



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

MARIA JÚLIA DA SILVA LUIS

**EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA À TEMPERATURA
DO NITROGÊNIO LÍQUIDO PARA A IDENTIFICAÇÃO DE DEFEITOS OH
EM QUARTZO NATURAL DE DIFERENTES DEPÓSITOS**

Recife

2025

MARIA JÚLIA DA SILVA LUIS

**EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA À TEMPERATURA
DO NITROGÊNIO LÍQUIDO PARA A IDENTIFICAÇÃO DE DEFEITOS OH
EM QUARTZO NATURAL DE DIFERENTES DEPÓSITOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia de Minas da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Pedro Luiz Guzzo

Recife

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Luis, Maria Júlia da Silva.

Emprego da espectroscopia infravermelha à temperatura do nitrogênio líquido para a identificação de defeitos OH em quartzo natural de diferentes depósitos / Maria Júlia da Silva Luis. - Recife, 2025.

45 p.: il., tab.

Orientador(a): Pedro Luiz Guzzo

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia de Minas - Bacharelado, 2025.

Inclui referências, apêndices.

1. Quartzo natural. 2. Espectroscopia infravermelha. 3. Defeitos pontuais. 4. Vibração OH. 5. Depósitos pegmatíticos. I. Guzzo, Pedro Luiz. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

MARIA JÚLIA DA SILVA LUIS

**EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA À TEMPERATURA
DO NITROGÊNIO LÍQUIDO PARA A IDENTIFICAÇÃO DE DEFEITOS OH
EM QUARTZO NATURAL DE DIFERENTES DEPÓSITOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia de Minas da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Minas.

Aprovado em: 22/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Charles Henrique Fernandes Sales das Neves

Departamento de Geologia
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Dra. Nathália Bezerra de Lima

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Pedro Luiz Guzzo (Orientador)

Departamento de Engenharia de Minas
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, professor Pedro Luiz Guzzo; pela proposição do tema e por todo apoio, incentivo e paciência durante a graduação. Por ter acreditado e instigado o meu envolvimento com a pesquisa. É admirável a forma com que ele conduz as aulas, as pesquisas e a dedicação com cada orientando em meio a diversidade de temas de cada um.

Aos professores do departamento de Engenharia de Minas, pelo apoio e pelas contribuições à minha formação como Engenheira. Especialmente aos professores: Marinésio Pinheiro, Carlos Magno e Márcio Luiz.

Aos integrantes do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) por todo apoio e orientação durante todos esses anos. Em especial gostaria de agradecer a três pessoas que marcaram profundamente minha trajetória na universidade: Filipe Brito, Marcelo Francisco e Vanessa Luiza. Ao Filipe, por ser um amigo, professor e colega de trabalho, além de todo o seu apoio, incentivo e orientações durante esses anos. Ao Marcelo e à Vanessa, por todas as aulas, contribuições, apoio e amizade. Ademais, gostaria de agradecer-las, pelo acompanhamento e realização conjunta das medidas de espectroscopia infravermelho realizadas neste trabalho.

Ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica de 2021-2022, pela bolsa de 2023-2025 referente ao projeto “Desenvolvimento de processos tecnológicos para aproveitamento dos resíduos das lavras de quartzo e opalas para a indústria cimentícia”.

Aos amigos e colegas de graduação, por todo incentivo, pelos momentos de alegria e de tristeza. Sobretudo a Larissa Vilas, Marcos Irandy, Vinícius de Jesus, Paulo Henrique, Lucas Fernandes, Mateus Idelfonso, Erivelton Ricardo, Felipe Martins, Maria Denise e Zélia Maria.

Aos meus pais Mércia Marcela e José Luis, e aos meus irmãos Joany Marcelle e José Luis Júnior e ao meu cunhado Lucas Andrade, por todo amor, carinho, paciência, incentivo e confiança nas decisões tomadas.

RESUMO

O quartzo natural (SiO_2) é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, cuja mineralogia e composição química são diretamente influenciadas por defeitos pontuais incorporados durante sua cristalização. Dentre os defeitos, os grupos hidroxila (OH) são essenciais por atuarem como um "marcador geológico", fornecendo informações sobre as condições de formação e proveniência dos minerais. Para a investigação desses defeitos, diferentes métodos de análises espectroscópicas podem ser utilizados, como por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), infravermelha (IV) e no ultravioleta-visível (UV-Vis). Entre eles, destaca-se a espectroscopia infravermelha (IV) que capta as frequências de vibração associadas aos grupos OH para íons metálicos como Al^{3+} e Li^+ , e semimetais como o íon B^{3+} . No entanto, a análise em temperatura ambiente apresenta limitações devido à instabilidade de algumas bandas de defeitos, o que ressalta a importância de realizar medições em baixas temperaturas para melhor resolução dos espectros. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os defeitos OH em espectros IV de quartzo de diferentes procedências (hidrotermal e pegmatítico) e variedades (hialino, róseo e leitoso), por meio de medidas em duas temperaturas: ambiente (25°C) e próximo à temperatura do nitrogênio líquido (-178°C). Para tal, realizou-se uma análise preliminar com todas as 37 amostras, com intuito de selecionar quais espécimes apresentaram melhor resolução espectral em temperatura ambiente. Após essa etapa, foram selecionadas 15 amostras do montante, para realização de medidas em temperatura ambiente e à temperatura próximo ao nitrogênio líquido, em condições distintas do que foi empregado na investigação preliminar. A partir dos espectros obtidos, buscou-se analisar: (i) análise qualitativa com relação a procedência dos cristais; (ii) análise da influência da temperatura sobre as intensidades das bandas e (iii) a correlação entre a intensidade das bandas dos defeitos OH. Foi observado que as medidas à baixa temperatura foram essenciais para identificar e caracterizar os defeitos OH. A redução da temperatura provocou um aumento expressivo nos coeficientes de absorção para as bandas de Al-OH e Li-OH e menos significativa para a banda de B-OH. Os centros Al-OH e Li-OH não apresentaram correlação significativa, contudo, a análise conjunta dessas bandas foi mais satisfatória do que a combinação entre Li-OH e B-OH, cuja correlação foi praticamente inexistente. A procedência das amostras mostrou-se mais determinante para os defeitos OH do que para a variedade do quartzo. Por fim, o método adotado revela-se promissor como indicador litológico para amostras desconhecidas, desde que calibrado com um conjunto de referência.

Palavras-chave: quartzo natural, espectroscopia infravermelha, defeitos pontuais, vibração OH, depósitos pegmatíticos.

ABSTRACT

Natural quartz (SiO_2) is one of the most abundant minerals in the Earth's crust, whose mineralogy and chemical composition are directly influenced by point defects incorporated during its crystallization. Among these defects, hydroxyl (OH) groups are essential as they function as a “geological marker”, providing information about the formation conditions and provenance of the minerals. For the investigation of these defects, different spectroscopic analytical methods can be employed, such as Electron Paramagnetic Resonance (EPR), infrared (IR), and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. Among them, infrared spectroscopy (IR) stands out, as it detects the vibrational frequencies associated with OH groups bonded to metallic ions such as Al^{3+} and Li^+ , and semimetals such as the B^{3+} ion. However, analysis at room temperature presents limitations due to the instability of certain defect bands, which highlights the importance of performing measurements at low temperatures to achieve better spectral resolution. In this context, the present study aimed to evaluate OH defects in IR spectra of quartz from different origins (hydrothermal and pegmatitic) and varieties (hyaline, rose, and milky), through measurements at two temperatures: room temperature (25°C) and near liquid nitrogen temperature (-178°C). In this sense, a preliminary analysis was carried out with all 37 samples, in order to select those specimens that presented better spectral resolution at room temperature. After this stage, 15 samples were selected from the total set to undergo measurements at room temperature and near liquid nitrogen temperature, under conditions different from those employed in the preliminary investigation. From the spectra obtained, the following aspects were analyzed: (i) a qualitative assessment regarding the provenance of the crystals; (ii) the influence of temperature on band intensities; and (iii) the correlation between the intensities of OH defects bands. It was observed that low-temperature measurements were essential for identifying and characterizing OH defects. Lowering the temperature produced a significant effect on the absorption coefficients of the Al-OH and Li-OH bands, and a less pronounced effect on the B-OH band. The Al-OH and Li-OH centers showed no statistically significant correlation; nonetheless, the joint analysis of these bands was more informative than the Li-OH/B-OH combination, whose correlation was virtually nonexistent. Sample provenance proved more decisive for the OH-group defect features than the quartz variety. Finally, the method employed appears promising as a lithologic indicator for unknown samples, provided it is calibrated against a reference set of samples.

Keywords: natural quartz, infrared spectroscopy, point defects, OH vibration, pegmatitic deposits.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tetraedros de SiO_4 pertencentes a estrutura cristalina do quartzo (a) e projeções das posições atômicas perpendiculares ao eixo c , no plano (0001), destacando os eixos cristalográficos (a_1 , a_2 , a_3 e c) (b).	13
Figura 2 – Esquema da estrutura do quartzo destacando os centros de defeitos mais comuns.	15
Figura 3 – Diagrama de blocos mostrando os principais componentes de um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier.....	16
Figura 4 – Espectros de absorção infravermelho do quartzo natural obtido em diferentes temperaturas.....	18
Figura 5 – Amostras de quartzo natural marcadas para corte (a) e serra de disco diamantado com resfriamento a óleo utilizada no corte (b).	23
Figura 6 – Lâminas de quartzo hialino (a), róseo (b) e leitoso (c) com dimensões adaptadas para medidas à temperatura do N_2L	23
Figura 7 – Porta amostra com janela de 3 mm (a) e acessório para aquisição dos espectros IV em temperatura ambiente por transmitância (b).	26
Figura 8 – Porta amostra com janela de 4 mm (a) e criostato acoplado ao espectrômetro IV para realização das medidas à temperatura do N_2L (b).	27
Figura 9 – Espectros de infravermelho característicos do quartzo natural em temperatura ambiente (a) e à temperatura do N_2L (b). Amostra: CR_VH_QH_III_01.	27
Figura 10 – Espectros IV das amostras de quartzo hialino realizadas em 2024 a 25 °C (a), (c) e a -178°C (b) e (d).	29
Figura 11 – Espectros IV das amostras de quartzo róseo realizadas em 2024 à 25 °C (a) e à -178 °C (b).....	31
Figura 12 – Espectros IV das amostras de quartzo leitoso realizadas em 2024 a 25 °C (a) e a -178 °C (b).....	32
Figura 13 – Relação entre os coeficientes de absorção (α) a 25 °C e a -178 °C para os harmônicos da vibração de Si-O 3200 (a) e 3300 (b).....	33
Figura 14 – Relação entre os coeficientes de absorção (α) a 25 °C e a -178 °C para as bandas de Al-OH (a), Li-OH (b) e B-OH (c).....	35
Figura 15 – Relação entre os coeficientes de absorção da banda dominante do centro Al-OH em 3371 cm^{-1} e as bandas secundárias em 3310 e 3435 cm^{-1} medidas a -178 °C para todas as	

amostras (a) e retirando os <i>outliers</i> referentes aos cristais róseos e leitosos para a banda em 3430 cm^{-1} (b).....	36
Figura 16 - Relação entre os coeficientes de absorção da banda dominante de Li-OH em 3478 cm^{-1} e as bandas secundárias em 3440 e 3500 cm^{-1} medidas a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$	37
Figura 17 – Relação entre os coeficientes de absorção (α) das bandas Al-OH (3383) e Li-OH (3485), medidas em 2023 à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) para todas as amostras de quartzo (a) e apenas para as amostras de quartzo hialino com exceção das amostras de Bicas (b).....	38
Figura 18 – Relação entre a razão dos coeficientes de absorção à temperatura do N_2L ($\alpha_{-178^{\circ}\text{C}}$) e à temperatura ambiente ($\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$) para as bandas de Al-OH e Li-OH medidas em 2024. Grupos: I. PEG_róseos e leitosos; II. PEG_boa parte hialinos; III. VH_hialino e IV. NC_hialino.	39
Figura 19 - Relação entre os coeficientes de absorção (α) das bandas do Al-OH (3380) e Li-OH (3484) medidas em 2024 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) e a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Centros de defeitos da estrutura cristalina do quartzo.	14
Tabela 2 – Principais bandas dos íons OH- e dos harmônicos de vibração presentes no espectro infravermelho do quartzo e em minerais cuja fórmula possui o hidróxido correspondente.....	18
Tabela 3 – Denominação, localização e tipo litológico associados aos depósitos de quartzo natural estudados.	22
Tabela 4 – Amostras de quartzo natural estudadas.....	24

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1	Quartzo.....	12
2.1.1	<i>Estrutura cristalina</i>	<i>12</i>
2.1.2	<i>Defeitos pontuais.....</i>	<i>13</i>
2.2	Espectroscopia infravermelha.....	15
2.2.1	<i>Princípio da técnica</i>	<i>15</i>
2.2.2	<i>Bandas IV e defeitos OH do quartzo.....</i>	<i>17</i>
2.2.3	<i>Manifestação da gênese do quartzo sobre os defeitos OH: uma síntese</i>	<i>19</i>
3	METODOLOGIA	22
3.1	Amostras: Procedência e preparação	22
3.2	Análise espectroscópica.....	25
3.2.1	<i>Medidas preliminares.....</i>	<i>26</i>
3.2.2	<i>Medidas à temperatura próxima a do nitrogênio líquido</i>	<i>26</i>
3.2.3	<i>Cálculo do coeficiente de absorção</i>	<i>27</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Análise qualitativa: influência da procedência das amostras	29
4.1.1	<i>Amostras hialinas.....</i>	<i>29</i>
4.1.2	<i>Amostras róseas e leitosas</i>	<i>30</i>
4.2	Influência da temperatura na intensidade das bandas	32
4.2.1	<i>Harmônicos da vibração Si-O.....</i>	<i>32</i>
4.2.2	<i>Defeitos OH.....</i>	<i>33</i>
4.3	Correlação entre as intensidades das bandas dos defeitos OH	35
4.3.1	<i>Bandas relacionadas aos centros Al-OH</i>	<i>35</i>
4.3.2	<i>Bandas relacionadas aos centros Li-OH</i>	<i>36</i>
4.3.3	<i>Correlação entre as bandas Al-OH, Li-OH e B-OH.....</i>	<i>37</i>
5	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	42
	APÊNDICE A – TABELA com as razões entre os coeficientes de absorção a -178°C e a 25°C	45

1 INTRODUÇÃO

O quartzo é um dos minerais mais comuns presentes na crosta terrestre. Nas condições normais de temperatura e pressão, a sua fase estável é o quartzo- α . No processo de cristalização, as condições físico-químicas determinam as características do cristal. Por exemplo, o tipo e a quantidade de impurezas presentes na rede cristalina que originam os defeitos pontuais (Guzzo, 2008, Götze *et al.*, 2021).

