

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOVANE VIEIRA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DE
ROCHAS CARBONÁCEAS

CURITIBA

2019

JOVANE VIEIRA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DE
ROCHAS CARBONÁCEAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Física da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Celso de Araujo Duarte

CURITIBA

2019



ATA DA APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 04 dias do mês de julho de 2019, as 09 horas, na sala PE03, do Bloco II, Centro Politécnico, na Universidade Federal do Paraná, compareceu o acadêmico **Jovane Vieira**, aluno do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao seu **Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)**, intitulado "**Influência do Tratamento Térmico nas Propriedades de Rochas Carbonáceas.**", orientado pelo Professor Dr. Celso de Araujo Duarte, perante a banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, como Presidente da Banca, o Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano, como 1º Membro da Banca e o Prof. Dr. Ismael Andre Heisler, como 2º Membro da Banca. Após assistirem a exposição do acadêmico acima nomeado e arguirem-no sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi 8,4 (oito inteiros e quatro décimos), de acordo com o **Relatório de Avaliação de TCC**, que acompanha esta Ata, estando o acadêmico aprovado na disciplina TCC2, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada ao acadêmico. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram a presente Ata.

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte
Presidente da Banca

Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano
1º Membro da Banca

Prof. Dr. Ismael Andre Heisler
2º Membro da Banca

Jovane Vieira
Orientando

Dedico esse trabalho de pesquisa aos meus dois filhos, Thomaz e Cecília e em especial à minha esposa, que me incentivou a persistir e continuar mesmo quando os desafios pareciam impossíveis de superar.

AGRADECIMENTO

Primeiramente a minha esposa Meire e meus filhos Thomaz e Cecília, à minha esposa pela força e incentivo durante todos esses anos de estudo e a meus filhos por terem muitas vezes que dividir a minha atenção com os trabalhos na universidade.

À professora Dra. Eleonora Maria Gouvea Vasconcellos do Departamento de Geologia da UFPR por disponibilizar as rochas analisadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR pelos cortes das rochas utilizadas.

Aos Profs. Drs. José P. M. Serbena e Irineu Mazzaro do Departamento de Física da UFPR, respectivamente pela disponibilização do forno onde foi realizado o tratamento térmico e pelo uso do difratômetro multiusuário para a realização de medidas de difração de raios X.

Por fim, ao Professor Dr. Celso de Araujo Duarte pela excelente orientação que me foi dada e também pela sua dedicação ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima vez consegui, nunca desista de seus objetivos, mesmo que eles pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Alguns tipos de meteoritos, classificados como condritos carbonáceos, possuem em sua composição, além de ligas metálicas e silicatos, estruturas de carbono, também encontradas em minerais com origem terrestre, como as rochas do tipo calcita e dolomita. Essas rochas, que foram o foco do trabalho, apresentam em sua composição o grupo CO_3 ligado a outros elementos como Cálcio e Magnésio. Ao longo da pesquisa serão utilizadas técnicas de caracterização estrutural como difração de raio-X e óptica como refletância, transmitância e fotoluminescência, para descrever possíveis alterações causadas por tratamento térmico em minerais carbonáceos, a calcita e a dolomita, a fim de investigar como as altas temperaturas podem afetar a estruturas de corpos celestes, com estrutura similar.

Palavras-chave: Meteoritos, transmitância, refletância, fotoluminescência, difração de raio-X, tratamento térmico, calcita, dolomita.

ABSTRACT

A category of meteorites classified as carbonaceous chondrites, has in addition to metallic alloys and silicates, carbon structures, also found in minerals with terrestrial origin, such as calcite and dolomite rocks. These rocks, which were the focus of the work, present in their composition the group CO_3 linked with other elements such as Ca and Mg. Throughout the research will be used techniques of characterization as X-ray diffraction, as well as optical reflectance, transmittance and photoluminescence, to describe possible changes caused by heat treatment in carbonaceous minerals, calcite and dolomite, in order to investigate how the effect of high temperatures caused by the solar radiation can affect celestial bodies with similar structure.

Keywords: Meteorites, transmittance, reflectance, photoluminescence, X-ray diffraction, heat treatment, calcite, dolomite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO SIMPLIFICADA DOS METEORITOS	13
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA LEI DE BRAGG	15
FIGURA 3 – DECOMPOSIÇÃO DA LUZ BRANCA AO PASSAR POR UM PRISMA	16
FIGURA 4 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	17
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA LUZ INCIDENTE EM UM PRISMA TRANSPARENTE.....	17
FIGURA 6 – FOTOGRAFIA DA AMOSTRA DE CALCITA.....	19
FIGURA 7 – FOTOGRAFIA DA AMOSTRA DE DOLOMITA.....	19
FIGURA 8 – AMOSTRA DE CALCITA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.....	21
FIGURA 9 – AMOSTRA DE DOLOMITA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.....	21
FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DE CALCITA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM A INDICAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.....	24
FIGURA 11 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA DE DOLOMITA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM A INDICAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO	25

FIGURA 12 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO E REFLEXÃO DA CALCITA ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR Si.....	26
FIGURA 13 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO E REFLEXÃO DA CALCITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR InAs.....	27
FIGURA 14 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA DOLOMITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR Si.....	28
FIGURA 15 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA DOLOMITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR InAs.....	29
FIGURA 16 – ESPECTRO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DA CALCITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	30
FIGURA 17 – ESPECTRO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DA DOLOMITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	31

SUMÁRIO

1. Objetivos.....	11
2. Introdução.....	11
3. Técnicas de caracterização.....	14
3.1. Caracterização Estrutural.....	14
3.2. Caracterização Óptica.....	15
4. Materiais e Métodos.....	19
4.1. Rochas analisadas.....	19
4.2. Metodologia.....	20
4.3. Difração de Raio-X.....	23
4.4. Refletância e Transmitância.....	23
4.5. Fotoluminescência.....	24
5. Resultados.....	24
5.1. Difração de Raio-X	24
5.1.1. Calcita.....	24
5.1.2. Dolomita.....	25
5.2. Transmitância e Refletância.....	26
5.2.1. Calcita.....	27
5.2.2. Dolomita.....	29
5.3. Fotoluminescência.....	31
5.3.1. Calcita.....	31
5.3.2. Dolomita.....	33
6. Conclusões.....	34
7. Trabalhos Futuros.....	34
8. Referências Bibliograficas.....	35

1. Objetivos

O desenvolvimento deste estudo tem por objetivo, através de técnicas ópticas e estruturais, analisar rochas carbonáceas, particularmente dolomita e calcita, descrevendo as alterações ocorridas após serem expostas a tratamento térmico à temperatura de 1000°C. A escolha dessas rochas foi para analisar a influência da temperatura em corpos celestes, de composição similar, que vagam pelo sistema solar expostos à radiação solar.

2. Introdução

Segundo Zucolotto meteoritos são espécies de rochas de origem extraterrestre, fragmentos de cometas, planetas, asteroides e da Lua, desagregados por colisões cósmicas que vagam pelo espaço [ZUCOLOTTTO]. Quando penetram na atmosfera terrestre com suas velocidades supersônicas, são aquecidos pelo atrito com o ar, deixando um rastro luminoso. É quando uma parte destes corpos persiste à queima e cai na superfície terrestre que então são designados por *meteoritos*.

Os meteoritos são classificados, basicamente, segundo a concentração de ferro e silicatos em três tipos: metálicos (sideritos), não metálicos (rochosos) e mistos (siderólitos) [ZUCOLOTTTO].

