

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

do

1210001429



es

Ilha Solteira - SP

unesp



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Faculdade de Engenharia da Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Caracterização de Obsidianas por Termoluminescência

MOISÉS DE SOUZA ARANTES NETO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira - SP, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Departamento de Física e Química, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

1210001429



Ilha Solteira
2004

Sp 215611
Sp 56139

Proc. 063/04 - NRD 05

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
18.03.04	31.03.04
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Tr. 1429
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Recepção Outra R\$10,00.	AG62c

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

A662c Arantes Neto, Moisés de Souza
Caracterização de obsidianas por termoluminescência / Moisés de Souza
Arantes Neto . -- Ilha Solteira : [s.n.], 2004
81 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2004

Orientador: Keizo Yukimitu
Bibliografia: p. 76-81

1. Termoluminescência. 2. Obsidiana . 3. Vidros.

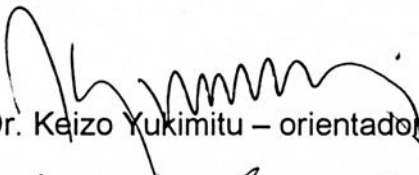
UNESP - CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA	
1050 2009	
DATA DE ENTRADA	DATA DE SAÍDA
REGISTRADO POR	DATA
CLASSIFICAÇÃO	AQUISICIONADO

Caracterização de Obsidianas por Termoluminescência

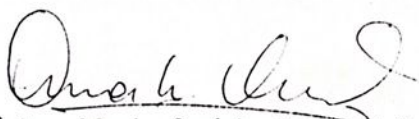
Moisés de Souza Arantes Neto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Keizo Yukimitu – orientador


Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas


Profª Drª Ana Maria Osório Araya Balan

Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2004.

- Ao Prof. Dr. Carlos Vinícius pelo convite, acolhida e pelas valiosas orientações.
- A Prof.ª Dr.ª Ana Maria D. A. Balon, da UFOP, FCT - UNESP pelo incentivo das atividades laborais no presente trabalho e pelas valiosas sugestões.
- Ao Prof. Dr. J. P. pela orientação que possibilitou uma visão mais ampla do pesquisador Dr. Walter E. F. Aguiar pelas excelentes orientações e dicas.
- Aos professores Carlos Peon, Claudio Dany, Edilson, Eudes, Haroldo, Haroldo, João Carlos, José Antônio, Renato, Laércio, Luiz Francisco, Victor Ciro, Walter do Departamento de Física e Química pelo apoio e amizade.
- As secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy da Fátima Vieira e Rosmary Giza Garcia e a secretária Iza Colares dos Santos pela atenção e amizade.
- As secretárias da Seção de Pós-Graduação, Adriana Amaral dos Santos, Paschoa, Maria da Fátima Sabino e Cláudia Naves de Oliveira Almeida, pelo atendimento.
- Aos técnicos de laboratório Osberto e Erica.
- Aos amigos e colegas da Graduação Carlos Edson e Edilson, pelo apoio e amizade.
- Ao amigo e colega Cristiano, pelo auxílio e discussões valiosas durante o curso.
- Ao amigo Vitor, que não mediu esforços para ajudar e apoiar.
- Ao amigo João, pelo apoio e amizade.

Dedico à minha esposa, Geane, pelo seu incentivo, compreensão, amor e carinho demonstrados.



Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu pela orientação, dedicação e pela valiosa amizade.
- À Prof.^a Dr.^a Ana Maria O. A. Balan do DFQB, FCT – UNESP pelo fornecimento das amostras utilizadas no presente trabalho e pelas valiosas discussões.
- Ao IF – USP pela irradiação das amostras com raios γ e ao pesquisador Dr. Walter E. F. Ayta pelos esclarecimentos e discussões.
- Aos professores Carlos Picon, Cláudio, Darcy, Edinilton, Eudes, Haroldo, Hermes, João Carlos, José Antônio, Keizo, Laércio, Luiz Francisco, Victor Ciro, Walter do Departamento de Física e Química pelo apoio e amizade.
- Às secretarias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Vilela e Rosimary Gala Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pela atenção e amizade.
- Às secretarias da Seção de Pós – Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda Naves de Oliveira Akasaki, pelo atendimento.
- Aos técnicos de laboratório Gilberto e Erlon.
- Aos amigos e colegas de Graduação Carlos Eduardo e Edilton, pelo apoio e amizade.
- Ao amigo e colega Cristiano, pelo auxílio e discussões valiosas durante o curso.
- Ao amigo Vabson, que não mediu esforços para ajudar e apoiar.
- Ao amigo Joelson, pela amizade e companheirismo.

- Aos colegas e amigos de curso Ana Paula, Célio, Luiz Henrique, Reginaldo Mendonça e Welington, pelo companheirismo durante o curso.
- Aos colegas de curso Alailson, Élio, Erick, Giovana, Idalci, Luciene, Michela, Nilcynéia, Patrícia, Rafael Bosso, Raphael, Reginaldo Naves, Renata, Renato pela convivência alegre.
- Aos companheiros de república Célio, Francisco, Joelson, Luiz Henrique, Renato, Vabson e Welington pelos meses de convivência.
- Ao Prof. Luiz Francisco Malmonge, que ao longo do curso se tornou um grande amigo.
- Aos ex-professores de graduação Célio, João Pires, Marcos e Tércio pelo apoio e incentivo.
- Ao meu sogro Wilson, minha sogra Maria e cunhado Geanderson pelo carinho e incentivo constantes.
- Aos meus familiares, tios, primos, avós, irmãos e todos que direta ou indiretamente contribuíram com sua torcida e incentivo.
- Em especial aos meus pais, Wilmondes e Lúcia, e ao meu irmão José Humberto, pelo amor, carinho, amizade e conselhos durante toda a minha vida.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Resumo

Dentro do programa de caracterização de Obsidianas (vidros naturais) originárias da América do Sul e do México, apresentamos resultados obtidos de suas propriedades termoluminescentes (TL). As amostras foram denominadas Chile, México e Y – 42. Os dados de Difração de Raios X (DRX) revelaram que as amostras são materiais amorfos. As amostras “naturais” apresentaram emissão TL na região de temperatura de 300°C a 400°C. Os resultados das medidas de emissão TL para diferentes doses de radiação ionizante indicaram que a emissão TL da amostra do México está na região de saturação e, portanto, que não é adequada para a datação por termoluminescência. A amostra denominada de Y – 42 não passou no “teste de plateau” e os resultados da dose absorvida não são úteis para a datação. O sinal TL da amostra Y – 42 é afetado pela iluminação da luz solar. Por outro lado, a amostra denominada Chile mostrou um aumento linear no sinal TL quando foi submetida à várias doses adicionais de laboratório. O seu “teste de plateau” mostrou uma região constante em 350°C. Parte dessa amostra foi submetida à luz solar e luz UV e sua TL não foi afetada. Esses resultados mostraram que a amostra denominada Chile é adequada para a datação TL.

Abstract

In the research program of Characterization of Obsidian (natural glasses) originary from South America and Mexico, we present results obtained of their Thermoluminescence (TL) properties. The samples were denominated Mexico, Y-42 and Chile. The XRD data revealed that the samples are amorphous materials. "As received" samples show TL emission in the temperature region between 300°C and 400°C. Results of TL emission measurements for different ionizing radiation dose indicate that the TL of Mexico sample is in saturated region and it is not suitable for TL based dating. The sample denominated by Y-42 not passed on "plateau test" and results of Absorbed Dose (AD) is not useful for dating. Symptomatically, the TL signal of sample Y-42 is affected under sunlight illumination. On the other hand, sample denominated Chile showed a linear increasing of TL intensity when it was submitted to several laboratory additional dose. Its "plateau test" showed a constant region above 350°C. Part of this sample was submitted to sun light and Mercury lamp UV and its TL does not affected. These results show that the sample denominated Chile is suitable for TL dating.

Índice de figuras

Figura 1: (a) Irradiação e aprisionamento de elétrons e buracos. (b) aquecimento e liberação de elétrons das armadilhas e posterior recombinação na banda proibida.	23
Figura 2: Esquema representativo da fototransferência.	26
Figura 3: Mostra um pico isolado. $\omega = T_2 - T_1$ e $\delta = T_2 - T_g$	32
Figura 4: Obsidianas originárias das Américas do Sul e Central.	34
Figura 5: Forno e multímetro utilizados no tratamento térmico.....	35
Figura 6: Sistema de irradiação UV.	36
Figura 7: (a) Aparelho usado no corte das placas de obsidianas. (b) Aparelho usado no polimento da placas de obsidianas.	37
Figura 8: (C) (a) Bastão de lucite usado como padrão de medida e (b) almofariz. (D) Peneiras analíticas usadas na seleção dos grãos para leitura TL.	38
Figura 9: Difração de raios X.	39
Figura 10: Representação esquemática de um aparelho de raios X.	40
Figura 11: Esquema simplificado de um sistema leitor TL.....	41
Figura 12: Difrátogramas de raio X.	43
Figura 13: Intensidade TL da amostra do Chile em forma de pó e de placa, obtida a 5°C/s.	45
Figura 14: Intensidade TL da amostra do México em forma de pó e de placa, obtida a 5°C/s.	45
Figura 15: Intensidade TL da amostra do Y - 42 em forma de pó e de placa, obtida a 5°C/s.	46