Os defeitos pontuais estão relacionados tanto à presença de íons que substituem o silício (Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} e Fe^{3+}) e aos íons intersticiais (Li^+ , H^+ , Na^+ e K^+) que ocupam os espaços vazios da estrutura como compensadores de carga. A rede cristalina também pode apresentar defeitos relacionados às vacâncias de silício e oxigênio (Götze, 2009; Preusser *et al.*, 2009). A detecção e análise desses defeitos podem ser feitas por meio de diferentes técnicas como a espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a espectroscopia de massa (ICP), a espectroscopia no infravermelho (IV) ou no ultravioleta-visível (UV-Vis), dentre outros (Caicedo Mateus, 2021; Götze *et al.*, 2021). Dentre essas técnicas, a espectroscopia IV se destaca na análise dos defeitos OH, que são defeitos diamagnéticos e se relacionam diretamente ao hidrogênio presente nas amostras de quartzo. Conforme originalmente observado por Kats (1962), algumas bandas de defeitos são menos estáveis em temperatura ambiente. Por isso, a realização das medidas a temperaturas mais baixas é crucial, pois revela novas bandas, intensificando as bandas mais estáveis e tornando-as mais nítidas.

Estudos prévios, como os de Guzzo (1992) e Guzzo *et al.* (1997), já investigaram as impurezas incorporadas à estrutura do quartzo de diferentes procedências do Brasil, bem como a predominância de tipos específicos de defeitos pontuais, ligando-os diretamente à origem e às condições de formação do mineral, as quais se relacionam à maior disponibilidade de íons metálicos. Atualmente, esse campo de investigação dos defeitos OH no quartzo vem ganhando maior destaque por possibilitar a análise do mineral como um marcador geológico, fornecendo informações sobre as condições de formação e auxiliando na determinação da proveniência de rochas sedimentares e sedimentos (Stalder, 2021).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar os principais defeitos OH de quartzo, a partir de espectros de infravermelho, considerando amostras provenientes de depósitos pegmatíticos (conhecidos e não conhecidos) e de um depósito hidrotermal, abrangendo as variedades de quartzo hialino, róseo e leitoso. Além disso, avalia-se a importância das medidas obtidas em temperaturas próximas à do nitrogênio líquido.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Quartzo

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre, totalizando cerca de 12% da sua composição mineral e pode ser encontrado em diversos tipos de rochas, como as metamórficas (ex.: quartzito, gnaiss), magmáticas (ex.: granito, riolito, dacito) e sedimentares (ex.: arenito, siltito). Na sua forma estável em condição ambiente até 573 °C, é denominado de quartzo- α e possui estrutura trigonal. Em temperaturas acima de 573 °C e pressão ambiente, há a formação do quartzo- β , que apresenta uma estrutura mais simétrica devido ao rearranjo dos átomos para uma estrutura hexagonal. O quartzo também pode ser encontrado isoladamente, nas formas monocristalina, policristalina e amorfa (Teixeira *et al.*, 2000; Guzzo, 2008; Caicedo Mateus, 2021).

Em razão de suas propriedades físicas, o quartzo possui ampla aplicação na indústria. Na construção civil, por exemplo, são comumente utilizados areias e quartzitos na composição de argamassas e concreto. Quando pulverizado em frações finas e ultrafinas, é empregado na produção de tintas, cerâmicas, porcelanas e vidros. Além da utilização do quartzo natural para a produção de quartzo sintético, que é aplicado especialmente na produção de dispositivos piezelétricos. E é utilizado na produção de silício e sílica vítrea, que são aplicados na produção de fibras ópticas, lentes e filtros (Guzzo, 2008).

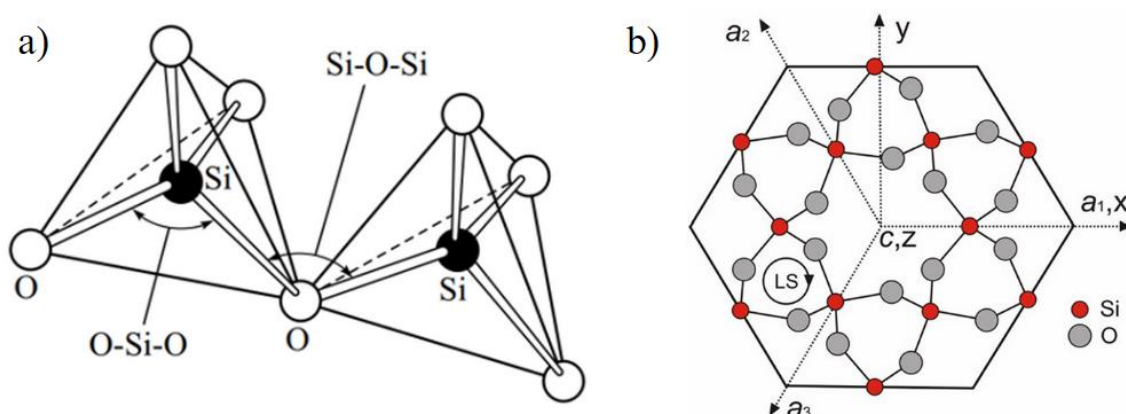
No território brasileiro, as ocorrências de grandes cristais de quartzo podem proceder de formações como: (i) veios hidrotermais, (ii) pegmatitos, (iii) drusas em basaltos e (iv) depósitos eluviais e aluviais. Para cada uma dessas formações, as condições como morfologia do depósito, ambiente de formação e as condições de crescimento dos cristais (tais como temperatura, pressão e composição do fluido mineralizante), influenciam diretamente nas características dos cristais, incluindo seu tamanho, grau de pureza, variedade e a concentração de defeitos na estrutura cristalina (por ex.: Cassedanne, 1971; Guzzo, 2008; Cassedanne; Philippo, 2015).

2.1.1 Estrutura cristalina

O quartzo (SiO_2) é um mineral pertencente ao grupo dos silicatos, onde os átomos estão dispostos em uma simetria trigonal, e sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ na rede tridimensional. Nessa estrutura, os íons de Si^{4+} estão localizados no centro de tetraedros e estabelecem ligações mistas (iôno-covalentes) com os íons de O^{2-} posicionados nos vértices do tetraedro, como ilustra a Figura 1(a). A Figura 1(b) ilustra as projeções das posições

atômicas dos íons no plano (0001). Nessa figura, é possível identificar o eixo c , de ordem 3 (trigonal), considerado o eixo de maior simetria da estrutura. Perpendicular ao eixo c , estão localizados os eixos polares de ordem 2 (a_1 , a_2 e a_3), dispostos entre si com ângulo de 120° . Em temperatura ambiente, os parâmetros da célula unitária são $a = 4.913\text{\AA}$ e $c = 5.405\text{\AA}$ (Guzzo, 2008; Götze, 2009; Klein; Dutrow, 2012).

Figura 1 – Tetraedros de SiO_4 pertencentes a estrutura cristalina do quartzo (a) e projeções das posições atômicas perpendiculares ao eixo c , no plano (0001), destacando os eixos cristalográficos (a_1 , a_2 , a_3 e c) (b).



Fonte: a) Caicedo Mateus (2021); b) Götze et al. (2021).

Os tetraedros de SiO_4 se interligam na rede interatômica através de ligações de caráter predominantemente covalente. As ligações entre os tetraedros de sílica, geram espaços vazios de aproximadamente $1\text{\AA}$ de diâmetro em torno do eixo c . Essa característica estrutural torna a célula mais suscetível ao aprisionamento de íons intersticiais, como H^+ , Li^+ e Na^+ , sem causar distorções significativas nas posições atômicas adjacentes (Putnis, 1992; Guzzo, 2008).

2.1.2 Defeitos pontuais

Em um cristal ideal, as células unitárias são idênticas e possuem a mesma forma, tamanho e periodicidade do seu conteúdo na rede cristalográfica. Porém, essa estrutura perfeita normalmente é perturbada por defeitos ou imperfeições que podem ser formados durante o processo de cristalização ou pós-cristalização, por efeitos de radiação ionizante, processo de dopagem ou outros agentes que perturbam o arranjo atômico (Preusser, 2009). Esses defeitos podem ser subdivididos em quatro categorias: pontuais, lineares, interfaciais e volumétricos. Os defeitos pontuais, por exemplo, são definidos como perturbações na estrutura cristalina, que ocorrem quando átomos de impureza substituem os átomos hospedeiros em seus sítios atômicos, ou ocupam sítios intersticiais (Putnis, 1992; Callister; Rethwisch, 2018).

No quartzo, os defeitos pontuais se manifestam de duas formas principais: (i) através da ocupação intersticial e substitucional por impurezas na rede cristalina e (ii) por meio de vacâncias de silício e oxigênio. Para os defeitos substitucionais ao íon Si^{4+} , são Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} e Ga^{3+} . Além desses, outros íons que atuam como compensadores de carga em posições intersticiais, como H^+ , Li^+ , Na^+ e K^+ , dão origem aos centros de defeitos na estrutura. Os defeitos pontuais podem ser investigados através de técnicas espectroscópicas que se adequam melhor a cada tipo de defeito e auxiliam na sua caracterização. Entre as técnicas utilizadas, destacam-se a Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), ideal para os defeitos que possuem configuração eletrônica paramagnética; a espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) e a espectroscopia infravermelha (IV) (Götze, 2012; Caicedo Mateus, 2021). A Tabela 1 destaca alguns dos centros de defeitos presentes na estrutura cristalina do quartzo e o método de análise mais adequado para investigá-los.

Tabela 1 – Centros de defeitos da estrutura cristalina do quartzo.

Grupo	Centro de defeito	Método de análise
Centros de Al	$[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$	Espectroscopia IV
	$[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$	Medida de perda acústica
	$[\text{AlO}_4]^0$	Espectroscopia RPE, UV-VIS
	$[\text{AlO}_4]^+; [\text{AlO}_4/\text{Li}]^+$	Espectroscopia RPE
Centros de Ge	$[\text{GeO}_4]^-; [\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$	Espectroscopia RPE, UV-VIS
Grupos OH	$[\text{BO}_4/\text{H}]^0, [\text{Li} - \text{OH}]$	Espectroscopia IV
Vacância de O	$E'_1, E'_2, E'_i, [E'_1 - \text{GeO}_4]^0$	Espectroscopia RPE, UV-VIS
Excesso de O	POR*, NBOHC**	Espectroscopia RPE, UV-VIS
Vacância de Si	$[\text{O}_2^{3-}/\text{H}]^0, [\text{O}_2^{3-}/\text{M}]^0,$ $[\text{H}_3\text{O}_4]^-, [\text{H}_3\text{O}_4]^0, [\text{H}_4\text{O}_4]^+, \text{O}_3^-,$ $\text{B}(\text{O}_2^-)$	Espectroscopia RPE
	$[\text{H}_4\text{O}_4]^0$	Espectroscopia IV
Centros de Ti	$[\text{TiO}_4]^-; [\text{TiO}_4/\text{H}]^0, [\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$	Espectroscopia RPE

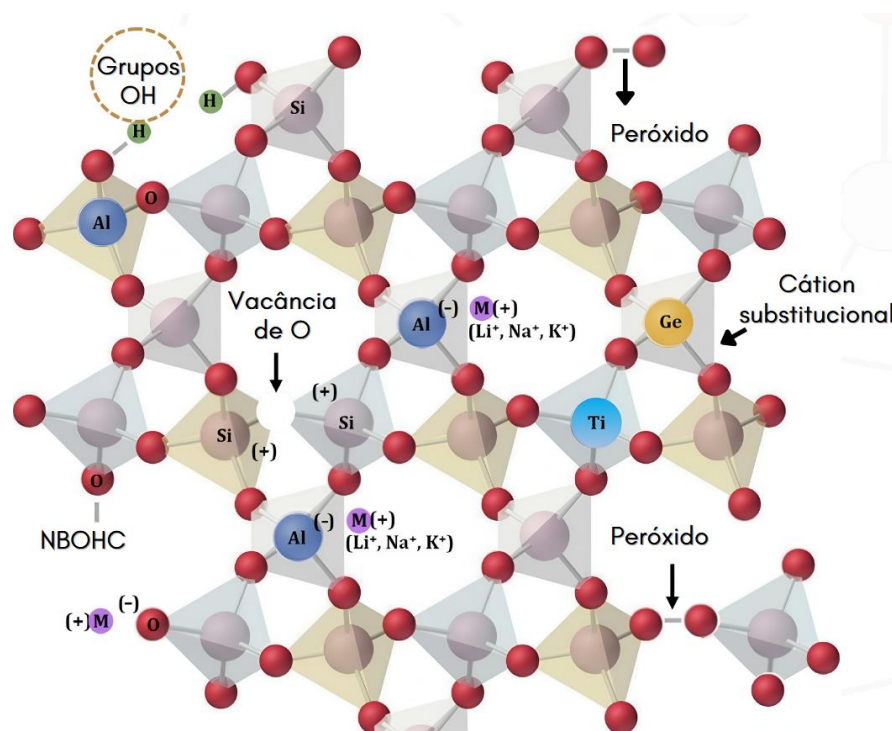
* POR: Radicais Peróxido

** NBOHC: Centro de Buraco em Oxigênio Não-Ligado.

Fonte: Adaptado de Caicedo Mateus (2021).

A Figura 2 apresenta uma ilustração de alguns defeitos na estrutura cristalina. Destacam-se os centros de Al, Ge e Ti; as vacâncias de O; o excesso de O, relacionado aos radicais peróxido e ao NBOHC (Centro de Buraco em Oxigênio Não-Ligado) e os grupos OH.

Figura 2 – Esquema da estrutura do quartzo destacando os centros de defeitos mais comuns.



Fonte: Adaptado de Ricci *et al.* (2021).

