

ESPECTROFOTOMETRIA INFRAVERMELHO E COR DOS DIAMANTES NATURAIS BRASILEIROS

Infrared spectrophotometry and color of Natural Brazilian diamonds.

N. Barelli

Departamento de Química Tecnológica e de Aplicação — Instituto de Química — UNESP — CP. 174 — 14.800 — Araraquara, SP, Brasil.

RESUMO

Da análise dos espectros infravermelho de diamantes de várias tonalidades, foi observado que nas tonalidades avermelhadas aparece uma banda localizada à 1172 cm^{-1} , o que faz sugerir que a coloração dos diamantes estão associados a um determinado tipo de impureza que não é o nitrogênio.

ABSTRACT

It was observed in i.r. spectrum of reddish diamonds, a band localized at 1172 cm^{-1} , that is not associate with nitrogen, a common impurity in diamond, but to another impurity that was not yet determined.

INTRODUÇÃO

A Espectrofotometria infravermelha de diamantes naturais foi extensivamente investigada por muitos pesquisadores desde o trabalho pioneiro de Robertson et al (1934), (2-10). Contudo, no Brasil, poucos trabalhos têm focalizado com alguns detalhes esta propriedade física interessante dos diamantes naturais (11,12). Uma das finalidades deste trabalho é correlacionar a cor (absorção ao visível e ultravioleta) com a espectrofotometria infravermelha dos diamantes naturais brasileiros.

MATERIAL E MÉTODOS

De um lote de 150 diamantes provenientes da região de Tibagi (Bacia Sedimentária do Paraná), foram selecionadas 27 amostras de várias tonalidades. Nestes diamantes foram lapidadas faces paralelas de espessura entre 1,0 e 2,5 mm e dimensões lineares entre 2,0 e 5,0 mm e seus espectros foram traçados com velocidade de 0,2 cm⁻¹/seg e resolução de 2 cm⁻¹, em um aparelho Perkin-Elmer 180, provido de condensador de feixe.

DISCUSSÃO

Nesta discussão faz-se desnecessário considerar as vibrações da região entre 2 a 6 μ, isto é, entre 5000 e 1666 cm⁻¹, uma vez que sendo provocadas pelas ligações C-C da matriz do diamante, estão presentes em todos os exemplares e portanto são independentes das impurezas na rede do cristal. Por isso, limitar-se-á a discussão apenas às bandas que indicam em números de onda inferiores a 1666 cm⁻¹ ou mais precisamente aquelas situadas abaixo de 1450 cm⁻¹.

Já em 1954, Sutherland e colaboradores (5), examinando estas bandas nos espectros de um lote de amostras, distinguem dois grupos independentes de bandas, chamadas de grupo A e grupo B. Segundo estes pesquisadores as bandas do grupo A sempre ocorrem juntas e apresentam a mesma intensidade relativa, o mesmo ocorrendo com as bandas do grupo B, não existindo correlação entre as bandas de um grupo com as bandas de outro; a discriminação é a seguinte:

Bandas do Grupo A	Bandas do Grupo B
7,8 μ ou 1280 cm ⁻¹	7,0 μ ou 1430 cm ⁻¹
8,3 μ ou 1210 cm ⁻¹	7,3 μ ou 1360 cm ⁻¹
9,1 μ ou 1096 cm ⁻¹	7,5 μ ou 1332 cm ⁻¹
20 8 μ ou 480 cm ⁻¹	8,5 μ ou 1172 cm ⁻¹
	10,0 μ ou 1008 cm ⁻¹
	12,9 μ ou 780 cm ⁻¹
	30,5 μ ou 328 cm ⁻¹

Os espectros fornecidos pelos 27 exemplares de diamantes do rio Tibagi, apresentam em linhas gerais as mesmas bandas citadas (fig. 1).

