



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



THAÍSA CIDADE REZENDE

METODOLOGIAS PARA DECONVOLUÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO
ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DE QUARTZO NATURAL IRRADIADO COM RADIAÇÃO
GAMA

Recife

2018

THAÍSA CIDADE REZENDE

METODOLOGIAS PARA DECONVOLUÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO
ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DE QUARTZO NATURAL IRRADIADO COM
RADIAÇÃO GAMA

Trabalho 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: Prof. Pedro Luiz Guzzo

Recife
2018

- R467m Rezende, Thaísa Cidade.
Metodologias para deconvolução de espectros de absorção ultravioleta-visível de quartzo natural irradiado com radiação gama / Thaísa Cidade Rezende. – Recife, 2018.
42 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.
TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Engenharia de Minas, 2018.
Inclui Referências.
1. Engenharia de Minas. 2. Espectroscopia óptica. 3. Quartzo róseo-leitoso. 4. Radiação gama. 5. Centro de alumínio. 6. Deconvolução. I. Guzzo, Pedro Luiz (Orientador). II. Título.

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

THAÍSA CIDADE REZENDE

**METODOLOGIAS PARA DECONVOLUÇÃO DE ESPECTROS DE
ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DE QUARTZO NATURAL
IRRADIADO COM RADIAÇÃO GAMA**

Relatório de conclusão de curso aprovado, apresentado a Universidade Federal de Pernambuco, no Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Minas, com nota final igual a **9,0**, conferida pela Banca Examinadora.

Aprovado em: 30 de janeiro de 2018

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo, Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

Prof. Dra. Sandra de Brito Barreto, Departamento de Geologia, UFPE

Prof. Dra. Viviane Khoury Asfora, Departamento de Energia Nuclear, UFPE

DEDICATÓRIA

Ao Tio Antônio.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Pedro Luiz Guzzo pela proposição do tema dessa monografia, por sua dedicação e incentivo. Seu comprometimento foi fundamental para a conclusão desse trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Minas por contribuírem com meu aprendizado. Em especial, ao professor Robson Ribeiro Lima.

À professora Sandra de Brito Barreto (DEGeo, UFPE) por colaborar com os trabalhos sobre quartzo róseo-leitoso. Ao professor Leonardo Ferreira de Souza (UNICAP) por dividir seu tempo e conhecimento sobre deconvoluções no início desse estudo.

Aos amigos do Grupo de Tecnologia Mineral por estarem presentes em uma fase tão importante da minha graduação. Em especial à Filipe Marinho, Fania Caicedo e Priscila Marinovic, por acompanharem o desenvolvimento desse trabalho, sempre ajudando no que fosse possível.

Ao CNPq pela bolsa durante a iniciação científica. Ao DEN/UFPE pela irradiação das amostras e obtenção dos espectros UV-Vis.

Aos amigos do curso de Engenharia de Minas, em especial Débora Gomes e Nayara Augustinho. E aos amigos e amigas que estiveram comigo durante toda a minha trajetória, em especial Anna Carolina Magalhães, Júlia Presidio e Reginaldo Júnior. Ao Lucas Chevallier, por toda paciência e apoio.

Aos meus pais, Luciana Cidade e Marcelo Rezende, pelo amor e apoio incondicionais. À minha família, em especial aos meus avós, à Tia Lila, meus padrinhos e meu irmão Victor, que se fizeram presentes independente da distância.

RESUMO

Esse trabalho se insere nas pesquisas feitas pelos grupos de Tecnologia Mineral e Mineralogia Aplicada e Gemologia da UFPE em cristais de quartzo róseo-leitosos provenientes da Província Pegmatítica da Borborema. Em trabalhos anteriores foram adquiridos grande quantidade de espectros por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia infravermelha (IV) e no ultravioleta-visível (UV-Vis) de amostras irradiadas e tratadas termicamente. Nesse estudo foi priorizado o desenvolvimento de uma metodologia para deconvolução de espectros UV-Vis para avançar na caracterização dos centros de defeitos associados a impureza de alumínio. Para isso, foram desenvolvidas metodologias para realização sistemática das deconvoluções com curvas gaussianas. A primeira metodologia foi desenvolvida para espectros de absorção traçados em comprimento de onda. Com a experiência adquirida tornou-se possível a elaboração de uma nova metodologia, aplicável aos espectros de absorção traçados em função da energia; como usualmente é encontrado na literatura. Inicialmente, foram deconvoluidos 39 espectros traçados em comprimento de onda, incluindo o espectro do quartzo de referência “Solonópole” e das amostras dos lotes de quartzo róseo-leitoso e quartzo róseo-leitoso-pálido expostas a radiação gama, com doses entre 0,5 e 96 kGy, e das amostras tratadas termicamente entre 50 e 250°C. Na segunda etapa, considerada detalhadamente neste estudo, foram deconvoluidos 20 espectros em energia das mesmas amostras irradiadas, totalizando 59 espectros deconvoluidos. Os resultados mostraram que as duas metodologias aplicadas foram satisfatórias. Sendo assim, essa pesquisa disponibilizou dois métodos para deconvolução de espectros UV-Vis de cristais de quartzo. Os resultados permitiram melhor avaliar a intensidade das bandas de absorção relacionadas aos centros de alumínio induzidos por radiação ionizante no quartzo róseo-leitoso. Em particular, pode-se concluir que são necessárias de 4 a 5 componentes gaussianas para deconvoluir um espectro de quartzo irradiado, sendo que as principais foram associadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ e se encontraram a aproximadamente 1,93 eV (642 nm); 2,57 eV (482 nm) e 3,0 eV (413 nm) ou 3,24 eV (383 nm) ou 3,43 eV (362 nm).

Palavras-chave: Espectroscopia óptica. Quartzo róseo-leitoso. Radiação gama. Centro de alumínio. Deconvolução

ABSTRACT

This work is part of the research done by Mineral Technology and Applied Mineralogy and Gemology groups from UFPE on the milky-rose quartz crystals from the Borborema Pegmatite Province. In previous works, a large amount of spectra by electron paramagnetic resonance (EPR), infrared spectroscopy (IR) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) were obtained from irradiated and heat-treated samples. In this study, the development of a methodology for the deconvolution of UV-Vis spectra to advance the characterization of defect centers associated with aluminum impurity was prioritized. For this, methodologies were developed for the systematic realization of deconvolutions with Gaussian curves. The first methodology was developed for absorption spectra traced at wavelength. With the experience acquired, it became possible to elaborate a new methodology, applicable to energy-related absorption spectra; as is usually found in the literature. Initially, 39 wavelength-traced spectra were deconvoluted, including the reference quartz spectrum "Solonópolis" and the samples of two quartz tonalities exposed to gamma radiation at doses between 0,5 and 96 kGy, and the samples heat-treated between 50 and 250 ° C. In the second stage, considered in detail in this study, 20 spectra were deconvoluted in energy from the same irradiated samples, totaling 59 deconvoluted spectra. The results showed that the two methodologies applied were satisfactory. Thus, this research provided two methods for the deconvolution of UV-Vis spectra of quartz crystals. The results allowed to better evaluate the intensity of the absorption bands related to the aluminum centers induced by ionizing radiation in the rosy-milky quartz. In particular, it can be concluded that 4 to 5 Gaussian components are required to deconvolve an irradiated quartz spectrum, the main ones being associated with the center $[\text{AlO}_4]^0$ and found at approximately 1,93 eV (642 nm); 2,57 eV (482 nm) and 3,0 eV (413 nm) or 3,24 eV (383 nm) or 3,43 eV (362 nm).

Keywords: Optical spectroscopy. Milky-rose quartz. Gamma radiation. Aluminum center. Deconvolution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Espectros UV-Vis característicos do quartzo na condição natural e após ser irradiado com 100 kGy de radiação gama.	14
Figura 2 – Sentido de rotação esquerdo (a) e direito (b) da hélice de SiO_4 ao longo do eixo c do quartzo- α	14
Figura 3 - Projeção do arranjo estrutural dos átomos de silício e oxigênio sobre plano do quartzo perpendicular ao eixo c	15
Figura 4 – Formação de centros de alumínio (Al) no quartzo.....	16
Figura 5 – Centro de defeito $[\text{AlO}_4]^0$ (Al-buraco).....	17
Figura 6 - Parâmetros identificados em uma gaussiana.	18
Figura 7 - Deconvolução de espectro UV-Vis de uma solução de oligômeros.....	18
Figura 8 – Decomposição em componentes gaussianas de um espectro de absorção óptica de quartzo sintético esfumaçado submetido à 15 Mrad de radiação gama (~ 150 kGy).....	19
Figura 9 – Decomposição em componentes gaussianas de um espectro de absorção óptica de quartzo- α esfumaçado submetido à radiação gama.	19
Figura 10 – Espectros UV-Vis de amostras de quartzo róseo irradiadas e tratadas termicamente (após subtração dos espectros das amostras na condição natural) com a indicação das bandas associadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$	20
Figura 11 - Etapas para a realização de deconvolução do espectro UV-Vis em comprimento de onda no software OriginPro-9.	21
Figura 12 - Resultado da melhor tentativa de deconvolução do espectro UV-Vis de quartzo “Solonópole” utilizando a metodologia por comprimento de onda.	22
Figura 13 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis de quartzo róseo-leitoso traçados em função do comprimento de onda.	22
Figura 14 - Etapas para a realização de deconvolução do espectro UV-Vis em energia no software OriginPro-9.	23
Figura 15 – Espectro antes (a) e após (b) a deconvolução em função da energia e gráfico do resíduo (c) da amostra de quartzo róseo-leitoso irradiado com 96 kGy.....	24
Figura 16 – Evolução do resultado das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo-leitoso irradiada com 8 kGy antes (a) e após (b) os ajustes decorrentes da análise em conjunto e seus respectivos gráficos de resíduo (c) e (d).	25
Figura 17 - Espectros UV-Vis provenientes das amostras dos lotes AF-2C (a) e AF-2A (b) irradiadas.	27

Figura 18 - Sinais líquidos (irradiado - natural) dos espectros UV-Vis provenientes das amostras dos lotes AF-2C (a) e AF-2A (b) irradiadas.	27
Figura 19 - Espectros UV-Vis provenientes das amostras dos lotes AF-2C irradiadas (a) e seus respectivos sinais líquidos (irradiado - natural) (b).	27
Figura 20 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo do lote AF-2C irradiada com 64 kGy para as diferentes metodologias.	29
Figura 21 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis de quartzo róseo do lote AF-2C.	31
Figura 22 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis de quartzo róseo do lote AF-2A.	33
Figura 23 - Variação das áreas das componentes gaussianas relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.	38
Figura 24 - Somatório das áreas das componentes dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.	39
Figura 25 - Variação das áreas das componentes na faixa do visível dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.	40
Figura 26 - Variação das áreas das componentes menores que 400 nm dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grandezas resultantes da deconvolução de um espectro UV-Vis.	24
Tabela 2 - Amostras de quartzo róseo-leitoso utilizadas na obtenção dos espectros UV-Vis..	26
Tabela 3 - Amostras de quartzo utilizadas na obtenção dos espectros UV-Vis deconvoluidos.	28
Tabela 4 - Componentes resultantes das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo do lote AF-2C irradiada com 64 kGy para as diferentes metodologias.	29
Tabela 5 - Componentes individuais e nominais dos lotes AF-2C e AF-2A.	34
Tabela 6 - Parâmetros das gaussianas resultantes da deconvolução dos espectros UV-Vis do lote AF-2C.	35
Tabela 7 - Parâmetros das gaussianas resultantes da deconvolução dos espectros UV-Vis do lote AF-2A.	36

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Espectroscopia no ultravioleta-visível	13
2.2	Quartzo: estrutura e defeitos pontuais	14
2.3	Deconvolução de espectros.....	17
3	METODOLOGIA	21
3.1	Desenvolvimento do método	21
3.2	Amostras e espectros	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Reprodutibilidade do método	28
4.2	Resultados das deconvoluções	29
4.3	Influência da dose de irradiação	33
4.4	Análise comparativa	39
5	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Monocristais de quartzo (SiO_2) natural apresentam, invariavelmente, alta pureza e perfeição. A coloração das variedades de quartzo está relacionada à presença de impurezas (elementos traços) originando defeitos pontuais que, sob ação de radiações ionizantes, podem dar origem a centros de cor. Por exemplo, a coloração esfumada ocorre pela ação da radiação em defeitos pontuais relacionados à presença de impurezas de alumínio substitucional, originando o centro paramagnético $[\text{AlO}_4]^0$ (Al-buraco). Os centros de defeitos podem ser estudados por técnicas espectroscópicas como ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia infravermelha (IV) ou no ultravioleta-visível (UV-Vis) (PUTNIS, 1992; GUZZO, 2008; MIRANDA, 2012).

Até o presente, foram realizados pelos grupos de Tecnologia Mineral e Mineralogia Aplicada e Gemologia da UFPE, uma grande quantidade de espectros IV e UV-Vis de amostras de quartzo róseo-leitoso, provenientes da Província Pegmatítica da Borborema (PB, RN), em diferentes condições de irradiação e tratamentos térmicos (GONZAGA, 2011; GONZAGA, 2012; MIRANDA, 2012; GUZZO et al., 2017). Para avançar na caracterização do centro $[\text{AlO}_4]^0$, foi desenvolvida uma metodologia de deconvolução de espectros UV-Vis para espectros traçados em comprimento de onda (REZENDE, 2017). A deconvolução em componentes gaussianas permitiu uma análise mais precisa desses espectros, possibilitando a melhor avaliação da intensidade das bandas de absorção relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$.

Com o avanço da pesquisa anterior (REZENDE, 2017), foi possível o desenvolvimento de outra metodologia de deconvolução de espectros UV-Vis. Essa priorizou a deconvolução de espectros traçados em função da energia. Embora existam métodos espectroscópicos diferentes, todos funcionam com o mesmo princípio básico. Sob alguma condição, a energia transferida por um feixe de irradiação eletromagnética incidente pode causar a emissão, absorção ou espalhamento de energia quando interage com a matéria. A absorção e emissão de energia surge quando a radiação incidente induz mudanças nos níveis de energia no material. A espectroscopia mede essa diferença entre os níveis de energia, mensurando a energia de radiação absorvida ou emitida quando o material é excitado para um estado de energia mais elevado, ou quando volta ao seu estado fundamental (PUTNIS, 1992). Nesse contexto, a deconvolução de espectros UV-Vis em função da energia é coerente com o princípio físico da espectroscopia óptica. Além disso os espectros traçados em energia permitem evidenciar com maior resolução as componentes na faixa ultravioleta do espectro. Sendo assim, o objetivo central deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para deconvolução dos espectros de absorção do quartzo róseo-leitoso irradiado, traçados em função da energia, que permitam melhor analisar o centro $[\text{AlO}_4]^0$ induzido pela radiação gama.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível

Os métodos espectroscópicos funcionam a partir de um mesmo princípio básico. Em certa condição, a energia transferida por um feixe de irradiação eletromagnética incidente pode causar a emissão, absorção ou espalhamento de energia quando interage com a matéria. A absorção e emissão de energia surge quando a radiação incidente da frequência apropriada induz mudanças nos níveis de energia no material. Nesse contexto, a espectroscopia mede a diferença de energia entre esses níveis, medindo a energia da radiação absorvida ou emitida quando o mesmo é excitado para um estado de energia mais alto, ou quando ele volta ao seu estado fundamental. A intensidade da absorção ou emissão depende do número de moléculas, átomos ou elétrons que são excitados entre os níveis de energia (PUTNIS, 1992).

