

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO OH/F NA RESPOSTA TERMOLUMINESCENTE DO TOPÁZIO

Divanizia N. Souza¹, José F. Lima², Mário Ernesto G. Valerio², José Marcos Sasaki³, Linda V. E. Caldas⁴

¹Dep. Educação, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brasil

²Dep. Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brasil

³Dep. Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-970, Fortaleza, CE, Brasil

⁴ Inst. de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

A termoluminescência foi combinada com a técnica de difratometria de raios X objetivando-se a identificação dos portadores de carga e dos centros de recombinação e o entendimento dos processos de emissão de luz no topázio natural. De acordo com os resultados obtidos, as amostras de topázio incolores apresentam intensidades TL e fatores de ocupação maiores que as amostras coloridas. Estes valores também estão diretamente relacionados com as temperaturas de tratamento térmico; as amostras tratadas em temperaturas mais baixas apresentam sinais TL e fatores de ocupação dos grupos OH⁻ maiores. Dessa forma, no topázio, os centros de armadilhamento de carga devem estar relacionados aos grupos OH⁻, sendo que os tratamentos térmicos modificam o número de centros de recombinação.

Keywords: topaz, thermoluminescence, X-Ray powder

I. INTRODUÇÃO

A composição química do topázio é relativamente invariante, exceto pela substituição do flúor por OH⁻ [1-3]. Nas amostras naturais a razão OH/(F+OH) não excede 0,30 mol % [1, 2]. Os índices de refração e a densidade das amostras de topázio natural estão diretamente relacionados com a razão OH/(F+OH); enquanto os índices de refração aumentam com a substituição do flúor por OH⁻, a densidade diminui [1, 3].

O topázio tem se mostrado viável para aplicação na dosimetria das radiações [4-6]. Algumas amostras incolores brasileiras apresentam uma resposta termoluminescente (TL) excelente à radiação ionizante, com uma faixa de resposta a raios gama linear no intervalo de 10⁻¹ a 10² Gy [6-8].

Foi observado anteriormente que amostras de topázio de diferentes localidades apresentam curvas de emissão TL distintas. As modificações mais significativas estão relacionadas com as quantidades e com as intensidades dos picos TL. Entretanto, as mudanças estruturais responsáveis pelos processos de emissão de luz neste mineral ainda não foram explicadas.

A difratometria de raios X tem sido empregada no estudo do topázio com o objetivo de analisar a influência da substituição do flúor por OH⁻ na estrutura do topázio. Wunder e colaboradores [9] analisaram, por esta técnica, a correlação entre a razão OH/(OH+F) em amostras de topázio natural e no topázio sintético hidratado Al₂SiO₄(OH)₂ e os seus respectivos parâmetros de rede.

Northrup e colaboradores [10] analisaram também um composto químico sintético análogo ao topázio, determinando as distâncias e os ângulos de H⁻ no Al₂SiO₄(OH)₂.

O objetivo deste trabalho é a identificação dos portadores de carga e dos centros de recombinação do topázio natural por meio de análises com termoluminescência e difratometria de raios X.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de topázio natural de seis lotes diferentes, provenientes de Minas Gerais, foram analisadas por meio das técnicas da termoluminescência e da difratometria de raios X. Na Tabela 1 os lotes das amostras são identificados de acordo com a coloração.

TABELA 1 – Coloração das amostras analisadas

Amostras de Topázio	Coloração
Lote 1	incolor
Lote 2	incolor
Lote 3	cinza
Lote 4	azul
Lote 5	amarelo claro
Lote 6	amarelo escuro

Para as análises foram utilizadas amostras de todos os lotes na forma de pó. As amostras foram estudadas na forma como recebidas, não submetidas a tratamentos térmicos ou irradiação adicional, com exceção das amostras do lote 2, que também foram analisadas após serem submetidas a tratamentos térmicos às temperaturas de 400, 500, 700 e 800°C e irradiação. Para as medidas de termoluminescência foram utilizados microcristais com o diâmetro médio entre 0,075 e 0,150 mm. No estudo por difratometria de raios X foram empregados microcristais com diâmetro médio entre 0,045 e 0,065 mm.

As análises de termoluminescência foram realizadas em um sistema constituído de um porta-amostra e uma fotomultiplicadora THORM EMI, modelo 9789QB, com a eletrônica associada. As medidas foram realizadas em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento de 2°C/s.

Nas irradiações com ^{60}Co as amostras foram posicionadas a 1 m da fonte. Foi utilizada uma placa de Lucite de 3,5 mm sobre as amostras para obtenção do equilíbrio eletrônico.

