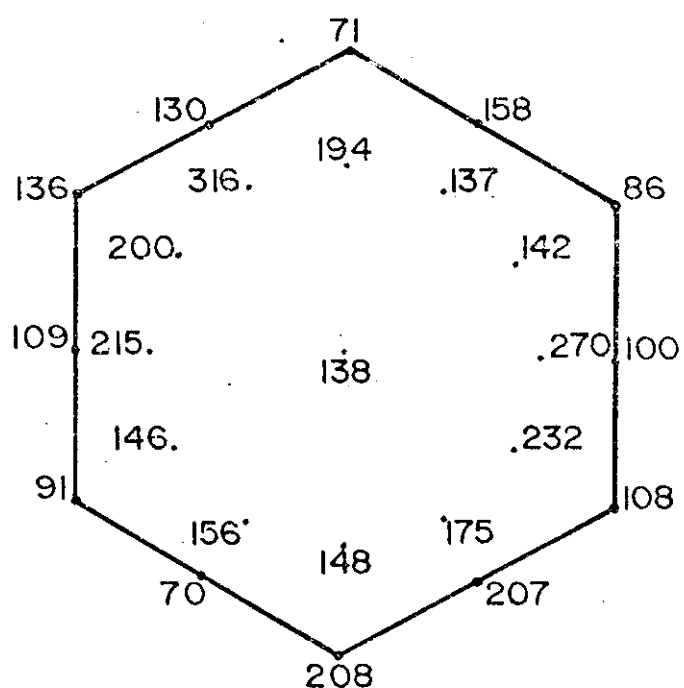
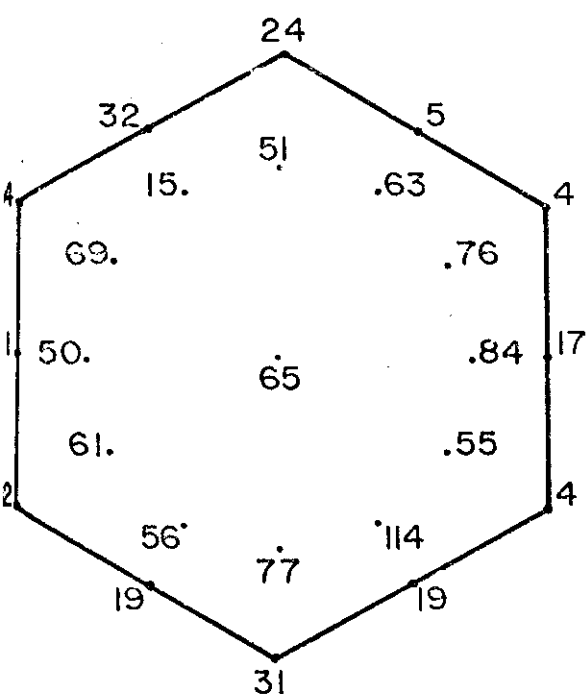


Fig. 3.6 e 3.7 - Resultado do mapeamento de duas placas de  $\alpha$ -quartzo brasileiro de acordo com Chukra barty and Lehmann

| CLASSIFICAÇÃO<br>COMERCIAL | AMOSTRA | CONCENTRAÇÃO DE H |
|----------------------------|---------|-------------------|
| 1ª Qualidade               | L1L-1   | 32                |
|                            | L1L-2   | 36                |
|                            | L1L-3   | 42                |
|                            | L1L-4   | 57                |
|                            | L1L-5   | 65                |
| Lasca de<br>1ª Qualidade   | L1R-1   | 21                |
|                            | L1R-2   | 39                |
|                            | L1R-3   | 54                |
|                            | L1R-4   | 60                |
| Lasca Mista                | LML-1   | 18                |
|                            | LML-2   | 94                |
|                            | LMR-1   | 42                |
|                            | LMR-2   | 85                |
| Lasca de<br>2ª Qualidade   | L-2-L   | 338               |
|                            | L-2-R   | 117               |
| Lasca de<br>3ª Qualidade   | L-3-L   | 1250              |
|                            | L-3-R   | 5452              |