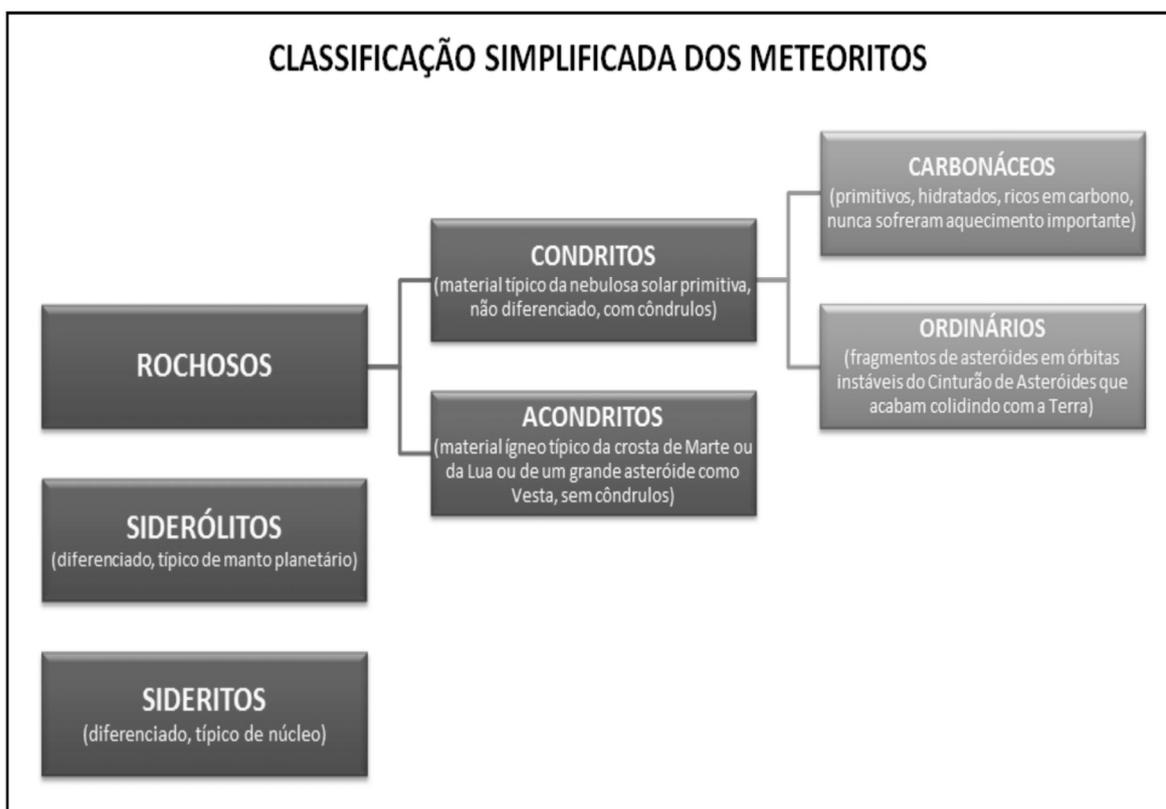
Os meteoritos rochosos podem ser classificados como condritos ou não condritos (acondritos). O nome condrito vem de côndrulos, esferas de minerais que variam entre 0,1 e 4 mm, presente na maioria dos meteoritos do tipo condrito [OLIVEIRA].

Os condritos estão divididos em classes que são: enstatita condritos (E), condritos ordinários (OC), condritos carbonáceos (C), kagangaritos (K) e rumuritos (R), de acordo com a quantidade de ferro e sua distribuição, petrologia, mineralogia e fração de oxigênio [ZUCOLOTTTO].

Os enstatita condritos são raros, cerca de 2% dos meteoritos rochosos, e são subdivididos de acordo com o teor de ferro em: alto teor de ferro (EH) e baixo teor de ferro (EL). A melhor forma de distingui-los é pela microscopia óptica. Nos

EL, os côndrulos são bem definidos com cerca de 500 μm de diâmetro, e no EH os côndrulos são menores e não definidos.

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO SIMPLIFICADA DOS METEORITOS. FONTE: ZUCOLOTTO (2013, PAG. 34).



Os condritos ordinários são o tipo mais comum, de 85 a 93,5% dos condritos encontrados. Eles são divididos em três grupos de acordo com o ferro elementar encontrado; H de 25 a 30% de ferro no total por peso, L de 20 a 25% de ferro no total por peso e LL de 19 a 22% de ferro no total por peso.

Os condritos carbonáceos são ricos em elementos refratários e praticamente não contém elementos metálicos. São classificados conforme a composição de oxigênio em: CI (Ivuna), composição próxima da fotosfera solar, possui de 3 a 5% de peso em carbono e de 18 a 22% de água, CM (Mighei), são os mais abundantes entre os carbonáceos, formado por filosilicatos hidratados semelhantes à argila terrestre, possuem de 3 a 11% de peso em água, apresentam cristais inteiros e fragmentados além de xenólitos, CO (Ornans), compostos por pequenos côndrulos em uma matriz rica em olivina. Possuem

abundância de cristais inteiros e fragmentados cerca de 15% em volume, CV (Vigarano), da mesma família do CO, são mais ricos em elementos litófilos e refratário que os demais carbonáceos, possui abundância de cristais com mineralogia complexa como melilita, espinélio e anortita, CK (Karoonda), da mesma família dos CO e CV. É o grupo de carbonáceo que menos possui metal livre, CR (Renazzo), contém bastante metal e são pobres em cristais, CH (Allan Hills), tem alto teor de metal, 20% de ferro-níquel, de 60 a 70% de ferro e pequenas quantidades de filosilicatos, CB (Bencubin) e contém até mais de 50% de ferro níquel metálico.

Os rumurutitos (R), levam este nome pois este grupo raro de condritos somente foi aceito como um grupo distinto em 1993, quando foi estudado um meteorito caído próximo de Rumuruti no Quênia, em 1934. Esses condritos são compostos de fragmentos de rocha claros envolvido em matriz escura, ferro metálico livre ausente e possuem o maior estado de oxidação de ferro de todos os condritos.

Kakangaritos (K), esses condritos foram inicialmente confundidos com carbonáceos, eles se assemelham aos enstatita condritos, porém, são menos ricos em ferro e mais em oxigênio. Acredita-se que tenham sido formados nas regiões mais internas do sistema solar.

Para este trabalho vamos considerar os meteoritos rochosos condritos carbonáceos, através de análise do efeito do tratamento térmico em amostras de dolomita e calcita.

3. Técnicas de caracterização

3.1. Caracterização Estrutural

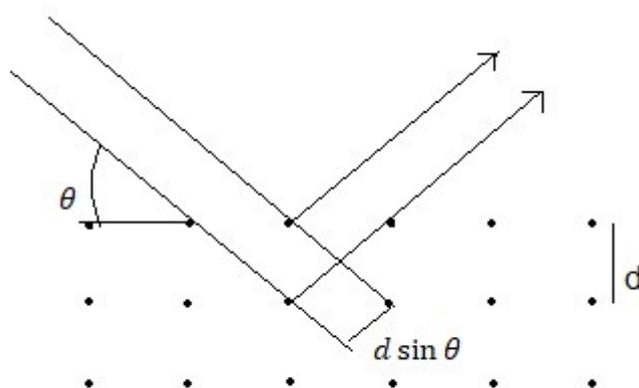
Para realizar a caracterização estrutural das amostras neste trabalho foi utilizado a técnica de difração de raio-X, explicada por W. L. Bragg, para o padrão de interferência em feixes de raios-X espalhados em cristais. O fenômeno da difração desenvolveu-se para avaliar a estrutura da matéria com variados feixes, como: íons, elétrons, nêutrons e prótons, com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância entre as estruturas atômicas.