2.2 Espectroscopia infravermelha

2.2.1 Princípio da técnica

A técnica de espectroscopia no infravermelho (IV) se baseia na absorção da radiação IV pelas moléculas e/ou grupos atômicos presentes na amostra (sólida, líquida ou gás). Essa absorção provoca a excitação das ligações interatômicas e promove transições entre diferentes níveis de energia, que são apresentados nos espectros de IV ((Kawano, 2004)

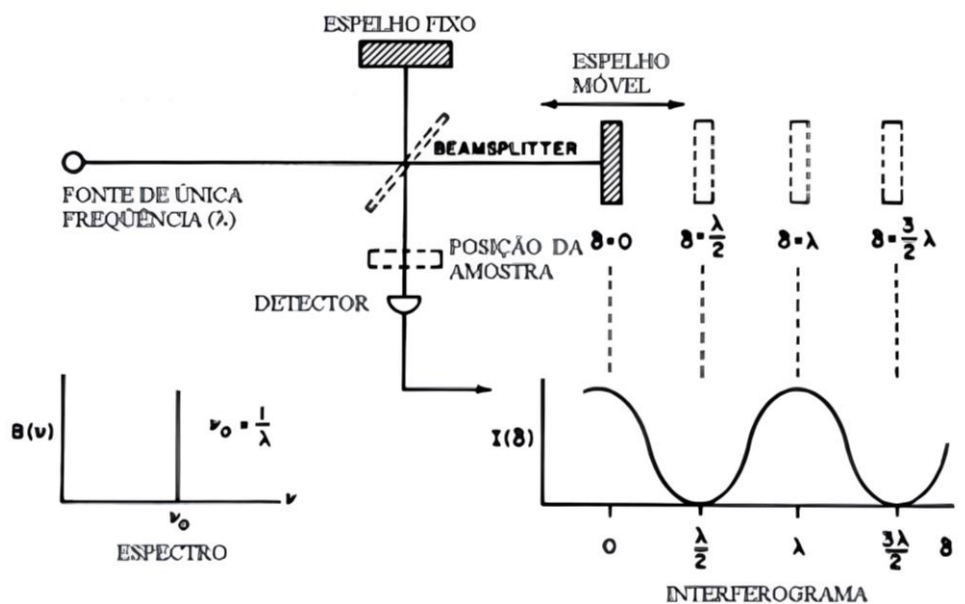
A geração dos espectros ocorre em função da variação do momento dipolo elétrico da molécula, causado por um movimento vibracional ou rotacional, que induz a absorção da radiação infravermelha, cuja faixa em comprimento de onda varia entre 780 e 1000000 μm . Cada tipo de vibração molecular ocorre em uma frequência específica, resultando na formação de bandas características dos espectros IV, as quais podem estar associadas a diferentes interações moleculares. (Kawano, 2004; Luz, 2004).

Essa técnica opera em três principais faixas espectrais. A primeira, conhecida como a faixa longínqua entre 10 e 400 cm^{-1} , é utilizada para análise de modos de rede, como torções, estiramentos e deformações envolvendo átomos pesados. A segunda, entre 400 e 4000 cm^{-1} , corresponde a faixa média, é muito utilizada por englobar a região onde as frequências fundamentais estão localizadas. Dentro dessa faixa espectral, está localizada a região designada

como a impressão digital do espectro IV, em que pequenas alterações na estrutura e na constituição das moléculas, provocam mudanças significativas nas bandas de absorção. Por fim, a faixa do infravermelho próximo, que se estende de 4000 a 12820 cm^{-1} , é associada principalmente à análise de átomos leves, incluindo vibrações fundamentais e harmônicos (Kawano, 2004).

Para a operação de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utiliza-se o interferômetro de Michelson para modulação da radiação IV (Figura 3). A radiação da fonte de IV é emitida na direção do divisor de feixes (*beamsplitter*), que é refletida em duas componentes: uma perpendicular, que atinge o espelho fixo e a outra na mesma direção da emissão do feixe, que atinge o espelho móvel. Após atingir os espelhos, os feixes são refletidos para a amostra e atingem o detector. O espelho móvel é transladado para que se obtenha diferentes frequências dentro de um intervalo requerido, que corresponde a uma varredura (*scan*). Através dos sinais obtidos, é gerado um interferograma que é convertido por transformada de Fourier gerando o espectro IV (Kawano, 2004; Luz, 2004; Marinho de Barros, 2015).

Figura 3 – Diagrama de blocos mostrando os principais componentes de um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier.



Fonte: Luz (2004).

A intensidade do feixe para cada amostra é avaliada levando em consideração a medida realizada sem a amostra (*background*) e com a amostra. A realização da leitura sem a amostra, gera sinais de referência, com relação ao aparelho e ao ambiente no compartimento da amostra. Pela transformada de Fourier o sinal eletromagnético é convertido em um espectro de feixe

único; balanceando as duas informações para que as intensidades possam ser quantificadas (Kawano, 2004).

Os espectros gerados podem ser obtidos pelos métodos de absorbância (A) ou transmitância (T). A razão entre a intensidade medida com a amostra (I) e a intensidade medida sem a amostra (I_o) é dada por:

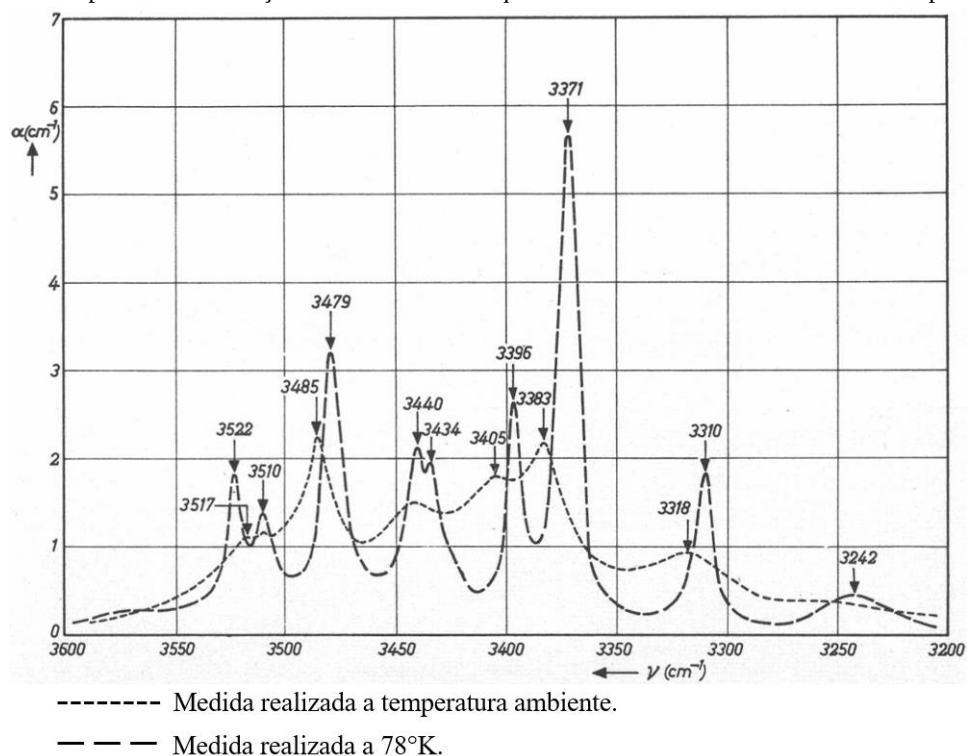
$$T = \frac{I}{I_o} \text{ ou } \%T = \frac{I}{I_o} \times 100 \quad (1) \qquad A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) \quad (2)$$

Para a obtenção dos espectros, podem ser utilizados diferentes acessórios no espectrômetro, de acordo com o estado físico, forma e morfologia do material. Como é o caso do método por absorbância ou transmissão (TR), que depende diretamente da transparência da amostra à radiação infravermelha para que possa ser aplicado, em função do feixe de infravermelho atravessar a amostra através do canal óptico. Consequentemente, a espessura ideal para cada amostra sólida deve ser verificada, para evitar desvios na intensidade dos espectros, com bandas muito intensas ou muito fracas. A superfície da amostra deve ser preferencialmente polida opticamente, evitando o comprometimento da absorção do feixe. Esse método pode ser aplicado para amostras sólidas, líquidas e gasosas, tendo a vantagem de ser uma configuração base dos espectrômetros IV e apresentar uma alta razão sinal/ruído nos espectros obtidos (Kawano, 2004; Marinho de Barros, 2015).

2.2.2 *Bandas IV e defeitos OH do quartzo*

Na estrutura cristalina do quartzo há diferentes defeitos pontuais, como é o caso dos centros de defeitos relacionados ao grupo hidroxila (OH). A origem desses centros está ligada à associação do íon hidrogênio presente na rede cristalina, com o íon oxigênio. Esse dipolo intenso é muito eficiente na absorção de radiação infravermelha e por essa razão, os defeitos OH podem ser investigados de forma eficaz através da espectroscopia infravermelha. Através dessa técnica, é possível analisar as bandas dos íons de OH^- associados a impurezas metálicas substitucionais ou intersticiais (Al-OH, Li-OH, B-OH), como também aos harmônicos do estiramento Si-O. A Figura 4 ilustra espectros de infravermelho de quartzo realizados em temperatura ambiente e baixa temperatura (78 K), evidenciando suas bandas vibracionais características (Kats, 1962; Aines and Rossman, 1984; Guzzo, 1992).

Figura 4 – Espectros de absorção infravermelho do quartzo natural obtido em diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Kats (1962).

A Tabela 2 destaca as principais bandas vibracionais relacionadas ao grupo OH e aos harmônicos da vibração Si-O, nos espectros de quartzo. As bandas dominantes usualmente observadas estão destacadas em negrito.

Tabela 2 – Principais bandas dos íons OH- e dos harmônicos de vibração presentes no espectro infravermelho do quartzo e em minerais cuja fórmula possui o hidróxido correspondente.

Centro	Bandas do quartzo (cm ⁻¹) ^{1, 2}		Banda (cm ⁻¹) ³
	À temperatura ambiente 293 K	À baixa temperatura 78 K	Mineral / Hidróxido correspondente
Al-OH	3318	3310	n.l.*
	3383	3371	3370 (Bayerita [Al(OH)₃]) 3374 (Gibbsita [Al(OH)₃]) 3380 (Nordstrandita [Al(OH)₃])
	3432	3435	3420 (Bayerita [Al(OH) ₃]) 3468 (Gibbsita [Al(OH) ₃]) 3430 (Nordstrandita [Al(OH) ₃])
	3443	3440	3365 (Cookeita [LiAl ₄ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈])
Li-OH	3485	3478	3530 (Cookeita [LiAl₄(Si₃AlO₁₀)(OH)₈])
B-OH	3595	3593	3608 (Colemanita [CaB₃O₄(OH₃).H₂O])

Si-O	3200	3192	3200 (Girolita [(NaCa ₂)Ca ₁₄ (Si ₂₃ Al)O ₆₀ (OH) _{8.n} H ₂ O <i>n</i> ~14-15])
	3300	3290	3300 (Girolita [(NaCa ₂)Ca ₁₄ (Si ₂₃ Al)O ₆₀ (OH) _{8.n} H ₂ O <i>n</i> ~14-15])

* n.l.: não localizada.

¹ Kats (1962); Aines e Rossman (1984).

² Staats e Kopp (1974).

³ Chukanov (2014).

As bandas de absorção 3200 e 3300 cm⁻¹ correspondem aos harmônicos das vibrações fundamentais das ligações Si-O da sílica. Para o defeito Al-OH (que corresponde ao centro de defeito $[AlO_4/H]^0$) é possível observar três bandas associadas, 3371 cm⁻¹ como a banda dominante e as bandas 3434 e 3313 cm⁻¹ como bandas secundárias, à temperatura de 78 K. Kats (1962) propôs que a banda 3313 cm⁻¹ está relacionada ao centro Al-OH e propôs que as bandas 3434 e 3371 cm⁻¹ formam um par de defeitos, atribuídos a uma ressonância de Fermi. Kats (1962) propôs que as três bandas são originadas pelo mesmo defeito, apresentando vibrações diferentes, mas uma frequência de ressonância semelhante. Jollands *et al.* (2020) evidenciaram que a banda 3434 cm⁻¹ sempre é observada junto as outras duas bandas do Al-OH, 3313 e 3379 cm⁻¹, justificando que as três são decorrentes de um único modo vibracional, derivado da ressonância de Fermi. Esse tipo de ressonância é originado pela ligação entre uma vibração fundamental e um harmônico da estrutura, gerando bandas adicionais (Kats, 1962; Aines e Rossman, 1984; Caicedo Mateus, 2021; Stalder, 2021).

Para os centros de Li-OH, destacam-se a banda dominante 3478 e a banda secundária 3440 cm⁻¹ (Aines e Rossman, 1984). O modelo atômico do defeito Li-OH ainda não está consolidado. Trabalhos recentes têm sugerido que o íon Li⁺ associado ao OH é o mesmo do centro $[AlO_4/Li]^0$ (Guzzo *et al.* 2017). Para o centro B-OH (que corresponde ao centro de defeito $[BO_4/H]^0$), sua banda foi observada em 3595 cm⁻¹, identificada pela primeira vez por Staats e Kopp (1974) no quartzo sintético e confirmada por outros trabalhos como o de Jollands *et al.* (2020), que evidenciaram, por métodos quantitativos, tratar-se de um defeito OH associado ao íon B³⁺.

2.2.3 Manifestação da gênese do quartzo sobre os defeitos OH: uma síntese

A incorporação dos defeitos OH na estrutura do quartzo não ocorre de forma aleatória. A composição do magma e as condições de formação exercem grande influência sobre os íons que são incorporados à rede cristalina do mineral, devido a uma maior concentração e probabilidade de substituição durante o crescimento do cristal. No ambiente de formação,

embora a temperatura não seja o fator crucial na formação desses defeitos, ela afeta indiretamente a solubilidade de íons metálicos, favorecendo ou dificultando a sua incorporação. Por outro lado, a pressão é uma condição desfavorável para a associação desses defeitos, que tendem a diminuir com o aumento da pressão devido a uma maior compactação da rede, o que dificulta a introdução de íons na estrutura (Götze *et al.* 2021; Stalder, 2021).

Nos veios hidrotermais, o quartzo se forma a partir do preenchimento de cavidades nas rochas encaixantes, como granitos, por fluidos ricos em SiO_2 . A diminuição progressiva da pressão e temperatura desses fluidos cria condições favoráveis ao crescimento de monocristais de quartzo hialino de grandes dimensões. Inicialmente, ocorre a cristalização de quartzo leitoso, geralmente em contato com quartzitos, sedimentos e rochas graníticas. Em estágios subsequentes, desenvolvem-se os cristais hialinos. Durante esse processo, há maior probabilidade de incorporação de íons de Al na estrutura do quartzo, em função da saturação de alumínio no fluido, da taxa de crescimento do cristal e de variações no pH, fatores que influenciam significativamente a solubilidade do alumínio e a concentração de Al no mineral (Teixeira, 2000; Guzzo, 2008; Götze *et al.* 2021; Stalder, 2021).

Nos pegmatitos, por outro lado, a cristalização do magma ocorre em estágio tardio, quando o fundido já está enriquecido em voláteis e elementos traço incompatíveis, como Be, Sn, B e Li, que não foram incorporados nos minerais cristalizados nas fases iniciais. A sequência de cristalização geralmente inicia-se com os feldspatos (microclina e albita) e minerais máficos subordinados como biotita e anfibólios. Na fase final, ocorre a cristalização do quartzo, no centro das cavidades pegmatíticas, cristalizam-se grandes núcleos de quartzo, frequentemente acompanhados por minerais raros, como berilo, turmalina e espodumênio. Essa evolução mineralógica resulta de um resfriamento lento e da alta concentração de fluidos residuais, que controlam a composição final do sistema (Teixeira, 2000; Guzzo, 2008; Götze *et al.* 2021).