Os dados de difratometria foram coletados em um difratômetro para amostras policristalinas da Rigaku, modelo DMAXB, com anodo de cobre. O feixe difratado foi monocromatizado por um cristal de grafite pirolítico curvo. As fases cristalinas das amostras foram identificadas utilizando-se o catálogo do *International Centre for Diffraction Data*. O equipamento foi operado com tensão de 40 kV, corrente de 25 mA e as medidas foram executadas em passos de 0,02° com tempos de 5 s.

Para o refinamento dos dados de difratometria foi utilizado o método de Rietveld (DBWS9807), descrito por Young e colaboradores em 1995^[11]. A função pseudo-Voigt^[12] foi utilizada para ajustar os picos para as fases do topázio e do quartzo analisados. No procedimento de refinamento, o fator de estrutura F_H para cada reflexão H é definida por meio da Eq. (1):

$$F_H = x f_{OH} \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_F)] + (1-x) f_F \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_F)] + \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{N-2} f_i \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_i)]$$

A intensidade é calculada sobre todos os elementos atômicos contidos na célula unitária, ajustando o fator de ocupação (x) para o átomo de OH ocupando o sítio do átomo de F e $(1-x)$ para o F, onde f_i é o fator de espalhamento atômico. Foram considerados que os outros átomos ($N-2$) permaneceram ocupando os seus devidos sítios. Utilizando o método de mínimos quadrados, os fatores de ocupação para o F e para o OH foram determinados para cada amostra. Os dados cristalográficos de entrada para o topázio e o quartzo utilizados como parâmetros estruturais iniciais para o programa Rietveld foram os mesmos utilizados por Northrup e colaboradores^[10] e por Young^[11], respectivamente. De acordo com o fator de escala e o peso atômico de cada uma das fases nas amostras foi possível também determinar a

composição de massa (%) presente em cada amostra a partir da Eq.(2):

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i (ZMV)_i} \quad (2)$$

onde p é o valor de i para uma particular fase dentro das N fases presentes, S_i é o fator de escala refinado, ZM é o peso da célula unitária em unidades de peso atômico, e V é o volume da célula unitária..

III. RESULTADOS

Os grupos OH^- podem substituir os íons de flúor na estrutura cristalina do topázio^[9-11]. A fração total de ocupação dos sítios normais dos íons de F^- , pelos próprios íons de flúor ou por grupos OH^- , chamada de fator de ocupação, depende do lote ao qual a amostra pertence e do tratamento térmico prévio ao qual ela foi submetida, como pode ser observado na Tabela 2. Nas amostras não submetidas a tratamentos térmicos prévios, o fator de ocupação dos grupos OH^- mostrou-se maior para as amostras de topázio dos lotes 1, 2 e 3, e menor para as amostras dos lotes 4 e 6. Para o fator de ocupação dos grupos de F^- ocorre o inverso; os maiores valores aparecem para as amostras dos lotes 4 e 6 e os valores menores são referentes aos lotes 1, 2 e 3.

Os resultados referentes à composição em porcentagem de massa das amostras estudadas mostraram a presença de pequenas quantidades de quartzo na composição de quase todas as amostras (Tabela 3). As amostras dos lotes 1, 3, 4 e 6 apresentaram 1% de quartzo em porcentagem de massa e as amostras do lote 2 apresentaram 4%. As amostras do lote 5 apresentaram 100% de quartzo.

TABELA 2 – Fatores de ocupação dos grupos OH^- e F^- nas amostras naturais

Amostras de Topázio	Fator de Ocupação	
	OH^-	F^-
1	0,46±0,05	0,54±0,05
2	0,62±0,04	0,38±0,04
3	0,57±0,05	0,43±0,05
4	0,33±0,04	0,67±0,04
5	-	-
6	0,27±0,06	0,73±0,06

TABELA 3 - Composição das amostras em porcentagem de massa.

Amostras de Topázio	Composição em % de Massa	
Lote	Topázio	Quartzo
1	99	1
2	96	4
3	99	1
4	99	1
5	-	100
6	99	1

Relacionando a intensidade máxima do pico TL mais intenso das amostras de topázio natural com as razões OH/F, pôde-se observar que as amostras que apresentaram o sinal TL mais intenso foram as que apresentaram as maiores razões OH/F em suas composições, de acordo com a Figura 1. Para as amostras dos lotes 2, 4 e 6, observa-se uma relação direta entre a intensidade do pico TL mais intenso e o valor da razão OH/F; nestas amostras, quanto mais intenso este pico TL, maior é o valor desta razão. Entretanto, para as amostras dos lotes 1 e 3 não foi observada esta relação direta. Os dados das análises TL mostraram que as amostras do lote 3 apresentam uma intensidade TL menor que as do lote 1 até à temperatura de 250°C; após esta temperatura a intensidade TL destas amostras torna-se mais intensa que a das amostras de topázio do lote 1. Provavelmente, a quantidade de armadilhas responsáveis pelos picos TL em temperaturas mais altas das amostras do lote 3 é maior que nas amostras do lote 1; assim, estas amostras podem possuir uma quantidade de armadilhas total maior que as do lote 1, apresentando uma razão OH/F também maior.