Tab. 3.9 - Resultados da concentração de H em várias amostras de  $\alpha$ -quartzo brasileiro de diferentes qualidades

### CONCLUSÕES

1. Da análise feita na amostra orientada cristalograficamente, vimos que a distribuição de orientação dos dipolos OH, responsáveis pela absorção em região infravermelha do espectro eletromagnético em torno de  $3\mu$  apresenta um caráter anisotrópico. Assim, na determinação quantitativa de Hidrogênio em  $\alpha$ -quartzo, essa anisotropia deverá ser levada em consideração através do fator de orientação. Como o fator de orientação é função do ângulo que os dipolos OH fazem com o eixo óptico do cristal e como esse ângulo não deve sofrer muita variação de uma amostra a outra, os resultados obtidos para os fatores de orientação a partir da determinação do ângulo médio que os dipolos fazem com o eixo c do cristal, podem a priori serem utilizados na determinação de H em amostra de quartzo orientadas cristalograficamente.
2. É claro dos resultados das análises realizadas em vários tipos de  $\alpha$ -quartzo que a concentração de H pode variar de poucos p.p.m. até grandeza da ordem de  $10^3$ .
3. Para as amostras de 1ª qualidade, as amostras de ambas as jazidas, isto é, de Ribibiu e Limoeiro, apresentam uma concentração de H bastante próximas entre si, sendo a concen

tração sempre menor de 70 p.p.m. Este resultado pode ser comparado com as Tabs. 1.2 e 1.3 do Cap. 1, onde são dados resultados que mostram o intervalo da concentração de H para amostras de 1ª qualidade ou equivalentemente de gran-eletrônico. Os resultados encontrados se situam no intervalo normal da impureza H, para amostras dessa qualidade.

4. Para as lascas mistas, a concentração de H nas amostras de ambas as jazidas, quando comparadas com as lascas de 1ª qualidade não apresentam diferenças significativas entre si; assim, se o parâmetro H é utilizado como meio de classificação, as lascas mistas podem ser consideradas como material de 1ª qualidade, pois a única diferença que a mesma apresenta é em relação a defeitos visuais em sua estrutura cristalina.

5. Para as lascas de 2ª e 3ª qualidade, a concentração de H nas amostras das jazidas de Ribibiu e Limoeiro diferencia significativamente, sendo observado que as lascas de 3ª qualidade de Limoeiro apresenta um grau de pureza bem mais acentuada do que o de Ribibiu, acontecendo o contrário para as lascas de 2ª qualidade.

6. A variação local em uma placa de quartzo da Bahia é da or  
dem de 2. Sendo encontrado um mínimo de 41 p.p.m. e um mã  
ximo de 92 p.p.m. Este resultado foi bem menor do que o en  
contrado por Chukrabarty e Lemman.