Guzzo *et al.* (1997) observaram, através da análise de espectroscopia IV de amostras de diferentes localidades do Brasil, que o tipo de defeito OH predominante é diretamente influenciado pela procedência dos depósitos e, muito provavelmente pelas condições de crescimento do quartzo. O centro de defeito substitucional $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, por exemplo, é mais evidente em origens hidrotermais, enquanto os centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ são mais predominantes nos pegmatitos. O centro Al-Li é formado através de uma compensação de carga junto ao hidrogênio, e esse par também pode formar uma nova ligação com uma hidroxila (OH^-), originando o defeito Li-OH, que possui uma frequência vibração característica e pode ser observado na espectroscopia IV. Outro centro substitucional ligado ao ambiente de cristalização

tardia é o B-OH, cuja concentração na estrutura é um forte indicador da presença de minerais ricos em boro, como a turmalina (Baron *et al.*, 2015; Guzzo *et al.* 2017; Götze *et al.* 2021).

Essas características têm colocado o estudo do quartzo em evidência, por sua aplicação como marcador geológico, e como instrumento para análise da proveniência de rochas sedimentares e sedimentos, através da investigação dos centros de defeitos OH (Stalder, 2021; Götze *et al.* 2021).

3 METODOLOGIA

3.1 Amostras: Procedência e preparação

Foram utilizadas amostras de quartzo provenientes de diferentes jazidas brasileiras, com destaque para a sua localização, denominação e ocorrências minerais, conforme detalhado na Tabela 3. As amostras de Alto Alegre, Batatal, Bicas, Limoeiro, Ouro Fino e Cristalândia foram selecionadas e preparadas por Guzzo (1992), enquanto as amostras de Taboa e Alto do Feio foram preparadas por Miranda (2012). As demais amostras foram preparadas no âmbito das atividades desenvolvidas para este estudo. Cabe destacar o trabalho preliminar de Oliveira (2020) nas etapas de lapidação e polimento utilizadas neste estudo. Todos os trabalhos anteriores se detiveram ao estudo e utilização da técnica de espectroscopia IV à temperatura ambiente.

Tabela 3 – Denominação, localização e tipo litológico associados aos depósitos de quartzo natural estudados.

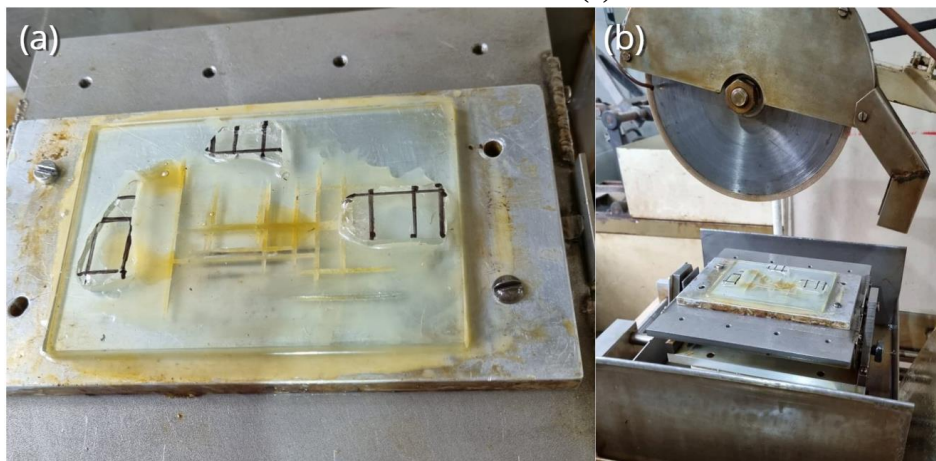
Estado	Depósito	Coordenadas geográficas	Tipo litológico
CE	Alto Alegre	5° 10' S; 40° 42' O	pegmatito (PEG)
MG	Batatal	18° 07' S; 44° 14' O	de difícil classificação (DC)
MG	Bicas	21° 43' S; 43° 05' O	pegmatito (PEG)
MG	Coronel Murta	Município de Coronel Murta	não conhecido (NC)
MG	Limoeiro	18° 33' S; 43° 51' O	de difícil classificação (DC)
MG	Ouro Fino	22° 18' S; 46° 21' O	pegmatito (PEG)
MG	PEG_2009	Província Pegmatítica do Leste	não conhecido (NC)
PB	Alto do Feio	6° 44' S; 36° 28' O	pegmatito (PEG)
RN	Malhada Vermelha	Município de Severiano Melo	não conhecido (NC)
RN	Taboa	6° 33' S; 36° 28' O	pegmatito (PEG)
TO	Cristalândia	10° 35' S; 49° 10' O	veio hidrotermal (VH)

Fonte: Guzzo (1992), Miranda (2012) e o autor.

Conforme estudos anteriores, as amostras passaram por etapas de lapidação e polimento, os quais facilitaram sua utilização no presente trabalho. Inicialmente, essas amostras foram submetidas a uma etapa de corte, para adequação das suas dimensões ao porta amostra do criostato, o qual é utilizado para as medidas à baixa temperatura. Para isso, as amostras foram seccionadas por uma serra de disco diamantado conforme ilustra a Figura 5. As dimensões

médias obtidas foram de aproximadamente 8 x 10 mm, com variações na espessura de acordo com cada amostra.

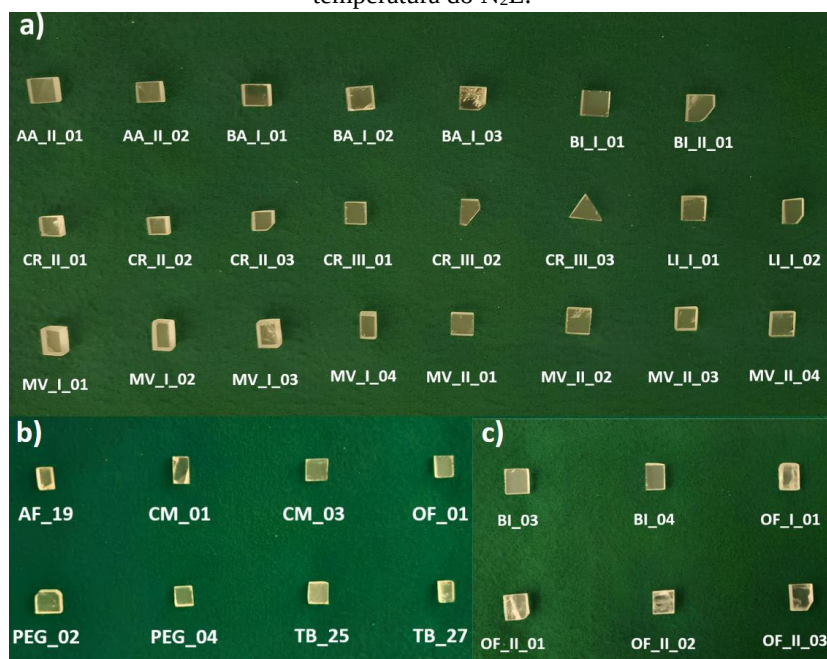
Figura 5 – Amostras de quartzo natural marcadas para corte (a) e serra de disco diamantado com resfriamento a óleo utilizada no corte (b).



Fonte: o autor.

As lâminas cortadas foram desbastadas em placas de vidro com abrasivos de carbeto de silício (SiC) em duas faixas granulométricas de 64 e 23 μm para o polimento das arestas. Após cada corte e entre cada faixa granulométrica, as amostras foram submetidas a um processo de limpeza através de agitação ultrassônica em álcool etílico 99% para remoção de possíveis resíduos superficiais. A Figura 6 apresenta as amostras de quartzo hialino, róseo e leitoso após a preparação.

Figura 6 – Lâminas de quartzo hialino (a), róseo (b) e leitoso (c) com dimensões adaptadas para medidas à temperatura do N_2L .



Fonte: o autor.

A Tabela 4 apresenta as amostras utilizadas para realização das medidas de espectroscopia de IV destacando o tipo de variedade, o acrônimo, a espessura e a orientação cristalina. Os cristais selecionados podem ser categorizados em três grupos: hialino, leitoso e róseo. Foi estabelecido um acrônimo para cada amostra, para facilitar a sua menção posteriormente. Conforme observado por Guzzo (1992), as absorções de IV apresentam variações significativas entre as amostras de diferentes procedências; impossibilitando a definição de uma mesma espessura para todas as amostras. No tal foram estudadas 37 amostras de 11 depósitos distintos.

Tabela 4 – Amostras de quartzo natural estudadas.

Amostra	Variedade	Acrônimo	Espessura (cm)	Plano cristalino
Alto Alegre II – 01	hialino	AA_PEG_QH_II_01	0.30	-
Alto Alegre II – 02	hialino	AA_PEG_QH_II_02	0.30	-
Alto do Feio – 19	róseo	AF_PEG_QR_19	0.26	-
Batatal I – 01	hialino	BA_DC_QH_I_01	0.49	(0001)
Batatal I – 02	hialino	BA_DC_QH_I_02	0.49	(0001)
Batatal I – 03	hialino	BA_DC_QH_I_03	0.49	(0001)
Bicas I	hialino	BI_PEG_QH_I_01	0.38	(0001)
Bicas II	hialino	BI_PEG_QH_II_01	0.29	(0001)
Bicas – 03	leitoso	BI_PEG_QL_03	0.20	(0001)
Bicas – 04	leitoso	BI_PEG_QL_04	0.20	(0001)
Coronel Murta – 01	róseo	CM_NC_QR_01	0.20	-
Coronel Murta – 03	róseo	CM_NC_QR_03	0.20	-
Cristalândia II – 01	hialino	CR_VH_QH_II_01	0.30	(0001)
Cristalândia II – 02	hialino	CR_VH_QH_II_02	0.30	(0001)
Cristalândia II – 03	hialino	CR_VH_QH_II_03	0.30	(0001)
Cristalândia III – 01	hialino	CR_VH_QH_III_01	0.21	-
Cristalândia III – 02	hialino	CR_VH_QH_III_02	0.21	-
Cristalândia III – 03	hialino	CR_VH_QH_III_03	0.21	-
Limoeiro I – 01	hialino	LI_DC_QH_I_01	0.27	(0001)
Limoeiro I – 02	hialino	LI_DC_QH_I_02	0.27	(0001)

Malhada Vermelha I – 01	hialino	MV_NC_QH_I_01	0.42	-
Malhada Vermelha I – 02	hialino	MV_NC_QH_I_02	0.42	-
Malhada Vermelha I – 03	hialino	MV_NC_QH_I_03	0.42	-
Malhada Vermelha I – 04	hialino	MV_NC_QH_I_04	0.42	-
Malhada Vermelha II – 01	hialino	MV_NC_QH_II_01	0.20	-
Malhada Vermelha II – 02	hialino	MV_NC_QH_II_02	0.20	-
Malhada Vermelha II – 03	hialino	MV_NC_QH_II_03	0.20	-
Malhada Vermelha II – 04	hialino	MV_NC_QH_II_04	0.20	-
Ouro Fino I	leitoso	OF_PEG_QL_I_01	0.28	-
Ouro Fino II – 01	leitoso	OF_PEG_QL_II_01	0.32	-
Ouro Fino II – 02	leitoso	OF_PEG_QL_II_02	0.32	-
Ouro Fino II – 03	leitoso	OF_PEG_QL_II_03	0.32	-
Ouro Fino	róseo	OF_PEG_QR_01	0.29	-
PEG – 02	róseo	PEG_NC_QR_02	0.20	-
PEG – 04	róseo	PEG_NC_QR_04	0.20	-
Taboa – 25	róseo	TB_PEG_QR_25	0.30	-
Taboa – 27	róseo	TB_PEG_QR_27	0.30	-

(-): Plano cristalino desconhecido.

* Amostras destacadas em negrito: amostras selecionadas para as medidas utilizando o N₂L.

Fonte: o autor.

3.2 Análise espectroscópica

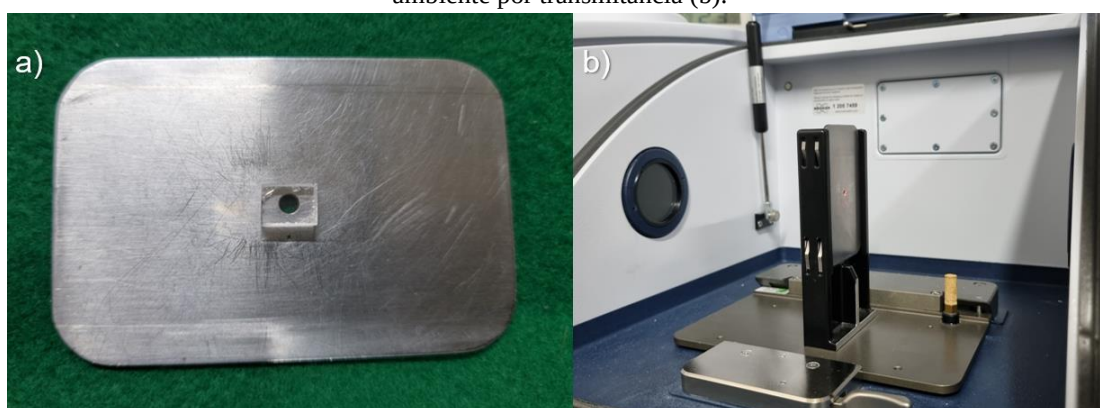
Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos pelo método de absorção utilizando a espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro *Bruker Vertex 70* localizado no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) da UFPE. A faixa analisada compreendeu o intervalo de 4000 a 2500 cm⁻¹, que corresponde à região média do infravermelho. A cada leitura de uma nova amostra, registrou-se o *background* (branco) para minimização do ruído. As medidas foram realizadas em duas condições distintas: temperatura ambiente e temperatura do nitrogênio líquido, com ajustes específicos dos parâmetros para cada condição. A temperatura (~ 22 °C) e o grau de umidade da sala (< 20 %) foram controlados.

3.2.1 Medidas preliminares

Inicialmente, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com feixe de luz incidente não-polarizado, para todas as amostras citadas na Tabela 4. Foram feitas análises de mais de 49 espectros, com objetivo de executar uma análise preliminar dos espectros obtidos e filtrar quais amostras apresentaram melhor relação sinal-ruído. A partir dessa análise preliminar, foram selecionadas 15 amostras do total, para posterior realização das medidas utilizando o nitrogênio líquido (N_2L).

Dessa forma, para as medidas em temperatura ambiente, os espectros foram obtidos com 64 varreduras em uma resolução de 4 cm^{-1} , como mostra a Figura 7. Foi utilizada uma janela de 3 mm de diâmetro, buscando posicionar a amostra no centro evitando trincas e inclusões fluidas que possam desviar o feixe de luz infravermelho.