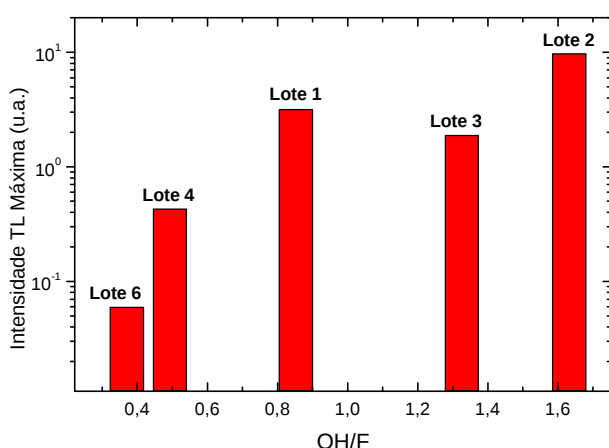


Figura 1 - Intensidades TL máximas das amostras de topázio natural em função das respectivas razões dos fatores de ocupação de OH⁻ e F⁻.

Na Tabela 4 são apresentados os fatores de ocupação da amostra de topázio natural do lote 2 e das amostras deste lote tratadas termicamente. Os tratamentos térmicos alteram consideravelmente os fatores de ocupação das amostras, de acordo com o observado nas análises de difratometria de raios X realizadas com as amostras de topázio do lote 2. As amostras naturais deste lote apresentam o maior valor de fator de ocupação para o sítio OH⁻; este fator é reduzido com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para os valores dos fatores de ocupação dos íons de flúor ocorre o inverso; o menor valor é encontrado nas amostras sem tratamento térmico, e este valor cresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

TABELA 4 – Fatores de ocupação dos grupos OH⁻ e F⁻ em amostras de topázio do lote 2 natural e tratadas termicamente por 1h.

Tratamento Térmico (°C)	Fator de Ocupação	
	OH ⁻	F ⁻
—	0,62±0,04	0,38±0,04
400	0,57±0,05	0,43±0,05
500	0,48±0,06	0,52±0,06
700	0,44±0,06	0,56±0,06
800	0,34±0,05	0,66±0,05

Na Figura 2 são apresentadas as intensidades TL máximas das amostras de topázio do lote 2, tratadas termicamente e expostas a 10 Gy de radiação gama (¹³⁷Cs) em relação à razão OH/F destas amostras tratadas termicamente e não irradiadas. A redução da intensidade do pico TL mais intenso devido a tratamentos térmicos foi observada em trabalhos anteriores^[6, 7]. De acordo com os resultados destes trabalhos, os tratamentos térmicos até a temperatura de 400°C durante 1h não são suficientes para o esvaziamento completo das armadilhas responsáveis pelos picos em temperaturas mais altas; para temperaturas acima de 500°C, estas armadilhas são esvaziadas e extintas. Assim, o motivo para a amostra tratada a 500°C apresentar uma razão OH/F menor e uma intensidade TL maior em relação à amostra tratada a 400°C pode ser explicada da seguinte forma: como os tratamentos térmicos a 400°C durante uma hora não são suficientes para esvaziar as armadilhas responsáveis pelos picos de temperaturas mais altas, provavelmente os picos das amostras tratadas a esta temperatura terão intensidade TL menor que as tratadas a 500°C, pois haverá uma quantidade maior de armadilhas a serem preenchidas no momento da irradiação da amostra. Para as amostras tratadas às temperaturas de 500, 700 e 800°C, o sinal TL apresentado foi reduzido, assim como os valores da razão OH/F destas amostras.

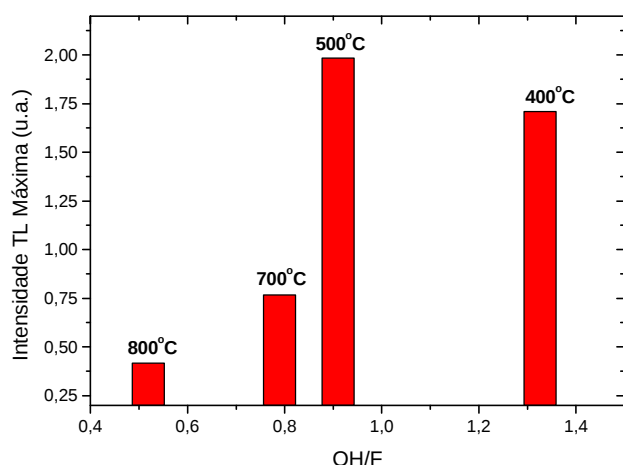


Figura 2 - Intensidades TL máximas das amostras de topázio do lote 2, tratadas termicamente, em função das respectivas razões dos fatores de ocupação de OH⁻ e F⁻.