A lei de Bragg foi derivada pelos físicos W. H. Bragg e W. L. Bragg, pai e filho respectivamente, em 1913, para explicar porque cristais refletem feixes de raio-X, e dá-se pela equação:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad 1)$$

onde θ é o ângulo de incidência, d a distância entre os planos atômicos do cristal, λ o comprimento de onda e n um número inteiro.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA LEI DE BRAGG.
FONTE: O AUTOR (2019)



3.2. Caracterização Óptica

A caracterização das amostras na parte prática deste trabalho se deu através das técnicas ópticas de transmitância, absorvância e fotoluminescência (FL). Por isso uma apresentação sobre a natureza da luz, bem como sua interação com a matéria, se faz necessária antes da apresentação dos resultados experimentais.

Após as primeiras noções e teorias da luz desenvolvidas pelos gregos até o segundo século d.C., o entendimento humano sobre a luz pouco evoluiu até o início do século XVII, onde surgiram instrumentos ópticos como o telescópio e o microscópio, permitindo que ao final do século a geometria óptica fosse compreendida. Porém, a natureza da luz continuava sendo um mistério [Ribeiro].

Newton descobriu que, ao incidir a luz branca em uma face de um prisma, ocorria uma projeção na outra face com cores variando do vermelho até o violeta, concluindo que a luz branca é um conjunto dessas cores, dando início à teoria corpuscular da luz, que durou até surgir a hipótese de a luz ser uma onda.

Em oposição à teoria de Newton, Huygens argumentou que a luz se propagava como onda, o que teve pouco impacto na época. Porém, mais tarde, o comportamento ondulatório da luz foi comprovado por Young com a formulação do princípio da interferência. Fresnel explicou a propagação retilínea da luz em meios homogêneos e isotrópicos, e Fraunhofer inventou a espectroscopia.

FIGURA 3 –DECOMPOSIÇÃO DA LUZ BRANCA AO PASSAR POR UM PRISMA. FONTE: [Portal Astronomico]



Um largo espectro de ondas eletromagnéticas é conhecido atualmente, que é dividido em faixas com comprimentos de ondas bem definidos e identificadas por nomes específicos: micro-ondas, infravermelho (IV), ultravioleta (UV), raios-X, etc. Ondas eletromagnéticas são utilizadas para caracterizar materiais a partir da transmitância, absorbância ou reflexão em certa faixa do espectro.

Ao passar de um meio material para outro com propriedades diferentes de propagação, o ar e um prisma, por exemplo, a onda eletromagnética, ou seja, a luz incidente, interage com o segundo meio, podendo ser: refletida, absorvida ou transmitida, conforme mostrado na figura 4. A refletância, absorbância e transmitância ocorrem em comprimentos de onda λ específicos para cada material, permitindo assim, analisar o material a partir do comprimento de onda do espectro transmitido ou refletido.

FIGURA 4 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO. FONTE: [Infoescola].

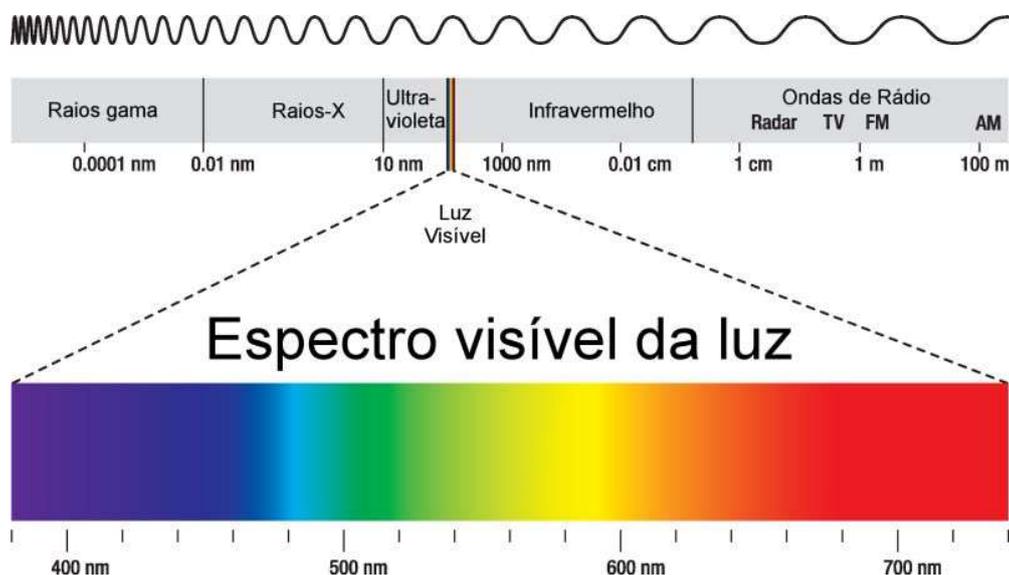
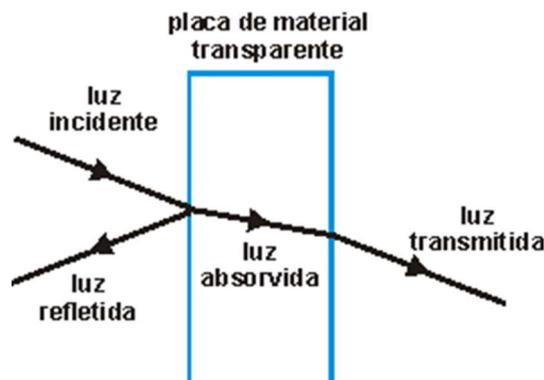


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA LUZ INCIDENTE EM UM PRISMA TRANSPARENTE. FONTE: AS CORES DA NATUREZA



Foram analisadas neste trabalho a transmitância T e a refletância R que são definidas em função da densidade de fluxo incidente I_i , fluxo refletido I_r e fluxo transmitido I_t , por:

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad 2)$$

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad 3)$$

Para cada material, essas grandezas assumem valores característicos, dependendo do índice de refração, o que pode ser verificado experimentalmente, para cada comprimento de onda λ . Com isso, é possível identificar os materiais a partir da transmitância T e da refletância R em função do comprimento de onda λ .

A técnica da FL também foi adotada no presente trabalho, e consiste em excitar o material com luz num comprimento de onda conhecido, para analisar a luz emitida. Isto é possível pois, quando um fóton incide em um material com dado comprimento de onda λ e com energia E dada por

$$E = h\nu \quad 4)$$

onde h é a constante de Planck, $\nu = c / \lambda$ é a frequência do fóton e c é a velocidade da luz no vácuo, causa uma excitação no elétron para um determinado nível de energia $E_e \leq E$, e após um certo tempo o elétron retornará ao estado de energia fundamental emitindo um fóton com energia E_e . É possível estudar uma vasta categoria de materiais mapeando esses fótons emitidos, que fornecem valores de energia de transição entre os níveis específicos do material.

A FL é designada por fluorescência quando a energia responsável pela transição eletrônica não envolver uma mudança de spin eletrônico (estado singleto) e apresenta um tempo de vida curto de 10^{-6} a 10^{-9} segundos, levando a uma emissão rápida; ou fosforescência, onde ocorre uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto), onde a emissões tem um tempo de vida maior de 10^{-4} até vários segundos. Nos dois casos ocorre uma emissão radiativa que pode ser precedida de uma recombinação não radiativa [MAZZO].

4. Materiais e métodos

4.1 Rochas analisadas

A calcita, um dos carbonatos escolhidos para este trabalho, tem fórmula química CaCO_3 , cristalografia trigonal, brilho vítreo e a coloração pode ser branca, incolor, amarela, azul, vermelha, verde ou cinza. É um dos minerais mais comuns, muito utilizado na produção de cimentos e cal para argamassa e também para a correção de pH dos solos ácidos (Rocha). Para o trabalho foi

utilizada uma amostra de calcita incolor como na figura 5. A amostra foi coletada na pedreira Tapalan, Apucarana (PR).