Como conclusão final, poderíamos dizer que a técni  
ca de espectroscopia infravermelha é uma ferramenta bastante  
poderosa em caracterização do quartzo, pois além de apresen  
tar características não destrutivas, os dados podem ser obti  
dos de uma forma rápida e segura, diretamente de amostras em  
estado bruto, sendo mínimos os procedimentos a serem conside  
rados na preparação da amostra para análise, tais como o poli  
mento e o corte da mesma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sokrates T. Pantelides and Water A. Harrison, Phys. Review B, 13, nº 6, 2667 (1976).
2. F.R. Boyd and J.L. England, J. Geophys. Res., 65, 748 (1960).
3. M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc., A231, 404 (1955).
4. Gerhard Lehmann and H.U. Bambauer, Angew, Chem. Inter. Edit., 12, nº 4, 283 (1973).
5. E.F. Holden, Amer. Mineral, 10, 203 (1925).
6. R. Klemm and G.D. Wild, Zentraldl Mineral. Geol. Palaeontol, A23, 737 (1923).
7. G. Lehmann, Neues Jahrb. Mineral, Mh., 222 (1969).
8. Sawyer Research Products Inc., Quality in Cultured Quartz.
9. J.L. Gillson, Quartz Crystal and Optical Calcite Industrial Mineral and Rocks, ed. AIME, New York, p. 687-695, 3rd. ed.
10. J.H.E. Griffiths, J. Owen, and I.M. Ward, in report of the Bristol Conference - Defects in Crystalline Solids, the Physical Society. London (1958), p. 81.
11. Brunner, G.O., Wondratschek, H. and Lavex, G., Zeit für Elektrochemie, 65, 735 (1961).
12. A. Kats, Philips Res. Repts, 17, (133-195) and (201-279) (1962)
13. H.V. Bambauer, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 41, 335 (1961)
14. J.W. Nrelsen and F.G. Foster, Amer. Mineral., 45, 299 (1960).

15. F. Iwasaki, J. Crystal Growth, 39, 291 (1977).
16. A.J. Cohen, J. Phys. Chem. Solids, 13, 321 (1960).
17. W.J. Spencer and K. Hirata, J. Appl. Phys., 37, 549 (1966).
18. A.R. Lang and V.F. Mivscov, J. Appl. Phys., 38, 2477 (1967).
19. K. Mariya and T. Agowa, J. Crystal Growth, 44, 53 (1978).
20. K. Moriya and T. Ogawa, Phil. Mag. A., 41, 191 (1980).
21. A.G. McLaren, C.F. Osborne and L.A. Saunders, Phys. Stat. Sol.,  
(a) 4, 235 (1971).
22. O.A. Erschow, D.A. Goganov, and A.P. Lukirskii, Sov. Phys.  
Solids State, 7, 1903 (1966).
23. O.A. Erschow and A.P. Lukirskii, Sov. Phys. Solids State, 8,  
2137 (1966).
24. Water G. Cady, Proc. Inst. Radio Eng., 10, 83 (1922).
25. D.L.Wood, J. Phys. Chem. Solids, 13, 2310 (1960).
26. G. Hass and W.R. Hunter, Appl. Opt., 17, 2310 (1978).
27. E.E.Russel and E.E.Bell, J. Opt. Soc. Am., 57, 341 (1967).
28. E.V.Loewenstein, D.R.Smith and R.L.Morgan, Appl. Opt., 12,  
398 (1973).
29. K.D.Cummings and D.B.Tanner, J. Opt. Soc. Am., 70, 123 (1980).
30. D.L.Wood, J. Phys. Chem. Solids, 13, 326 (1960).

31. G.O.Brunner, H. Wondratschek and F. Laves, Z. Elektrochem, 56, 735 (1963).
32. H.O. Bambauer, G.O. Brunner and F. Laves, Schweiz Mineral Petrol Mitt., 43, 259 (1963).
33. D.M. Dood and D.B.Fraser, J. Phys, Chem. Solids, 26, 673 (1965).
34. B.D.Saksena, J. Phys, Chem. Solids, 27, 465 (1966).
35. R.N.Brown and A. Kahan, J. Phys. Chem. Solids, 36, 457 (1975).
36. D. Chakraborty and G. Lehmann, J. Solids State Chem., 17, 305 (1976).
37. D. Chakraborty and G. Lehmann, Phys. State Sol. (a) 34, 467 (1976).
38. P.A. Staats and O.C. Kopp, J. Phys. Chem. Solids, 35, 1029 (1974).
39. O.C. Kopp and P.A. Staats, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2469 (1970).
40. Plyler, E.K., Phys. Rev., 33, 48 (1929).
41. Saksana, B.D., Proc. Ind. Acord. Sci., 12A, 93 (1941).
42. Blacis, J.D., Tectonophysics, 27, 271 (1975).
43. Paterson, M.S., Bull Mineral, 105, 20 (1982).