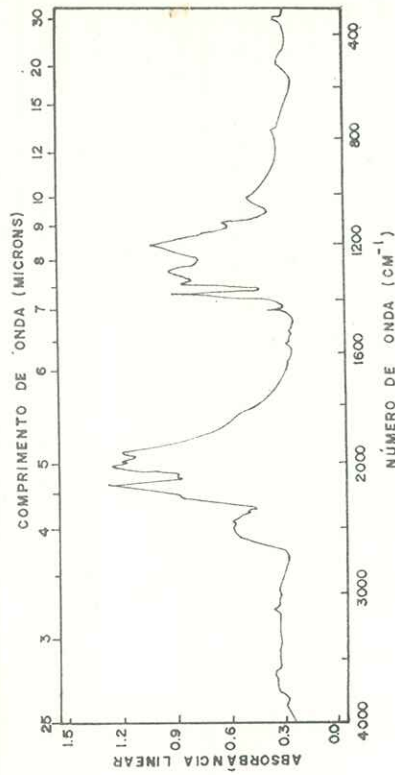


Fig. 1 — Espectro infravermelho de diamante na região de 4000 a 300 cm⁻¹, mostrando as bandas do grupo A e do grupo B.

Para se fazer um exame crítico sobre o critério e a pertinência dos mencionados grupos e para examinar o problema da cor com respeito ao espectro infravermelho apresentado, sintetizou-se na tabela 1 as bandas, incidência e intensidade relativa, presentes nos espectros dos diversos grupos de tonalidades dos 27 exemplares em exame. Chamou-se de incidência (10/11 por ex.) a relação entre o número de amostras onde ocorre a banda com o número de amostras da tonalidade examinada.

O exame comparativo dos dados desta tabela mostra a existência de sensíveis flutuações no que concerne às intensidades relativas das diversas bandas do grupo A, presentes nos diamantes de uma mesma cor, como entre as intensidades de uma mesma banda quando se passa de uma tonalidade para outra. O mesmo ocorre com relação às bandas do grupo B. Contudo é possível que pelo menos as bandas em 1332 cm⁻¹ e em 1172 cm⁻¹, pertencentes ao grupo B, guardem uma certa relação. A medida que aumenta a intensidade do pico em 1172 cm⁻¹, há correspondente aumento em 1360, não se observou qualquer relação entre os picos situados em 1360, 1332, 1280 e 1172 cm⁻¹, o que faz sugerir que estas bandas são causadas por diferentes tipos de impurezas. Entretanto a banda em 1332 cm⁻¹ que aparece no Raman, pode ser considerada a partir dos cálculos de Nagendra Nath (13) e Smith (14) com resultado da vibração C-C deformada em

TABELA I
Bandas do Grupo A

	Inco- lores	Acin- zentados	Amare- lhados	Averme- lhados	Morrns fraco	Morrns forte
1280 cm ⁻¹	Intensidade	100%	70%	61%	92%	100%
	Incidência	10/11	4/4	2/2	4/4	4/4
	Intensidade	67%	62%	55%	62%	4/4
1210 cm ⁻¹	Incidência	11/11	4/4	2/2	80%	44%
	Intensidade	29%	34%	41%	40%	28%
	Incidência	11/11	2/2	3/4	2/2	4/4
1096 cm ⁻¹	Incidência*	—	—	—	—	—
	Incidência	7/11	2/2	2/4	1/2	2/4
	Intensidade	—	—	—	—	—
480 cm ⁻¹	Intensidade	2,50%	0,0%	5,0%	6,5%	0,0%
	Incidência	4/11	0/2	2/4	2/2	0/4
	Intensidade	61%	29%	90%	79%	73%
1360 cm ⁻¹	Incidência	10/11	1/2	3/4	2/2	4/4
	Intensidade	49%	63%	63%	68%	57%
	Incidência	10/11	1/2	3/4	2/2	4/4
1332 cm ⁻¹	Intensidade	80%	59%	100%	100%	87%
	Incidência	10/11	2/2	3/4	2/2	4/4
	Intensidade	16%	11%	22%	34%	25%
1172 cm ⁻¹	Incidência	11/11	2/2	4/4	2/2	4/4
	Intensidade	5%	2%	7,5%	10%	7%
	Incidência	10/11	2/2	4/4	2/2	4/4
1008 cm ⁻¹	Incidência*	—	—	—	—	—
	Incidência	10/11	2/2	2/4	1/2	4/4
	Intensidade	—	—	—	—	—
780 cm ⁻¹	Incidência	10/11	2/2	2/4	1/2	4/4
	Intensidade	—	—	—	—	—
	Incidência	10/11	2/2	2/4	1/2	4/4