A absorção de energia na região do ultravioleta e do visível depende da estrutura eletrônica dos átomos ou grupos atômicos do cristal. Nesse sentido, a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) está voltada para identificação de transições de elétrons entre níveis de energia mais externos. A absorção da radiação produz modificações na energia eletrônica dos átomos e conduz à passagem de elétrons de valência do estado fundamental para níveis de maior energia em um estado excitado. Tais transições são geralmente responsáveis pelas cores nos minerais, produzidas quando a absorção ocorre em algumas regiões do espectro visível (SILVERSTEIN et al., 1979; PUTNIS, 1992; MIRANDA, 2012). Em uma transição eletrônica, a energia absorvida (ΔE) por uma molécula pode ser expressa pelo Equação 1:

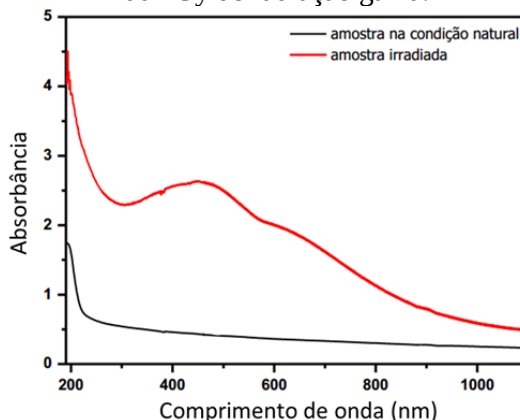
$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \quad (1)$$

em que, h é a constante de Plank, ν é a frequência, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda (nm).

O espectro UV-Vis relaciona a absorbância em função do comprimento de onda. Uma análise detalhada do espectro óptico fornece informações sobre os níveis de energia eletrônica dos íons de absorção e como eles são afetados pelo tipo de ligação, pela estrutura local, tipo de coordenação, sua simetria e distorções, bem como pelas interações com ânions e cátions vizinhos (PUTNIS, 1992). Na Figura 1 apresentam-se espectros UV-Vis característicos do quartzo na condição natural e após o mesmo ser irradiado com 100 kGy. As bandas de absorção presentes em um espectro têm como principais características sua posição e intensidade. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação, cuja energia é a necessária para que ocorra a transição eletrônica. Quanto menor for a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, maior será o comprimento de onda de absorção. Sabe-

se que o comprimento de onda para a região do ultravioleta próximo estende-se de 200 a 380 nm, enquanto a região espectral do visível costuma estender-se de 380 a 780 nm. Por sua vez, a intensidade de absorção depende da probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, de modo a permitir a passagem do estado fundamental a um estado excitado, e a polaridade do estado excitado (SILVERSTEIN et al., 1979).

Figura 1 - Espectros UV-Vis característicos do quartzo na condição natural e após ser irradiado com 100 kGy de radiação gama.

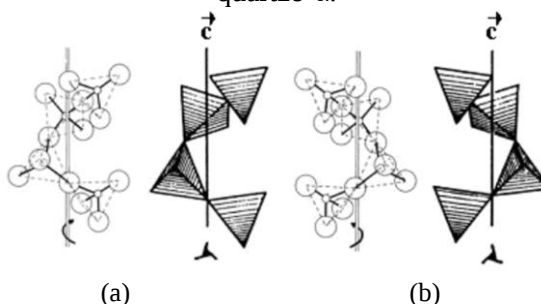


Fonte: Adaptado, Miranda (2012).

2.2 Quartzo: estrutura e defeitos pontuais

Um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre é a fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente. O quartzo- α ocorre na composição de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, na forma monocristalina e policristalina, ocupando posição de destaque na geologia estrutural e na mineralogia. O quartzo- α tem hábito prismático piramidal e pertence ao sistema trigonal. Sua classe de simetria cristalina é a 32. O quartzo- α caracteriza-se por ser um cristal enantimorfo, isto é, ele não possui planos e centro de simetria, de maneira que suas imagens especulares não se sobrepõem. O resultado disso, são cristais ditos direito e esquerdo (Figura 2), com diferenças em suas morfologias externas, sentido de rotação dos tetraédros SiO_4 e luz polarizada em torno do eixo cristalográfico c da cela unitária. (PUTNIS, 1992; GUZZO, 2008; PREUSSER *et al.*, 2009; MIRANDA, 2012).

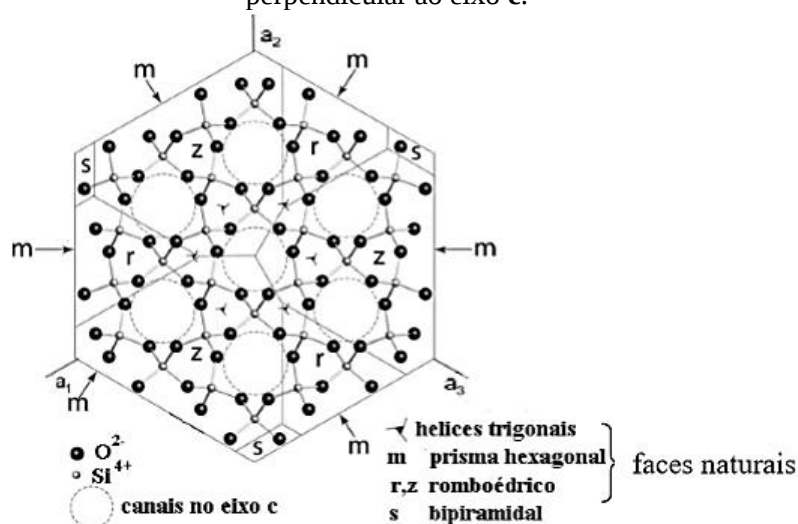
Figura 2 – Sentido de rotação esquerdo (a) e direito (b) da hélice de SiO_4 ao longo do eixo c do quartzo- α .



Fonte: Adaptado, Preusser *et al.* (2009).

O eixo cristalográfico **c** de ordem 3 (trigonal) é o eixo de maior simetria da estrutura do quartzo- α . Em torno desse eixo, a estrutura e as propriedades físicas do quartzo se repetem a cada 120° . Com isso, 3 eixos binários (ordem 2), paralelos aos eixos **a**, ocorrem perpendicularmente ao eixo **c**. A Figura 3 apresenta as projeções dos átomos de Si e O no plano perpendicular ao eixo de ordem 3. A cela unitária do quartzo- α possui três átomos de silício e seis de oxigênio. Os íons Si^{4+} têm coordenação tetraédrica, isto é, eles ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices são ocupados pelos íons O^{2-} . A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática, entre os íons Si^{4+} e O^{2-} adjacentes. Já a coesão entre tetraedros se dá pela ação de ligações covalentes. Como consequência disso, podemos dizer que as ligações Si-O têm caráter misto. O quartzo- α possui uma estrutura aberta, ou seja, espaços vazios que formam canais paralelos ao longo do eixo **c**. Canais de menor diâmetro ocorrem segundo as direções dos eixos **a**. Por essa razão, sua estrutura pode acolher íons intersticiais, como H^+ , Li^+ e Na^+ , sem provocar grandes distorções nos átomos circunvizinhos. As ligações mistas (iônica e covalente) e canais intersticiais do quartzo permitem a incorporação de impurezas no mesmo e a formação de centros de defeitos de diferentes naturezas. Esses defeitos são classificados em três grupos: defeitos pontuais, defeitos lineares e defeitos de plano cristalino (PUTNIS, 1992; GUZZO, 2008; MIRANDA 2012; SOUZA, 2013).

Figura 3 - Projeção do arranjo estrutural dos átomos de silício e oxigênio sobre plano do quartzo perpendicular ao eixo **c**.

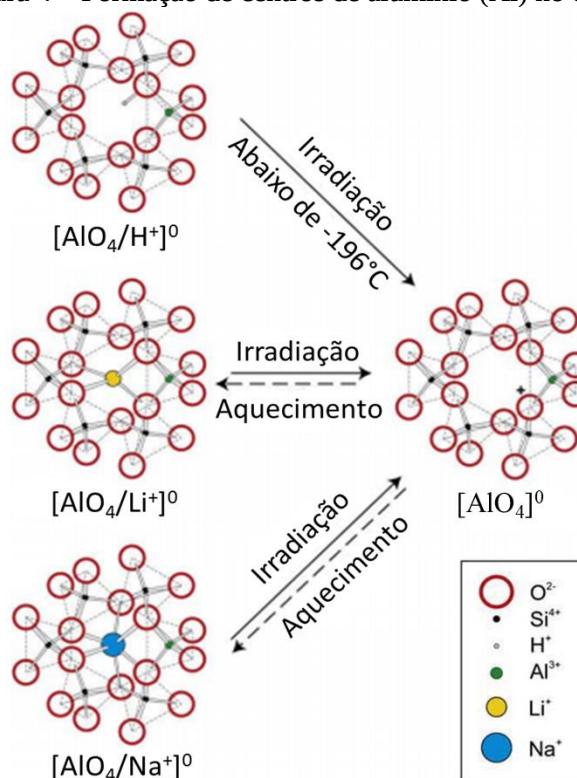


Fonte: Adaptado, Preusser *et al.* (2009).

Os defeitos pontuais podem ser gerados durante o crescimento natural do cristal, por tratamentos térmicos ou pela incidência de radiação ionizante. Novos defeitos podem ser resultantes da interação dos defeitos previamente existentes causada pela incidência de radiação ionizante ou devido a tratamentos térmicos. Os principais defeitos pontuais do quartzo estão

relacionados a presença de elementos traços de Al, Li, Fe, Ti, grupos OH e H₂O estrutural e vacâncias de oxigênio. Alguns destes defeitos podem ser identificados e semi-quantificados usando as técnicas de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e no infravermelho (IV). O defeito pontual de um íon de alumínio (Al³⁺) em uma posição substitucional ao silício (Si⁴⁺) precisa de um compensador de carga, pois o íon trivalente de alumínio requer uma carga positiva para compensar a carga do silício substituído na rede cristalina. São possíveis compensadores de carga os íons H⁺ e Li⁺, presentes nos interstícios da rede ou em buracos eletrônicos associados aos íons de oxigênio e em menor probabilidade os íons Na⁺ e K⁺. Desta forma, os centros associados ao Al podem ser representados por: [AlO₄/H⁺]⁰, [AlO₄/Li⁺]⁰, [AlO₄/Na⁺]⁰ e o [AlO₄]⁰ (Al-buraco). A Figura 4 esquematiza a formação desses centros seja por irradiação ou por tratamento térmico (PREUSSER *et al.*, 2009; MIRANDA, 2012; SOUZA, 2013).

Figura 4 – Formação de centros de alumínio (Al) no quartzo.

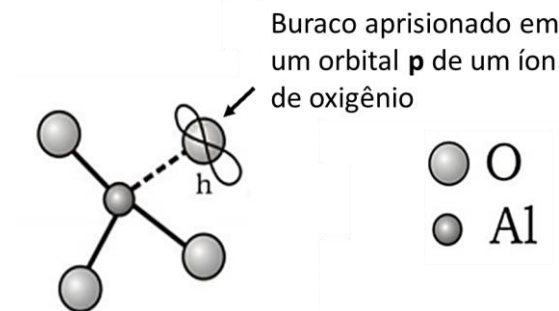


Fonte: Adaptado, Preusser *et al.* (2009).

A coloração da maioria das variedades de quartzo atribui-se à presença de defeitos pontuais. A coloração esfumada do quartzo quando submetido à radiação ionizante é devido ao centro [AlO₄]⁰ (Al-buraco). Esse centro consiste de um buraco eletrônico armadilhado no orbital **p** não ligado de um íon de oxigênio, localizado nas proximidades do alumínio substitucional, como ilustrado na Figura 5. A formação do buraco, resultante da remoção do elétron, deixa uma lacuna eletrônica no oxigênio, o que faz com que o [AlO₄]⁰ seja considerado

um defeito paramagnético. O centro Al-buraco pode ser identificado indiretamente por análise de espectroscopia de absorção ótica na faixa do ultravioleta-visível. (MIRANDA, 2012). Nesse estudo, serão utilizadas metodologias de deconvolução para identificação em espectros UV-Vis do centro $[\text{AlO}_4]^0$ em amostras de quartzo róseo-leitoso submetidos à radiação gama.

Figura 5 – Centro de defeito $[\text{AlO}_4]^0$ (Al-buraco).



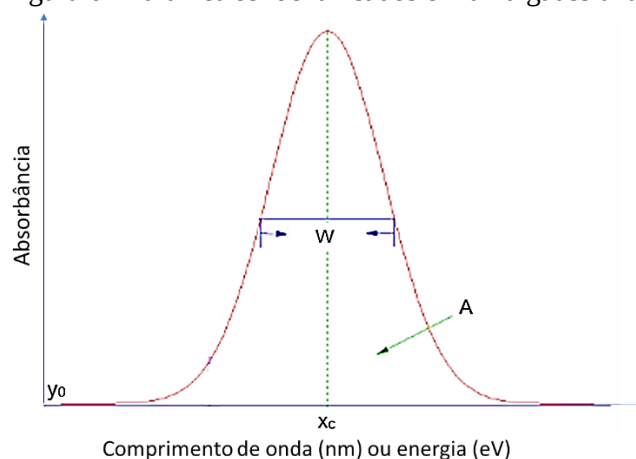
2.3 Deconvolução de espectros

Para uma análise mais precisa das bandas de absorção de um espectro UV-Vis é possível realizar sua decomposição em componentes gaussianas, por meio de um processo de deconvolução. Uma das mais utilizadas funções disponíveis para deconvoluções é a *Gaussian Function* (Equação 2), expressa por:

$$y = y_0 + \frac{Ae^{\frac{-4 \ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}}} \quad (2)$$

em que, y é a absorção ótica; y_0 é a absorbância correspondente a linha de base do espectro; A é uma constante que está relacionada com o máximo da absorção (área sobre a curva ou intensidade máxima); x é o comprimento de onda ou energia em cada ponto do espectro; x_c é o comprimento de onda ou energia máxima de absorção das bandas do espectro (centro de gravidade); e w é a largura à meia altura da gaussiana, conhecido como FWHM (do inglês *full width at half maximum*). A Figura 6 apresenta alguns dos parâmetros utilizados na Equação 2. Nesse estudo a *Gaussian Function* foi a função escolhida para as deconvoluções por ser uma função simétrica, ideal para espectros UV-Vis que costumam apresentar bandas em formas gaussianas.

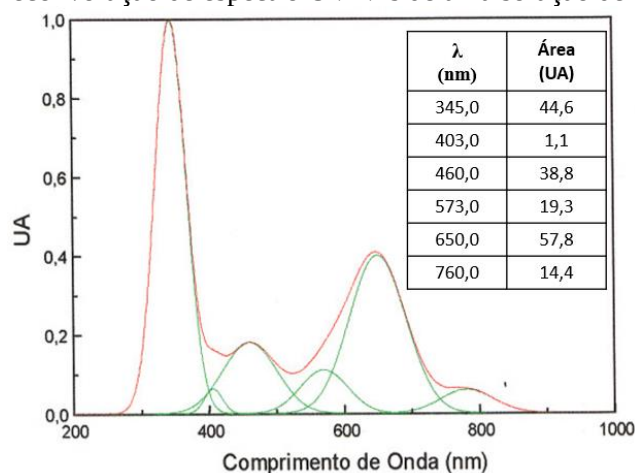
Figura 6 - Parâmetros identificados em uma gaussiana.



Fonte: Adaptado, OriginLab (2017).