Figura 16: Curvas ilustrando a sobreposição de picos.	47
Figura 17: Esquema da curva $T_m - T_{stop}$ para termoluminescência de primeira (linha B) e segunda ordem (linha C). A coluna (a) mostra um único pico e a curva $T_m - T_{stop}$ correspondente à cinética de primeira e segunda ordem. A coluna (b) mostra a curva $T_m - T_{stop}$ em forma de escada como resultado da sobreposição de picos. Uma sobreposição próxima, ou uma distribuição quase continua de picos (coluna c) produz uma linha com inclinação $\sim 1,0$. (McKeever, 1985) ⁴⁶	49
Figura 18: Curva TL natural da amostra do Chile, obtida a 5°C/s	50
Figura 19: Curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra do Chile.....	50
Figura 20: Curva TL natural da amostra do México, obtida a 5°C/s	51
Figura 21: Curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra do México.....	51
Figura 22: Curva TL natural da amostra Y – 42, obtida a 5°C/s	52
Figura 23: Curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra Y – 42.....	52
Figura 24: Curva para o calculo da energia de ativação.....	53
Figura 25: Curva para o calculo da energia de ativação.....	54
Figura 26: Curva para o calculo da energia de ativação.....	55
Figura 27: Curva de emissão TL da amostra do Chile natural e com 3 hs de exposição ao sol, obtida a 5°C/s	56
Figura 28: Curva de emissão TL da amostra do México natural e com 3 hs de exposição ao sol, obtida a 5°C/s	56
Figura 29: Curva de emissão TL da amostra Y - 42 natural e com 3 hs de exposição ao sol, obtida a 5°C/s	57
Figura 30: Amostra do Chile natural e com 30 minutos de exposição à luz UV, obtida a 5°C/s	57

Figura 31: Amostra do México natural e com 30 minutos de exposição à luz UV, obtida a 5°C/s.	58
Figura 32: Amostra Y – 42 natural e com 30 e 150 minutos de exposição à luz UV, obtida a 5°C/s.	58
Figura 33: Curva de emissão TL e relação de Plateau do Chile, obtida a 5°C/s.....	60
Figura 34: Curva de emissão TL e relação de Plateau do México, obtida a 5°C/s.	60
Figura 35: Curva de emissão TL e relação de Plateau de Y - 42, obtida a 5°C/s.	60
Figura 36: Curvas de emissão TL da amostra do Chile com doses adicionais, obtidas a 5°C/s.	61
Figura 37: Curvas de emissão TL da amostra do México com doses adicionais, obtidas a 5°C/s.	61
Figura 38: Curvas de emissão TL da amostra Y – 42 com doses adicionais, obtidas a 5°C/s.	62
Figura 39: Mostra a extrapolação dos dados para o cálculo da dose absorvida da amostra do Chile.....	63
Figura 40: Mostra a intensidade TL contra doses adicionais para diferentes temperaturas.....	64
Figura 41: Mostra a extrapolação dos dados para o calculo da dose absorvida da amostra Y – 42.....	64
Figura 42: Mostra a intensidade TL contra doses adicionais para diferentes temperaturas.....	65
Figura 43: Intensidade TL contra doses adicionais para a amostra do México.	66

Sumário

Dedicatória.....	2
Agradecimentos.....	3
Resumo	5
Abstract.....	6
Índice de figuras	7
Sumário	10
Capítulo 1 – Introdução.....	13
1. 1 – Obsidianas	13
1. 2 – Revisão da literatura.....	14
1. 3 – Justificativa.....	18
1. 4 – Objetivos do presente trabalho.....	19
Capítulo 2 – Termoluminescência.....	20
2. 1 – Histórico	20
2. 2 – Modelo da Termoluminescência.....	21
2. 3 – Efeito da luz sobre a termoluminescência	24
2. 3. 1 – Fotoindução.....	24
2. 3. 2 – Fototransferência.....	24
2. 4 – Aplicações gerais da termoluminescência.....	26
2. 4. 1 – Dosimetria	27
2. 4. 2 – Datação	27
2. 4. 2. 1 – Arqueologia	28
2. 4. 2. 2 – Geologia	29
2. 5 – Estudo da cinética	30

2. 5. 1 – Cinética de primeira ordem	30
2. 5. 2 – Cinética de segunda ordem.....	31
2. 5. 3 – Cinética de ordem geral	31
Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais	34
3.1 – Materiais.....	34
3.2 – Métodos experimentais	34
3. 2. 1 – Tratamento térmico (TT).....	34
3. 2. 2 – Irradiação das amostras	36
3. 2. 3 – Preparação das amostras	37
3. 3 – Técnicas de caracterização utilizadas	38
3. 3. 1 – Difração de Raios X (DRX).....	38
3. 3. 2 – Termoluminescência	41
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	43
4. 1 – Apresentação dos resultados	43
4. 1. 1 – Difratoograma de raios X.....	43
4.1. 2 – Medidas de dispersão do dosador para medidas TL.....	44
4.1. 3 – Curvas de emissão TL das placas e pó das Obsidianas	44
4. 1. 4 – Estudo da composição dos picos TL	46
4.1. 5 – Cálculo da energia de ativação	53
4. 1. 6 – Resultados dos efeitos da luz sobre a termoluminescência	55
4. 1. 6. 1 – Luz solar	56
4. 1. 6. 2 – Luz ultravioleta	57
4. 1. 7 – Teste de Plateau	58
4. 1. 8 – Curvas de emissão TL com doses adicionais dadas em laboratório	61

4.1. 9 – Determinação da dose absorvida.....	62
4. 2 – Discussão dos resultados.....	66
4. 3 – Análise dos resultados para determinação da dose absorvida natural	69
Capitulo 5 – Conclusões	73
Referências.....	76
apêndice	



Capítulo 1 – Introdução

1. 1 – Obsidianas

Nos dias atuais onde o mundo é dominado por objetos feitos de plástico, metais e outros materiais sintéticos, é fácil negligenciar o fato de que por centenas de milhares de anos a pedra foi o material de corte mais importante usado por humanos. ¹ Há aproximadamente mil anos atrás, os homens usavam ferramentas de pedra para tarefas básicas. Na Europa, o uso de ferramentas de pedra só começou a diminuir com a chegada da Idade do Bronze, mas em outras regiões do mundo a Idade da Pedra terminou mais recentemente.

Embora muitos tipos de pedras foram usados por diferentes culturas pré-históricas, o material lítico com mais clara evidência de contato entre essas culturas foi o vidro vulcânico Obsidiana. Obsidiana é brilhante e atrativo, de fácil reconhecimento, e relativamente fácil de se trabalhar.

Pré-historicamente, a aquisição de Obsidianas para a fabricação e uso de ferramentas desenvolveu-se por diferentes caminhos, percorrendo grandes distâncias do local da coleta, num complexo sistema de comércio, sobre a terra ou no mar. Como resultado, pesquisas de artefatos de Obsidianas podem ser de grande valia na investigação cultural, social e econômica desenvolvidas pelas sociedades antigas.

A Obsidiana é um vidro formado pelo resfriamento rápido de lavas vulcânicas, ricas em sílica, que se formam às margens do fluxo. Esse vidro é geralmente preto ou cinza, mas outras cores são possíveis, dependendo da composição e das circunstâncias de sua formação.



Geograficamente, fontes de Obsidianas são encontradas no Mediterrâneo, Europa Central, Turquia, leste da África, nas montanhas dos Andes da América do Sul, na faixa vulcânica Trans-Mexicana, no oeste dos Estados Unidos e Alasca, Japão, Nova Zelândia e nas ilhas do sul do Pacífico.

As fontes de Obsidianas, as quais foram exploradas por povos pré-históricos, são quase totalmente restritas a áreas vulcânicas jovens. Poucas fontes de obsidianas têm mais que 10 milhões de anos, sendo a maioria delas jovens, com menos que 100.000 anos de idade. Isso porque o vidro não é um material estável na escala de tempo geológico. Sob temperatura e pressão ambiente, ele hidrata gradativamente por meio de difusão de água na superfície externa ao longo de rachaduras. Como consequência desta característica, seu tempo de vida é relativamente curto.

A Obsidiana tem sido usada desde os tempos pré-históricos na fabricação de ferramentas, armas, máscaras, espelhos e objetos de adorno. Os fragmentos afiados do vidro natural foram utilizados como lâminas, pontas de flechas e adagas.²

1. 2 – Revisão da literatura

A caracterização de materiais arqueológicos, para dar suporte à pesquisa acerca da origem de artefatos produzidos com Obsidianas, tem aumentado rapidamente durante as últimas décadas. O estudo das propriedades físicas e químicas de Obsidianas vulcânicas fazem delas um material arqueológico ideal para se estudar as rotas do comércio antigo.¹

Várias técnicas baseadas nas propriedades físicas e químicas foram desenvolvidas com o intuito de se datar Obsidianas. Uma dessas técnicas

desenvolvidas é a datação por traços de fissão (TF). Nos anos 70, o método de traços de fissão foi aplicado no estudo da origem de artefatos pré-históricos de Obsidianas na região do Mediterrâneo.^{3, 4, 5} Nas últimas décadas outros trabalhos foram feitos usando esta técnica: como exemplo pode-se citar uma comparação feita nas idades de Obsidianas determinadas por TF e pela técnica de datação por decaimento radiativo K-Ar.⁶ Um outro trabalho, realizado por Poupeau *et al.*, sugere que algumas Obsidianas provenientes do Peru formaram-se durante a principal atividade vulcânica do vulcão Macusani (7 ± 1 Ma atrás) e em episódios posteriores (5,7 - 5,3 e 4,8-4,3 Ma atrás).⁷ A técnica de TF mostra-se como uma técnica alternativa no estudo da procedência de artefatos de Obsidianas pré-históricas.