A dolomita, outro carbonato que foi objeto desse estudo, tem a fórmula química $(\text{CaCO}_3)(\text{MgCO}_3)$, sua origem pode ter sido secundária por meio de substituição do cálcio pelo magnésio, sistema cristalino hexagonal, pode ser na coloração branca ou Hexagonal (Almeida e Sampaio et al). A amostra foi coletada na Pedreira Itambé, Campo Largo (PR).

FIGURA 6 – FOTOGRAFIA DA AMOSTRA DE CALCITA. FONTE: O AUTOR (2019)



FIGURA 7 – FOTOGRAFIA DA AMOSTRA DE DOLOMITA. FONTE: O AUTOR (2019)



4.2. Metodologia

O trabalho foi desenvolvido com a colaboração da professora Dra. Eleonora M. G. Vasconcellos, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, que forneceram as amostras a serem analisadas.

Neste trabalho, as amostras foram expostas a tratamento térmico (1000°C) com a pretensão de avaliar o efeito de um superaquecimento causado pelas altas temperaturas em corpos celestes semelhantes, do tipo carbonáceo, vagando pelo espaço expostos à radiação do Sol. A escolha dessa temperatura se baseou num cálculo simples e estimativo do aquecimento de um corpo no espaço, sujeito à radiação solar, tomando-se por base a lei de Stefan-Boltzmann para a radiação do corpo negro [Tipler] (posteriormente se constatou que esse cálculo superestimou a temperatura, ver seção 7. Trabalhos futuros).

Para a análise estrutural foi realizado a medição de difração de raio-X, no difratômetro multiusuário disponibilizado pelo professor Dr. Irineu Mazzaro do Departamento de Física da UFPR.

Na análise óptica, mediu-se a transmitância da calcita apenas, dada a sua translucidez, antes do tratamento térmico. A faixa analisada do espectro eletromagnético coberta se estendeu desde o visível até parte do IV (400 nm a 2000 nm). Para a dolomita, foi medida apenas a refletância de sua superfície, dada a sua opacidade. A FL foi realizada em ambas as amostras, por excitação com um laser ultravioleta com comprimento de onda de 266 nm.

Para a realização do tratamento térmico foi utilizado um forno modelo EDG10P-S da EDG Equipamentos, sob a responsabilidade do Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena (Departamento de Física da UFPR). As amostras foram colocadas no forno inicialmente à temperatura ambiente (em torno de 20°C) e aquecido a uma taxa gradual de 20°C por minuto até atingir a temperatura de 1000°C. Tendo atingido tal temperatura as amostras permaneceram no forno por duas horas e cinquenta minutos. Dada a severidade do tratamento térmico, a amostra de dolomita que era de tom levemente rosado ficou bege, e as inclusões de basalto na dolomita que eram de cor cinza chumbo escuro ficaram brancas. E a calcita, que era translúcida ficou branca fosca. Esta alteração da calcita impediu que no ensaio pós-tratamento fosse utilizado a técnica de transmitância. Por este motivo foi utilizado a técnica da refletância para ambas as amostras para as análises pós-tratamento térmico.

As Figuras 8 e 9 apresentam, respectivamente, imagens das amostras de calcita e de dolomita, após o tratamento térmico. Compare-se com as imagens apresentadas nas Figuras 6 e 7. Nota-se, claramente, que houve profundas alterações resultantes do agressivo tratamento térmico a 1000°C, com impacto

na coloração (e de translucidez, no caso da calcita, que se tornou totalmente opaca), acompanhadas de uma grande fragilização mecânica, esfarelando-se com o simples manuseio.

FIGURA 8 – AMOSTRA DE CALCITA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.
FONTE: O AUTOR (2019)



FIGURA 9 – AMOSTRA DE DOLOMITA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.
FONTE: O AUTOR (2019)



4.3. Difração de Raio-X

Para a análise estrutural foi realizada a medição de difração de raios-X, em um difratômetro Shimadzu multiusuário do LORXI - Departamento de Física da UFPR, sob responsabilidade do prof. Irineu Mazzaro.

No fenômeno de difração de raio-X, os átomos causam um padrão de interferência das ondas presentes em feixe incidente de raio-X, devido ao seu espaçamento uniforme, os átomos cristalinos fazem com que o feixe de raio-X difracte em direções específicas, permitindo determinar a estrutura atômica do material. Utilizamos esta técnica para caracterização estrutural da calcita e dolomita, antes e após o tratamento térmico.

4.4. Refletância e Transmitância

Foi utilizada, nas técnicas de refletância e transmitância, como fonte luminosa, uma lâmpada halógena com potência de 150 W, alimentada com tensão de 24 Volts e corrente de 6 Amperes, ligada a um monocromador Optronic modelo 746, utilizado para selecionar o comprimento de onda específico. Para capturar o sinal da luz transmitida ou refletida foram utilizados dois detectores diferentes, um de Si e outro de InAs.

O detector de Si foi utilizado para a captura da luz na faixa de 400 nm a 1100 nm e o detector de InAs foi utilizado para a captura na faixa de 1100 nm a 2000 nm. O detector de InAs foi mantido refrigerado por um termo controlador Hamamatsu a uma temperatura constante de -25°C .

Os dois detectores foram acoplados a um amplificador *lock-in*, que é um amplificador de sinais de corrente modulada no tempo, para que pudesse realizar a leitura dos sinais elétricos gerados pelos detectores. O feixe de luz incidente foi recortado por um *chopper* à uma frequência de 220Hz, o registro dos dados foi realizado com a interface computacional no ambiente LabView.

Na montagem dos gráficos de transmitância e refletância, empregou-se as equações 2 e 3 com a finalidade de se suprimir efeitos intrínsecos do instrumental (lâmpada e monocromador). Entretanto, o caminho óptico da luz desde a lâmpada, passando pelas partes internas do monocromador, atravessando ou sendo refletida pela amostra, até chegar ao detector, não foram exatamente os mesmos nos espectros I_t e I_r . Em virtude disso, e do decaimento da intensidade da lâmpada com o inverso do quadrado da distância, as razões T e R obtidas pelas equações 2 e 3 não dão a transmitância e a refletância absolutas, sendo definidas a menos de um fator multiplicativo constante, em

razão do que os espectros apresentados neste trabalho estão em “unidades arbitrárias” (u.a.).

4.5. Fotoluminescência

Foi utilizado nesta técnica, para excitação, um laser ultravioleta de comprimento de onda na ordem de 266 nm da Lasermate, modelo QSL-266-5S4B. O sinal de FL passou por um monocromador Andor iDus modelo 303iSR acoplado a uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*). O comprimento de onda analisado foi na faixa de 300nm a 1100nm, compatível com limite de detecção da CCD. Para a coleta dos dados foi utilizado o software que acompanhou o monocromador em sua compra.

As medidas de transmitância, refletância e FL foram realizadas no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica do Departamento de Física da UFPR.

5. Resultados

Os resultados apresentados são divididos por técnica de análise empregada, sendo um primeiro tópico difração de raio-X, depois transmitância e refletância e por último FL. Cada tópico está subdividido por material da amostra, primeiro a calcita – CaCO_3 e depois a dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ainda com respeito à transmitância e à refletância, ocorre uma divisão por tipo de detector utilizado, sendo um tópico para o detector de Si e outro tópico para o detector de InAs.