O uso de deconvoluções para melhor interpretação de espectros no ultravioleta-visível foi feito por Batista (1999) para análise de uma solução de oligômeros. A Figura 7 apresenta o espectro obtido por ele, após a aplicação da metodologia de deconvolução, com as seis componentes gaussianas necessárias para deconvolui-lo. O processo incluiu a determinação de valores como área e intensidade de cada componente gaussiana. Esses parâmetros foram encontrados após a deconvolução no *software Origin*, juntamente com o espectro ajustado e as componentes gaussianas que o compõem.

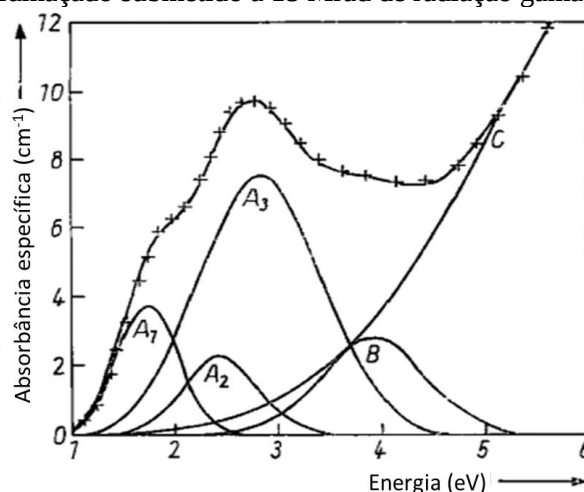
Figura 7 - Deconvolução de espectro UV-Vis de uma solução de oligômeros.



Fonte: Adaptado, Batista (1999).

Nassau e Prescott (1975) realizaram a decomposição em componentes gaussianas de um espectro de absorção óptico de quartzo sintético. Este assumiu a coloração esfumada após ser sucessivamente irradiado, tratado termicamente e novamente irradiado. Na Figura 8 estão representadas as componentes encontradas após esse processo, denominadas A_1 (1,85 eV), A_2 (2,55 eV), A_3 (2,90 eV), B (3,95 eV) e C (> 6 eV). Nesse estudo, apenas a componente A_3 foi associada ao centro de defeito $[AlO_4]^0$, responsável pela coloração esfumada adquirida pelo quartzo após sua irradiação.

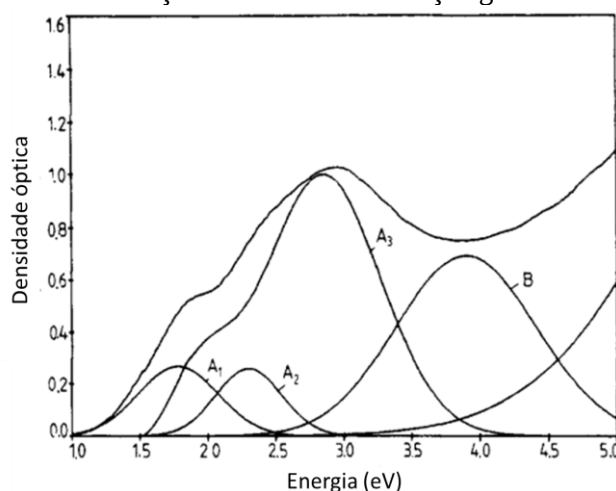
Figura 8 – Decomposição em componentes gaussianas de um espectro de absorção óptica de quartzo sintético esfumado submetido à 15 Mrad de radiação gama (~150 kGy).



Fonte: Adaptado, Nassau e Prescott (1975).

Meyer *et al.* (1983) analisaram um espectro da mesma forma que Nassau e Prescott (1975). O resultado obtido na decomposição do espectro de absorção óptica em gaussianas foi igual, o que garantiu que o mesmo tipo de quartzo esfumado estava sendo estudado. A partir disso, Meyer *et al.* (1983) fizeram uma nova análise dos resultados, dessa vez analisando o espectro resultante da subtração do padrão obtido por dicroísmo circular magnético¹ do espectro óptico completo. A Figura 9 apresenta o resultado da decomposição desse espectro nas componentes gaussianas A₁ ($1,77 \pm 0,05$ eV), A₂ ($2,33 \pm 0,05$ eV) e B ($3,90 \pm 0,05$ eV). Ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ foram associadas as bandas a $1,96 \pm 0,05$ eV e a $2,85 \pm 0,05$ eV determinadas a partir das medidas de dicroísmo circular magnético e representadas no espectro pela componente mista A₃.

Figura 9 – Decomposição em componentes gaussianas de um espectro de absorção óptica de quartzo- α esfumado submetido à radiação gama.

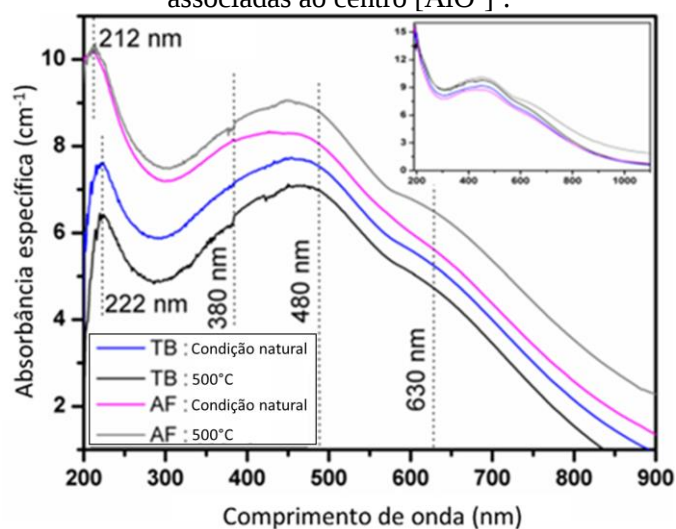


Fonte: Adaptado, Meyer *et al.* (1983).

¹ Diferença no espectro devido a polarização da luz induzida pelo campo magnético.

Guzzo *et al.* (2017) estudaram amostras de quartzo róseo-leitoso irradiados e tratados termicamente provenientes dos Pegmatitos Taboa (Distrito de Carnaúba dos Dantas, RN) e Alto do Feio (Distrito de Pedra Lavrada, PB), chamados de TB e AF, respectivamente. A Figura 10 apresenta os espectros UV-Vis dessas amostras. É perceptível que todas as amostras apresentaram bandas de absorção centralizadas a aproximadamente 630 nm ($\sim 1,97$ eV), 480 nm ($\sim 2,58$ eV) e 380 nm ($\sim 3,26$ eV). A associação dessas bandas foi feita com base em estudos prévios incluindo os de Nassau e Prescott (1975) e Meyer *et al.* (1983). Guzzo *et al.* (2017) associou essas bandas ao centro paramagnético $[\text{AlO}^4]^0$. Além das bandas de absorção relacionadas a esse centro, a radiação gama também produziu bandas de absorção próximas de 210-220 nm (5,90 – 5,64 eV). A origem desta banda ainda é desconhecida para o SiO_2 cristalino. Nesse estudo, para as deconvoluções dos espectros UV-Vis serão consideradas as componentes gaussianas em valores próximos aos sugeridos por Nassau e Prescott (1975), Meyer *et al.* (1983) e Guzzo *et al.* (2017).

Figura 10 – Espectros UV-Vis de amostras de quartzo róseo irradiadas e tratadas termicamente (após subtração dos espectros das amostras na condição natural) com a indicação das bandas associadas ao centro $[\text{AlO}^4]^0$.



Fonte: Adaptado, Guzzo *et al.* (2017).

3 METODOLOGIA

3.1 Desenvolvimento do método

Para tornar o processo de deconvolução mais dinâmico foi desenvolvida na etapa anterior uma metodologia para deconvoluir os espectros UV-Vis de amostras de quartzo róseo irradiadas (REZENDE, 2017). Essa metodologia foi definida progressivamente com o aprendizado de manipulação das ferramentas disponíveis para deconvolução e ajustada para um espectro de menor complexidade, o espectro UV-Vis do quartzo “Solonópole”. O fluxograma apresentado na Figura 11 descreve em etapas como foi utilizada a ferramenta *peak analyser*, disponível no *software OriginPro-9*, para realizar a deconvolução de um espectro plotado em função do comprimento de onda.

Após a conclusão de treze tentativas de deconvolução do espectro “Solonópole” seguindo a metodologia estabelecida por Rezende (2017), todos os dados gerados foram tabelados e analisados tanto qualitativamente, quanto quantitativamente. Para garantir a reprodutibilidade do método, a tentativa com melhor resultado (Figura 12) foi repetida cinco vezes em dias distintos.

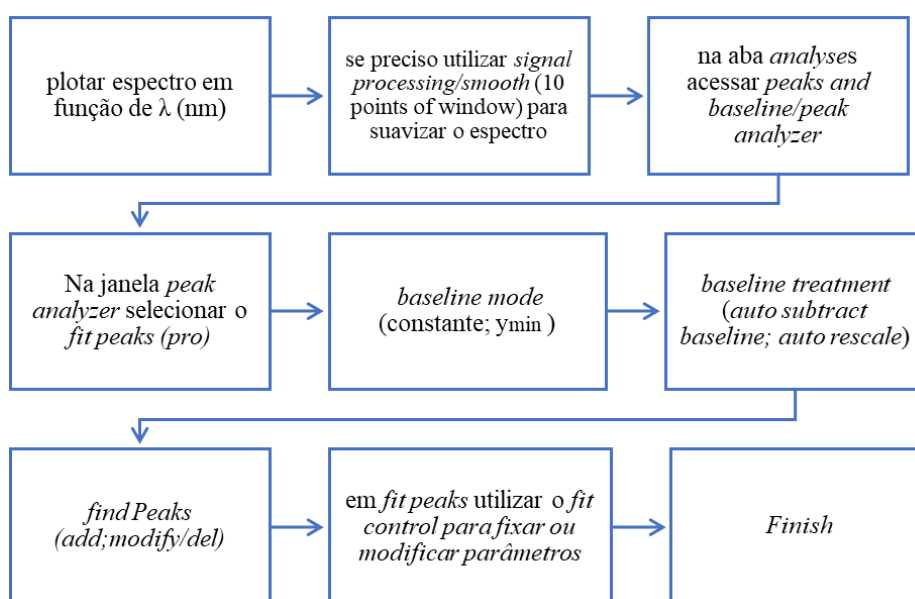


Figura 11 - Etapas para a realização de deconvolução do espectro UV-Vis em comprimento de onda no *software OriginPro-9*.

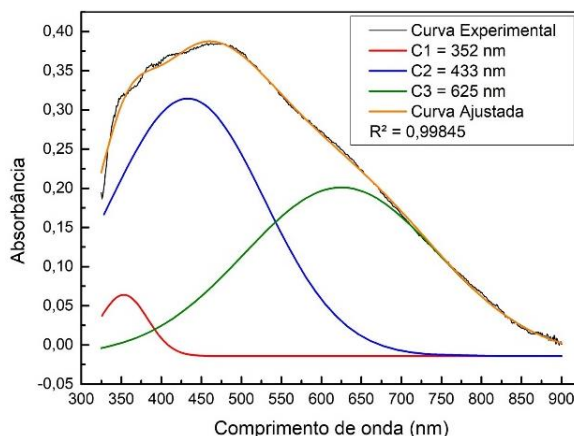
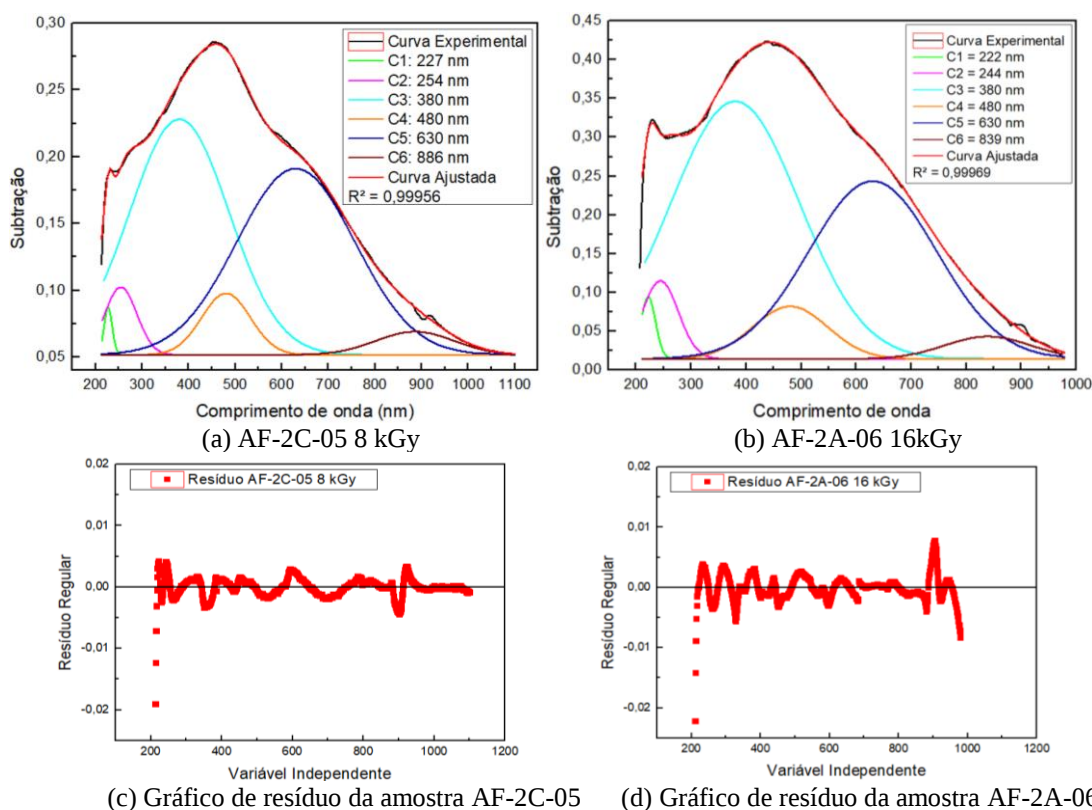


Figura 12 - Resultado da melhor tentativa de deconvolução do espectro UV-Vis de quartzo “Solonópole” utilizando a metodologia por comprimento de onda.

Uma vez estabelecida a metodologia para as deconvoluções dos espectros UV-Vis do quartzo “Solonópole”, essa foi aplicada para 38 espectros de amostras dos lotes de quartzo róseo-leitoso e róseo-leitoso-pálido irradiadas e tratadas termicamente. A Figura 13 apresenta resultados característicos das deconvoluções dos espectros das amostras irradiadas e seus respectivos gráficos de resíduo, que correspondem à diferença numérica entre os sinais da curva experimental e os respectivos valores da curva ajustada.



(c) Gráfico de resíduo da amostra AF-2C-05 (d) Gráfico de resíduo da amostra AF-2A-06
Figura 13 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis de quartzo róseo-leitoso traçados em função do comprimento de onda.

Com o aperfeiçoamento na manipulação das ferramentas necessárias para as deconvoluções, tornou-se possível deconvoluir os espectros em função da energia (eV), sendo

essa a grandeza mais utilizada na literatura por ser a base da espectroscopia óptica. Para isso, foram necessárias algumas adaptações nas etapas necessárias para deconvoluir os espectros. O fluxograma apresentado na Figura 14 descreve as novas etapas estabelecidas, dessa vez, para espectros plotados em função da energia.