Uma forma alternativa para correlacionar artefatos de Obsidianas com suas fontes naturais é a comparação dos parâmetros dos traços de fissão – idade e densidade dos traços. Este método foi aplicado em uma série de artefatos em várias regiões do mundo e os resultados foram comparados com aqueles obtidos usando a técnica mais popular de identificação da origem de artefatos, que é baseada no estudo da composição química. Centenas de análises provam que a datação por traços de fissão é uma técnica a qual revela-se muito útil especialmente quando a composição química não discrimina totalmente diferentes fontes.⁸

A caracterização geoquímica também é utilizada na identificação de fontes de Obsidianas; em um trabalho publicado em 1998, introduziu-se o uso de "Spidergrams" (o qual permite a comparação de uma grande faixa de elementos químicos em um único diagrama) e geocronologia baseada no Argônio (onde se analisa a razão entre a concentração dos isótopos do Ar), para identificar a origem de Obsidianas arqueológicas e complexos vulcânicos que produziram as placas de vidro das quais

elas foram retiradas.⁹ Outro estudo feito em Obsidianas, agora usando espectroscopia de Mössbauer ^{57}Fe e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), sugere que a característica estrutural pode ser considerada uma alternativa viável para a determinação da sua idade ou caracterização geoquímica dessas Obsidianas, contrariando algumas publicações anteriores.¹⁰

Em 1948, dois geólogos, Irving Friedman e Robert Smith, consideraram o potencial de Obsidianas como um marcador do tempo. Usando uma outra propriedade das Obsidianas eles introduziram o método de datação por hidratação de Obsidianas à comunidade de pesquisa em arqueologia em 1960. Essa propriedade está baseada no fato de que, quando um pedaço de Obsidiana é fraturado, moléculas de água da atmosfera são atraídas à superfície permitindo desta forma a sua difusão no vidro. Isto resulta na formação de uma casca rica em água cuja profundidade aumenta com tempo.¹¹

As fontes de Obsidianas da Nova Zelândia foram estudadas por diferentes técnicas, usando uma variedade de propriedades físicas e químicas desde 1964, porém essas técnicas têm se mostrado ineficientes na distinção de todas as fontes conhecidas.^{12, 13, 14} Na tentativa de solucionar o problema da identificação de Obsidianas na Nova Zelândia foi sugerido um estudo por termoluminescência (TL), por ser esta, uma técnica relativamente simples e necessitar de uma quantidade pequena de amostra. A identificação das diferentes fontes de Obsidianas foi feita através do estudo da forma da curva de emissão e seu crescimento após doses adicionais dadas em laboratório. As análises mostraram que as variáveis tais como temperatura de pico, comprimento de onda da emissão TL e sua intensidade podem ser usados na caracterização de fontes de Obsidianas. Fazendo uso da combinação destas variáveis

um grande número de diferentes Obsidianas na Nova Zelândia pôde ser distinguido satisfatoriamente.¹⁵

É importante citar que a técnica de termoluminescência foi usada no estudo de mosaicos de vidros antigos, através da análise de suas propriedades termoluminescentes e fazendo uma conexão entre o comportamento TL e a sua composição química. O comportamento físico-químico dos vidros de sílica indicou o uso da técnica de termoluminescência como um método conveniente para caracterizar esses materiais. As propriedades termoluminescentes observadas (forma da curva de emissão, temperatura de pico, sensibilidade e mudanças na sensibilidade e comprimentos de ondas de emissão) foram consideradas parâmetros suficientes na caracterização de mosaicos de vidros. Um estudo mais aprofundado é sugerido no que diz respeito à correlação entre a análise química e as propriedades TL fazendo um paralelo entre vidros modernos e antigos.¹⁶

Uma caracterização de Obsidianas usando fluorescência de raios X (XRF)¹⁷ obteve resultados duvidosos, onde duas fontes de obsidianas diferentes tiveram espectros similares e ainda em outros casos em que as identificações não foram aceitas pelos arqueólogos. Foi então sugerido o uso da termoluminescência como uma alternativa na identificação de Obsidianas. Os resultados obtidos mostraram que, de fato, os materiais de diferentes fontes apresentam curvas de emissão com características diferentes podendo, portanto, a técnica ser usada na identificação das fontes do material do qual os artefatos eram originados. Trabalhos anteriores usando a TL para caracterizar outros materiais foram feitos: com sedimentos¹⁸, mármore¹⁹ e com cerâmica^{20, 21}

1. 3 – Justificativa

Muitos trabalhos foram desenvolvidos usando Obsidianas. De uma forma geral as pesquisas desenvolvidas foram focalizadas, inicialmente, nos estudos geológicos e geoquímicos das lavas. Um outro objetivo importante foi estudar as Obsidianas como testemunho para determinar as rotas de comércio antigo e, assim, obter subsídios acerca das culturas e civilizações antigas. Neste sentido, o conhecimento do uso de Obsidianas como matéria prima para a confecção de ferramentas de corte, objetos de adorno e para outras finalidades pelos homens antigos é bem estabelecido. Esforços foram feitos no sentido de se datar as Obsidianas, sendo que várias técnicas foram utilizadas, dentre as quais merecem destaque as técnicas de Traços de Fissão, estudos de camadas de Hidratação nas Obsidianas e datações usando a Técnica de Decaimento Radioativo K-Ar.

A Termoluminescência foi usada para caracterizar artefatos feitos com Obsidianas e os resultados foram usados na tentativa de se estabelecer a sua procedência. Também estudos de Energias de Ativação, Espectros de Emissão Termoluminescente e composição química foram feitos e os resultados obtidos subsidiaram o agrupamento de variados artefatos segundo as variadas fontes de Obsidianas conhecidas.

O presente trabalho propõe um estudo sistemático das propriedades termoluminescentes de Obsidianas encontradas na América do Sul e no México. Estudos específicos das propriedades termoluminescentes de Obsidianas ainda não foram feitos. Nesta pesquisa, particular ênfase será dada na determinação da dose absorvida natural encerrada nessas amostras e estudá-las do ponto de vista da



estabilidade TL durante o tempo geológico, fazendo uso de irradiações ionizantes artificiais em laboratório, submetendo as amostras à exposição de luz visível e ultravioleta, e tratamentos térmicos. Os resultados alcançados serão discutidos quanto a sua representação de idade e confiabilidade.

1. 4 – Objetivos do presente trabalho

Caracterizar Obsidianas provenientes da América de Sul e do México quanto as suas propriedades termoluminescentes, particularmente a emissão TL na região de temperaturas acima de 300°C, visando a determinação da dose absorvida devida a radiação natural com vistas ao seu uso na sua datação.



Capítulo 2 – Termoluminescência

2. 1 – Histórico

A primeira observação da TL, de acordo com a literatura, foi feita por Robert Boyle conforme comunicação feita em 1663 para a “*Royal Society of London*”, onde é relatada uma estranha emissão de luz quando um diamante foi submetido a um aquecimento.^{22, 23, 24}

Wiedemann e Schimidt,²⁵ em 1895, também observaram que irradiando fluorita com raios catódicos, o mineral emitia uma intensa luz quando aquecido. Foi constatado ainda que o material apresentava sinal TL mesmo após algumas semanas de armazenamento. Este foi o primeiro estudo feito com a termoluminescência para se detectar radiação ionizante.

Por volta de 1930, Urbach²⁶ iniciou estudos sistemáticos sobre o fenômeno da termoluminescência, apesar de ser conhecido há centenas de anos, onde foi relacionada a energia de ativação de uma armadilha com o pico correspondente na curva de emissão TL (os elementos citados anteriormente serão explicados na próxima seção).

No entanto, o primeiro modelo teórico para o fenômeno apareceu somente no ano de 1945. Randall e Wilkins²⁷ sugeriram o modelo baseado na “cinética de primeira ordem” para o processo TL, enquanto que Garlick e Gibson²⁸ desenvolveram outro modelo, o qual é baseado no modelo da “cinética de segunda ordem”. Para apresentar um modelo TL de condições mais gerais, Halperin e Braner²⁹ propuseram três equações diferenciais as quais descrevem os processos de liberação térmica, aprisionamento e recombinação de portadores de carga.



Com uma série de experiências realizadas na Universidade de Wisconsin (EUA) em 1947, visando a utilização da TL na dosimetria da radiação, Farrington daniels ³⁰ e colaboradores deram início a uma das mais importantes aplicações da TL. Já em 1961, na mesma Universidade, Cameron ³¹ e colaboradores estudaram extensivamente as propriedades termoluminescentes do Fluoreto de Lítio (LiF) e, com a colaboração da *Harshaw Chemical Company*, foram desenvolvidos vários dosímetros de LiF dopados com Mg e Ti. Os dosímetros de LiF são usados amplamente até os dias atuais.