Os parâmetros de célula unitária das amostras estudadas neste trabalho estão de acordo com os valores estabelecidos por Ribbe e Gibbs^[1]. As amostras do lote 6 apresentaram os maiores valores de parâmetros de célula unitária e as amostras do lote 4 os menores valores; o volume de célula unitária das amostras do lote 6 é, aproximadamente, 0,5% maior que o das amostras do lote 4. Os parâmetros de célula unitária dos lotes 1, 2 e 3 apresentaram valores muito semelhantes entre si.

Para as amostras de topázio do lote 2, a redução do teor de OH⁻ e o aumento do teor de F⁻ produziu apenas pequenas alterações nas dimensões estruturais destas amostras, principalmente nos parâmetros *a*, *b* e *v*, com uma variação máxima no volume da célula unitária da ordem de 0,2%, aproximadamente.

IV. CONCLUSÕES

Comparando-se os resultados obtidos por termoluminescência e difratometria de raio X, observou-se que há uma relação entre a intensidade TL das amostras de topázio estudadas neste trabalho e as respectivas razões entre os fatores de ocupação dos grupos OH⁻ e dos íons de F⁻, com a intensidade do sinal TL diretamente proporcional à razão OH/F. Dessa forma, pode-se concluir que os tratamentos térmicos modificam as quantidades dos centros de recombinação e que os grupos OH⁻, em posições normais na estrutura cristalina do topázio, sejam os responsáveis pelos centros de armadilhamento neste material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro parcial.

REFERÊNCIAS

- [1] RIBBE, P.H.; GIBBS, G.V. **The crystal structure of topaz and its relation to physical properties**. American Mineralogist, v.56, p. 24-30, 1971.
- [2] ABBOTT, R.N. **Topaz: Energy calculations bearing on the location of hydrogen**. Canadian Mineralogist, v. 28, p. 827-833, 1990.
- [3] WISE, A.M. **Topaz: A mineralogical review**. Rocks Minerals, v.70, p. 16-25, 1995.
- [4] MOSS, A.L.; MCKLVEEN, J.W. **Thermoluminescent properties of topaz**. Health Physics, v. 34, p.137-140, 1978.
- [5] SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. **Thermoluminescence of Brazilian topaz**. Radiation Effects and Defects in Solids, v. 135, p. 109-113, 1995.
- [6] SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. **Thermoluminescence of natural topaz crystals of differing genesis**. Material Science Forum, v. 239-241, p. 765-768, 1997.
- [7] SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. **Dosimetric properties of natural Brazilian topaz: a thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study**. Nuclear Instruments Methods B, v. 166-167, p. 209-214, 2000.
- [8] SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. **The use of pellets of Brazilian natural topaz as radiation dosimeters**. Radiation Effects and Defects in Solids, v. 156, p. 325-330, 2001.
- [9] WUNDER, B.; RUBIE, D.C.; ROSS C.R.; MENDENBACH, O.; SEIFERT, W.; SCHREYER, W. **Synthesis, stability, and properties of Al₂SiO₄(OH)₂: A fully hydrated analogue of topaz**. American Mineralogist, v. 78, p. 285-297, 1993.
- [10] NORTHRUP, P.A.; LEINENWEBER, K.; PARISE, J. B. **The location of H in the high-pressure synthetic Al₂SiO₄(OH)₂**. American Mineralogist, v. 79, p. 401-404, 1994.
- [11] YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. **DBWS-9411, an upgrade of DBWS *.** programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers**. Journal Applied Crystallography, v. 28, p. 366-367, 1995.
- [12] YOUNG R.A.; WILES, D.B. **Profile shape function in the Rietveld refinements**. Journal Applied Crystallography, v. 15, p. 430-438, 1982.

[13] KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. **Raman microscopic study at 300 and 77 K of some pegmatite minerals from the Iveland-Evje area, Aust-Agder, Southern Norway.** Spectrochimica Acta Part A, v. 56, p. 501-513, 2000.

ABSTRACT

The techniques of thermoluminescence and X-ray diffractometry were combined with the aim to identify the charge carriers and the recombination centers, and to help the understanding of the processes of light emission in natural topaz. According to the results obtained, the colourless topaz samples present higher TL intensities and occupation factors than the coloured samples. These values are directly related to the thermal treatment temperatures too; the samples treated thermally at lower temperatures present higher TL response and occupation factors of the OH groups. Therefore, the charge centers of topaz may be related to the OH groups, and the thermal treatments modify the number of recombination centers.