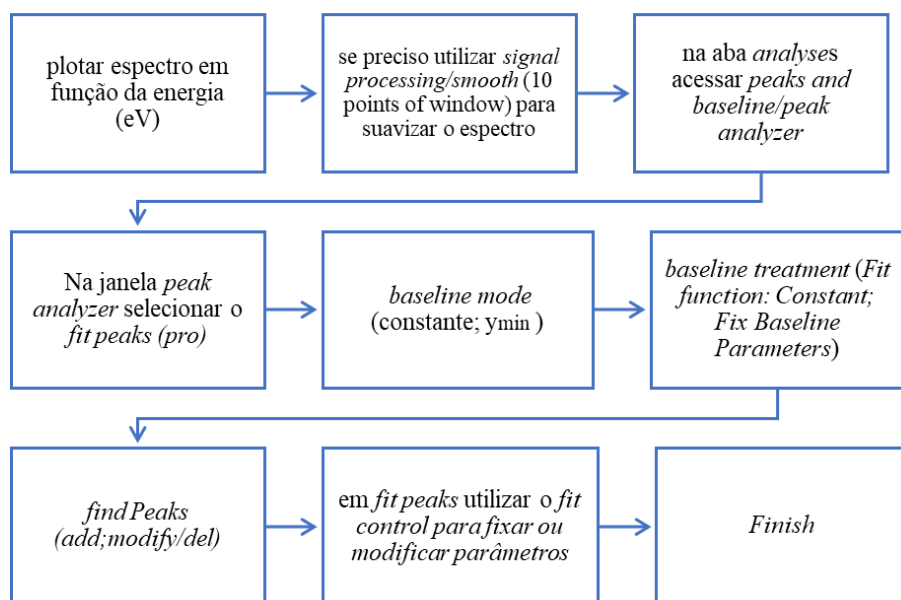


Figura 14 - Etapas para a realização de deconvolução do espectro UV-Vis em energia no software OriginPro-9.

Os espectros utilizados para as deconvoluções correspondem ao efeito líquido da irradiação, isto é, o sinal UV-Vis da amostra na condição natural foi sistematicamente subtraído do espectro obtido após irradiação. Nesse trabalho, nos espectros das amostras irradiadas com doses de irradiação < 2 kGy para o lote AF-2C e < 4 kGy para o lote AF-2A, o resultado da subtração originou valores negativos ou muito pequenos. Por esta razão, alguns espectros não foram deconvoluidos ou tiveram alguns pontos desconsiderados.

Para cada espectro de quartzo róseo-leitoso e róseo-leitoso-pálido irradiados foram feitas várias tentativas de deconvolução. Para a avaliação qualitativa das componentes gaussianas obtidas na deconvolução dos espectros UV-Vis, foram considerados os valores do coeficiente de correlação (R^2), os valores do χ^2 reduzido e o gráfico de resíduo, que representa a diferença entre o valor experimental e o sinal simulado, correspondente a soma das componentes (Figura 15). O R^2 é uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido, varia entre 0 e 1 indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Por sua vez, o χ^2 reduzido avalia a relação entre o resultado de um experimento e a distribuição esperada para o fenômeno. Nessa metodologia, procurou-se um ajuste que garantisse que o χ^2 apresentasse valores inferiores a 0,002, mas como nesse processo o χ^2 é obtido dividindo a soma residual de quadrados pelos graus de liberdade no processo de iteração, ele não seria o melhor

parâmetro para análise do ajuste, pois pode sofrer alterações de acordo com o fator de escala. A melhor avaliação qualitativa baseia-se nas análises do valor do R^2 e do gráfico do resíduo. Nesse trabalho, a partir dos resultados observou-se que o resíduo apresentou variação de $\pm 0,1$.

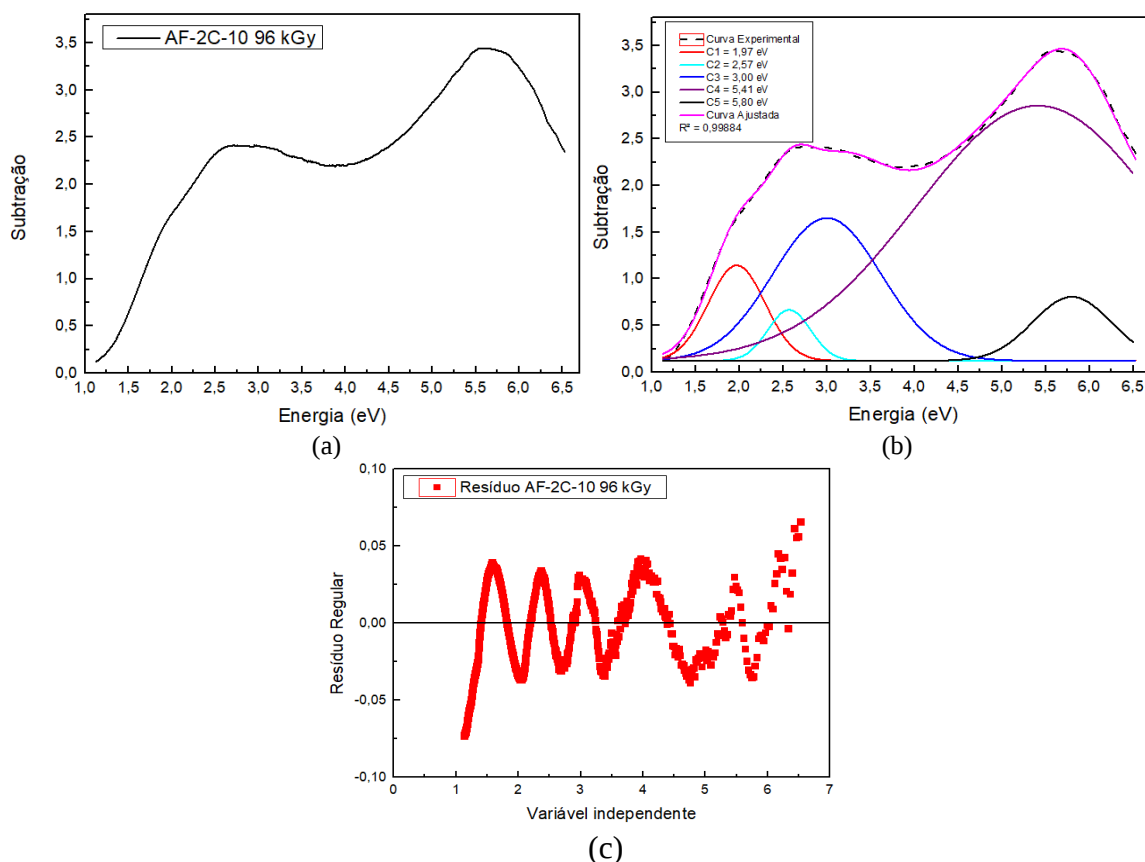


Figura 15 – Espectro antes (a) e após (b) a deconvolução em função da energia e gráfico do resíduo (c) da amostra de quartzo róseo-leitoso irradiado com 96 kGy.

Por sua vez, para a análise quantitativa, foram consideradas as energias associadas às intensidades máximas de cada componente gaussiana (centro de gravidade), as intensidades dos picos das gaussianas (altura máxima), o FWHM (largura à meia altura) e as áreas das componentes gaussianas. Esses parâmetros são gerados após a conclusão do processo de deconvolução, e fornecidos em tabelas como a representada na Tabela 1. A análise do comportamento das componentes gaussianas obtidas com a deconvolução com o aumento da dose, pode ser feito analisando os valores associados a esses parâmetros. Nesse trabalho, analisaremos a variação da área das componentes em função da dose.

Tabela 1 – Grandezas resultantes da deconvolução de um espectro UV-Vis.

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	0,94808	0,79247	1,13088	1,97	8,064970
2.	Gaussian	0,67297	0,71410	0,88533	2,57	5,724740
3.	Gaussian	2,98715	1,56496	1,79437	3,26	25,41058
4.	Gaussian	4,34277	2,70206	1,80914	5,41	36,94234
5.	Gaussian	2,80456	2,22001	1,52260	5,80	23,85737

Peak Index: Número da componente

O espectro de cada amostra irradiada foi deconvolvido em mais de uma tentativa e os resultados obtidos foram comparados. Essa comparação possibilitou a escolha do resultado de deconvolução que melhor se adequasse aos critérios qualitativos e quantitativos estabelecidos anteriormente. Assim, passamos a ter as vinte melhores deconvoluções de todos os espectros, cada uma de determinada amostra irradiada. Posteriormente, as deconvoluções selecionadas individualmente foram avaliadas em conjunto em ordem crescente de dose. Isso permitiu que as até então melhores tentativas fossem aperfeiçoadas. Para exemplificar esse processo, a Figura 16 apresenta o caso da amostra do lote AF-2C irradiada com 8 kGy (AF-2C-05). Após várias tentativas, baseando-se nos critérios qualitativos e quantitativos, a tentativa presente na Figura 16 (a) havia sido a melhor encontrada. Analisando os melhores resultados obtidos para as amostras irradiadas com 2 e 4 kGy com a primeira componente equivalente a 1,87 eV, foi feita uma nova deconvolução da amostra de 8 kGy, agora fixando esse valor para sua componente 1. A deconvolução resultante, apresentada na Figura 16 (b), obteve melhor R^2 , bom ajuste da curva experimental sobre a ajustada e resíduo com menor variação. Dessa forma, para obter a melhor deconvolução possível de cada espectro utilizando o método desenvolvido é sugerido que todos os resultados sejam analisados em conjunto para seus possíveis refinamentos.

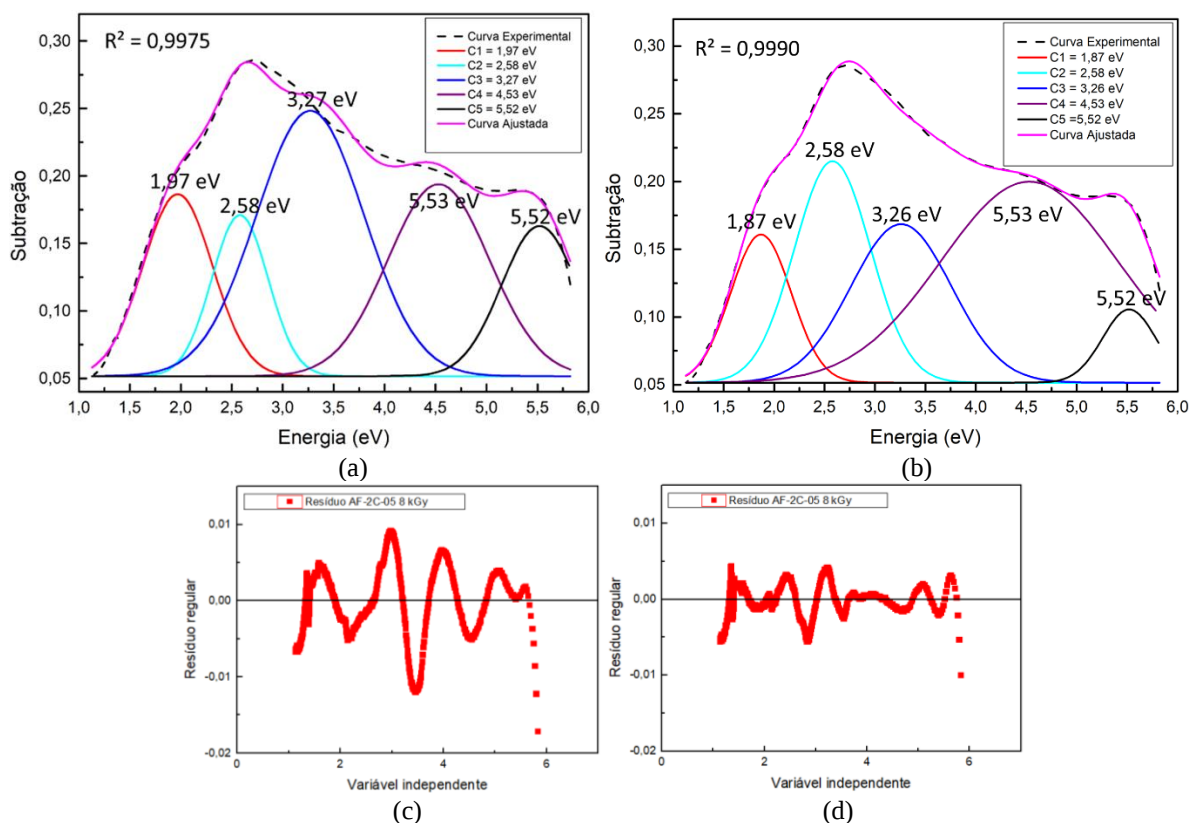


Figura 16 – Evolução do resultado das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo-leitoso irradiada com 8 kGy antes (a) e após (b) os ajustes decorrentes da análise em conjunto e seus respectivos gráficos de resíduo (c) e (d).

3.2 Amostras e espectros

Para esse trabalho foram considerados os espectros UV-Vis de placas de quartzo róseo-leitoso (lote AF-2C) e róseo-leitoso-pálido (lote AF-2A) procedentes do Pegmatito Alto do Feio (Pedra Lavrada, PB) preparadas e posteriormente irradiadas com diferentes doses entre 0,5 e 96 kGy por Gonzaga (2011) e os espectros complementares obtidos por Rezende (2017) das amostras do lote AF-2C irradiadas com 24, 36, 40, 80 e 120 kGy. A Tabela 2 lista os lotes das amostras utilizadas, suas respectivas doses de radiação e o número de espectros deconvoluidos. A irradiação das amostras ocorreu em um irradiador Gamma Cell com fonte de ^{60}Co com taxa de dose absorvida de aproximadamente 2,305 kGy/h. O processo de irradiação foi realizado no Laboratório Gamalab do Departamento de Engenharia Nuclear (DEN- UFPE).

Tabela 2 - Amostras de quartzo róseo-leitoso utilizadas na obtenção dos espectros UV-Vis.

Lote	Tratamento	Dose (kGy)	Nº de espectros
Róseo-leitoso (AF-2C)	Radiação gama	2; 4; 8; 16; 32; 48; 64 e 96	8
Róseo-leitoso-pálido (AF-2A)	Radiação gama	4; 8; 16; 32; 48; 64 e 96	7
Róseo-leitoso (complementar)	Radiação gama	24; 36; 40; 80 e 120	5
Total:			20

As placas de quartzo irradiadas foram caracterizadas por meio da espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis), à temperatura ambiente, antes e depois do procedimento de irradiação. Para isso, foi utilizado um espectrômetro ultravioleta-visível de feixe duplo, modelo Lambda 35 da Perkin Elmer com varredura de 120 nm/min, feixe de luz não-polarizado e comprimento de onda variando de 190 a 1100 nm com abertura da fenda de 4 nm. Os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis por Gonzaga (2011), assim como as figuras correspondentes as amostras dos lotes AF-2C e AF-2A antes e após as doses de irradiação podem ser observados na Figura 17. Na Figura 18, constam os espectros correspondentes ao efeito líquido da irradiação, isto é, aqueles cujo sinal UV-Vis da amostra na condição natural foi sistematicamente subtraído do espectro obtido após irradiação. Por sua vez, na Figura 19 estão ilustrados os espectros UV-Vis obtidos por Rezende (2017) das amostras dos lotes AF-2C irradiadas com 24, 36, 40, 80 e 120 kGy e seus respectivos sinais líquidos. A maior parte desses espectros foram deconvoluidos nesse trabalho seguindo os fluxogramas apresentados nas Figuras 11 e 14, quando traçados em função do comprimento de onda e de energia, respectivamente. Para realizar as conversões das grandezas de comprimento de onda para energia, utilizou-se a Equação 1.