Outros materiais também foram pesquisados para a aplicação na dosimetria TL, como o $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$, por Ginther e Kirk ³² em 1956.

No Brasil, a pesquisa em termoluminescência e suas aplicações foram introduzidas por Shigueo Watanabe do Instituto de Física da USP, ³³ em 1967.

O desenvolvimento de pesquisas sobre dosimetria TL, atualmente, vem rendendo algumas centenas de publicações anuais. Esse desenvolvimento se deve não só a eficiência que o método apresenta, mas também, por causa das vantagens técnicas e econômicas.

2. 2 – Modelo da Termoluminescência

A termoluminescência é um fenômeno comum entre os materiais dielétricos, de cerca 3000 minerais naturais, cristais inorgânicos, vidros e compostos orgânicos, acima de 75% deles exibem o efeito.

A termoluminescência aparece quando uma amostra sólida (geralmente um isolante ou um semiconductor), previamente submetida a algum tipo de radiação



ionizante (α , β ou γ), é aquecida. A luz assim emitida é conhecida como emissão termoluminescente (TL).

O processo TL pode ser entendido fazendo uso do esquema de bandas de energia. Elétrons liberados pela radiação ionizante da banda de valência podem ser aprisionados em níveis de energia metaestáveis, dentro da banda proibida (figura 1(a)). Estes níveis discretos são associados aos defeitos pontuais presentes na rede, como: vacâncias, intersticiais ou impurezas.

Este fenômeno pode ser explicado pelo seguinte modelo simples: a irradiação excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução. A maior parte dos elétrons excitados retorna à banda de valência depois de um tempo muito curto ($\sim 10^{-8}$ segundos). Alguns deles, no entanto, são aprisionados em níveis de armadilhas locais dentro da banda proibida. Cada elétron aprisionado deixa um buraco na banda de valência o qual é logo aprisionado em uma armadilha de buracos. Um elétron aprisionado (ou buraco) pode ser termicamente levado à banda de condução, movendo-se no cristal, e finalmente recombinar-se com um portador de carga aprisionado de sinal oposto (figura 1(b)). O lugar da possível recombinação se refere ao centro de recombinação ou centro de luminescência. Se estas recombinações são radiativas, e acontecem durante o aquecimento da amostra, a termoluminescência (TL) é observada.

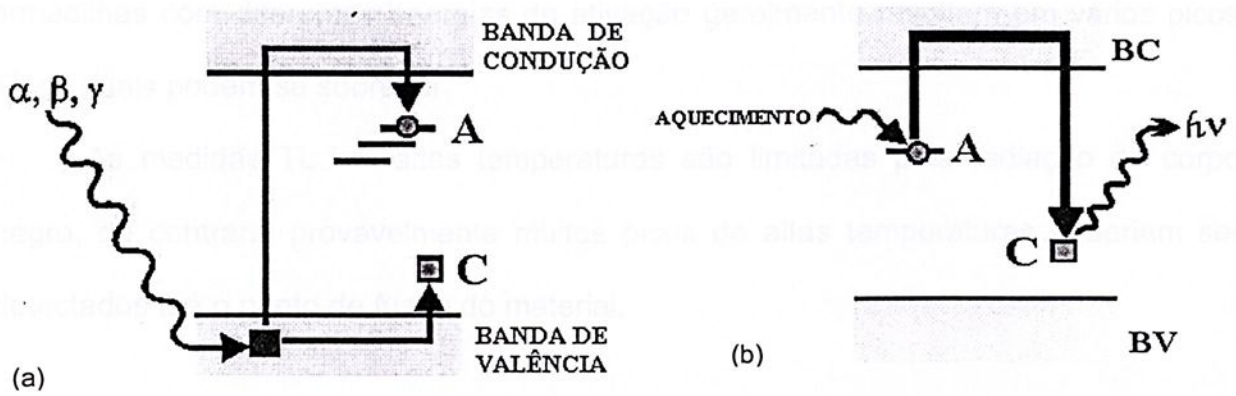


Figura 1: (a) Irradiação e aprisionamento de elétrons e buracos. (b) aquecimento e liberação de elétrons das armadilhas e posterior recombinação na banda proibida.

Estes níveis de energia metaestáveis (armadilhas), são caracterizados pela distância E , medida em eV, a partir do fundo da banda de condução (B_c) e, a estabilidade da carga aprisionada em um desses níveis depende do valor de E , pois quanto maior for o seu valor mais estável será a carga. E é a profundidade da armadilha ou energia de ativação.

Se a armadilha é suficientemente profunda, ela será estável à temperatura ambiente, mas liberará elétrons em considerável número em temperaturas elevadas. Quando a temperatura da amostra é aumentada, a razão de recombinação aumenta no início com a temperatura, porque mais elétrons aprisionados são liberados; então depois de alcançado um máximo ela cai quando os centros luminescentes são esgotados.

A forma do pico e a temperatura de pico dependem não somente dos parâmetros intrínsecos como a energia de ativação E (profundidade da armadilha) e fator de frequência s (frequência de vibração da rede (fônons)), mas também da taxa de aquecimento, da dose de radiação e da concentração de armadilhas. Vários tipos de

armadilhas com diferentes energias de ativação geralmente resultam em vários picos TL os quais podem se sobrepor.

As medidas TL em altas temperaturas são limitadas pela radiação de corpo negro, do contrário provavelmente muitos picos de altas temperaturas poderiam ser detectados até o ponto de fusão do material.

2. 3 – Efeito da luz sobre a termoluminescência

2. 3. 1 – Fotoindução

O crescimento de picos de emissão TL após a exposição de um material à luz UV, é chamado de fotoindução. Isto acontece porque a energia dos fótons UV é capaz de promover elétrons da banda de valência para que possam ser aprisionados em armadilhas na banda proibida. Indicando assim que os fótons UV têm energia superior à banda proibida da amostra.

Amostras que mostram sensibilidade à luz UV tem sido usadas como dosímetros UV. Do ponto de vista da determinação da dose absorvida natural de uma Obsidiana, se o material é sensível a Luz UV, esta propriedade deve ser levada em conta quando da análise dos resultados.

2. 3. 2 – Fototransferência

Na literatura encontramos o termo “branqueamento” referindo-se à “redução do pico TL por uma iluminação apropriada”. Este termo vem do vocabulário de centros de cor em cristais. Neste caso um cristal é “colorido” por uma excitação de alta energia

(raios X, elétrons etc.) e uma iluminação adicional (submetidos à luz ultravioleta ou visível) causa nesta cor uma diminuição ou, em outras palavras, a amostra é branqueada.

A explicação básica para o fenômeno está no entendimento de que os portadores aprisionados nas armadilhas, os quais são candidatos à liberação térmica e conseqüente emissão TL, podem ser opticamente liberados durante a iluminação adicional em temperatura ambiente. Os portadores de carga assim liberados podem se recombinar com portadores de sinal oposto, os quais emitem luz durante a iluminação de branqueamento ou podem ser reaprisionados em outras armadilhas.³⁷

A fototransferência acontece quando alguns dos portadores de carga liberados durante a aplicação adicional de luz, são reaprisionados em outras armadilhas. Isto mudará a distribuição de portadores nas armadilhas o que, em troca, afetará a curva TL resultante.

2.4 Como exemplo desse efeito, podemos citar o que acontece no quartzo; o pico a 110°C não aparece na curva de emissão natural, pois seu tempo de vida é muito curto. No entanto se a amostra é exposta a uma iluminação ultravioleta antes da medida, o pico a 110°C aparecerá; também, o tamanho do pico de 370°C será um pouco menor se comparado com uma amostra igual a qual não tenha sido iluminada. O efeito da luz UV foi o de liberar elétrons (figura 2) de armadilhas profundas (doadores) e alguns destes foram reaprisionados em armadilhas rasas (receptores).

2.4.1 – Dosimetria

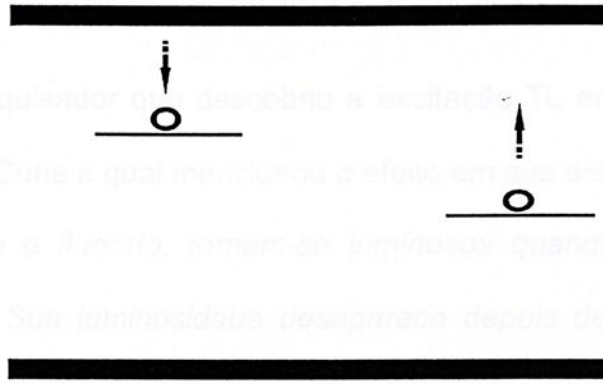


Figura 2: Esquema representativo da fototransferência.

A fototransferência de armadilhas profundas para armadilhas rasas é exibida por muitos dos minerais termoluminescentes. Este fenômeno pode ser um complicador na determinação de doses absorvidas naturais de materiais submetidos à luz solar intensa e por períodos prolongados.

2.4 – Aplicações gerais da termoluminescência

Existem duas principais aplicações da TL. Uma delas é a Dosimetria Termoluminescente (DTL) e a outra a datação TL de amostras arqueológicas e geológicas. Em ambas a quantidade de radiação absorvida pela amostra é revelada pela luz.