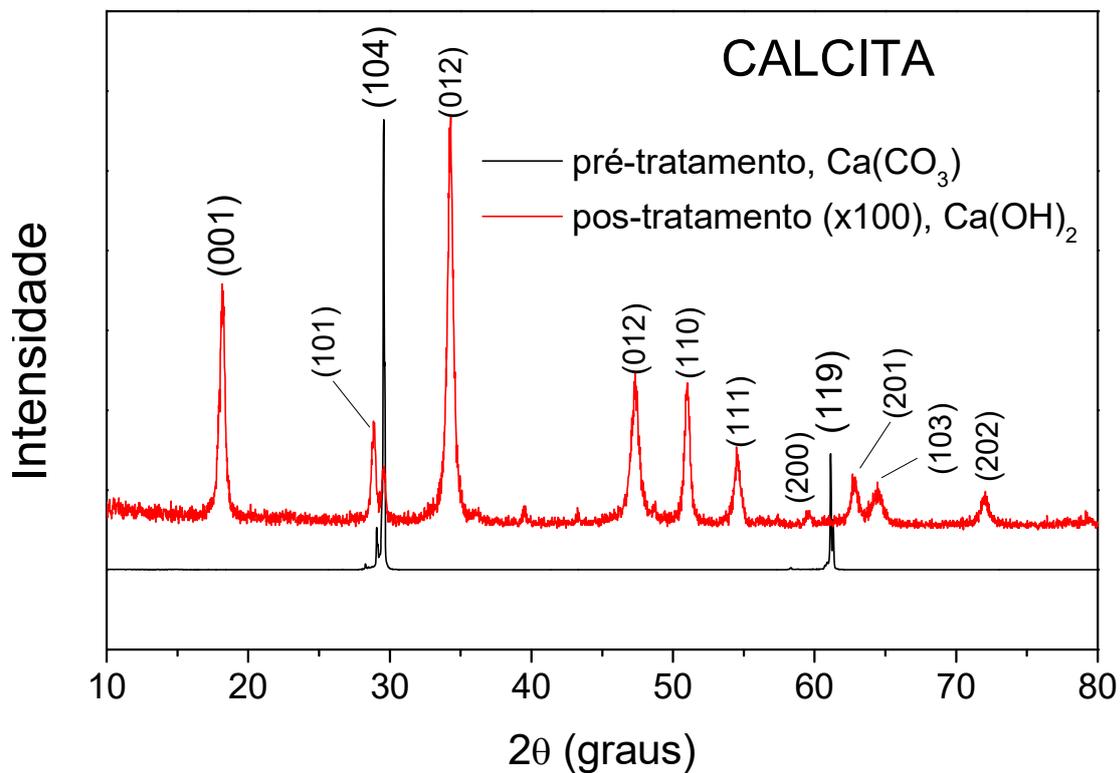
5.1. Difração de raios X

5.1.1. Calcita

As medidas de difração de raios X na amostra de calcita, antes e após o tratamento, são apresentadas na Figura 10. Antes do tratamento, vemos uma estrutura autêntica de calcita, que apresenta os picos associados aos planos (104) e (119). Encontramos correspondência com o *card PDF number* 1-837

[Hanawalt], [Olshausen]. Após o tratamento, encontramos uma estrutura de picos bem diversa, que se afina com o hidróxido de Ca, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (PDF number 72-156), conhecido como *portlandita*. O aquecimento provocou a liberação do C na forma de CO_2 , e a hidratação com a umidade do ar, resultando no hidróxido.

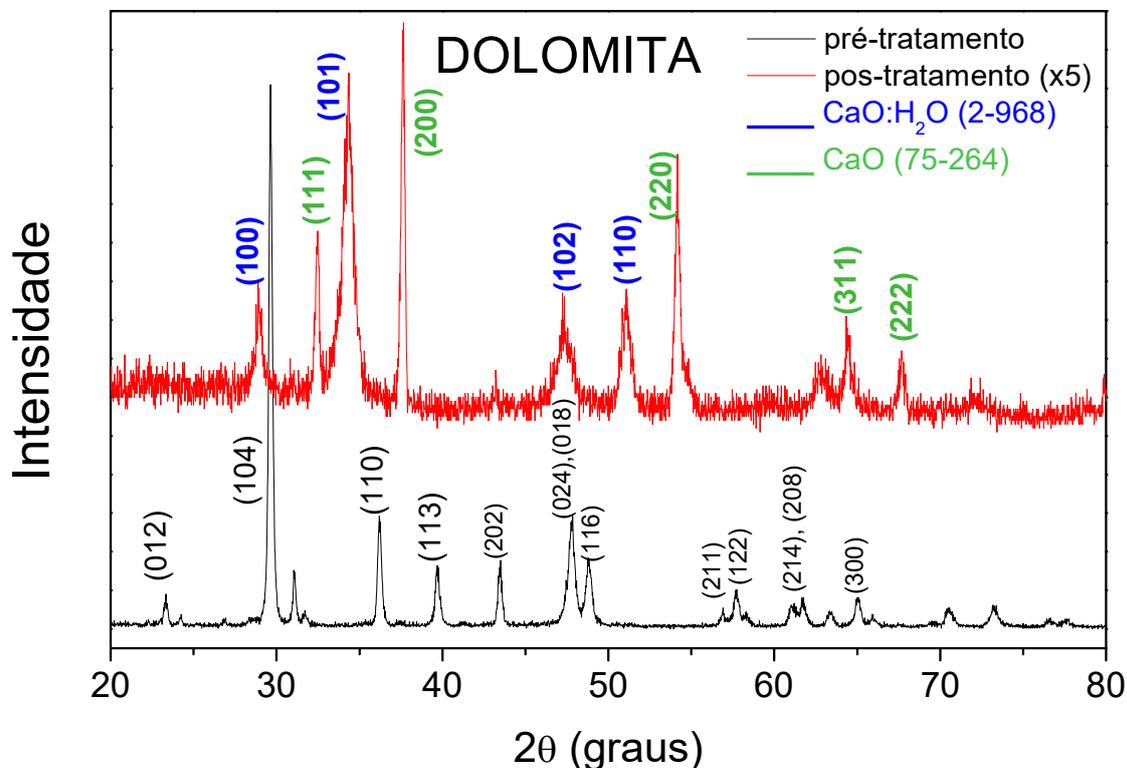
FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DE CALCITA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM A INDICAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO. O DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA TRATADA FOI AMPLIADO PELO FATOR 100. FONTE: O AUTOR (2019).



5.1.2. Dolomita

No caso da dolomita, figura 11, também tivemos uma grande alteração da constituição. Antes do tratamento, o difratograma se ajusta bem ao carbonato de cálcio magnesiado, $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$ (isto é, 3% Mg substitucional ao Ca na calcita) (card PDF Number 89-1304) [Falini]. Novamente temos a eliminação do C com o aquecimento, agora formando fases de hidróxido e também de óxido: o óxido de Ca hidratado $\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$ ou simplesmente hidróxido de cálcio, e o óxido de Ca CaO . Respectivamente, *card PDF numbers* 2-968 e 75-264.

FIGURA 11 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA DE DOLOMITA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM A INDICAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO. O DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA TRATADA FOI AMPLIADO PELO FATOR 5. FONTE: O AUTOR (2019).