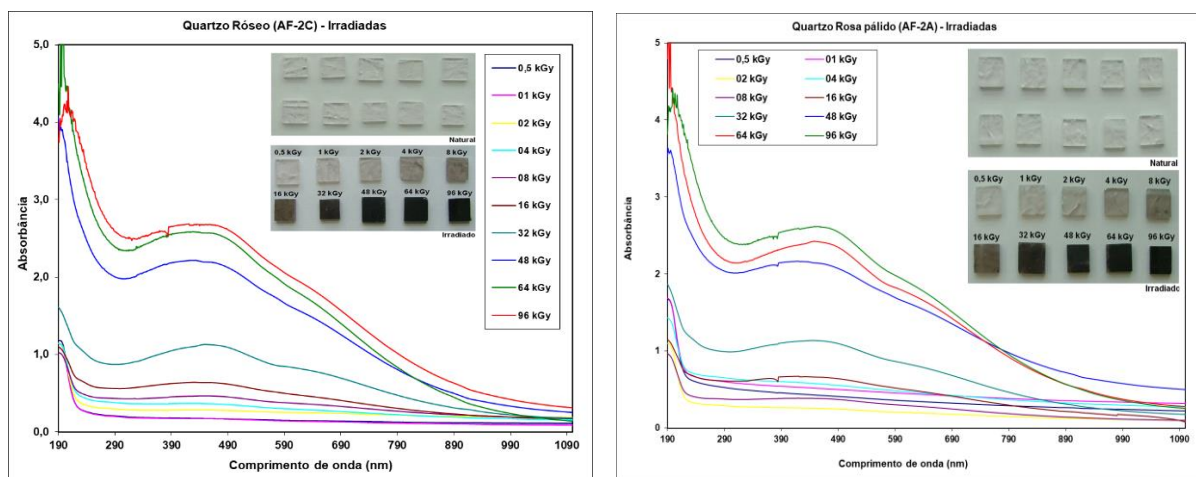


Figura 17 - Espectros UV-Vis provenientes das amostras dos lotes AF-2C (a) e AF-2A (b) irradiadas.
Fonte: Adaptado, Gonzaga (2011).

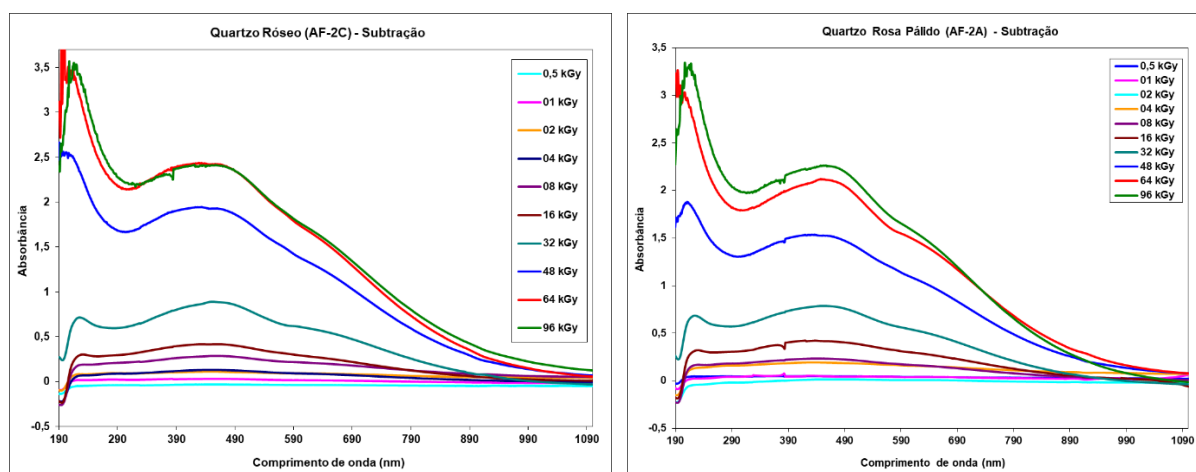


Figura 18 - Sinais líquidos (irradiado - natural) dos espectros UV-Vis provenientes das amostras dos lotes AF-2C (a) e AF-2A (b) irradiadas.
Fonte: Adaptado, Gonzaga (2011).

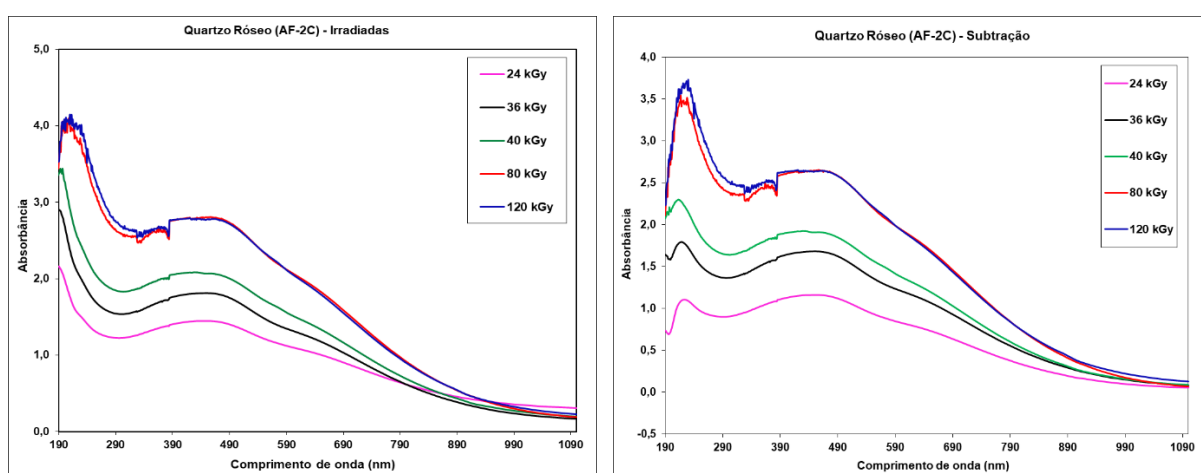


Figura 19 - Espectros UV-Vis provenientes das amostras dos lotes AF-2C irradiadas (a) e seus respectivos sinais líquidos (irradiado - natural) (b).
Fonte: Rezende (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reprodutibilidade do método

A metodologia previamente desenvolvida para espectros traçados em comprimento de onda foi aplicada para o espectro “Solonópole” e para 38 espectros de amostras de quartzo róseo-leitoso e de quartzo róseo-leitoso-pálido, sendo 21 deles provenientes de amostras irradiadas e 17 de amostras tratadas termicamente (REZENDE, 2017). Nesse estudo, após algumas alterações na metodologia estabelecida por Rezende (2017), 20 dentre os 38 espectros de amostras de quartzo róseo-leitoso foram deconvolvidos em função da energia, isto é, em uma grandeza diferente da utilizada anteriormente. Nesse contexto, a Tabela 3 sumariza os 59 espectros deconvolvidos de acordo com as metodologias desenvolvidas nesse trabalho e no anterior (REZENDE, 2017), garantindo que ambas são reprodutíveis. Na Figura 20 estão representados os resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo do lote AF-2C irradiada com 64 kGy para as metodologias em comprimento de onda (Figura 20 (a)) e em energia (Figura 20 (b)). Os valores encontrados associados a cada componente gaussiana dessa amostra estão presentes na Tabela 4. Nota-se que para ambas as metodologias o número de componentes é o mesmo e que os valores das componentes são próximos, com exceção da terceira componente. Acredita-se que essa diferença se justifica pelo fato de os espectros traçados em energia permitirem uma maior resolução das componentes na faixa ultravioleta do espectro, facilitando que um valor mais próximo do real seja atribuído a terceira componente, que por sua vez é associada ao centro $[\text{AlO}_4]^0$. Para realizar as conversões das grandezas de energia para comprimento de onda, utilizou-se a Equação 1.

Tabela 3 - Amostras de quartzo utilizadas na obtenção dos espectros UV-Vis deconvolvidos.

Lote	Tratamento	Dose/temperatura	Grandeza	Nº de espectros
“Solonópole”	-	-	Comprimento de onda (nm)	1
Róseo-leitoso (AF-2C)	Radiação gama	1; 2; 4; 8; 16; 24; 36; 32; 40; 48; 64; 80; 96 e 120 kGy	Comprimento de onda (nm)	14
	Térmico após 96 kGy	50; 75; 100; 125; 150; 175; 200; 225 e 250 °C	Comprimento de onda (nm)	9
Róseo-leitoso-pálido (AF-2A)	Radiação gama	4; 8; 16; 32; 48; 64 e 96 kGy	Comprimento de onda (nm)	7
	Térmico após 96 kGy	50; 75; 100; 125; 150; 175; 200 e 250 °C	Comprimento de onda (nm)	8
Róseo-leitoso (AF-2C)	Radiação gama	2; 4; 8; 16; 24; 36; 32; 40; 48; 64; 80; 96 e 120 kGy	Energia (eV)	13
Róseo-leitoso-pálido (AF-2A)	Radiação gama	4; 8; 16; 32; 48; 64 e 96 kGy	Energia (eV)	7
Total:				59

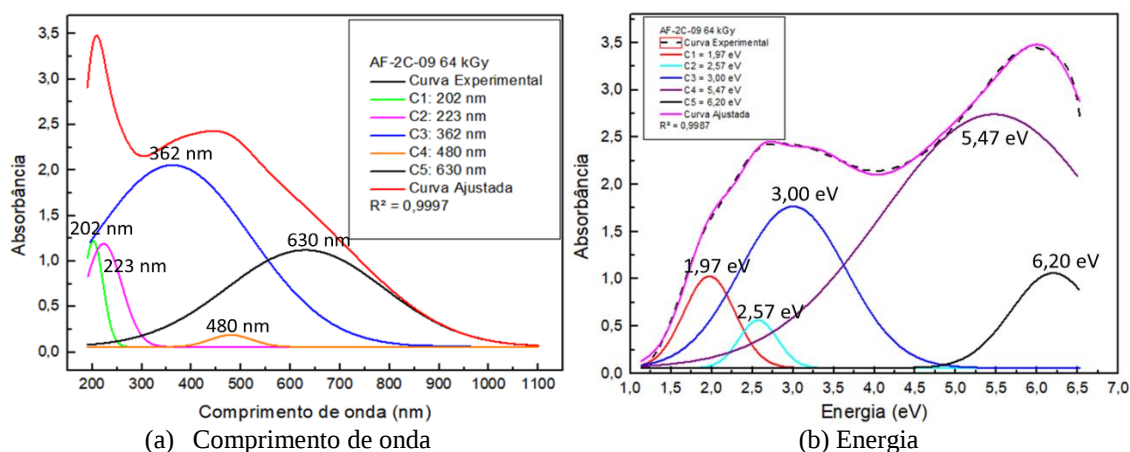


Figura 20 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo do lote AF-2C irradiada com 64 kGy para as diferentes metodologias.

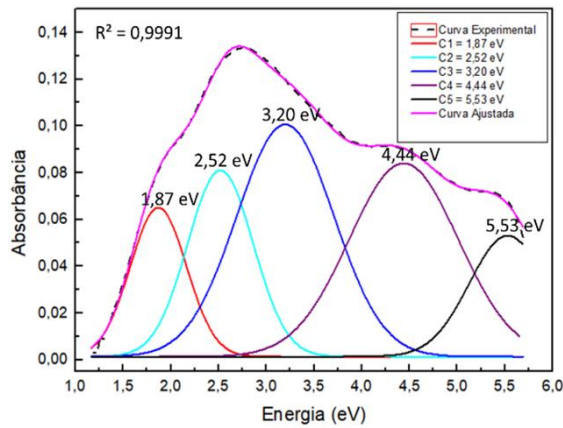
Tabela 4 - Componentes resultantes das deconvoluções do espectro UV-Vis da amostra de quartzo róseo do lote AF-2C irradiada com 64 kGy para as diferentes metodologias.

Componentes	Grandezas		
	Comprimento de onda	Energia	
	(nm)	(eV)	(nm)
1	202,00	6,20	200,00
2	223,00	5,47	226,69
3	362,00	3,00	413,33
4	480,00	2,57	482,49
5	630,00	1,97	629,44

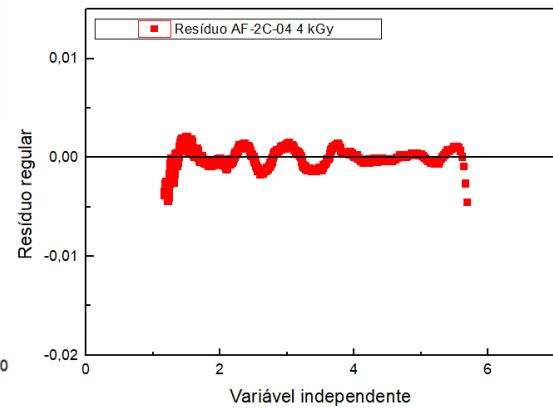
4.2 Resultados das deconvoluções

A metodologia para deconvoluções de espectros UV-Vis plotados em função da energia foi aplicada aos espectros das amostras de quartzo róseo-leitoso (lote AF-2C) e róseo-leitoso-pálido (lote AF-2A) irradiadas. Como já dito, nos espectros das amostras irradiadas com menores doses foi comum que o resultado da subtração originasse valores negativos ou muito pequenos. Isso ocorreu, pois, o efeito da dose tornou-se insignificante quando levado em conta o valor do sinal associado a condição natural. Assim, dentre todos os espectros, aqueles provenientes das amostras com doses de irradiação < 2 kGy para o lote AF-2C e < 4 kGy para o lote AF-2A não foram deconvoluidos nesse trabalho.

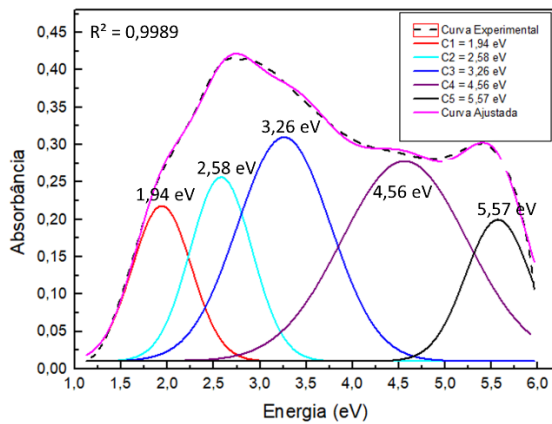
As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados característicos das deconvoluções dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas dos lotes AF-2C e AF-2A e seus respectivos gráficos de resíduo. Em todos os espectros apresentam-se o sinal espectral (curva experimental), as componentes gaussianas e o espectro ajustado. Pela análise qualitativa dos resultados, observa-se que as deconvoluções apresentaram $R^2 \geq 0,993$ e uma boa sobreposição entre as curvas experimental e ajustada. Com relação a posição das componentes, conseguimos fazer com que elas se ajustassem a valores próximos àqueles citados na literatura relacionados ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ (NASSAU e PRESCOT, 1975; MEYER, 1983; GUZZO et al., 2017).