A principal diferença entre essas duas aplicações está na escolha dos materiais a serem estudados. Na dosimetria pode se escolher o material TL que melhor resposta tiver no intervalo de dose de interesse do estudo, quando submetido à ação da radiação ionizante; já na datação seleciona-se o material adequado dentre aqueles existentes no objeto, do qual se deseja determinar a idade.

2. 4. 1 – Dosimetria

O primeiro pesquisador que descobriu a excitação TL em cristais pela ação da radiação foi Mme. M. Curie a qual mencionou o efeito em sua dissertação de doutorado: *“Certos corpos, como o fluoreto, tornam-se luminosos quando aquecidos; eles são termo-luminescentes. Sua luminosidade desaparece depois de algum tempo, mas a capacidade de tornar-se luminoso novamente através do calor é restabelecida pela ação de uma faísca e também pela ação do radio (Ra). O Ra pode então restaurar nestes corpos sua propriedade termoluminescente”*. Pode ser notado, no entanto, que Mme. Curie não tentou correlacionar a quantidade de irradiação aplicada na amostra com a quantidade de TL emitida, o que é a base para a dosimetria TL.

Ao longo das ultimas décadas a dosimetria TL tem sido extensivamente investigada. Centenas de artigos são publicados anualmente, discutindo novos materiais e seu tratamento para a possibilidade de se obter melhor precisão em várias medidas de radiação. O principal material de aplicação na dosimetria termoluminescente (DTL) é o LiF, onde vários artigos são publicados estudando suas propriedades físicas e químicas.^{34, 35}

2. 4. 2 – Datação

O uso da TL na datação de amostras geológicas e arqueológicas é baseado na existência de material termoluminescente nas amostras, e uma pequena quantidade de materiais radioativos (Urânio, Tório e ^{40}K) em espécimes e no solo ao redor de onde foram coletadas as amostras e ainda soma-se a estes fatores a radiação cósmica.



2. 4. 2. 1 – Arqueologia

Em amostras arqueológicas como, por exemplo, cerâmica e objetos de argila, pode se assumir que foram queimadas em altas temperaturas durante a sua preparação, esgotando assim algum acúmulo anterior de portadores de carga, nas armadilhas. Naturalmente, o homem antigo tornou “o relógio TL” zerado e o acúmulo da TL resultante devido à radioatividade natural, iniciada. A medida da TL inclui a separação do material termoluminescente desejado (o mais comum é a separação do quartzo), e é medida a “TL natural”. Para traduzir a quantidade de termoluminescência natural em idade, é necessária uma calibração da “TL por unidade de dose de radiação” assim como a “dose por ano”. A TL por dose de radiação (isto é a sensibilidade) para uma dada amostra, é determinada pela medida da termoluminescência induzida pela exposição a uma quantidade conhecida de radiação ionizante. Este método é conhecido como o método de doses adicionais.

Existe um outro método, conhecido como método da pré-dose, onde a curva de emissão de um cristal de quartzo, extraído da cerâmica, ou de qualquer outro quartzo encontrado na natureza, não apresenta pico de emissão TL abaixo de 250°C, enquanto que um pedaço de quartzo irradiado no laboratório e, lido sem demora, apresenta um pico em cerca de 110°C, além de dois outros, um em 175°C e outro em 230°C.

O pico TL de 110°C no quartzo (não foi ainda observado semelhante em outros cristais) possui uma propriedade peculiar: se uma amostra, previamente irradiada a algumas centenas de rad em 400°C a 500°C por poucos minutos, a irradiação (entre 1 e 10 rad) subsequente produz um pico de 110°C aumentado proporcionalmente à dose prévia

recebida, isto é, sua sensibilidade aumenta proporcionalmente à dose da radiação anterior ao aquecimento. Deve ser enfatizado o fato de que, o tratamento térmico de 400°C a 500°C é essencial para essa mudança de sensibilidade. Esta propriedade pode ser usada na determinação da idade de peças arqueológicas.³⁶

2. 4. 2. 2 – Geologia

O uso da termoluminescência na geologia tem o mesmo princípio usado na datação arqueológica. As rochas, minerais, sedimentos e dunas (areia) incluem pequenas quantidades de elementos radioativos os quais podem excitar a TL em quantidades proporcionais ao tempo transcorrido desde a sua formação ou ainda quando a amostra teve o último aquecimento. Isto foi usado por Johnson (1961) para datar um evento de derramamento de lava. A lava quente remove a TL acumulada nas rochas próximas a ela; a TL medida é proporcional a dose acumulada e desde que a taxa de dose é constante, ela é proporcional ao tempo.³⁷

No caso da datação de dunas e sedimentos, o “zero da datação” se refere à época em que o material ficou exposto à luz solar, quando os mesmos sofreram o processo de branqueamento determinado pelo fenômeno da fototransferência, fenômeno este discutido anteriormente. Baseados nessas características, e também pela presença abundante de quartzo (material mais estudado na datação) nesses materiais, a datação de dunas e sedimentos foi realizada por alguns pesquisadores.^{38,}

39, 40

2. 5 – Estudo da cinética

A forma, a posição e a intensidade do pico TL estão relacionados aos vários parâmetros de aprisionamento e estados de aprisionamento responsáveis pela emissão TL. Os mais importantes parâmetros a serem determinados são a profundidade da armadilha E (eV), fator de frequência s (s^{-1}), e a ordem da cinética b . As curvas de emissão são geralmente analisadas do ponto de vista da cinética envolvida no fenômeno da termoluminescência.⁴¹

A cinética de primeira ordem é caracterizada pelo fato de que os elétrons liberados de suas armadilhas não dependem da concentração de centros de recombinação. Já para a cinética de segunda ordem os elétrons liberados dependem da concentração de centros para se recombinar.

2. 5. 1 – Cinética de primeira ordem

O modelo que dá início à explicação da cinética da termoluminescência (TL) é o modelo de Randall e Wilkins,²⁷ onde eles consideram a ocorrência do pico TL devido à liberação térmica dos elétrons das armadilhas e sua subsequente recombinação com buracos aprisionados em centros de recombinação. Em um tempo t (s), a temperatura do material é T (K) e a concentração de elétrons em uma única armadilha é n (cm^{-3}). A taxa de liberação de elétrons por unidade de tempo em uma temperatura T (K) é dada por:

$$-\frac{dn}{dt} = n S e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)}$$

onde k (e $V K^{-1}$) é a constante de Boltzmann.

2. 5. 2 – Cinética de segunda ordem

Para o caso de igual probabilidade de rearmadilhamento e recombinação, a taxa de liberação de elétrons por unidade de tempo em uma temperatura T(K) é dada por:

$$-\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^2 S}{N} \right) e^{\left(\frac{-E}{kT} \right)} \quad 2$$

onde N (cm⁻³) é a concentração de armadilhas.

2. 5. 3 – Cinética de ordem geral

Em vários casos, a forma da curva de emissão não se ajusta nem à cinética de primeira ordem nem na de segunda ordem, como esperado das equações 1 e 2, respectivamente. Isto leva a sugestão de um caso geral para o qual a taxa de liberação de elétrons de seu nível de armadilha pode ser escrita como:

$$-\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{\left(\frac{-E}{kT} \right)} \quad 3$$

onde b é a ordem da cinética e S' o fator pré-exponencial, o qual tem unidade de cm³ (b-

1) s⁻¹.⁴²

A partir das equações descritas anteriormente, tornou-se possível a determinação de parâmetros, onde somente um tipo de armadilha e um tipo de centro estão envolvidos. Em um trabalho desenvolvido por Haperin e Braner⁴³ esses

parâmetros podem ser calculados fazendo o uso de um fator de simetria μ_g definido pela equação 4:

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} \quad 4$$

Dêlta(δ) é o valor da meia largura do pico após a temperatura de máximo (T_g) e omega (ω) é a meia largura total do pico, como mostra a figura 3.

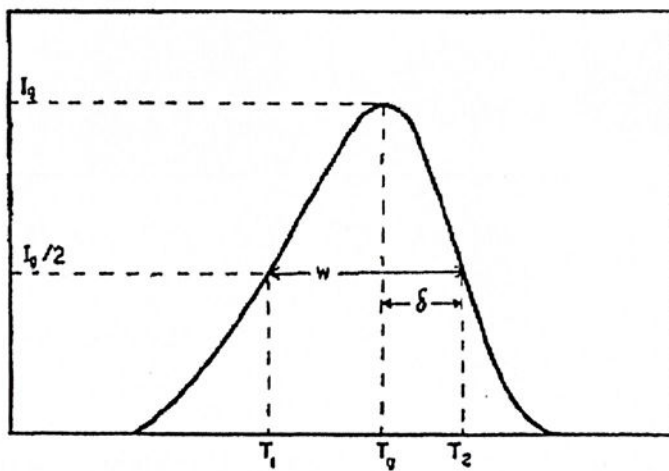


Figura 3: Mostra um pico isolado. $\omega = T_2 - T_1$ e $\delta = T_2 - T_g$.