Figura 7 – Porta amostra com janela de 3 mm (a) e acessório para aquisição dos espectros IV em temperatura ambiente por transmitância (b).



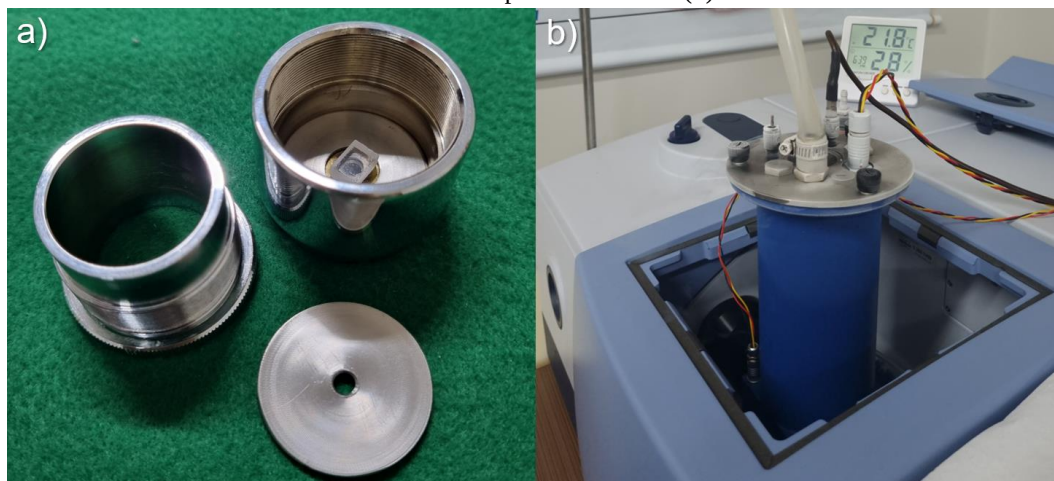
Fonte: o autor.

3.2.2 Medidas à temperatura próxima a do nitrogênio líquido

Para as medidas realizadas à temperatura próxima a do N_2L , utilizou-se um criostato tipo *dewer* (modelo Specac P/N GS21525) e um controlador de temperatura (Specac série 4000) acoplado ao espectrômetro. O criostato foi submetido a uma atmosfera de vácuo através de uma bomba (modelo *Duo 5M* da Pfeiffer Vacuum). Foram realizadas análises de mais de 84 espectros, avaliando-se as variações desde $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a menor temperatura alcançada. Observou-se que, a partir de $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$, as intensidades das bandas não apresentavam alterações significativas qualitativamente. Assim, foram considerados os espectros na menor temperatura registrada. Também foram adquiridos espectros em temperatura ambiente com essa configuração do equipamento, antes da introdução do N_2L à câmara do criostato, para comparar as duas condições na mesma configuração do equipamento.

Os espectros foram obtidos entre 128 e 256 varreduras em uma resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizada uma janela de 4 mm de diâmetro, como mostra a Figura 8, posicionando a amostra dentro do porta amostra o qual é acoplado ao sistema contendo o criostato.

Figura 8 – Porta amostra com janela de 4 mm (a) e criostato acoplado ao espectrômetro IV para realização das medidas à temperatura do N_2L (b).

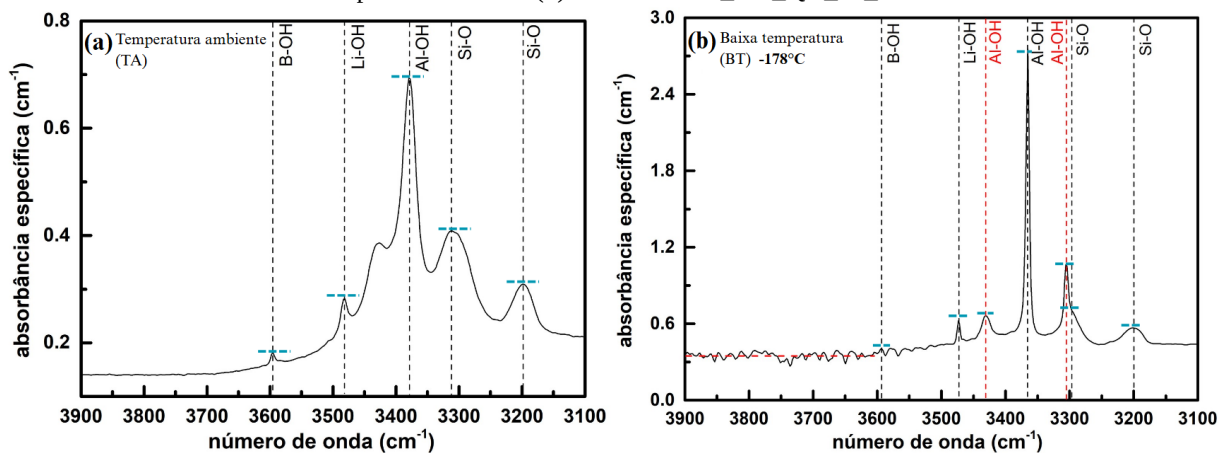


Fonte: o autor.

3.2.3 Cálculo do coeficiente de absorção

Após a obtenção dos espectros IV, os dados foram tratados no programa *OriginPro* versão 9.7. Para normalização das absorbâncias, as absorbâncias foram divididas pela espessura de cada amostra (cm), obtendo-se a absorbância específica (cm^{-1}), com o objetivo de eliminar a influência da espessura nos valores de absorção. A medição foi realizada para cada banda característica dos espectros, conforme ilustrado na Figura 9. Nos casos em que o valor de referência apresentou ruído, um valor médio foi adotado, como destacado na Figura 9(b).

Figura 9 – Espectros de infravermelho característicos do quartzo natural em temperatura ambiente (a) e à temperatura do N_2L (b). Amostra: CR_VH_QH_III_01.



Fonte: o autor.

A intensidade das bandas de absorção foi determinada através do cálculo do coeficiente de absorção (cm^{-1}), utilizando a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{x}(A - A_{3800}) \quad (1)$$

onde x (cm) é a espessura de cada amostra, A é absorbância da banda de interesse e A_{3800} é absorbância do valor de referência, utilizado como linha de base para o valor mínimo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

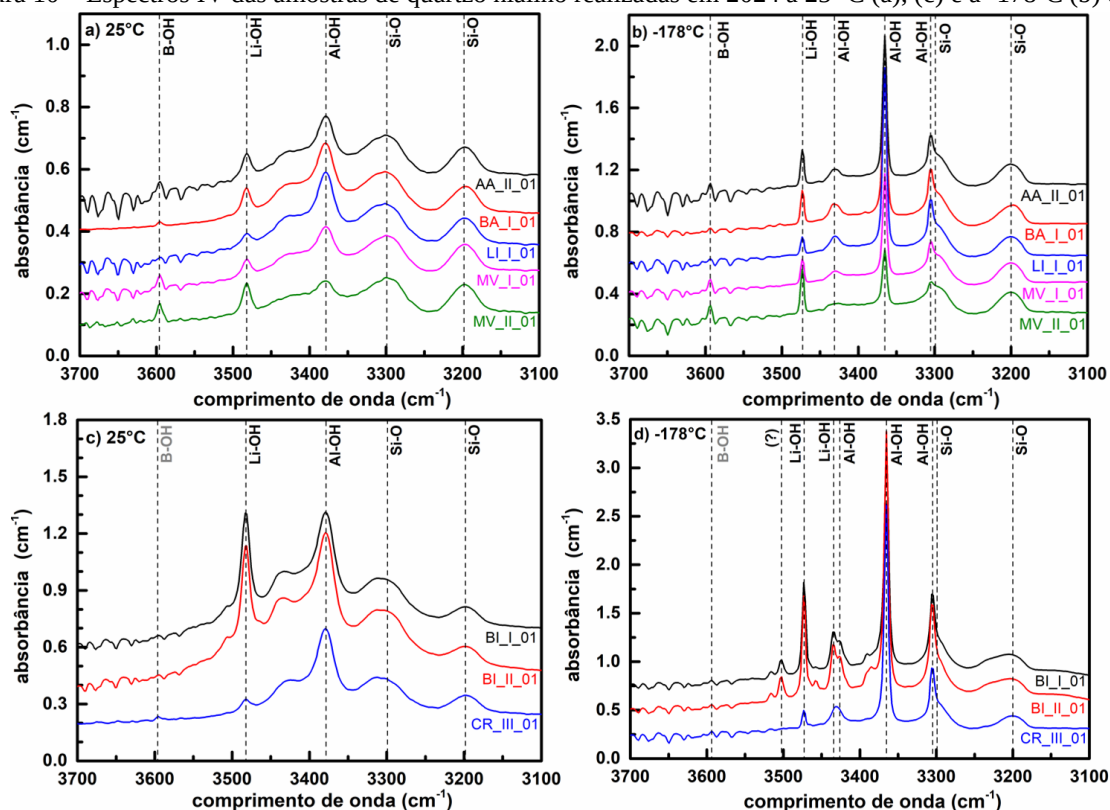
4.1 Análise qualitativa: influência da procedência das amostras

4.1.1 Amostras hialinas

A Figura 10 apresenta os espectros IV característicos das amostras de quartzo hialino. Nas Figuras 10(a) e 10(b), estão destacados os espectros das amostras: AA_PEG_QH_II_01, BA_DC_QH_I_01, LI_DC_QH_I_01, MV_NC_QH_I_01 e MV_NC_QH_II_01; em 10(c) e 10(d), estão as amostras: BI_PEG_QH_I_01, BI_PEG_QH_II_01 e CR_VH_QH_III_01. As medidas foram realizadas em 2024, nas condições em temperatura ambiente (25 °C) e à temperatura próxima do N₂L (-178 °C).

Para os espectros medidos a -178 °C, é possível notar um deslocamento das bandas para a direita para regiões de menor frequência, sendo esse movimento mais pronunciado para as bandas de Al-OH e Li-OH, e em menor proporção para a banda do B-OH. É também observada a evidente redução na largura das bandas e aumento de suas intensidades, facilitando a realização das medidas e sua identificação. A redução da largura e o aumento da intensidade são evidências de que o grupamento atômico vibra em uma frequência mais definida quando o efeito das vibrações da rede SiO₂ é reduzido pela atenuação da temperatura.

Figura 10 – Espectros IV das amostras de quartzo hialino realizadas em 2024 a 25 °C (a), (c) e a -178°C (b) e (d).



Fonte: o autor.

Nas Figuras 10(a) e 10(b) é possível observar a manifestação de novas bandas que, em temperatura ambiente, não eram detectáveis. É o caso das bandas à 3434 e 3310 cm^{-1} , que são atribuídas ao centro Al-OH. A manifestação da banda à 3310 cm^{-1} provoca uma distorção na banda à 3300 cm^{-1} (associada aos harmônicos da vibração de Si-O), em função da maior intensidade apresentada pela banda do estiramento Al-OH.

Já para a Figura 10(c) e 10(d) especificamente para as amostras BI_PEG_QH_I_01 e BI_PEG_QH_II_01, o espectro obtido à -178 °C, exibe não apenas as bandas em 3334 e 3310 cm^{-1} , mas também uma banda secundária em 3340 cm^{-1} , atribuída ao centro do Li-OH. Além disso, pequenas bandas que são passíveis de observação, mas não identificadas, também se manifestam. Esse comportamento se distingue do identificado nas demais amostras de quartzo hialino analisadas. É possível notar uma banda secundária acentuada, porém não identificada, localizada na posição 3500 cm^{-1} . Kats (1962) associou a banda 3510 cm^{-1} ao Li^+ e a banda 3500 cm^{-1} ao Ag^+ . Contudo, a partir da avaliação qualitativa, não é possível fazer essa associação direta para as amostras estudadas.

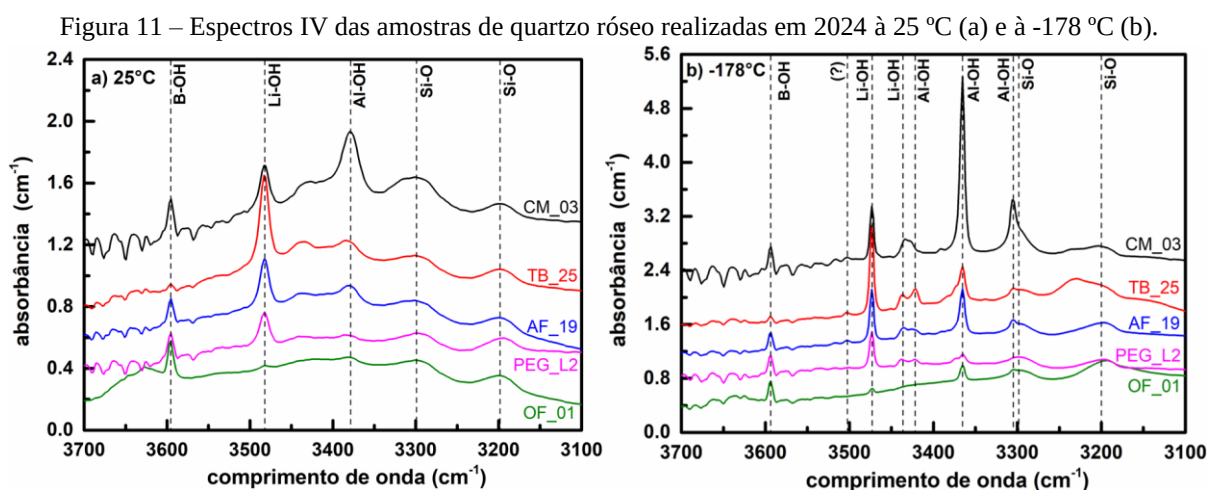
Nota-se, especialmente a -178 °C, que mesmo em um grupo de amostras pertencentes a uma mesma variedade, há bastante influência da procedência sobre elas. Tomando o primeiro grupo de amostras (Figura 10(a) e 10 (b)) como referência, as bandas secundárias de Al-OH apresentam diferentes definições entre as amostras. Mesmo se tratando de um mesmo depósito, como é o caso de Malhada Vermelha, é possível observar uma melhor definição para MV_NC_QH_I_01, do que em MV_NC_QH_II_01. Para o segundo grupo de amostras (Figura 10(c) e 10(d)), as amostras de Bicas (BI_PEG_QH_I_01 e BI_PEG_QH_II_01) apresentam bandas secundárias distintas das outras amostras e não é possível observar a banda B-OH nos espectros. Para a amostra de CR_VH_QH_III_01, apesar de um aumento generalizado nas bandas a -178 °C, a banda à 3380 cm^{-1} possui um aumento consideravelmente maior que as demais, se tratando de uma amostra com tipo litológico distinto das demais (veio hidrotermal).