* Não calculadas. As incidências foram tomadas dos espectros traçados no aparelho PE 457

virtude da presença dessas impurezas e parece estar relacionadas com a impureza responsável pelo pico situado em 1172 cm⁻¹.

Pelo menos nos 27 exemplares estudados, a interdependência das bandas do grupo A, assim como entre as bandas do grupo B, desejada por Sutherland et col. (5) não procede. Isto é, a variação da intensidade de uma dessas bandas não implica necessariamente na variação no mesmo sentido, das intensidades de outras bandas situadas abaixo de 1450 cm⁻¹.

Nota-se na Tabela I que nos exemplares incolores, acinzentados e marrons-forte, isto é, de tonalidades extremas na série, a banda de maior intensidade incide em 1280 cm⁻¹ enquanto que nas colorações intermediárias (tonalidades amarela, vermelha e marron-fraco) há uma diminuição da intensidade relativa desse pico. Nos diamantes amarelados, avermelhados e marrons-fraco da coleção, a banda de maior intensidade incide em 1172 cm⁻¹, (ainda sem citação na literatura) porém na média dos exemplares examinados o pico em 1280 cm⁻¹ é o mais intenso. Este pico se correlaciona a outras propriedades dos diamantes. Kaiser e Bond (15), submetendo diversas amostras ao exame no ultravioleta e infravermelho constataram a existência de notável paralelismo entre o aumento da absorção em 3065 Å de uma amostra para outra e o aumento da intensidade do pico em 1280 cm⁻¹. O gráfico apresentado pelos autores citados, indica que o coeficiente de absorção em 3065 Å é o dobro daquele mostrado pela referida banda do infravermelho e como a relação é linear isto só pode significar que as absorções em 1280 cm⁻¹ e em 3065 Å estejam associadas a um mesmo tipo de impureza. Admite-se no caso que a absorção em 1280 cm⁻¹ é provocada por uma vibração de estiramento (stretching) da ligação C-N. De um modo geral esses autores associam as bandas do grupo A com a impureza de nitrogênio, suscitando ainda a possibilidade das bandas do grupo B serem provocadas pela presença de oxigênio na rede do diamante.

Da análise dos espectros infravermelho, é justo supor-se que realmente não existe somente uma forma de impureza presente no retículo do diamante, no caso o nitrogênio, que seria responsável apenas pela banda situada em 1280 cm⁻¹. Seria mais lógico supor que a ligação C-N e carbono outra impureza, ou outras impurezas, produzindo ligações químicas

de diferentes estados energéticos, destruindo a simetria local na rede do diamante, produziria ligações C-C com diferentes momentos dipolares que seriam ativas no infravermelho. Assim pode-se pensar que as bandas abaixo de 1096 cm^{-1} , tais como as situadas em 1008 , 780 e 328 cm^{-1} e inclusive aquela em 1096 cm^{-1} , sejam todas advindas dessas ligações C-C detornadas.

Identicamente ao que ocorre no espectro vibracional, as transições eletrônicas são influenciadas pela mencionada assimetria local provocada pela impureza, o que explica a correspondência entre os picos de ressonância no infravermelho e as absorções no visível e ultravioleta. De fato, como já foi mencionado (5), mostrou-se a interdependência existente a vibração em 1280 cm^{-1} e a frequência no ultravioleta próximo de 3157 Å . O paralelismo entre a absorção em 4155 Å situada no visível (violeta) e as bandas do chamado grupo B, foi também citado por Kaiser e Bond (15).