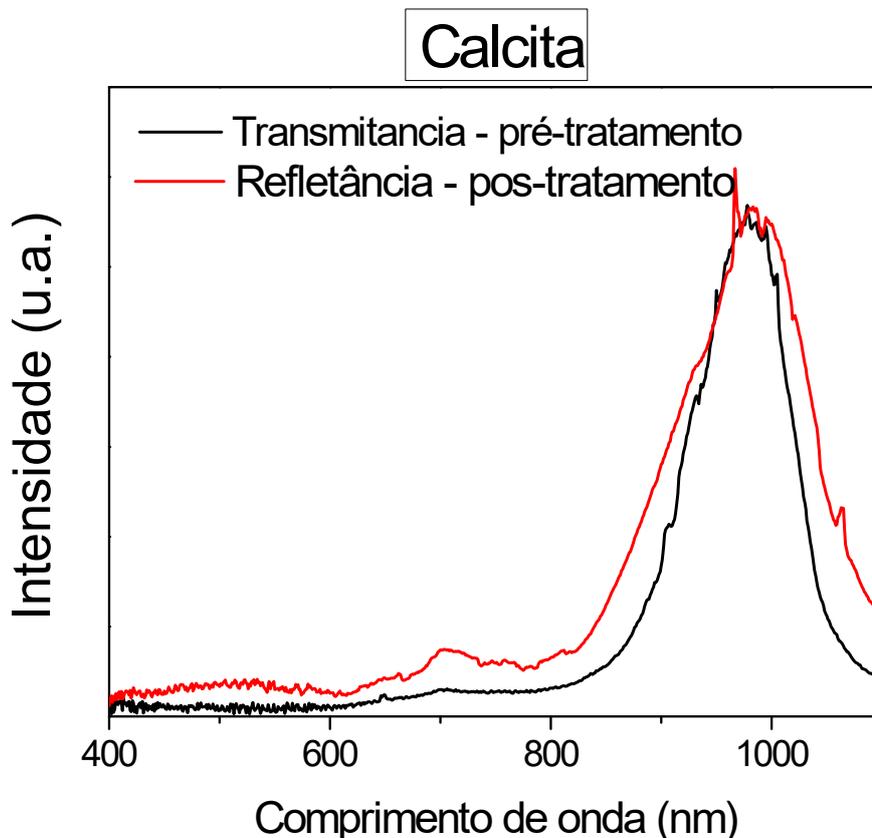
5.2. Transmitância e Refletância

Foram realizadas análises das amostras de calcita e dolomita antes e após o tratamento térmico, sendo que, no caso da calcita foi aplicada a técnica de transmitância antes do tratamento, e refletância após o tratamento devido à citada alteração ocorrida no material durante o tratamento térmico e consequente perda da sua propriedade de translucidez. No caso da Dolomita, que já não era translúcida mesmo antes do tratamento térmico, foi utilizado a técnica de refletância tanto antes como após o tratamento térmico.

5.2.1. Calcita

A figura 12 mostra a comparação entre o espectro de transmissão da amostra de Calcita antes do tratamento térmico capturados pelo detector de Si, com o espectro de reflexão coletado depois do tratamento térmico.

FIGURA 12 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO E REFLEXÃO DA CALCITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR Si. FONTE: O AUTOR (2019).

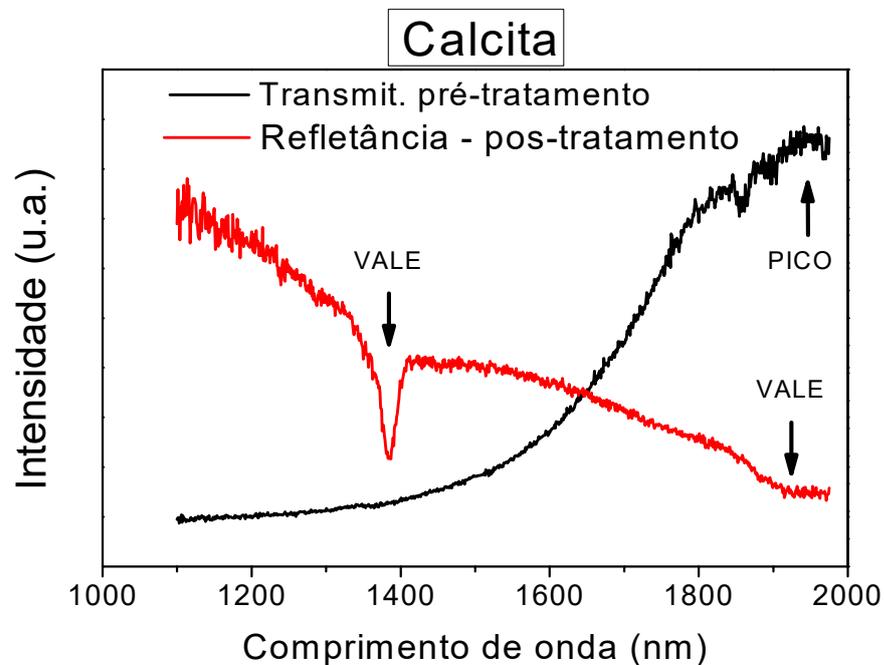


Não foi observada grande alteração do espectro antes e depois do tratamento térmico, exceto por alguns picos de intensidade que se acentuaram após o tratamento: no comprimento de onda 703 nm um pico que antes do tratamento térmico era bem sutil, se apresenta bem mais visível após o tratamento, e em torno de 1000 nm o pico de maior intensidade apresenta um leve alargamento. Essa quase invariabilidade é um fato notável, já que tivemos a mudança da composição da amostra com o tratamento, revelada pelo estudo de difração de raios X.

Na figura 13 apresenta-se o resultado das medidas na faixa do IR, onde observamos uma grande diferença. Não obstante as medidas de pré e de pós tratamento terem sido de natureza distinta, a observada semelhança entre as medidas feitas com o detector de Si (Figura 12) nos garante uma confiabilidade do método comparativo. E, nesse sentido, agora com respeito à Figura 13, vemos: o desaparecimento do pico de transmitância que se projeta para 2000

nm, dando lugar a um pequeno vale em ~ 1900 nm; o aparecimento de uma cauda descendente de transmitância desde 1100 nm até o mínimo (no vale em ~ 1900 nm); e o surgimento de um vale muito estreito ligeiramente abaixo de 1400 nm. Notemos que o pico que se projeta para 2000 nm pode ser uma segunda ordem do pico em ~ 1000 nm visto na Figura 12 e, portanto, não reflete verdadeiramente uma característica da amostra na região do IR. Ao contrário, concluímos que toda a estrutura descendente do espectro de pós-tratamento visto na Figura 13 (em vermelho) possa ser genuinamente oriunda do IR.

FIGURA 13 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO E REFLEXÃO DA CALCITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR InAs. FONTE: O AUTOR (2019)



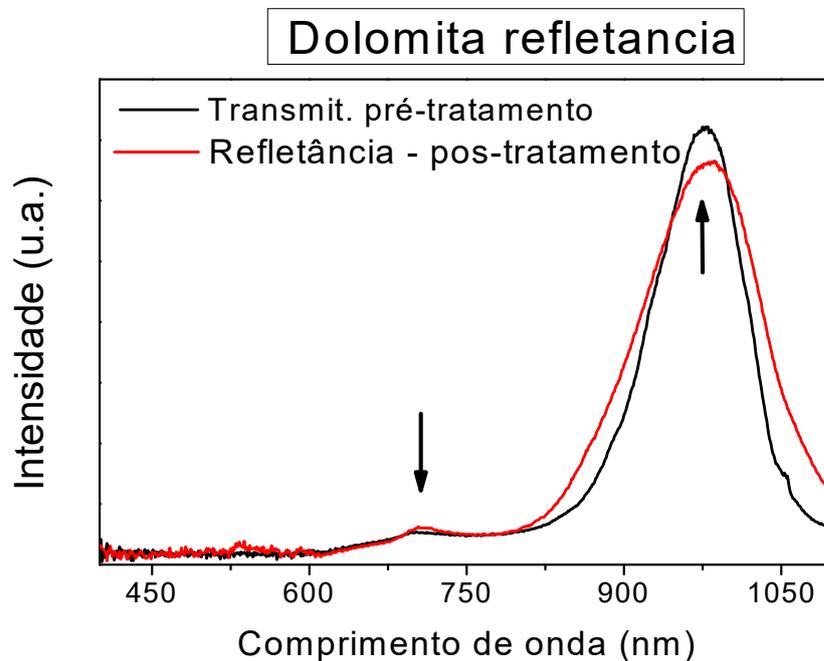
É notório ver que, apesar das grandes modificações estruturais da amostra com o tratamento, visíveis pela comparação entre fotografias da amostra (Figuras 6 e 8), o maior impacto tenha se dado na região do IR. De fato, a região de varredura do detector de Si cobre uma faixa onde, muito provavelmente, surgem centros de cor oriundos de níveis de energia associados a impurezas na calcita. As profundas alterações do espectro de IR mostram que o tratamento térmico impactou níveis muito profundos da estrutura de bandas do cristal. Se consideramos que, fenomenologicamente, a região do IR corresponde a níveis de energia bem mais baixos, poderemos supor que o surgimento dessas

linhas de absorção esteja associado a um enfraquecimento das ligações interatômicas no cristal, que se refletiu no aumento da fragilidade mecânica da amostra, que se tornou muito quebradiça, conforme se percebeu.