4.1.2 Amostras róseas e leitosas

A Figura 11 exibe os espectros IV das amostras de quartzo róseo (AF_PEG_QR_19, CM_NC_QR_03, OF_PEG_QR_01, PEG_NC_QR_L2 e TB_PEG_QR_25), de medidas realizadas em 2024, tanto à temperatura ambiente (25 °C) quanto próximo à temperatura do N_2L (-178 °C). De forma geral, o comportamento é semelhante ao dos cristais hialinos BI_I_01 e BI_II_01, com a aparição de novas bandas de Al-OH e Li-OH a -178 °C.

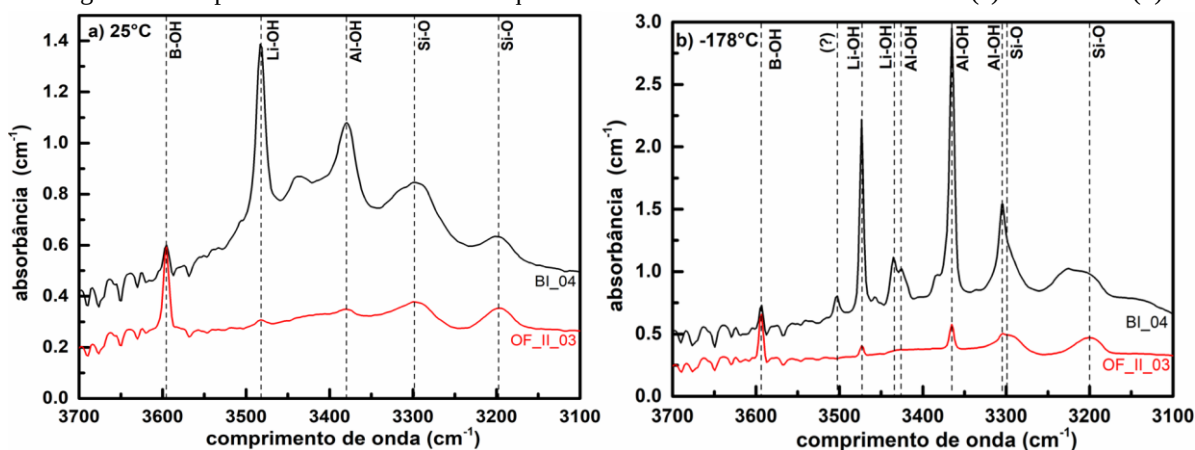
Apesar de todas as amostras serem de quartzo róseo, todas possuem procedências distintas e exibem comportamentos diferentes nas bandas medidas a -178 °C. Para as bandas do

Al-OH, há um aumento nas intensidades, especialmente da banda à 3380 cm^{-1} da amostra CM_NC_QR_03, a qual apresenta um aumento de cerca de quatro vezes do seu valor observado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em temperatura ambiente, é possível notar uma maior evidência da banda de Li-OH à 3482 cm^{-1} na amostra TB_PEG_QR_25. A banda B-OH, por sua vez apesar de não apresentar ganhos perceptíveis de intensidade nas medidas com N_2L , é mais nítida nas amostras de quartzo róseo do que de quartzo hialino. Com exceção da amostra de TB_PEG_QR_25, que possui menor intensidade para B-OH, especialmente quando comparada com o espécime AF_PEG_QR_19, a qual tem localização relativamente próxima, mas apresentam comportamentos distintos.



A Figura 12 apresenta os espectros IV para as amostras de quartzo leitoso: BI_PEG_QL_04 e OF_PEG_QL_II_03. As medidas foram realizadas em 2024, à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e à temperatura do N_2L ($-178\text{ }^{\circ}\text{C}$). Mesmo se tratando de duas amostras de quartzo leitoso, observa-se um comportamento distinto entre elas. Em ambas as amostras, a definição das bandas Al-OH e Li-OH melhora a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$. O efeito é mais marcado para a amostra de OF_PEG_QL_II_03, que, em temperatura ambiente, apresenta baixa nitidez, dificultando a medição das intensidades.

Figura 12 – Espectros IV das amostras de quartzo leitoso realizadas em 2024 a 25 °C (a) e a -178 °C (b).



Fonte: o autor.

Analisando o comportamento das amostras de Bicas para quartzo hialino e leitoso (BI_PEG_QH_I_01, BI_PEG_QH_II_01 e BI_PEG_QL_04), é possível perceber uma relação entre eles dado os sinais característicos de infravermelho e o comportamento dos centros OH de Al-OH e Li-OH, apresentando bandas secundárias que não são detectadas para outras amostras de mesma variedade e acentuando a influência da sua procedência, sobre o tipo de quartzo. Isso também é observado para as amostras de Ouro Fino róseo e leitoso, onde exibem bandas menos definidas de Al-OH e Li-OH, mas a banda de B-OH se manifesta com maior nitidez.

4.2 Influência da temperatura na intensidade das bandas

Para uma quantificação rigorosa dos defeitos, seria necessário o uso de luz polarizada na aquisição dos espectros, assim como a padronização da orientação cristalográfica de todas as amostras analisadas. Como as amostras apresentavam orientação desconhecida ou estavam orientadas segundo o eixo *c*, optou-se pelo uso da luz não polarizada. Portanto, a análise via medida do coeficiente de absorção trata-se de um caráter semiquantitativo.

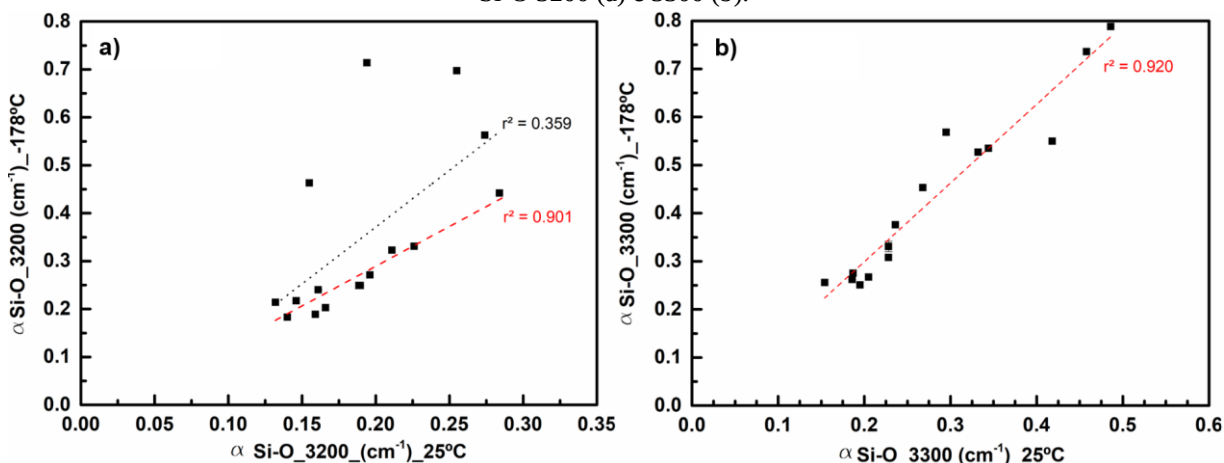
4.2.1 Harmônicos da vibração Si-O

A Figura 13 apresenta a relação entre as medidas realizadas à temperatura ambiente (25 °C) e à temperatura do N₂L (-178 °C) para os centros referentes aos harmônicos do estiramento Si-O nos números de onda 3200 e 3300 cm⁻¹. As medidas foram realizadas em 2024. Para a Figura 13(a), referente a banda 3200 cm⁻¹, é possível visualizar que alguns pontos estão deslocados com maior distância da linha de tendência. Após a identificação desses pontos, percebeu-se que se tratavam de amostras de cristais róseos ou leitosos (AF_PEG_QR_19,

BI_PEG_QL_04, OF_PEG_QR_I_01 e TB_PEG_QR_25). A linha de tendência então foi traçada, excluindo a influência dessas amostras, uma vez que elas se comportam como *outliers*, apresentando alta flutuação e comportamento muito distinto das demais. Com essa exclusão, foi possível observar uma correlação satisfatória e positiva para o restante das amostras analisadas, saindo de um fator de correlação (r^2) de 0.358 para 0.901. Já na Figura 13(b) é possível notar menos pontos de flutuação distantes da linha de tendência, apresentando uma tendência forte e positiva de correlação. Os únicos dois pontos que apresentam maior distanciamento, são os das amostras BI_PEG_QH_II_01 (quartzo hialino) e OF_PEG_QR_I_01 (quartzo róseo).

A flutuação dos valores próximos à linha de tendência, com comportamento crescente dos coeficientes de absorção, pode estar associada ao fato dos espécimes não terem sido orientados segundo a direção de maior intensidade vibracional, que corresponde ao feixe IV polarizado estar perpendicular ao eixo *c*. Assim, os dipolos Si-O não ficam orientados da mesma forma nas amostras. Para o caso das quatro amostras que apresentaram comportamento muito destoante, possivelmente, estas estão sofrendo maior influência com o aumento da intensidade da banda de Al-OH à 3310 cm^{-1} que estão mais próximas a ela, causando um deslocamento na banda e maiores variações.

Figura 13 – Relação entre os coeficientes de absorção (α) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os harmônicos da vibração de Si-O 3200 (a) e 3300 (b).



Fonte: o autor.

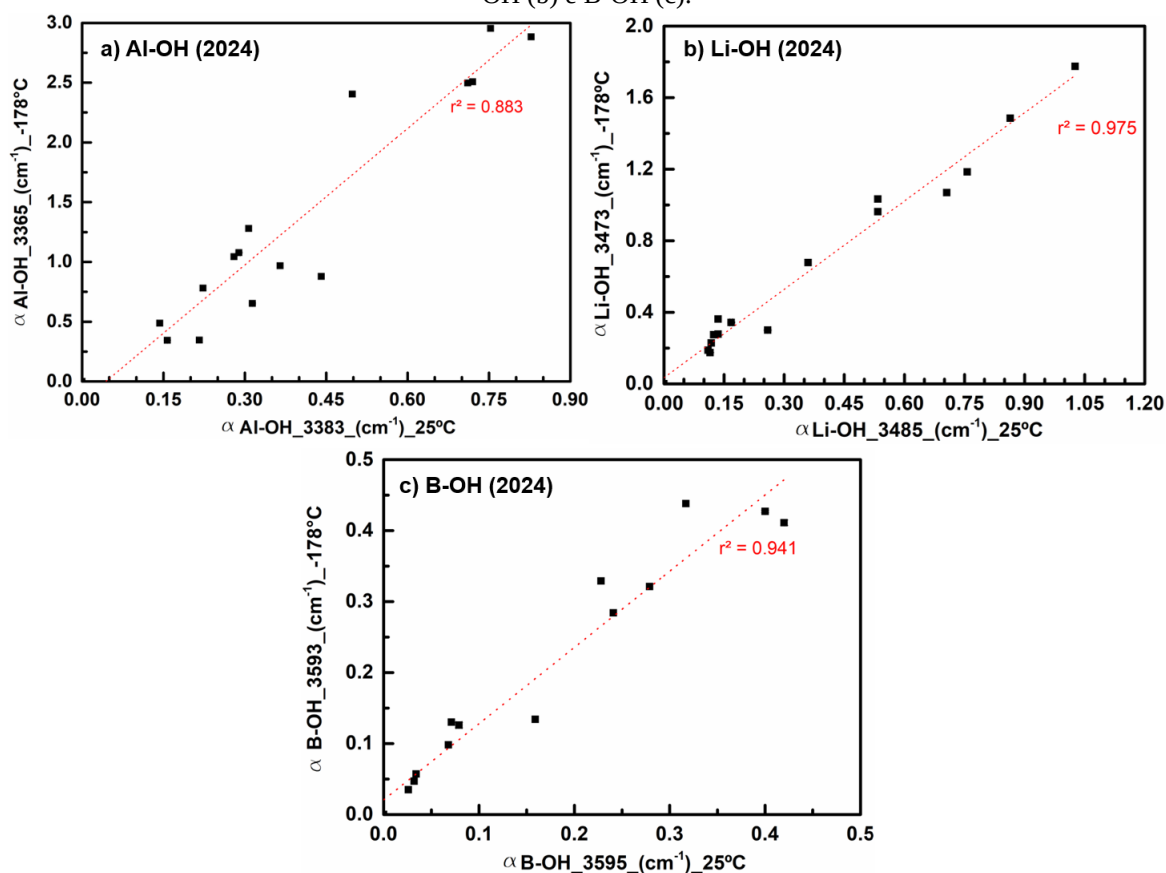
4.2.2 Defeitos OH

A Figura 14 apresenta a relação entre as medidas realizadas em 2024, à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e à temperatura no N_2L ($-178\text{ }^{\circ}\text{C}$) para as bandas dominantes dos centros de defeitos Al-OH, Li-OH e B-OH, nos números de onda à 3383 , 3485 e 3595 cm^{-1} , respectivamente. É possível notar uma correlação linear satisfatória e positiva entre os

coeficientes de absorção, especialmente para os centros Li-OH, pois os dados se alinham próximo à linha de tendência, apresentando algumas variações pontuais. É evidente o aumento expressivo dos coeficientes de absorção das bandas para a medida a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$. Especialmente, para a banda Al-OH (3383 cm^{-1}) que apresenta um aumento de três vezes nas medidas a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a banda Li-OH (3485 cm^{-1}) esse aumento é menos significativo, mas ainda representa em média o dobro do valor medido à temperatura ambiente. Por fim, para a banda B-OH (3595 cm^{-1}), o aumento é quase imperceptível, com os valores mantendo-se numa proporção 1:1.

Segundo Tsubomura (1955), as intensidades dos centros OH aumentam à medida que os números de onda diminuem em função da formação de ligações de hidrogênio. Esse deslocamento nos números de onda, ocorre porque a interação do hidrogênio com átomos vizinhos enfraquece a ligação O-H, reduzindo sua frequência vibracional e aumentando a variação do momento dipolar durante a vibração. Conforme discutido no Capítulo 4.1.1, as medidas realizadas a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$ evidenciaram o deslocamento das bandas para regiões de menor frequência, especialmente para os centros Al-OH e Li-OH. A redução da temperatura, intensifica a energia das ligações de hidrogênio e reduz a agitação térmica na rede cristalina, resultando no aumento da intensidade e no estreitamento das bandas observadas. Em contrapartida, a banda de B-OH é observada em frequências mais altas e apresenta deslocamento quase imperceptível a $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso indica que interação por ligação de hidrogênio é mais fraca nesse centro, de modo que a variação da temperatura exerce pouca influência sobre a intensidade e a largura da banda correspondente (Kats, 1962).

Figura 14 – Relação entre os coeficientes de absorção (α) a 25 °C e a -178 °C para as bandas de Al-OH (a), Li-OH (b) e B-OH (c).



Fonte: o autor.