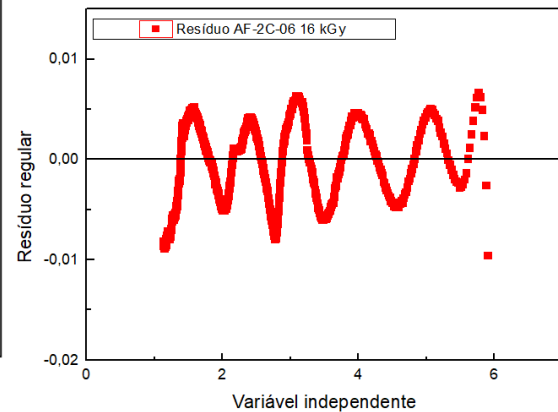
(a) AF-2C-04 4 kGy; componentes



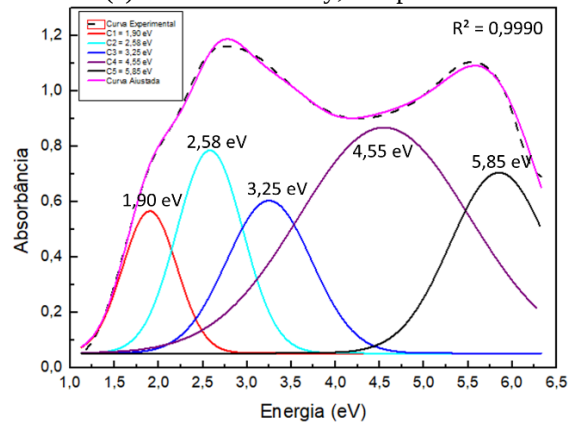
(b) AF-2C-04 4 kGy; resíduo



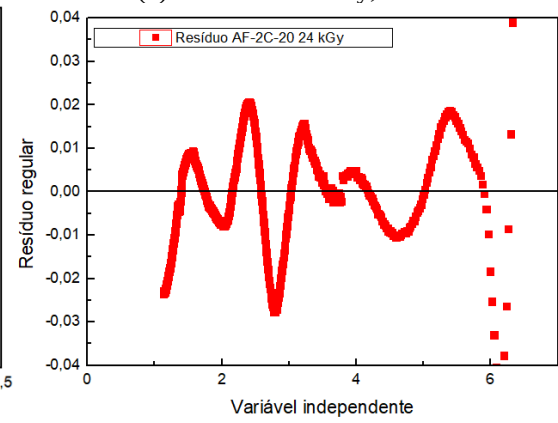
(c) AF-2C-06 16 kGy; componentes



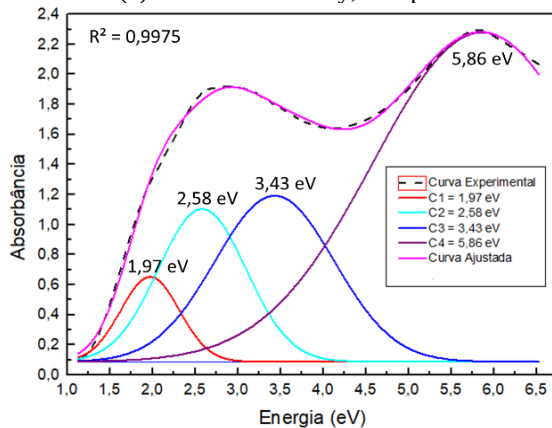
(d) AF-2C-06 16 kGy; resíduo



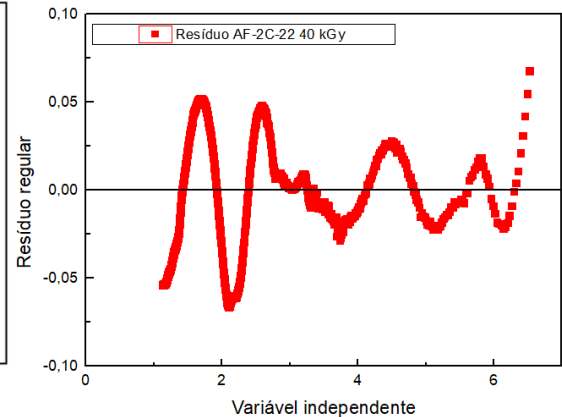
(e) AF-2C-20 24 kGy; componentes



(f) AF-2C-20 24 kGy; resíduo



(g) AF-2C-22 40 kGy; componentes



(h) AF-2C-22 40 kGy; resíduo

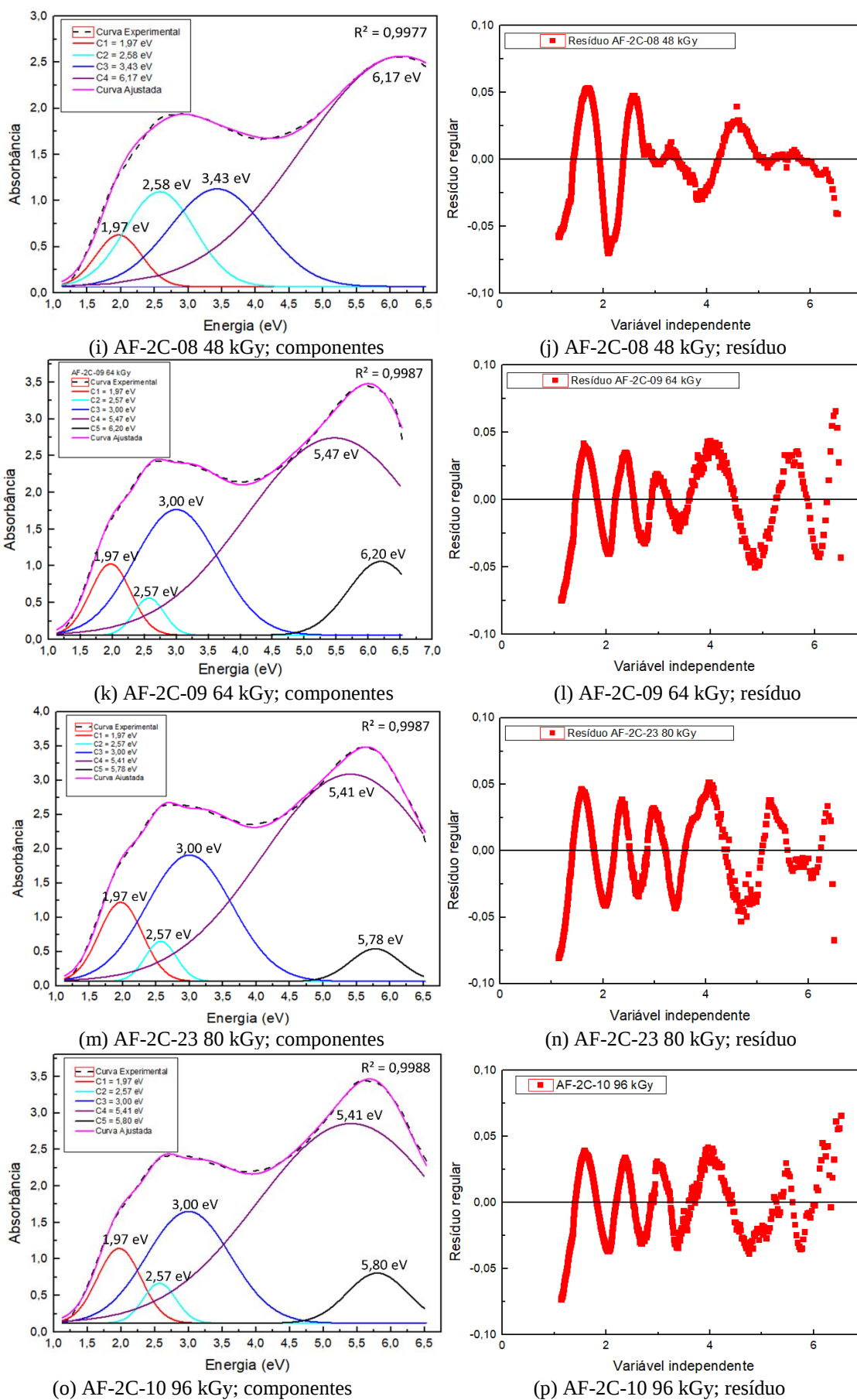
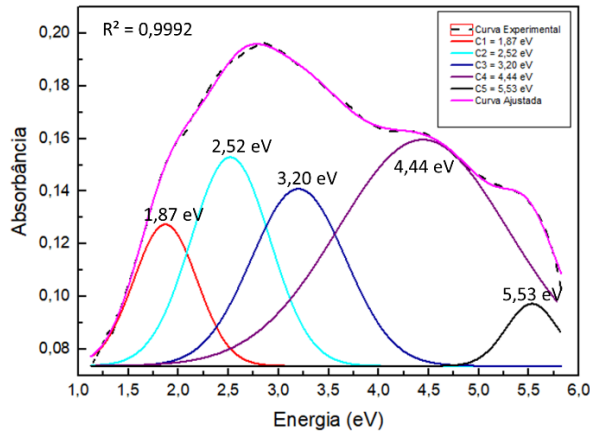
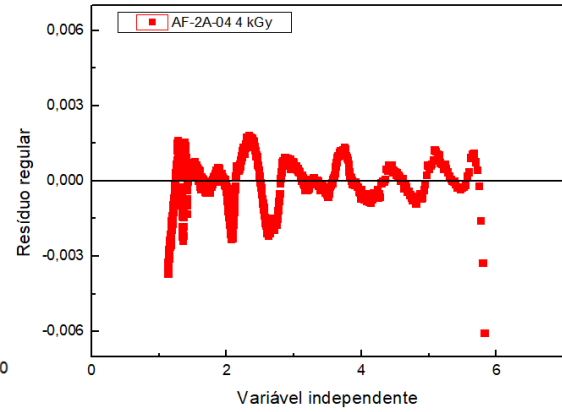


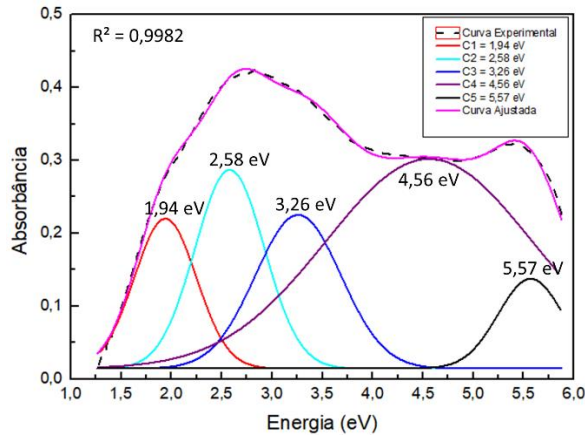
Figura 21 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis de quartzo róseo do lote AF-2C.