5.2.2. Dolomita

Em linhas gerais, o caso da dolomita não é nada diferente do caso da calcita no que diz respeito aos resultados das medidas de refletância. Na Figura 14 observamos os espectros de refletância medidos com o detector de Si, e novamente observamos dois picos, um em 706 nm e outro bem maior em 980 nm e outro bem maior em 980 nm, bem próximos e morfologicamente similares aos vistos na Figura 12. O efeito de alargamento do pico de maior intensidade com o tratamento térmico é novamente observado. No entanto, o pico de menor intensidade permanece aparentemente inalterado.

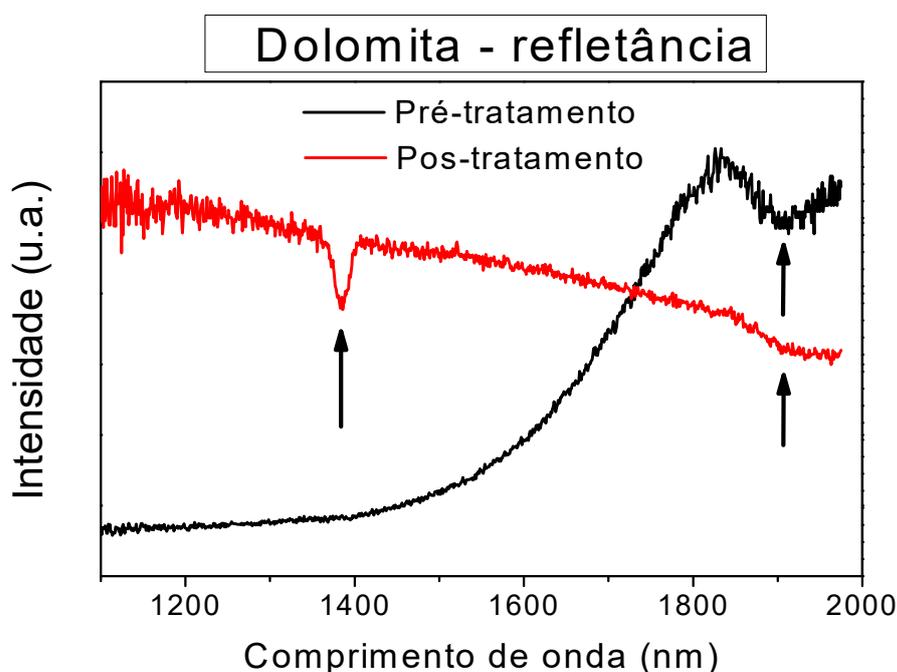
FIGURA 14 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA DOLOMITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR Si. FONTE: O AUTOR (2019)



Já com respeito aos espectros no IR, o espectro de pré-tratamento já apresentava um vale em ~1900 nm, que não aparecia para a calcita. Esse vale é atenuado com o tratamento térmico. E, enquanto a refletância da calcita caiu

de intensidade em quatro vezes desde 1100 nm (Figura 13), essa queda foi menor que um fator de dois para a dolomita.

FIGURA 15 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA DOLOMITA ANTES E PÓS TRATAMENTO TÉRMICO OBTIDOS POR MEIO DO DETECTOR InAs. FONTE: O AUTOR (2019)



De qualquer modo, novamente podemos considerar que o pico no pré-tratamento é uma segunda ordem, e que o largo patamar descendente reflete uma real característica do IR, e notadamente formada como resultado da modificação estrutural da dolomita, com sua fragilização mecânica que impactou na redução dos níveis de energia característicos do material.

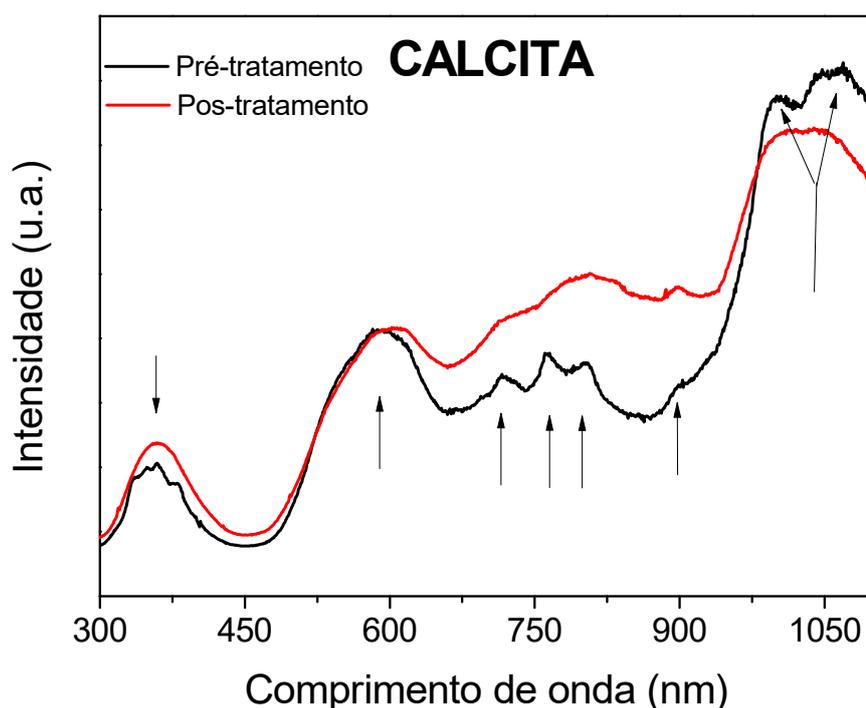
5.3. Fotoluminescência.

5.3.1. Calcita

Partimos agora à análise dos resultados de FL. Na calcita, antes do tratamento, vemos um espectro com vários picos, alguns bem largos e outros bem mais estreitos, centrados em: 360 nm, 580 nm, 715 nm, 763 nm, 806 nm, 903 nm, 1000 nm, 1060 nm (ver Figura 16). A literatura aponta que impurezas

de Ce^{3+} e de Mn^{2+} em calcita introduzem níveis energéticos nas faixas 350-355 nm e 580-620 nm, que são os primeiros dois picos da série [Barmarin]. Os demais não foram encontrados na literatura. Mn^{2+} é um substitucional neutro, enquanto o Ce^{3+} é um aceitador

FIGURA 16 – ESPECTRO DE FL DA AMOSTRA DE CALCITA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: O AUTOR (2019)