Quando os valores do fator de simetria são de aproximadamente 0,42 e 0,52, então caracterizam um pico de primeira e segunda ordem respectivamente. O cálculo da energia de ativação E pode ser feito pela equação 5.

$$E = \left(\frac{q}{\delta} \right) k T_g^2 \quad 5$$

onde o valor de q é calculado pela forma do pico de emissão TL e T_g é a temperatura de máximo como mostra a figura 3. Tendo calculado a energia de ativação, o cálculo do fator de frequência s é feito pela equação 6.

$$\frac{RE}{kT_g^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_g}\right) \quad 6$$

na equação acima, R é a taxa de aquecimento e s é o fator de frequência.⁴⁴



Figura 4. Quelônios originários das Américas do Sul e Central.

3.2 – Métodos experimentais

3.2.1 – Tratamento térmico (TT)

As amostras foram tratadas termicamente para determinar a composição da amostra e a energia de ativação.

O tratamento térmico (TT) foi realizado em um forno a vácuo, com o objetivo de eliminar a umidade e a contaminação da amostra. O intervalo de temperatura no qual foi feito o TT foi de 100 a 200 °C, com um passo de 20 °C.

O forno é pré-aquecido até a temperatura desejada, e quando o forno atinge a temperatura desejada, a amostra é colocada no forno. O tempo de exposição da amostra ao calor é de 1 hora.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais

3.1 – Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho são vidros vulcânicos (Obsidianas) originários das Américas do Sul e México.

Quanto à aparência, os mesmos são escuros como pode ser observado pela figura abaixo.



Figura 4: Obsidianas originárias das Américas do Sul e Central.

3.2 – Métodos experimentais

3.2.1 – Tratamento térmico (TT)

As amostras foram tratadas termicamente para determinar a composição dos picos de termoluminescência e calcular a energia de ativação.

O tratamento térmico (TT), feito com o intuito de se resolver o número de picos foi realizado conforme os seguintes passos. O intervalo de temperatura no qual foi feito o TT foi determinado pelo intervalo de temperatura onde se encontra o pico de emissão TL que se deseja estudar.

O forno é pré-aquecido até a temperatura inicial do TT, e quando o forno se estabiliza à temperatura desejada, isto leva geralmente 20 minutos, a amostra é colocada dentro dele sobre papel alumínio e deixada a essa temperatura durante 1

minuto. A amostra é retirada do forno e então se faz a leitura TL. Aumenta-se a temperatura em 10°C e repete-se o mesmo processo descrito anteriormente. A temperatura é aumentada de 10 em 10 graus, repetindo sempre o mesmo processo com as amostras até que se chegue a última temperatura do TT.

Com o objetivo de se calcular a energia de ativação de um pico TL desejado, usou-se os dados obtidos pelo processo descrito anteriormente, diferenciando-se apenas na construção do gráfico.

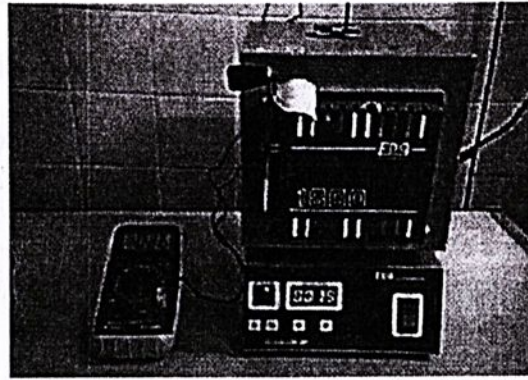


Figura 5: Forno e multímetro utilizados no tratamento térmico.

Todos os tratamentos térmicos foram realizados em um forno da marca EDG Equipamentos modelo EDGCON 3P 1800 mostrado na figura 5. O forno foi calibrado com o auxílio de um multímetro da marca Minipa ET – 2040, onde a leitura no multímetro foi feita por um termopar do tipo K (cromel – alumel) colocado dentro do forno bem próximo ao local de colocação da amostra.

As amostras em forma de pó foram colocadas sobre papel alumínio para serem levadas ao forno em todos os TT descritos anteriormente.

3. 2. 2 – Irradiação das amostras

As amostras foram irradiadas por três fontes distintas: exposição aos raios solares, radiação ultravioleta (UV) e raios γ .

Com o objetivo de se observar o comportamento TL das amostras com exposição à radiação solar, as mesmas foram colocadas ao sol sobre placas petri de vidro, durante intervalos de tempo determinados e depois feita a leitura TL.

A exposição das amostras à luz UV foi feita por uma lâmpada comercial de Hg de 500W (potência nominal) com raia espectral centrada em 253,6 nm. As amostras foram colocadas no irradiador sobre papel alumínio a uma distância de 30 cm da lâmpada (figura 6).

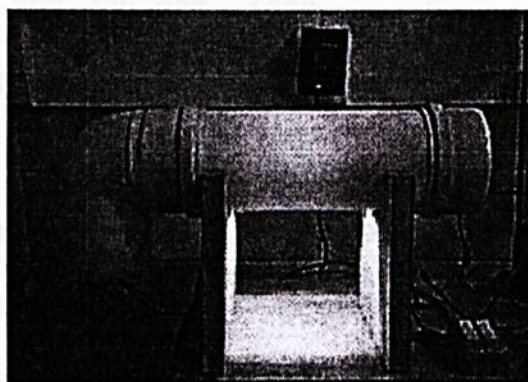


Figura 6: Sistema de irradiação UV.

A terceira fonte usada na irradiação das amostras foi uma fonte de raios γ de ^{60}Co , instalada no Instituto de Física da USP/São Paulo, com um intervalo de dose que variou de 10^2Gy a 10^4Gy .

As amostras com radiação natural foram expostas a essas doses adicionais com a intenção de se verificar o crescimento do sinal TL.

3. 2. 3 – Preparação das amostras

As amostras foram preparadas de duas maneiras diferentes: em forma de placas e em pó. Com o objetivo de se observar a influência do gradiente térmico na temperatura de pico nas leituras de termoluminescência, as amostras foram preparadas em forma de placas. Na preparação das placas, os blocos de Obsidianas foram cortados em um aparelho da *South Bay Technology inc.* (SBT), modelo 650, com uma serra diamantada P/N DWH4123 de 4" X 0,012" (figura 7 (a)). As placas obtidas tiveram uma superfície de 1mm^2 com uma espessura de aproximadamente 1mm. Essas placas tiveram suas superfícies polidas com o auxílio de um aparelho da *Buerhler* modelo METASERVER 2000 Grinder/Polisher (figura 7 (b)), onde foram usadas sucessivas lixas d'água de números 220, 400, 600 e 1000 respectivamente, com fluxo contínuo de água durante trinta minutos em cada uma das lixas.

O polimento final foi obtido usando um pano embebido com uma solução de óxido de cério, também usando o mesmo aparelho, durante o mesmo intervalo de tempo citado anteriormente, sem o fluxo de água. Em todo o processo de polimento as amostras foram fixadas a um suporte de metal com cera de abelha.

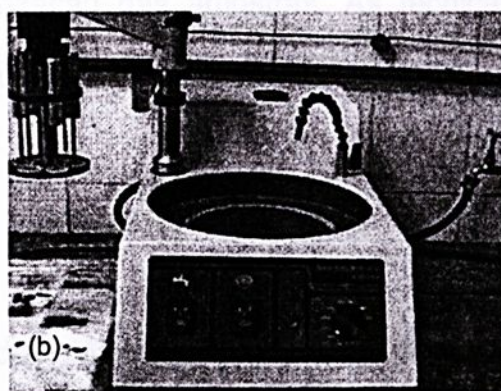
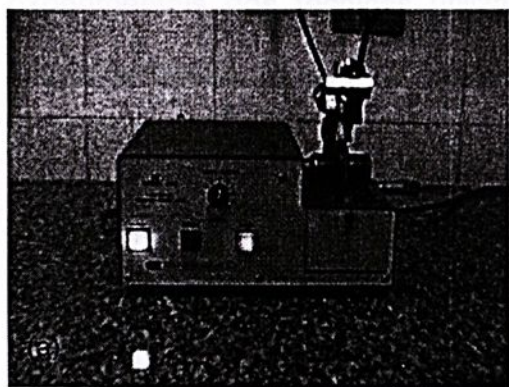


Figura 7: (a) Aparelho usado no corte das placas de obsidianas. (b) Aparelho usado no polimento das placas de obsidianas.

Na preparação das amostras em pó, os blocos de Obsidianas foram pulverizados em um almofariz (figura 8 (C)) e os grãos de dimensões entre 0,180mm e 0,075mm foram selecionados usando peneiras analíticas (figura 8 (D)). Os grãos com as dimensões citadas anteriormente foram selecionados exclusivamente para as leituras de termoluminescência. Os grãos com dimensões inferiores a 0,075mm foram selecionados para as medidas de difração de raios X (DRX).

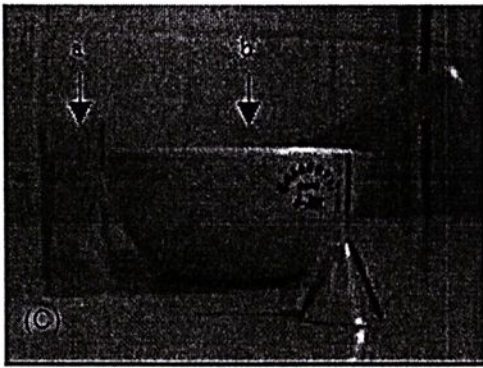


Figura 8: (C) (a) Bastão de lucite usado como padrão de medida e (b) almofariz. (D) Peneiras analíticas usadas na seleção dos grãos para leitura TL.