## APÊNDICE

Este apêndice tem como objetivo descrever sucintamente os 2 modelos proposto por Kats (12) para a incorporação da impureza H na rede cristalina do  $\alpha$ -quartzo natural.

O primeiro modelo (fig.1) para a possível posição do ion H<sup>+</sup> na estrutura cristalina, explica a origem da banda de absorção - degenerada em  $3410\text{cm}^{-1}$  e o 2º modelo (fig.2) permite explicar as duas bandas de absorção para  $3311\text{cm}^{-1}$  e  $3305\text{cm}^{-1}$ , devido as vibrações de alongamento do dipolo OH.

Com estes dois modelos, o mesmo concluiu que existem dois possíveis sítios para a impureza H. Um sítio estando localizado no extremo de um tetraedro em volta de um oxigênio, sendo as outras duas posições ocupadas por ions de  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Si}^{+4}$ , com a direção da vibração de alongamento do dipolo OH, fazendo um ângulo aproximadamente de  $75^\circ$  com o eixo óptico do cristal. O outro sítio estaria entre dois pares de íons de oxigênio e neste caso a direção de vibração sendo exatamente ao longo dos eixos de simetria binária do cristal.

A fig.1 descreve o 1º modelo e mostra as possíveis direções das vibrações de alongamento e deformação para o dipolo OH.

A fig.1 mostra que além da vibração de alongamento do dipolo  $V_1$ , existem duas vibrações de deformação  $V_2$  e  $V_3$ . A primeira vibração de deformação  $V_2$  ocorre em direção paralela a direção Al-Si, onde se encontra o oxigênio E. Por sua vez temos que a célula unitária do  $\alpha$ -quartzo tem seis direções Si-Si, todas fazendo o mesmo ângulo de  $53^\circ 55'$  com o eixo C, assim, neste caso, a direção da vibração de deformação  $V_2$  faz um ângulo de  $53^\circ 55'$  com C. A vibração de alongamento  $V_1$  tem uma direção perpendicular a  $V_2$ . A segunda vibração de deformação  $V_3$ , tem uma direção perpendicular a ambas direções de vibração  $V_1$  e  $V_2$ , sendo o ângulo entre o eixo C e a direção de vibração de  $40^\circ$ .

A fig.2 descreve o segundo modelo e mostra as possíveis direções de vibrações de alongamento e deformação para o dipolo OH.

A impureza H está localizada entre dois Oxigênios A e B ou C e D no qual representa sítios equivalentes e são circundados por um íon de  $Al^{+3}$ .

Neste modelo 3 vibrações podem ocorrer, sendo no primeiro caso denotados por  $V_{11}$ ,  $V_{21}$  e  $V_3$  e no segundo caso por  $V_{12}$ ,  $V_{22}$  e  $V_3$ . Como o íon  $H^+$  está localizado entre dois oxigênio, um das vibrações de alongamento  $V_3$  deve ocorrer ao longo de um dos eixos a de simetria binária que o cristal apresenta (Para melhor detalhe - do estrutura cristalina do  $\alpha$ -quartzo, vê Cap.2, secção 2.2. do ref. 12), fazendo um ângulo de  $90^\circ$  com o eixo C.

A segunda vibração  $V_{11}$  ou  $V_{12}$  ocorrerá ao longo da linha que liga dois oxigênios A e B ou C e D, sendo uma vibração de alongamento entre dois oxigênios e perpendicular a  $V_3$ , fazendo ângulos de  $60^\circ 47'$  e  $27^\circ 46'$  respectivamente com o eixo C do cristal.