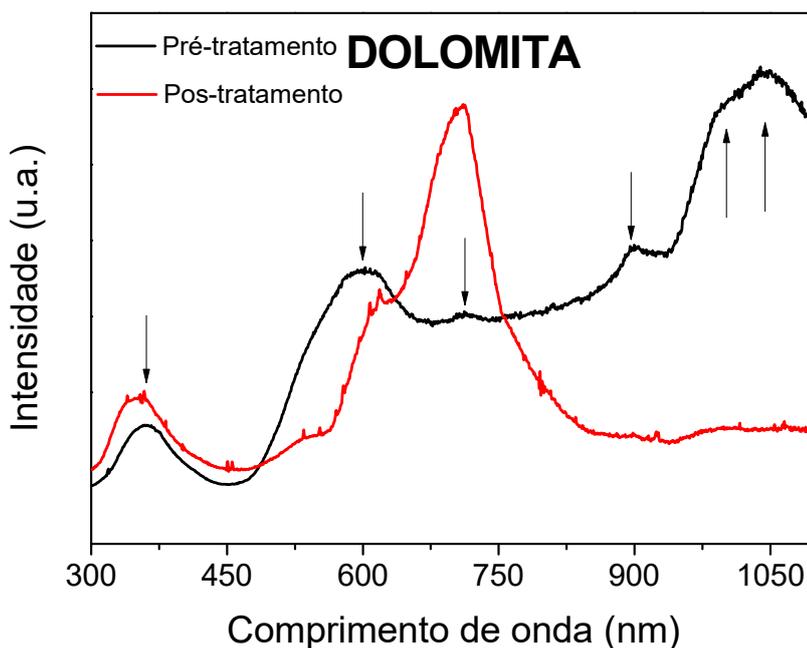


Com o tratamento, os picos mais estreitos em 715, 763 e 806 nm se alargam formando uma estrutura quase contínua. Os picos em 903 e 1000 nm também se mesclam. Ainda em baixo comprimento de onda, o pico em 360 nm na verdade revela uma morfologia mais detalhada, composta de vários picos, e com o tratamento se mesclam. O pico largo em 580 nm sofre também alguma alteração: seu ombro direito se eleva, mantendo-se igual o ombro esquerdo. Portanto, em linhas gerais, os picos que inicialmente se via antes do tratamento persistem, mas sofrendo um alargamento e pequena alteração de intensidade. Sua continuidade revela que a posição energética desses centros de cor da calcita (pré-tratamento) parece ser bem próxima dos correspondentes no hidróxido formado com o tratamento.

5.3.2. Dolomita

Para a dolomita, 360 nm, 600 nm, 713 nm, 900 nm, 1000 nm e 1040 nm. Atribui-se [Barmarin2] um pico em 370 nm a impureza de Ce^{3+} , a 585 nm a Dy^{3+} , e a 602 nm a Sm^{3+} , que não condizem exatamente com os valores encontrados neste trabalho. Com o tratamento térmico, o pico em 360 nm sofre pouca variação, mas o restante do espectro é bastante alterado. Em particular, no patamar que contém o pico em 713 nm e se estende de ~660 a ~860 nm, surge um pico muito proeminente, centrado também em torno de ~ 713 nm. Por outro lado, as estruturas que apareciam acima de ~860 nm cedem lugar a mínimo de intensidade de luminescência.

FIGURA 17 – ESPECTRO DE FL DA AMOSTRA DE DOLOMITA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: O AUTOR (2019)



A comparação das Figuras 16 e 17 revela que a luminescência da amostra de dolomita foi muito mais afetada do que a da calcita. De certo modo, isso é um tanto compreensível: se por um lado a calcita permaneceu na mesma tonalidade branca (que antes do tratamento era de tonalidade leitosa, e após o tratamento foi de um branco intenso, como o giz), a dolomita mudou totalmente sua

coloração (como dito, era de tom branco rosado, e passou para o tom bege), passando à mistura composta de óxido e hidróxido de Ca, com a fração em 3% de Mg em relação à fase aniônica Ca+Mg, formando certamente $Mg(OH)_2$, pois a fase MgO é higroscópica. O hidróxido é branco, e assim a tonalidade bege da amostra no pós-tratamento (Figura 9) se deve a impurezas de outros elementos.

6. Conclusões

Concluindo, identificou-se $CaCO_3$ na amostra de calcita e $Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO_3$ na amostra de dolomita (calcita magnesiada), antes do tratamento, verificamos que o tratamento térmico converteu os carbonatos em hidróxidos, por liberação de C na atmosfera na forma de CO_2 e agregação de umidade do ar. Os espectros de transmissão/refletância na faixa do espectro visível sofreram pequena alteração, enquanto que na faixa do IR foi bem pronunciada. Os espectros de FL da dolomita demonstram alteração bem maior, se comparados aos da calcita, o que pode justificar a grande alteração de coloração dessa amostra. Não se conseguiu identificar nenhum composto de Mg na dolomita, após o tratamento térmico.

7. Trabalhos Futuros

Entende-se que o aquecimento a $1000^\circ C$ neste trabalho, foi excessivo, já que se superestimou as condições de aquecimento pela irradiação solar no espaço. Nesse sentido, em continuidade a este trabalho, será feito um estudo sistemático do efeito da temperatura nas amostras, com diferentes graus de aquecimento e duração. E, eventualmente, sob atmosferas específicas (vácuo ou inerte). Desta maneira pretende-se fazer um acompanhamento mais detalhado. Esse estudo pode compreender o seccionamento das amostras tratadas, para se averiguar o grau de alteração morfológica, estrutural e composicional das regiões internas das amostras, em especial por estarem isentas da ação da atmosfera.

8. Referências Bibliográficas

[Alhanati] ALHANATI, L. S. As cores da natureza. Disponível em: <<https://www.alfaconnection.pro.br/fisica/luz/cores/as-cores-na-natureza/>>. Acesso em 22 jun. 2019.

[Barmarin] G. Barmarin, “Database of luminescent Minerals” (2010). <https://www.fluomin.org/uk/fiche.php?id=157> [Accessed: November 21th 2018]

[Barmarin2] G. Barmarin, “Database of luminescent Minerals” (2010). <https://www.fluomin.org/uk/fiche.php?id=322> [Accessed: November 22th 2018]

[Falini] G. Falini, S. Fermani, M. Gazzano, and A. Ripamonti, “Structure and morphology of synthetic magnesium calcite, J. Mats. Chem. **8** (1998) 1061-1065

[Hanawalt] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel, Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, J. of Industrial & Engineering Chemistry **10** (1938) 475-512.

[Infoescola] INFOESCOLA, Espectro Eletromagnético. Disponível em: <https://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>. Acesso em 22 jun. 2019.

[Martins] MARTINS, A. P. B. e PORTO M. B. D. S. M. A Luz sua história e suas tecnologias: curso de atualização para professores da educação básica. Programa de Pós-Graduação de Ensino em Educação Básica-PPGEB. Rio de Janeiro, 2018.

[Mazzo] MAZZO, T. M. Propriedade Fotoluminescente dos Materiais CaTiO_3 e $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, São Paulo. (2011) 31-35.

[Oliveira] OLIVEIRA, H. M. Introdução a meteorítica e uma visão geral dos meteoritos brasileiros. 2. ed. Rio de Janeiro, 2018.

[Portal Astronomico] PORTAL ASTRONOMICO, O Prisma de Newton. Disponível em: <https://www.portalastronomico.com/el-prisma-de-newton/>. Acesso em 22 jun. 2019.

[Ribeiro] RIBEIRO, A. R. et al. Luz: História, Natureza e Aplicações. Sociedade Portuguesa de Física **39** (2016), p. 6-13.

[Olshausen] S. V. Olshausen, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. **61** (1925) 475.

[Queiroz] QUEIROZ, A.; KUROSAWA, R.; BARRETO, R. Difração de Raios-X. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~lavfiswp/wp-content/>. Acesso em 22 jun. 2019.

[Tipler] TIPLER, P. A., Llewellyn, R. A., Física Moderna. LTC, 3.a edição, R. de Janeiro.

[Zucolotto] ZUCOLOTTI, M. E.; FONSECA, A. C.; ANTONELLO, L. L. Decifrando os Meteoritos. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Museu Nacional, 2013.