4.3 Correlação entre as intensidades das bandas dos defeitos OH

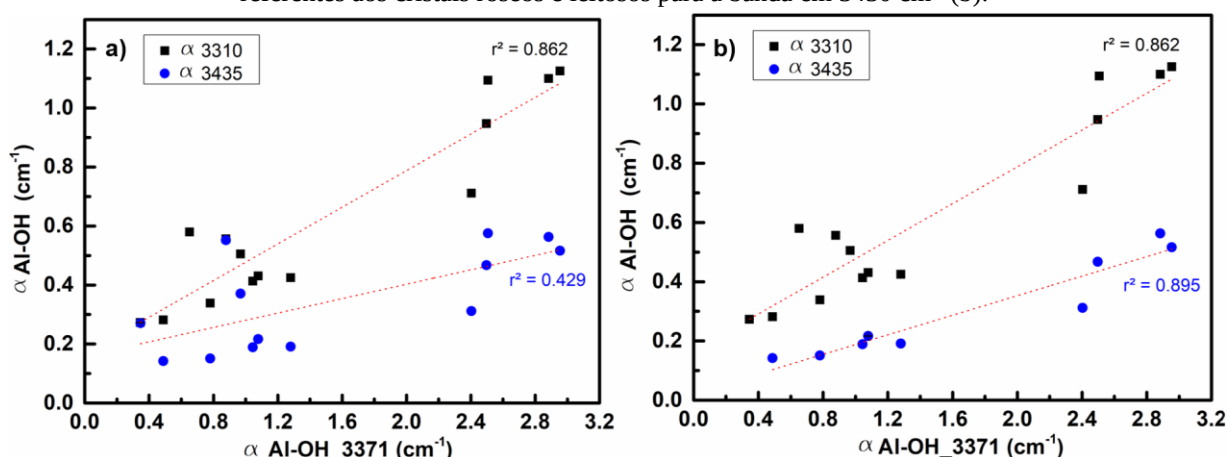
4.3.1 Bandas relacionadas aos centros Al-OH

A Figura 15 destaca a relação entre os centros Al-OH a -178 °C, correlacionando a banda principal (3371 cm⁻¹) com as bandas secundárias que ocorrem em 3310 e 3435 cm⁻¹, em medidas realizadas em 2024. Para as amostras trabalhadas, apenas foi possível medir as bandas secundárias a -178 °C.

Para a banda 3310 cm⁻¹, apesar de apresentar uma correlação positiva satisfatória com a banda 3371 cm⁻¹, algumas amostras se destacam por apresentarem valores mais discordantes. Essa flutuação entre os resultados, apesar de não ser tão alta, pode estar relacionada a influência da banda 3300 cm⁻¹ (referente ao harmônico do estiramento Si-O) que está próxima a ela, assim como a banda do Al-OH tem influência sobre a banda Si-O, promovendo essa variação nos valores encontrados. Já para a banda 3435 cm⁻¹, esta apresenta uma correlação positiva fraca (como mostra a Figura 15(a)), com maior flutuação entre as amostras, especialmente para: AF_PEG_QR_19, BI_PEG_QL_04, CR_VH_QH_III_01, PEG_NC_QR_02 e

TB_PEG_QR_25. Com exceção de CR_VH_QH_III_01, essa fraca correlação, pode ser explicada pela proximidade com a banda do Li-OH (3440 cm^{-1}), que acaba afetando a banda do alumínio, provocando maiores flutuações nos valores dos coeficientes de absorção das bandas. A Figura 15(b), apresenta a análise da linha de tendência para essa banda, após a retirada das amostras de quartzo róseos e leitosos que apresentaram maior flutuação. Observa-se então um melhor ajuste, originando uma linha de tendência positiva satisfatória para ambas as bandas secundárias.

Figura 15 – Relação entre os coeficientes de absorção da banda dominante do centro Al-OH em 3371 cm^{-1} e as bandas secundárias em 3310 e 3435 cm^{-1} medidas a -178 °C para todas as amostras (a) e retirando os *outliers* referentes aos cristais róseos e leitosos para a banda em 3430 cm^{-1} (b).



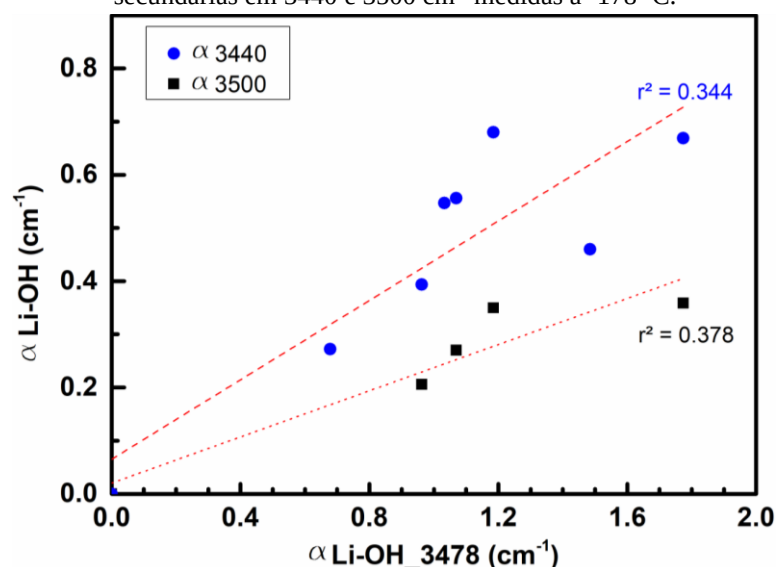
Fonte: o autor.

4.3.2 Bandas relacionadas aos centros Li-OH

Na Figura 16 é apresentada a correlação entre a banda dominante de Li-OH em 3478 cm^{-1} e a banda secundária em 3440 cm^{-1} , a partir das medidas realizadas em 2024. Adicionalmente, investigou-se a possível relação entre a banda principal de lítio e a banda em 3500 cm^{-1} , cuja atribuição ao defeito Li-OH é incerta. Para as amostras analisadas, essas bandas só são observadas a -178 °C . Em temperatura ambiente (25 °C), a agitação térmica da rede cristalina é suficiente para impedir a manifestação dessas bandas secundárias (3440 e 3500 cm^{-1}). Além disso, essas bandas não estão presentes em todos os espectros tratados. Para os cristais hialinos, por exemplo, é possível quantificar os coeficientes de absorção dessas bandas apenas nas amostras de Bicas. Já para os róseos, a banda em 3440 cm^{-1} está presente em quase todas as amostras, com exceção de OF_PEG_QR_I_01. A banda em 3500 cm^{-1} só pôde ser quantificada na amostra AF_PEG_QR_19. Para as amostras de quartzo leitoso, ambas as bandas são observadas somente para BI_PEG_QL_04.

A banda em 3440 cm^{-1} , não apresenta uma correlação com a banda principal (3478 cm^{-1}). A alta dispersão dos valores pode estar ligada a influência da banda de alumínio (3435 cm^{-1}), que apresenta maiores intensidades e está próxima a sua frequência de vibração; como foi visto na Figura 15, um reajuste da linha de tendência para uma correlação satisfatória, após a retirada das amostras com maior flutuação e que apresentavam a banda secundária do Li-OH (3440 cm^{-1}). Em função do menor conjunto de dados em que essa banda pode ser quantificada, não foi possível retirar os pontos de maior flutuação, pois comprometeria a análise total. Para a banda em 3500 cm^{-1} , a mesma também não apresentou correlação com a banda principal. Em função da limitação do número de dados, esse conjunto é insuficiente para estabelecer uma correlação com a banda em 3478 cm^{-1} , não sendo possível determinar se é consequência da presença do íon Li^+ ou Ag^+ associado com o OH. A ausência da banda secundária de Li-OH em algumas amostras, pode refletir às condições do ambiente de formação, que podem ter resultado em uma menor disponibilidade de íons Li^+ durante o crescimento dos cristais (Guzzo *et al.*, 1997; Baron *et al.*, 2015).

Figura 16 - Relação entre os coeficientes de absorção da banda dominante de Li-OH em 3478 cm^{-1} e as bandas secundárias em 3440 e 3500 cm^{-1} medidas a -178 °C .



Fonte: o autor.

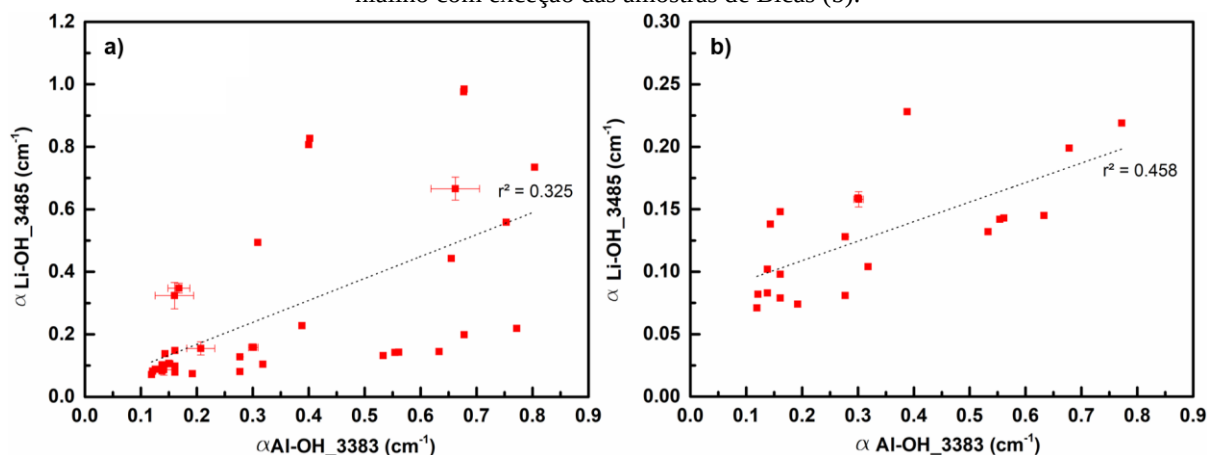
4.3.3 Correlação entre as bandas Al-OH, Li-OH e B-OH

A Figura 17(a) apresenta a correlação entre os coeficientes de absorção das bandas de Al-OH (3383 cm^{-1}) e Li-OH (3485 cm^{-1}), a partir de espectros obtidos em 2023 a 25 °C , para todas as amostras de quartzo hialino, róseo e leitoso. Ao analisar os dados, é possível estabelecer que não há correlação entre as bandas demonstrando alta dispersão entre os valores encontrados.

No entanto, quando retirados da análise as amostras de quartzo róseo e leitoso, assim como as amostras de quartzo hialino BI_PEG_QH_I_01 e BI_PEG_QH_II_01, que apresentam maiores variações nos seus coeficientes de absorção para essa análise, a relação apresenta um ganho evidente, como apresentado na Figura 17(b). Há uma maior adequação e disposição dos dados próximos à linha de tendência, embora ainda não apresentem correlação. Esse comportamento já havia sido observado por Guzzo (1992) onde salientou que apesar de não se ter correlação entre as bandas Al-OH e Li-OH, elas apresentavam uma associação mais satisfatória que outras relações, como Al-OH e Na-OH ou Al-OH e K-OH.

Apesar das amostras de quartzo róseo e leitoso terem sido retiradas da análise anterior por aumentarem a flutuação próximo à linha de tendência, ainda assim é possível observar uma tendência entre os coeficientes delas. Porém, com o advento que as bandas de lítio nessas amostras apresentam maiores intensidades, acaba provocando o deslocamento da linha de tendência.

Figura 17 – Relação entre os coeficientes de absorção (α) das bandas Al-OH (3383) e Li-OH (3485), medidas em 2023 à temperatura ambiente (25 °C) para todas as amostras de quartzo (a) e apenas para as amostras de quartzo hialino com exceção das amostras de Bicas (b).



Fonte: o autor.

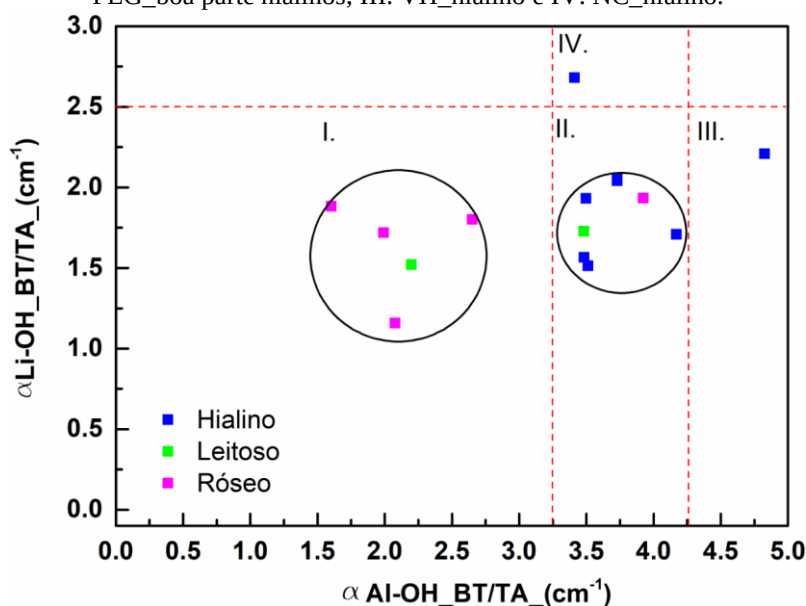
A Figura 18 apresenta a razão entre os coeficientes de absorção a -178 °C sobre os coeficientes a 25 °C, para as bandas principais de Al-OH e Li-OH, medidas em 2024. No Apêndice A, estão apresentados os valores encontrados para cada razão entre os coeficientes de absorção. Inicialmente, o que pode ser observado é que ambas as bandas apresentam uma razão maior que 1, confirmando o aumento do coeficiente de absorção quando a medida é realizada à temperatura de -178 °C. Esse aumento é mais significativo para a banda do Al-OH, apresentando razões próximas de 5 vezes o valor medido em temperatura ambiente, e em menor magnitude para a banda do Li-OH, exibindo razões de quase 3 vezes o valor medido em temperatura ambiente.

A Figura 18 foi dividida em setores de forma proporcional, para que os grupos de amostras que apresentam características semelhantes fossem avaliados juntos. Analisando as amostras de cada grupo, foi observado que o grupo I é formado por quartzo róseos e leitosos. E o grupo II, com exceção de duas amostras (BI_PEG_QL_04 e CM_NC_QR_03) é formado por cristais hialinos. Enquanto o grupo III, é formado pela de CR_VH_QR_III_01 de origem hidrotermal e apresenta um comportamento distinto das demais, com uma maior intensidade dos coeficientes de absorção para o centro Al-OH em relação ao centro Li-OH.