3. 3 – Técnicas de caracterização utilizadas

Nas seções subseqüentes serão apresentados conceitos básicos e detalhes experimentais das técnicas utilizadas na caracterização das amostras. As técnicas utilizadas foram: difração de raios X (DRX) e termoluminescência (TL).

3. 3. 1 – Difração de Raios X (DRX)

Em 1912, W, L. Bragg estudou a difração de raios X por cristais. Assim como outras radiações eletromagnéticas, raios X são espalhados ao atravessar o material

devido à interação entre o vetor elétrico da radiação X e os elétrons do material. Quando os raios X são espalhados por um cristal, devido ao ordenamento dos átomos (figura 9), ocorre interferência (tanto construtiva quanto destrutiva) entre os feixes espalhados, uma vez que os centros espalhadores possuem mesma ordem de magnitude do comprimento de onda λ da radiação X.⁴⁵ Um padrão de difração é então obtido.

Segundo a lei de Bragg, a interferência será construtiva quando:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

Onde n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios X monocromáticos, d_{hkl} é o espaçamento interplanar do cristal, hkl são os índices de Miller do plano e θ é o ângulo de difração de Bragg.

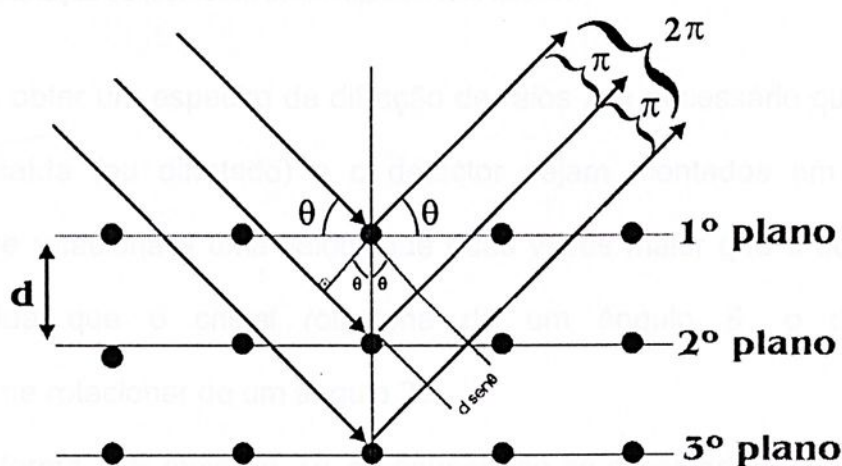


Figura 9: Difração de raios X.

Um espectrofotômetro de raios X consiste de um monocromador, composto por um par de colimadores que possuem a mesma função de uma fenda em instrumentos ópticos, e um elemento dispersivo (figura 10). O elemento dispersivo é o cristal em análise, que é posicionado sobre um goniômetro de forma que o ângulo entre o cristal e

o feixe de raios X colimado incidente possa ser variado e precisamente detectado. Em qualquer posição angular do goniômetro, apenas serão difratados comprimentos de onda que satisfaçam a equação anterior.

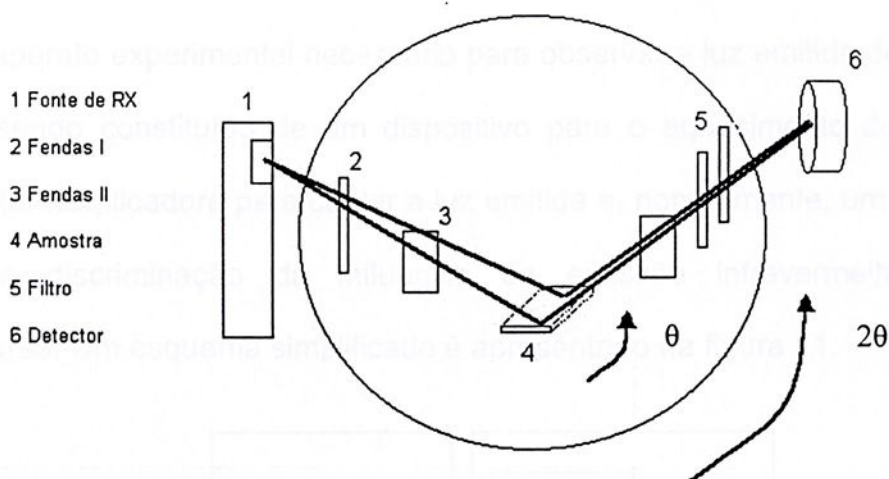


Figura 10: Representação esquemática de um aparelho de raios X.

Para se obter um espectro de difração de raios X é necessário que o colimador do feixe de saída (ou difratado) e o detector sejam montados em um segundo goniômetro que rotaciona a uma velocidade duas vezes maior que a do primeiro. Ou seja, à medida que o cristal rotaciona de um ângulo θ , o detector deve simultaneamente rotacionar de um ângulo 2θ .

Dessa forma, por meio de 2θ e conhecendo-se o comprimento λ dos raios X incidentes, podemos calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo, que dependem das dimensões da célula unitária.

Amostras em forma de pó foram analisadas num difratômetro com anodo rotatório da marca Rigaku Rotaflex – Ru 200B, radiação $\text{CuK}\alpha$ e $0,02^\circ$ de passo no goniômetro.

3. 3. 2 – Termoluminescência

As medidas de termoluminescência foram realizadas utilizando-se um aparelho leitor TL comercial da marca Harshaw, série 3500.

O aparato experimental necessário para observar a luz emitida de materiais TL é simples, sendo constituído de um dispositivo para o aquecimento do material, uma válvula fotomultiplicadora para captar a luz emitida e, normalmente, um filtro óptico que permite a discriminação da influência da emissão infravermelha a elevadas temperaturas. Um esquema simplificado é apresentado na figura 11.

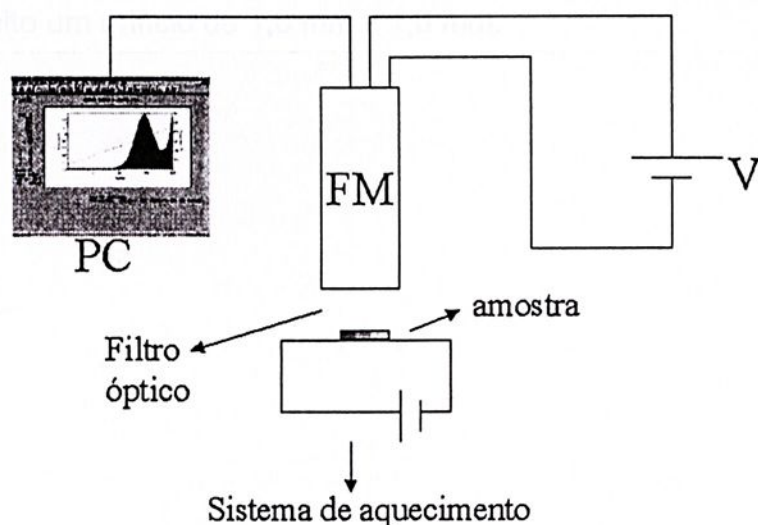


Figura 11: Esquema simplificado de um sistema leitor TL

O método de aquecimento consiste em colocar o material sobre uma lâmina metálica (liga de platina) que é alimentada por uma corrente elétrica. O intervalo de temperatura em que esse aparelho opera é de 25°C a 500°C . A taxa de aquecimento pode variar de 1°C a 25°C/s .

Capítulo 1 A fotomultiplicadora opera em um intervalo de voltagem de 500V a 1500V, com fluxo de N₂ entre ela e a amostra, com o objetivo de evitar o sinal espúrio devido à presença de oxigênio e vapor de água durante o aquecimento da amostra.

2. O filtro óptico usado nas medidas de TL foi de 690nm da *Andover Corporation* número 700FL07 – 50S. Todas as medidas de termoluminescência foram realizadas em um intervalo de temperatura de 50°C a 450°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/s e a fotomultiplicadora sendo alimentada por 700V.

Para cada leitura do material na forma de pó foram utilizados em média 11,0 mg do material, usando como padrão de medida da quantidade de amostra um bastão de lucite, onde foi feito um orifício de 1,0 mm x 1,0 mm.



Figura 12 Termoluminescência de pó

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4. 1 – Apresentação dos resultados

4. 1. 1 – Difratoograma de raios X

Inicialmente com o objetivo de verificar se as estruturas das amostras estudadas neste trabalho se tratavam de estruturas amorfas, foram realizadas medidas de raio X, dando assim o primeiro passo para a caracterização das Obsidianas.

O difratograma de raio X foi obtido para as amostra do Chile, do México e Y – 42 com a intenção de se observar o grau de cristalinidade da estrutura dessas obsidianas. Com o resultado mostrado pela figura 12 podemos dizer que se trata de estruturas vítreas por apresentar um alo, centrado em aproximadamente 23° , característico de difração de raios X de materiais amorfos. Foram observados picos de cristalização da matriz vítrea, marcadamente em 28° . Estas formações de microcristais não foram identificadas.