A terceira vibração  $V_{21}$  ou  $V_{22}$  deve ter uma direção perpendicular a  $V_3$  e  $V_{11}$  ou  $V_3$  e  $V_{12}$  e são consideradas como vibrações de deformações entre os dois oxigênio correspondente e cujos ângulos com o eixo C são de  $24^\circ 13'$  e  $62^\circ 14'$  respectivamente.

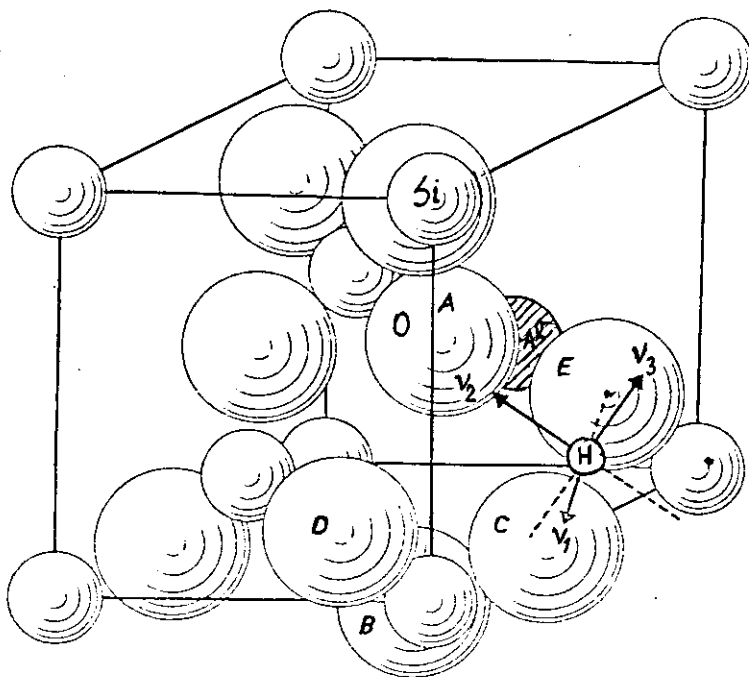


Figura 1 - Primeiro modelo para a posição dos ions  $H^+$  na r de cristalina do  $\alpha$ -quartzo natural.

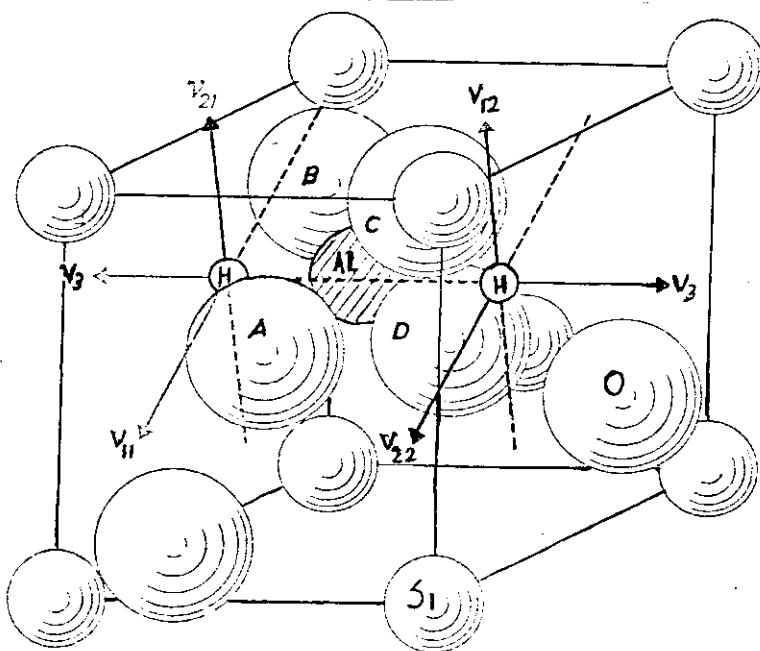


Figura 2 - Segundo modelo para a posição dos ions  $H^+$  na r de cristalina do  $\alpha$ -quartzo natural.