Em relação às amostras do grupo I, observa-se uma faixa proporcional de aumento nas intensidades das bandas. Quatro desses espécimes pertencem a depósitos pegmatíticos (AF_PEG_QR_19, OF_PEG_QL_II_03, OF_PEG_QR_01 e TB_PEG_QR_25), o que pode dar um primeiro indício sobre o tipo litológico da amostra PEG_QR_02. Para as amostras do grupo II, que totalizam oito amostras nessa faixa, quatro delas são de depósitos pegmatíticos comprovados (AA_PEG_QH_II_01, BI_PEG_QH_I_01, BI_PEG_QH_II_01 e BI_PEG_QL_04). Isso também pode fornecer indícios sobre o tipo litológico das outras quatro amostras do grupo em que os depósitos não são bem classificados. No entanto, por se tratar de uma faixa intermediária entre dois grupos com origens bem definidas (o grupo I, de depósitos pegmatíticos, e o grupo III, de origem hidrotermal), essa análise é mais crítica.

As medidas a -178 °C revelam as características singulares de cada amostra, ligada à sua condição de formação (Jollands *et al.*, 2020).

Figura 18 – Relação entre a razão dos coeficientes de absorção à temperatura do N₂L ($\alpha_{-178^{\circ}\text{C}}$) e à temperatura ambiente ($\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$) para as bandas de Al-OH e Li-OH medidas em 2024. Grupos: I. PEG_róseos e leitosos; II. PEG_boa parte hialinos; III. VH_hialino e IV. NC_hialino.

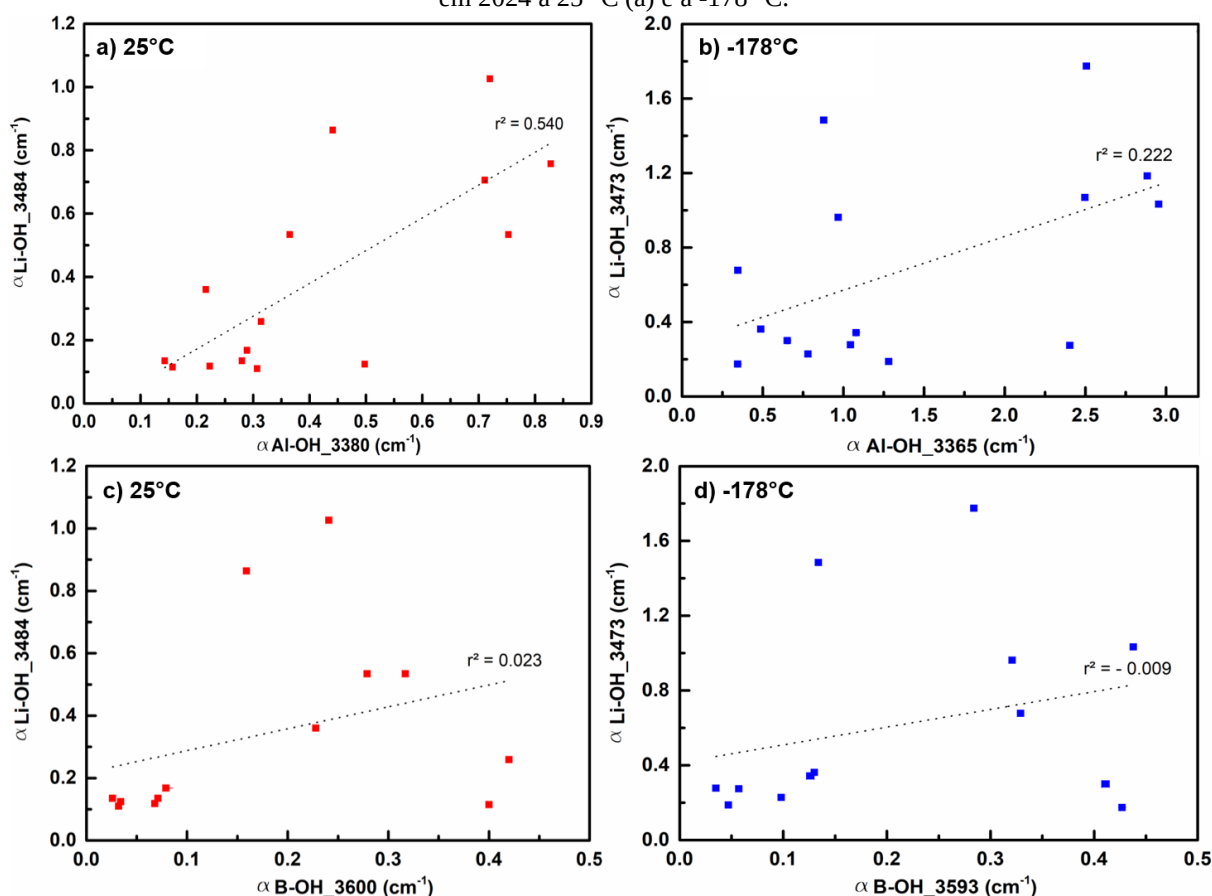


Fonte: o autor.

A Figura 19 exibe a relação entre os coeficientes de absorção das bandas de Al-OH e Li-OH, como também para as bandas de B-OH e Li-OH, medidas em 2024 a 25 °C e a -178 °C.

Se tratando da relação entre defeito substitucional do Al-OH e do defeito intersticial do Li-OH (como foi apresentado na Figura 17), esses defeitos não apresentaram correlação. Isso fica mais evidente com a Figura 17(b), em que as amostras medidas a -178 °C apresentam maior dispersão, em função do aumento mais acentuado para a banda do Al-OH do que para a banda do Li-OH. Já para a relação entre o defeito substitucional B-OH e o Li-OH (Figura 19(c) e 19(d)), fica claro que não há correlação entre os defeitos, que já é muito fraca em temperatura ambiente e a -178 °C é praticamente nula, sugerindo que a incorporação desses defeitos é independente um com o outro.

Figura 19 - Relação entre os coeficientes de absorção (α) das bandas do Al-OH (3380) e Li-OH (3484) medidas em 2024 a 25 °C (a) e a -178 °C.



Fonte: Autor (2025).

5 CONCLUSÃO

Os resultados desse estudo demonstraram que a redução da temperatura, por meio do emprego do nitrogênio líquido (N_2L), proporcionou uma melhora expressiva na definição das intensidades das bandas dos centros Al-OH, Li-OH e B-OH, o que se mostrou crucial para identificação e caracterização das bandas secundárias (3310, 3435 e 3440 cm^{-1}).

A análise de correlação entre as bandas obtidas a 25 °C e a -178 °C revelou um comportamento crescente nos coeficientes de absorção. Para os harmônicos do estiramento Si-O, a variação nos coeficientes da banda 3200 cm^{-1} pode estar relacionada a uma maior perturbação dessa banda, causada pelo aumento da intensidade da banda 3310 cm^{-1} do centro Al-OH. Já para os centros de defeito OH, as bandas de Al-OH e Li-OH tornam-se mais evidentes devido ao deslocamento para regiões de menor número de onda e à atenuação da agitação térmica resultante da redução de temperatura. Em contrapartida, a banda B-OH, por estar em posição de número de onda mais alto e apresentar deslocamento discreto, sofreu influência menos expressiva da temperatura.

As medidas realizadas próximo à temperatura do N_2L também foram essenciais para revelar bandas secundárias mais sensíveis à agitação térmica da estrutura cristalina, suficiente para que estas bandas não se manifestem a 25 °C, como as bandas do Al-OH em 3310 e 3435 cm^{-1} e de Li-OH em 3440 cm^{-1} . A banda dominante do Al-OH e a banda secundária 3310 cm^{-1} apresentaram correlação satisfatória. Entre a banda dominante do Al-OH e a secundária 3435 cm^{-1} , inicialmente não houve correlação; porém, após a retirada dos *outliers* - possivelmente influenciados pela banda secundária de Li-OH em 3440 cm^{-1} - a relação passou a ser satisfatória. A banda em 3440 cm^{-1} do Li-OH não apresentou correlação com a banda dominante em 3478 cm^{-1} , possivelmente devido à maior definição da banda em 3435 cm^{-1} do Al-OH.

A análise das correlações entre defeitos em baixa temperatura corroborou com a teoria de que, embora os defeitos Al-OH e Li-OH não apresentem correlação, sua associação é mais satisfatória do que a relação nula entre os defeitos Li-OH e B-OH. A análise quantitativa das razões entre os coeficientes de absorção a -178 °C e 25 °C também permitiu identificar padrões que indicam distinções entre amostras de origem pegmatítica e hidrotermal.

Por fim, a análise qualitativa dos espectros permitiu concluir que a procedência das amostras mostrou-se mais determinante para a manifestação dos defeitos OH do que a própria variedade do quartzo. Mesmo entre amostras da mesma variedade, observaram-se comportamentos distintos, possivelmente relacionados a variabilidade composicional de cada localidade.

REFERÊNCIAS

- AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R. Water in minerals? A peak in the infrared. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, n. B6, p. 4059–4071, 1984. doi:10.1029/JB089iB06p04059.
- BARON, M. A.; STALDER, R.; KONZETT, J. OH-point defects in quartz in B- and Li-bearing systems and their application to pegmatites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 42, n. 1, p. 53-62, 2015. doi:10.1007/s00269-014-0699-4.
- CAICEDO MATEUS, F. D. **Termoluminescência e espectroscopia RPE de monocristais de quartzo natural de alta sensibilidade à radiação gama**. 2021. 180f. Tese de doutorado (Departamento de Energia Nuclear), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução: SORAES, S. M. S. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- CASSEDANNE, J. Le quartz au Brésil. **Bulletin de l'Association Française de Gemmologie**, vol. 27, p. 8-11.
- CASSEDANNE, J.; PHILIPPO, S. **Minerals and gem deposits of the eastern Brazilian pegmatites**. v.1. Luxemburgo: Musée national d'histoire naturelle Luxembourg, 2015.
- CHUKANOV, N. V. **Infrared spectra of mineral species: extended library**. v.1. Dordrecht: Springer, 2014.
- GÖTZE, J. Classification, Mineralogy and Industrial Potential of SiO₂ Minerals and Rocks. In: GÖTZE, J.; MÖCKEL R. (eds.). **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**. Berlin: Springer, 2012. p. 1-27.
- GÖTZE, J.; PAN, Y.; MÜLLER, A. Mineralogy and mineral chemistry of quartz: A review. **Mineralogical Magazine**, Ireland, v. 85, n. 5, p. 639–664, 2021. doi:10.1180/mgm.2021.72.
- GUZZO, P. L. **Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural**. 1992. 116f. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to γ -irradiation. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.24, p. 254-263, 1997. doi: 10.1007/s002690050037.
- GUZZO, P. L. Quartz. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 681-721.
- GUZZO, P. L.; BARRETO, S. B.; MIRANDA, M. R.; GONZAGA, R. S. G.; CASALS, S. A. Gamma-rays and heat-treatment conversions of point defects in massive rose quartz from the Borborema Pegmatite Province, Northeast Brazil. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 44, n. 10, p. 701–715, 2017.
- JOLLANDS, M. C.; BLANCHARD, M.; BALAN, E. Structure and theoretical infrared spectra of OH defects in quartz. **European Journal of Mineralogy**, v. 32, n. 3, p. 311–323, 2020. doi:10.5194/ejm-32-311-2020.

KATS, A. Hydrogen in alpha-quartz. **Philips Research Report**, v. 17, p. 133-195, 1962.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Tradução: MENEGAT, R. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

LUZ, E. R. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. 2004. 109f. Dissertação de mestrado (Departamento de Química), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARINHO DE BARROS, F. B. **Moagem ultrafina do calcário em moinho planetário de bolas: influência de parâmetros operacionais sobre o tamanho, a morfologia e a cristalinidade das partículas cominuídas**. Relatório Bolsista de Iniciação Científica – FACEPE – UFPE. Agosto, 2015.

MIRANDA, M. R. **Caracterização espectroscópica e alteração da cor por radiação gama e tratamentos térmicos de quartzo róseo-leitoso da Província Pegmatítica da Borborema**. 2012. 81f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

OLIVEIRA, P. J. A. **Relatório de estágio curricular: Laboratório de Tecnologia Mineral, Universidade Federal de Pernambuco (LTM – UFPE)**. Relatório de estágio supervisionado – UFPE. Setembro, 2020.

PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M. L.; GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E. J.; SUSINO, G. J.; WINTLE, A. G. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, n. 1–4, p. 184–214, 2009.

PUTNIS, A. **Introduction to mineral sciences**. New York: Cambridge University Press, 1992.

RICCI, G.; MONTI, A. M.; PAGANO, R.; MARTINI, M.; CANEVE, L.; ARTIOLI, G. Unusual luminescence of quartz from la sassa, tuscan: Insights on the crystal and defect nanostructure of quartz. **Minerals**, v. 11, n. 12, p. 1–14, 2021.

STALDER, R. OH point defects in quartz – a review. **European Journal of Mineralogy**, v. 33, p. 145-163, 2021. doi: 10.5194/ejm-33-145-2021.

STAATS, P. A.; KOPP, O. C. Studies on the origin of the 3400 cm region infrared bands of synthetic and natural α -quartz. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 9, p. 1029–1033, 1974. doi:10.1016/S0022-3697(74)80118-6.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.

TSUBOMURA, H. Nature of the Hydrogen Bond. III. The Measurement of the Infrared Absorption Intensities of Free and Hydrogen-Bonded OH Bands. Theory of the Increase of the

Intensity Due to the Hydrogen Bond. **Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 927-931.
doi:10.1063/1.1742717.

**APÊNDICE A – TABELA COM AS RAZÕES ENTRE OS COEFICIENTES DE
ABSORÇÃO A -178°C E A 25°C**

Tabela A1 – Razão entre os coeficientes de absorção (-178 °C/25 °C) para a banda 3380 cm⁻¹ do Al-OH e a
banda 3484 cm⁻¹ do Li-OH.

Grupo	Amostra	α Al-OH_BT/TA (cm⁻¹)	α Li-OH_BT/TA (cm⁻¹)
I	AF_PEG_QR_19	2.652	1.801
	OF_PEG_QL_II_03	2.197	1.522
	OF_PEG_QR_I_01	2.076	1.158
	PEG_NC_QR_02	1.602	1.883
	TB_PEG_QR_25	1.991	1.719
II	AA_PEG_QH_II_01	3.730	2.042
	BA_DC_QH_I_01	3.729	2.059
	BI_PEG_QH_I_01	3.512	1.514
	BI_PEG_QH_II_01	3.482	1.565
	BI_PEG_QL_04	3.481	1.729
	CM_NC_QR_03	3.923	1.934
	LI_DC_QH_I_01	4.169	1.709
	MV_NC_QH_I_01	3.498	1.932
III	CR_VH_QH_III_01	4.825	2.210
IV	MV_NC_QH_II_01	3.413	2.681