CONCLUSÃO

Com base nas citadas correspondências, torna-se possível uma tentativa de explicação das várias colorações apresentadas pelas amostras em estudo. A vibração em 1280 cm^{-1} a mais importante nos diamantes incolores, é interdependente com a transição eletrônica em 3157 Å , que caindo no ultravioleta não transmitirá cor ao diamante. As bandas mais energéticas do antigo grupo B de Sutherland e col. (5) que incidem em 1360 cm^{-1} seriam produzidas pelas mesmas ligações responsáveis pelas transições eletrônicas no violeta (em torno de 4166 Å). Então a coloração amarela aparece nos diamantes que absorvem com maior intensidade a radiação complementar, isto é, o violeta.

A vibração em 1172 cm^{-1} teria seu correspondente na região verde; o predomínio da coloração vermelha num diamante seria provocada por absorção de radiação visível menos energética que nos amarelados. Nota-se que a vibração em 1172 cm^{-1} nos diamantes avermelhados do rio Tibagi, é a mais intensa do espectro infravermelho correspondente.

Nos diamantes acinzentados ocorre uma forte absorção em 1280 cm^{-1} (a mais intensa no espectro das duas amostras

examinadas), cuja correspondente transição eletrônica (ultravioleta) não influencia na cor, conjuntamente com uma absorção significativa e mais ou menos uniforme em toda a região do visível. E nas variedades marron-forte, onde a banda em 1280 cm^{-1} passa a predominar novamente, ter-se-ia uma absorção uniforme no ultravioleta (inclusive na correspondente a 3157 Å) e em toda a região do visível, com exceção da radiação complementar ao vermelho, onde haverá um aumento da absorção ao verde.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Cirano Rocha Leite, cujo incentivo nos levou a este tipo de pesquisa.

Ao prof. Dr. Waldemar Saffioti, somos gratos pelo auxílio na interpretação dos espectros infravermelho, e ainda pelas discussões e idéias oportunas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — Robertson, R.; Fox, J.J. e Martin, E.A. — Phil. Trans. Roy. Soc. (London) *A232*, 463 (1934)
- 2 — Sutherland, G.B.B.B. e Willis, A.H. — Trans. Faraday Soc. *51*, 289, (1945).
- 3 — Ramanathan, K.G. — Ind. Acad. Sci. *A24*, 130, (1946).
- 4 — Blackwell, D.E. e Sutherland, G.B.B.M. — J. Chem. Phys. *46*, 9, (1949).
- 5 — Sutherland, G.B.B.M.; Blackwell, D.E. e Simeral, W.G. — Nature *174*, 901, (1954).
- 6 — Lax, M. e Burnstein, E. — Phys. Rev. *97*, 39, (1955).
- 7 — Wedephol, P.T. — Proc. Phys Soc. London *B70*, 177, (1957)
- 8 — Charette, J.J. — Physica *27* 1061, (1961).
- 9 — Mitchell, E.W.J. — Diamond Research, *13*, (1964).
Publ. pelo Diamond Information Bureau, London.

- 10 — Runciman, W.A. e Carter, T. — *Solid State Commun.* 9 (5), 315, (1971).
- 11 — Barelli, N. — Contribuição ao estudo do diamante do rio Tabagi, Pr.; Tese, FFCLA, Araraquara (1973).
- 12 — Barelli, N. — *Rev. Bras. Tec.* —, —, (1976).
- 13 — Nagendra Nath, N.S. — 1934 — *Proc. Ind. Acad. Sci.* 1 333 (1934)
Em Collins, R.J. e Fan, H.Y. — *Phys Rev.* 93, 674, (1954).
- 14 — Smith, H. — *Trans. Roy. Soc. Lond. A241*, 105, (1948), EM "Collins, R.J. e Fan, H.Y. *Phys. Rev.* 93, 674, (1954)"
- 15 — Kaiser, W. e Bond, W.L. *Phys. Rev.* 115, 857, (1959).