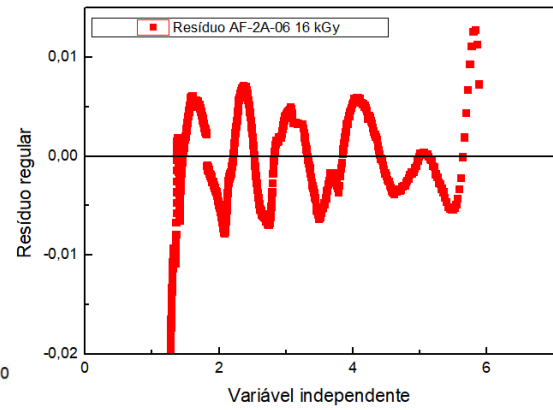
(a) AF-2A-04 4 kGy; componentes



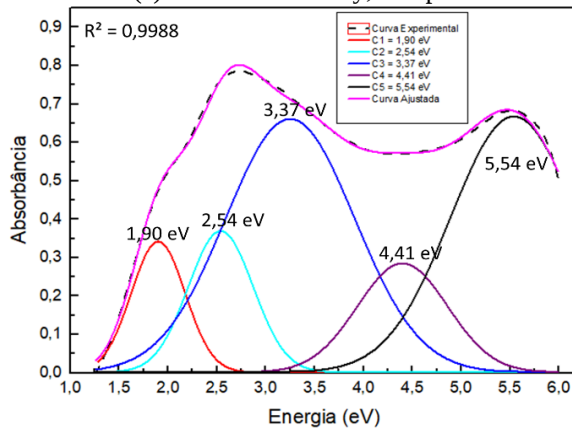
(b) AF-2A-04 4 kGy; resíduo



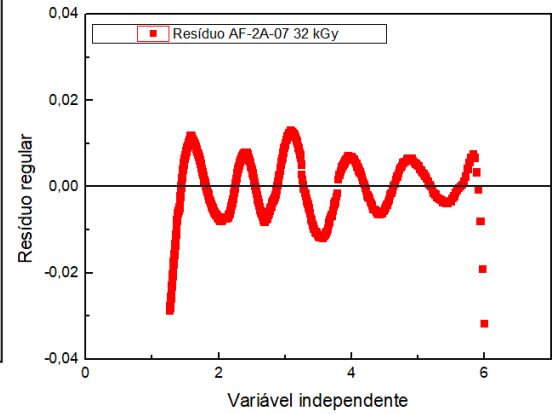
(c) AF-2A-06 16 kGy; componentes



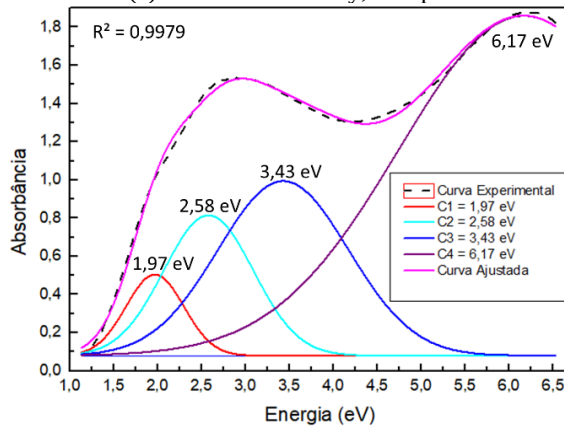
(d) AF-2A-06 16 kGy; resíduo



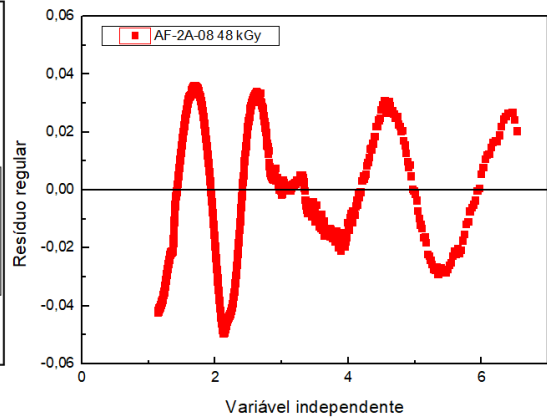
(e) AF-2A-07 32 kGy; componentes



(f) AF-2A-07 32 kGy; resíduo



(g) AF-2A-08 48 kGy; componentes



(h) AF-2A-08 48 kGy; resíduo

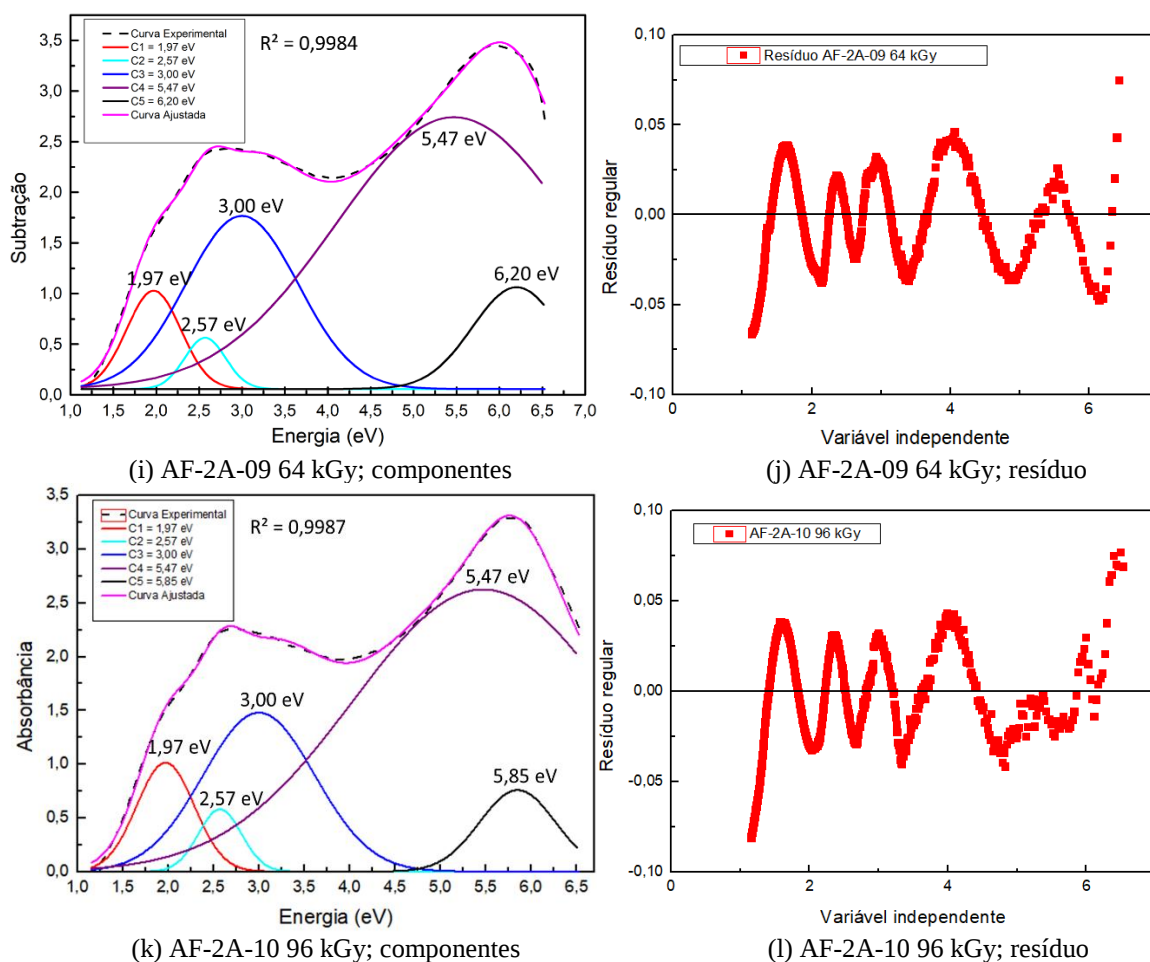


Figura 22 - Resultados das deconvoluções do espectro UV-Vis de quartzo róseo do lote AF-2A.

Considerando os resultados obtidos após a deconvolução dos lotes AF-2C e AF-2A observou-se uma repetição nas características dos espectros deconvoluidos. Assim, foi possível definir critérios para avaliar se as deconvoluções obtidas foram satisfatórias. Os critérios utilizados nesse estudo foram os seguintes:

- Necessidade de 4 a 5 componentes;
- Três componentes relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ centradas em aproximadamente 1,97 eV (630 nm); 2,58 eV (480 nm); 2,85 eV (435 nm) ou 3,26 (380 nm) ou 3,42 (362 nm);
- R^2 maior do que 0,993;
- Resíduo (experimental – ajustado) com variação de $\pm 0,1$.

4.3 Influência da dose de irradiação

A partir dos resultados das deconvoluções constatou-se que algumas componentes encontradas não eram comuns a todos os espectros e/ou que os valores de energia da intensidade máxima da componente poderiam apresentar pequenas variações de uma amostra para outra.

Por isso, todas as componentes individuais encontradas foram agrupadas de acordo com seus valores de energia em componentes nominais. Cada componente nominal corresponde à média entre as componentes individuais de valores próximos encontrados após a deconvolução dos espectros dos lotes AF-2C e AF-2A. As componentes individuais que deram origem a cada componente nominal estão listadas na Tabela 5. No total foram definidas oito componentes nominais.

Tabela 5 - Componentes individuais e nominais dos lotes AF-2C e AF-2A.

Número da componente	Lote AF-2C		Lote AF-2A	
	Componente individual para cada espectro (eV)	Componente nominal (eV)	Componente individual para cada espectro (eV)	Componente nominal (eV)
1	1,87; 1,87; 1,87; 1,94; 1,90; 1,90; 1,97; 1,97; 1,97; 1,97; 1,97; 1,97	$1,93 \pm 0,04$	1,87; 1,87; 1,90; 1,94; 1,97; 1,97; 1,97	$1,93 \pm 0,05$
2	2,52; 2,52; 2,58; 2,58; 2,58; 2,54; 2,58; 2,58; 2,58; 2,57; 2,57; 2,57; 2,58	$2,57 \pm 0,02$	2,52; 2,54; 2,57; 2,57; 2,58; 2,58; 2,58	$2,56 \pm 0,02$
3	2,95; 3,00; 3,00; 3,00	$2,99 \pm 0,02$	3,00; 3,00	3,00
4	3,20; 3,20; 3,26; 3,26; 3,25; 3,25	$3,24 \pm 0,03$	3,20; 3,26; 3,26	$3,24 \pm 0,03$
5	3,43; 3,43; 3,43	3,43	3,37; 3,43	$3,40 \pm 0,04$
6	4,44; 4,44; 4,53; 4,56; 4,55; 4,40	$4,49 \pm 0,07$	4,41; 4,44; 4,56; 4,56	$4,49 \pm 0,08$
7	5,53; 5,53; 5,52; 5,57; 5,54; 5,66; 5,47; 5,41; 5,41; 5,41	$5,51 \pm 0,08$	5,47; 5,41; 5,52; 5,53; 5,54	$5,49 \pm 0,05$
8	5,85; 5,86; 6,17; 6,20; 5,78; 5,80; 5,77	$5,92 \pm 0,19$	5,85; 6,17; 6,19	$6,07 \pm 0,19$

As Tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros de intensidade, FWHM e área de cada componente individual identificada pelo valor de sua respectiva componente nominal. Com as componentes agrupadas, tornou-se mais fácil relacionar o efeito das doses sobre as variáveis que resultaram do processo de deconvolução.

Tabela 6 - Parâmetros das gaussianas resultantes da deconvolução dos espectros UV-Vis do lote AF-2C.

Amostra	Dose (kGy)	E = (1,93 ± 0,04) eV				E = (2,57 ± 0,02) eV				E = (2,99 ± 0,02) eV			
		I	FWHM (nm)	Área	Área (%)	I	FWHM (nm)	Área	Área (%)	I	FWHM (nm)	Área	Área (%)
AF-2C-03	2	0,036	0,70	0,03	12,19	0,043	0,81	0,04	16,80	x	x	x	x
AF-2C-04	4	0,064	0,69	0,05	11,87	0,080	0,81	0,07	17,47	x	x	x	x
AF-2C-05	8	0,109	0,71	0,08	11,40	0,163	0,89	0,15	21,59	x	x	x	x
AF-2C-06	16	0,208	0,75	0,17	12,35	0,246	0,79	0,21	15,37	x	x	x	x
AF-2C-20	24	0,513	0,72	0,39	8,98	0,733	0,88	0,65	15,68	x	x	x	x
AF-2C-07	32	0,481	0,72	0,36	11,53	0,481	0,71	0,36	11,50	x	x	x	x
AF-2C-19	36	0,499	0,84	0,44	6,28	0,879	1,23	1,15	16,38	x	x	x	x
AF-2C-22	40	0,565	0,81	0,48	5,61	1,016	1,21	1,31	15,16	x	x	x	x
AF-2C-08	48	0,560	0,80	0,47	5,17	1,028	1,22	1,33	14,52	x	x	x	x
AF-2C-09	64	0,970	0,74	0,76	6,36	0,505	0,56	0,30	2,51	1,709	1,54	2,80	23,27
AF-2C-23	80	1,153	0,76	0,93	7,38	0,584	0,55	0,34	2,71	1,843	1,50	2,94	23,23
AF-2C-10	96	1,022	0,76	0,82	7,01	0,545	0,58	0,33	2,84	1,529	1,46	2,38	20,21
AF-2C-24	120	0,970	0,73	0,75	5,89	0,499	0,57	0,30	2,38	1,843	1,57	3,07	23,94

[illegible]

Amostra	Dose (kGy)	E = (5,51 ± 0,08) eV				E = (5,92 ± 0,19) eV			
		I	FWHM (nm)	Área	Área (%)	I	FWHM (nm)	Área	Área (%)
AF-2C-03	2	0,032	0,83	0,02	10,77	x	x	x	x
AF-2C-04	4	0,052	0,95	0,03	8,67	x	x	x	x
AF-2C-05	8	0,054	0,62	0,03	4,37	x	x	x	x
AF-2C-06	16	0,189	0,83	0,14	10,79	x	x	x	x
AF-2C-20	24	x	x	x	x	0,781	1,18	0,81	18,55
AF-2C-07	32	0,733	1,40	0,85	26,92	x	x	x	x
AF-2C-19	36	1,683	2,60	3,65	51,97	x	x	x	x
AF-2C-22	40	x	x	x	x	2,192	3,00	4,89	56,78
AF-2C-08	48	x	x	x	x	2,500	3,45	5,47	59,79
AF-2C-09	64	2,684	3,24	7,20	59,91	1,004	1,21	0,96	7,95
AF-2C-23	80	3,023	3,11	8,01	63,24	0,476	0,88	0,44	3,44
AF-2C-10	96	2,734	3,26	7,49	63,74	0,685	1,05	0,73	6,19
AF-2C-24	120	3,233	3,00	8,35	65,18	0,387	0,83	0,33	2,61

	Base	$E = (1,93 \pm 0,05) \text{ eV}$	$E = (2,56 \pm 0,02) \text{ eV}$	$E = 3,00 \text{ eV}$
--	------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------

Amostra	Dose (kGy)	E = (1,93 ± 0,05) eV				E = (2,56 ± 0,02) eV				E = 3,00 eV			
		I	FWHM (nm)	Área	Área (%)	I	FWHM (nm)	Área	Área (%)	I	FWHM (nm)	Área	Área (%)
AF-2A-04	4	0,054	0,75	0,04	10,94	0,079	0,93	0,08	20,31	x	x	x	x
AF-2A-05	8	0,087	0,74	0,07	8,91	0,143	1,06	0,16	21,05	x	x	x	x
AF-2A-06	16	0,206	0,73	0,16	11,50	0,273	0,81	0,24	17,25	x	x	x	x
AF-2A-07	32	0,354	0,66	0,25	8,88	0,511	0,84	0,46	16,45	x	x	x	x
AF-2A-08	48	0,425	0,78	0,35	5,14	0,735	1,20	0,94	13,81	x	x	x	x
AF-2A-09	64	0,924	0,76	0,74	7,36	0,505	0,53	0,28	2,81	1,345	1,43	1,05	20,34
AF-2A-10	96	1,013	0,75	0,80	7,01	0,578	0,56	0,34	3,02	1,478	1,45	2,28	19,96

[illegible]

Amostra	Dose (kGy)	E = (5,49 ± 0,05) eV				E = (6,07 ± 0,19) eV			
		I	FWHM (nm)	Área	Área (%)	I	FWHM (nm)	Área	Área (%)
AF-2A-04	4	0,024	0,61	0,01	3,45	x	x	x	x
AF-2A-05	8	0,061	0,81	0,04	5,28	x	x	x	x
AF-2A-06	16	0,123	0,76	0,08	6,05	x	x	x	x
AF-2A-07	32	0,677	1,57	0,85	30,57	x	x	x	x
AF-2A-08	48	x	x	x	x	1,780	3,36	3,81	56,01
AF-2A-09	64	2,152	3,37	6,02	59,79	1,010	1,23	0,98	9,71
AF-2A-10	96	2,625	3,37	7,23	63,42	0,758	0,98	0,75	6,59

De acordo com as tabelas apresentadas constata-se que as componentes relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ são responsáveis por uma porcentagem representativa da área total sobre as gaussianas. Isto é, as componentes que se encontraram a aproximadamente 1,93 eV (642 nm); 2,57 eV (482 nm) e 3,0 eV (413 nm) ou 3,24 eV (383 nm) ou 3,43 eV (362 nm). Por isso, na Figura 22 foram relacionadas apenas as áreas dessas componentes em função das doses. Analisando a Figura 23 (a) percebe-se que as áreas das componentes a 1,93 eV aumentam gradativamente até aproximadamente a dose de 80 kGy em ambos os lotes. Após atingir essas doses limites observou-se uma estabilização da área para o lote AF-2C, representando a saturação do efeito da dose sobre as amostras. A Figura 23 (b) apresenta as variações das áreas das componentes a 2,56/2,57 eV com o aumento da dose. As áreas dessas componentes apresentaram um comportamento crescente até a dose de 48 kGy nos lotes AF-2C e AF- 2A. Na dose de 64 kGy observou-se um decaimento significativo da área. A partir dessa dose a área tornou-se estável. Analisando os resultados das Figuras 23 (c) e 23 (d) percebe-se que a terceira componente apresenta mudanças em suas energias. No lote AF-2C (Figuras 23 (c)), entre 2 e 32 kGy a componente apresenta-se centralizada a 3,24 eV. Entre 36 e 40 kGy passa a apresentar energia a 3,43 eV. Por fim, de 64 a 120 kGy a banda mantém-se centralizada a 2,99 eV. Por sua vez, no lote AF-2A, entre 4 e 16 kGy a terceira componente apresenta-se centralizada a 3,24 eV. Entre 32 e 48 kGy passa a apresentar energia a 3,40 eV. Por fim, de 64 a 96 kGy a banda mantém-se centralizada a 3,00 eV. Essas alterações sugerem uma mudança na configuração do centro de defeito $[\text{AlO}_4]^0$ em função das doses empregadas. Para essa componente observa-se um aumento progressivo nos valores da área da gaussiana com o aumento da dose de radiação.

A análise da Figura 23 indica que o efeito da radiação sobre o defeito $[\text{AlO}_4]^0$, caracterizado por essas componentes, é semelhante nos dois lotes. Como os lotes de amostras estudadas possuem diferentes tonalidades de coloração rósea, e para ambos foram obtidos

resultados próximos, sugere-se que a intensidade da coloração rósea inicial não está relacionada aos efeitos da radiação.

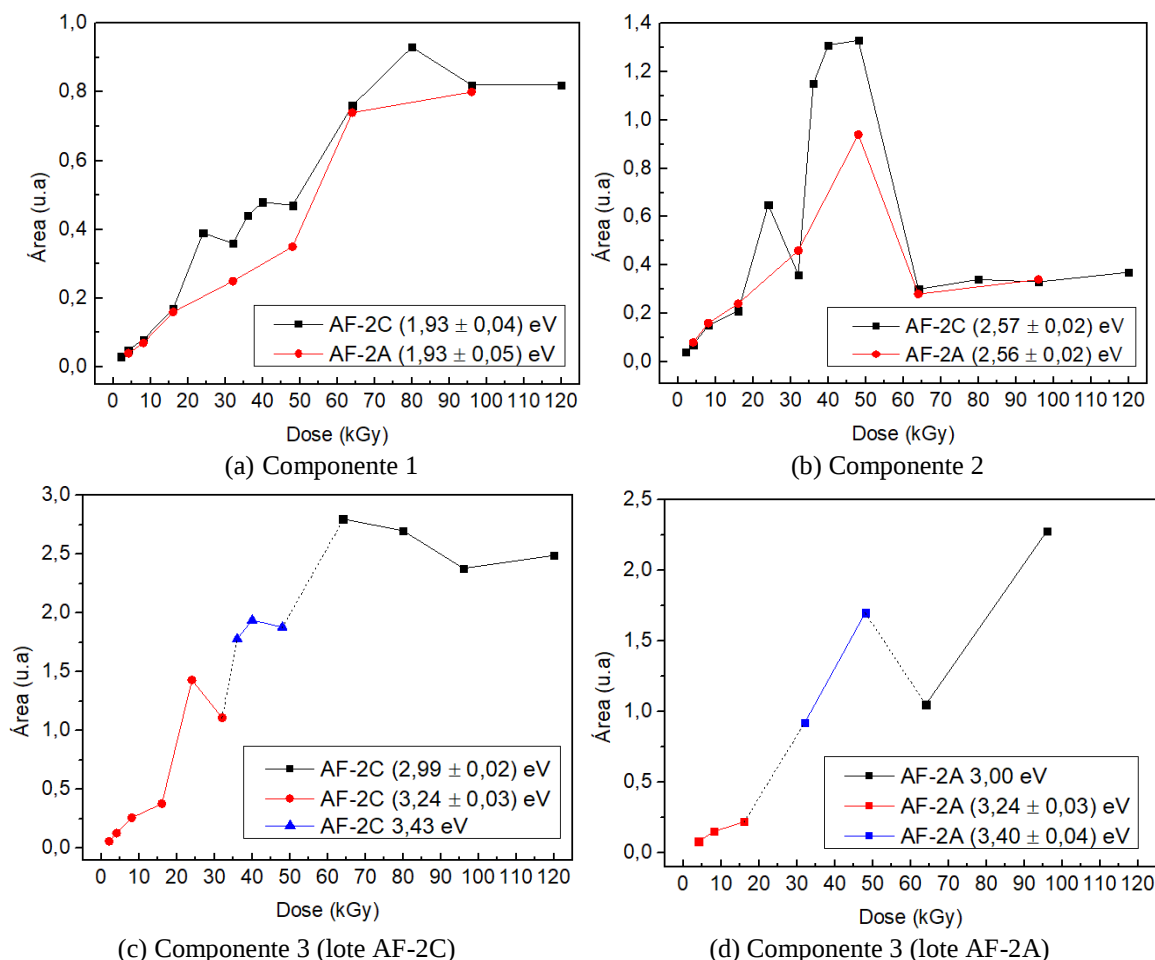


Figura 23 - Variação das áreas das componentes gaussianas relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.

Além de analisar a variação das áreas de cada componente em função da dose, foi possível avaliar a variação do somatório das áreas de todas as componentes utilizadas para deconvolução de cada espectro UV-Vis dos lotes AF-2C (Figura 24 (a)) e AF-2A (Figura 24 (b)). A partir dessa análise é possível indicar que o somatório das áreas tende a aumentar à medida que as doses de radiação gama sobre as amostras de quartzo róseo aumentam. Percebe-se também uma tendência de as áreas se estabilizarem a partir de doses > 80 kGy, principalmente, das componentes a aproximadamente 1,93 eV e 2,56 eV. Esta estabilização está provavelmente relacionada com uma saturação na criação dos centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ pela irradiação, ou seja, para o lote AF-2C todos os centros de alumínio precursores se transformaram em outros centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ a partir de 80 kGy. Essa avaliação é válida para ambos os lotes, o que pode garantir sua reprodutibilidade.

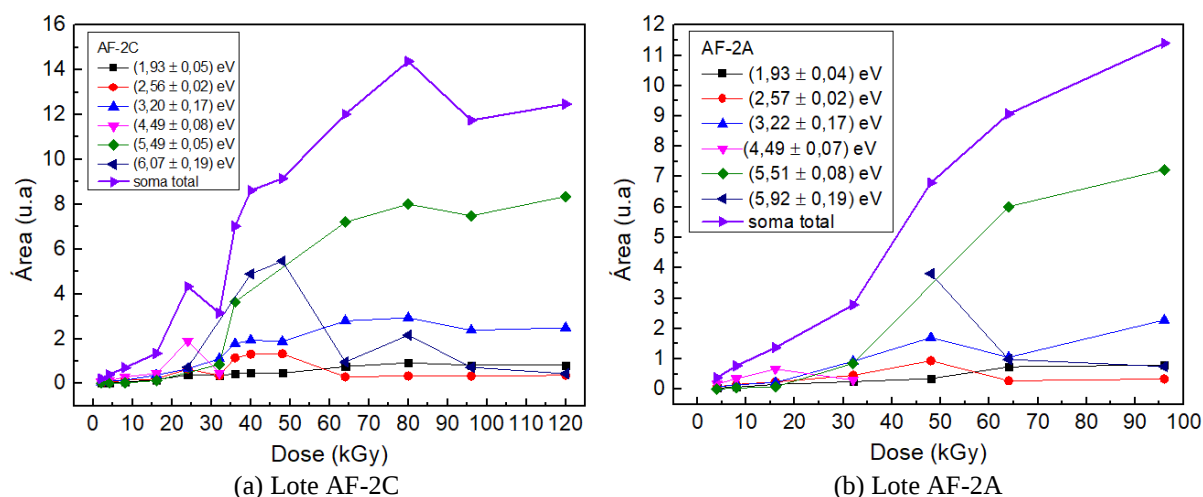
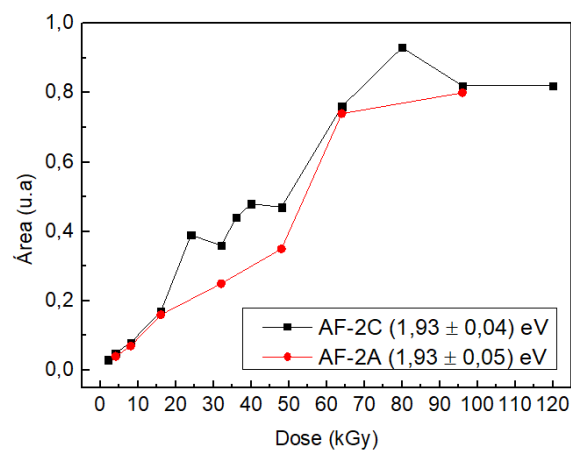
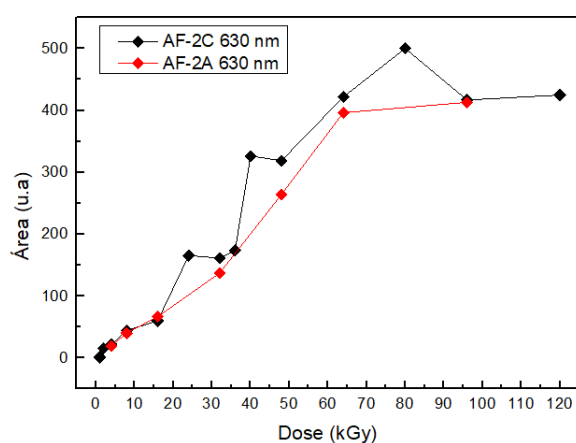


Figura 24 - Somatório das áreas das componentes dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.

4.4 Análise comparativa

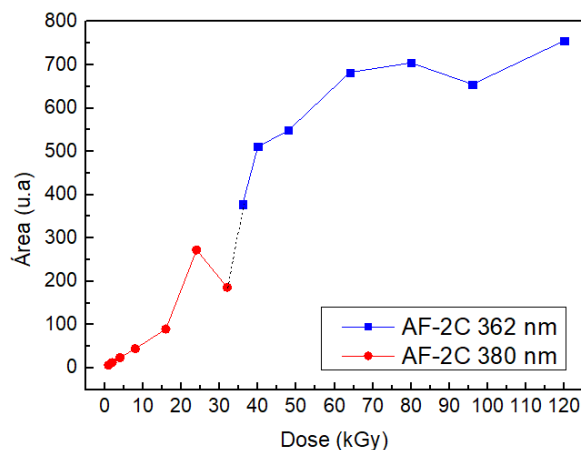
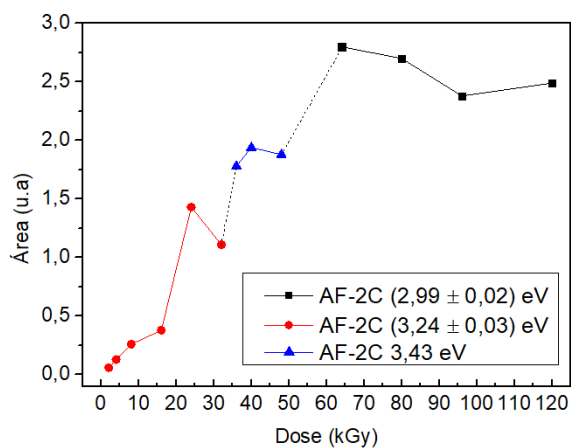
As Figuras 25 e 26 apresentam a variação das áreas das componentes dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas com o aumento da dose. A partir delas foi possível comparar os lotes estudados e as metodologias de deconvolução empregadas nos espectros traçados em comprimento de onda e em energia. Na Figura 25, percebe-se que a variação da área tanto da componente a 630 nm quanto de sua correspondente em energia (1,93 eV) tende a aumentar até sua estabilização em 96 kGy. Na Figura 26, observa-se que a componente em análise apresentou uma variação dos valores em comprimentos de onda (362 nm; 380 nm) e em energia (2,99 eV; 3,24 eV e 3,43 eV). As componentes em comprimento de onda a 362 nm e 380 nm correspondem àquelas em energia a 3,43 eV e 3,24 eV, respectivamente. Assim, aplicando a metodologia de deconvolução de espectros traçados em função da energia, foi atribuído um novo valor a terceira componente, que permitiu uma melhor sobreposição da curva ajustada sobre a curva experimental. Tanto em comprimento de onda quanto em energia, a área dessa componente tendeu a aumentar com o aumento da dose. Com bases nas análises das Figuras 25 e 26, pode-se concluir que para ambas as metodologias, as deconvoluções apresentaram comportamentos semelhantes, desde que seja atribuído mais um valor para a terceira componente em energia.



(a) Componente em comprimento de onda

(b) Componente em energia

Figura 25 - Variação das áreas das componentes na faixa do visível dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.



(a) Componente em energia

(b) Componente em comprimento de onda

Figura 26 - Variação das áreas das componentes menores que 400 nm dos espectros UV-Vis das amostras irradiadas.

5 CONCLUSÃO

Os resultados desse estudo mostraram que as metodologias desenvolvidas para deconvoluções de espectros UV-Vis de cristais de quartzo podem ser aplicadas para avaliar as modificações espectrais causadas por radiação ionizante e tratamentos térmicos. Isto porque o mesmo procedimento foi empregado para 20 espectros de amostras irradiadas dos lotes de quartzo róseo-leitoso (2 a 120 kGy) e róseo-leitoso pálido (4 a 96 kGy), além dos espectros anteriormente deconvoluidos do quartzo “Solonópole” e dos 38 espectros de amostras irradiadas entre 1 e 120 kGy para o lote AF-2C (4 a 96 kGy para o lote AF-2A) e tratadas termicamente em uma faixa de temperatura de 50 a 250°C para ambos os lotes. Assim, o total de 59 espectros foram deconvoluidos nesse e no estudo anterior. A partir disso, conclui-se que a maior dificuldade encontrada no processo de deconvolução é fazer o ajuste fino (refinamento da deconvolução) até que o resultado se aproxime ao máximo do real, e não necessariamente as etapas para realizá-lo. Além disso, foi perceptível que espectros provenientes de amostras irradiadas com baixas doses (< 4 kGy) não podem ser deconvoluidos.

A aplicação da metodologia para deconvolução em energia mostrou que são necessárias de 4 a 5 componentes para deconvoluir um espectro de quartzo irradiado, sendo que as principais componentes foram associadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$ e se encontraram a aproximadamente 1,93 eV (642 nm); 2,57 eV (482 nm) e 3,0 eV (413 nm) ou 3,24 eV (383 nm) ou 3,43 eV (362 nm). Analisando qualitativamente o efeito das doses sobre as amostras de quartzo róseo-leitoso, concluiu-se que a componente a 3,24 eV apresentou uma mudança em sua energia, como resultado de possíveis alterações na configuração do centro de defeito $[\text{AlO}_4]^0$ em função das doses empregadas. A partir da análise quantitativa concluiu-se que o efeito da radiação sobre as componentes relacionadas ao centro $[\text{AlO}_4]^0$, é semelhante nos dois lotes. Por sua vez, observou-se que o somatório total das áreas das componentes aumentou à medida que a dose de radiação gama aumenta. Esse efeito foi observado para ambos os lotes. Por meio da análise da variação das áreas das gaussianas obtidas nas deconvoluções pelos métodos em comprimento de onda e energia, foi possível concluir que o resultado das deconvoluções é semelhante, se considerada a proporcionalidade entre as grandezas envolvidas. Essa comparação reforçou a aplicabilidade em trabalhos futuros da metodologia desenvolvida em função da energia para deconvolução de espectros UV-Vis de amostras de quartzo róseo.

REFERÊNCIAS

- BATISTA, P. S. **Estudo da formação e das propriedades ópticas dos oligômeros do álcool furfurílico em sistemas capilares**. 1999. 92 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, USP, São Carlos.
- GONZAGA, R.S.G. 2011. **Estudo da modificação da coloração de quartzos róseo-leitosos procedentes da Província da Borborema por radiação gama e tratamentos térmicos**. *Relatório de Atividades do Bolsista PIBIC/CNPq – UFPE*, 12p.
- GONZAGA, R.S.G. 2012. **Caracterização de defeitos paramagnéticos em quartzo róseo-leitoso da Província Pegmatítica da Borborema expostos à radiação gama e tratamentos térmicos**. *Relatório de Atividades do Bolsista PIBIC/CNPq – UFPE*, 12p.
- GUZZO, P. L. Quartz. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antônio Freitas. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora do CETEM, 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**, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00269-017-0895-0>>.
- 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. 81 p. Dissertação (Mestrado) - PPG em Engenharia Mineral, UFPE, Recife.
- MEYER, B. K. et al. Optically detected magnetic resonance of the $(\text{AlO}^4)^0$ centre in crystalline quartz. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.31-36, 10 jan. 1984. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/17/1/008>.
- NASSAU, K., PRESCOTT, B. E. A reinterpretation of smoky quartz. **Physica Status Solidis**, v. 29, n. 2, p.659-663, 16 jun. 1975. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210290237>.
- PREUSSER, F. et al. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-science Reviews**, v. 97, n. 1-4, p.184-214, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.09.006>.
- PUTNIS, A. **Introduction to Mineral Sciences**. Uk: Editora Cambridge University Press, 1992. 457 p.
- ORIGINLAB. OriginLab Gaussian Function. Disponível em <<http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Gaussian-Function-FitFunc>>. Acesso em: 22 dezembro. 2017.
- REZENDE, T. C. 2017. **Caracterização de centros paramagnéticos de alumínio em quartzo róseo-leitoso submetidos à radiação gama e tratamentos térmicos**. *Relatório de Atividades do Bolsista PIBIC/CNPq – UFPE*, 19p.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C; MORIL, T. C. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara II, 1979. 299 p.
- SOUZA, L. B. F. **Estudo das Propriedades Luminescentes e Caracterização de Defeitos Pontuais em Monocristais de Quartzo Natural Sensibilizado por Radiação Gama**. 2013. 133 p. Tese (Doutorado) – PPG em Tecnologias Energéticas e Nucleares, UFPE, Recife.