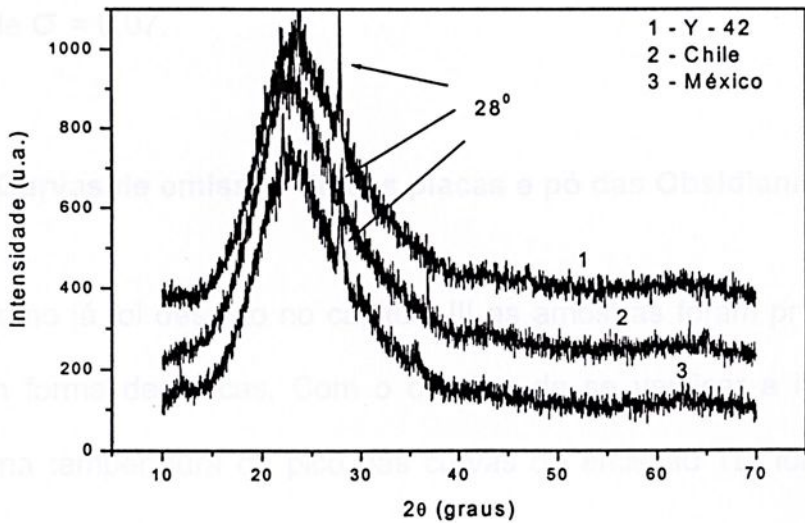


Figura 12: Difratoogramas de raio X.

4.1. 2 – Medidas de dispersão do dosador para medidas TL

Para todas as medidas de termoluminescência que serão apresentadas nas próximas seções foi utilizado um bastão de lucite, mostrado na figura 8 (a), como padrão de medida. Com a intenção de se calcular a quantidade de amostra utilizada em cada leitura TL foram feitas medidas de dispersão, cujos resultados estão tabelados abaixo.

Nº de medidas	Massa (mg)	Nº de medidas	Massa (mg)	Nº de medidas	Massa (mg)	Nº de medidas	Massa (mg)	Nº de medidas	Massa (mg)
1	10,5	11	10,6	21	11	31	10,4	41	11,2
2	10,5	12	10,5	22	11,8	32	10,2	42	11,9
3	11,5	13	12,1	23	10,5	33	10,7	43	11,2
4	10,9	14	11,2	24	10,6	34	11,4	44	10,3
5	11	15	10,8	25	10,5	35	11	45	10,4
6	10,9	16	11,1	26	10,6	36	11,2	46	11,2
7	10,9	17	10,2	27	11,1	37	10,7	47	10,6
8	10,5	18	10,7	28	10,9	38	11,2	48	11,9
9	11,6	19	11,9	29	10,6	39	11,8	49	11,5
10	10,1	20	10,2	30	11,2	40	10,9	50	11,3

Tabela 1: Mostra a dispersão do dosador usado como padrão das medidas.

O valor médio da quantidade de amostra utilizado é de 10,95 mg com um desvio padrão de $\sigma = 0,07$.

4.1. 3 – Curvas de emissão TL das placas e pó das Obsidianas

Como já foi descrito no capítulo III as amostras foram preparadas em forma de pó e em forma de placas. Com o objetivo de se verificar a influência do gradiente térmico na temperatura de pico das curvas de emissão TL, foram feitas medidas de

termoluminescência comparando as curvas de emissão das amostras em pó e em placas.

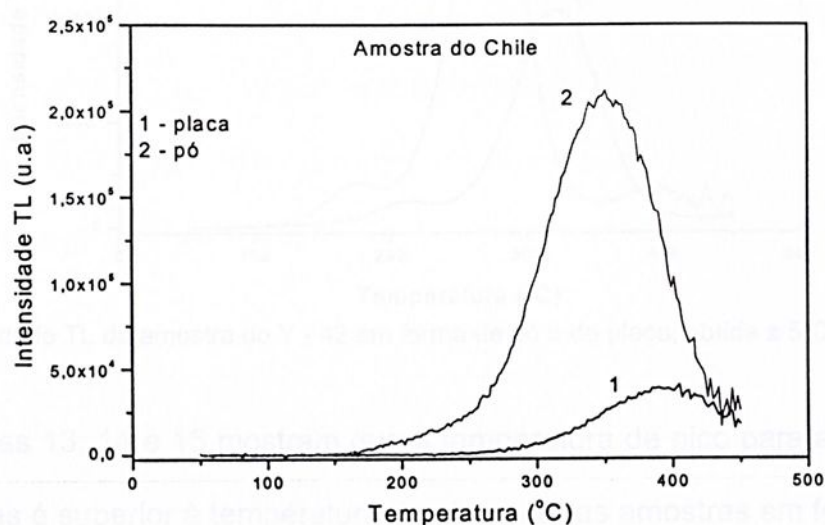


Figura 13: Intensidade TL da amostra do Chile em forma de pó e de placa, obtida a 5°C/s.

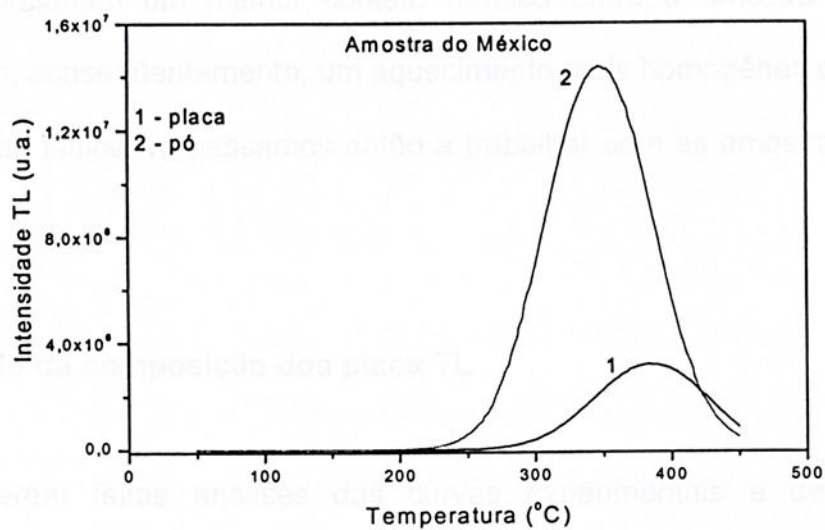


Figura 14: Intensidade TL da amostra do México em forma de pó e de placa, obtida a 5°C/s.

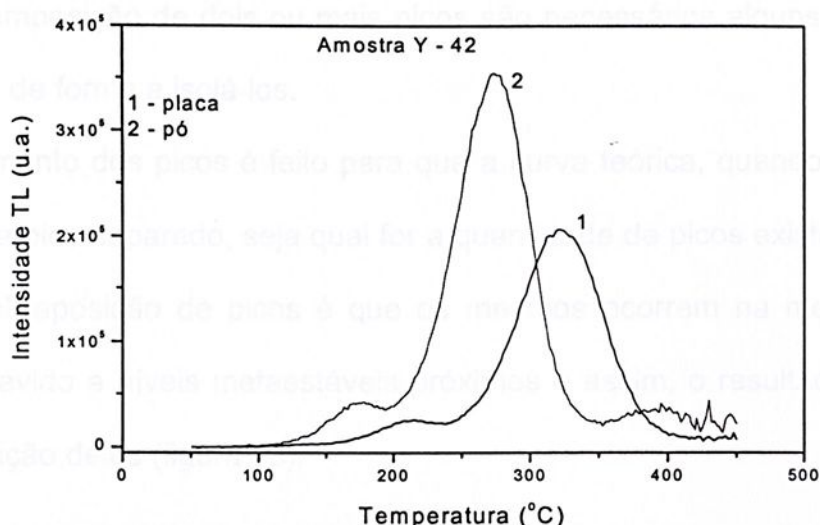


Figura 15: Intensidade TL da amostra do Y - 42 em forma de pó e de placa, obtida a 5°C/s.

As figuras 13, 14 e 15 mostram que a temperatura de pico para as amostras em forma de placas é superior à temperatura de pico para as amostras em forma de pó.

Essas mudanças na temperatura de pico ocorrem por causa do gradiente térmico, pois os grãos das amostras em pó, de dimensões descritas no capítulo anterior, proporcionam um melhor contato térmico entre a amostra e a placa de aquecimento, e, conseqüentemente, um aquecimento mais homogêneo da mesma.

Com esse indicativo passamos então a trabalhar com as amostras somente em forma de pó.

4. 1. 4 – Estudo da composição dos picos TL

Para serem feitas análises das curvas experimentais e determinação de parâmetros importantes, tais como: energia de ativação E , fator de frequência s e, ainda, estudar a cinética do processo TL é necessário que este estudo seja feito sobre um único pico de emissão. Para verificar se o pico de interesse trata-se de um único

pico ou é a composição de dois ou mais picos são necessários alguns procedimentos experimentais, de forma a isolá-los.

O isolamento dos picos é feito para que a curva teórica, quando necessário, se ajuste em cada pico separado, seja qual for a quantidade de picos existentes. O motivo que leva à sobreposição de picos é que os mesmos ocorrem na mesma região de temperatura devido a níveis metaestáveis próximos e assim, o resultado da medida é uma sobreposição deles (figura 16).

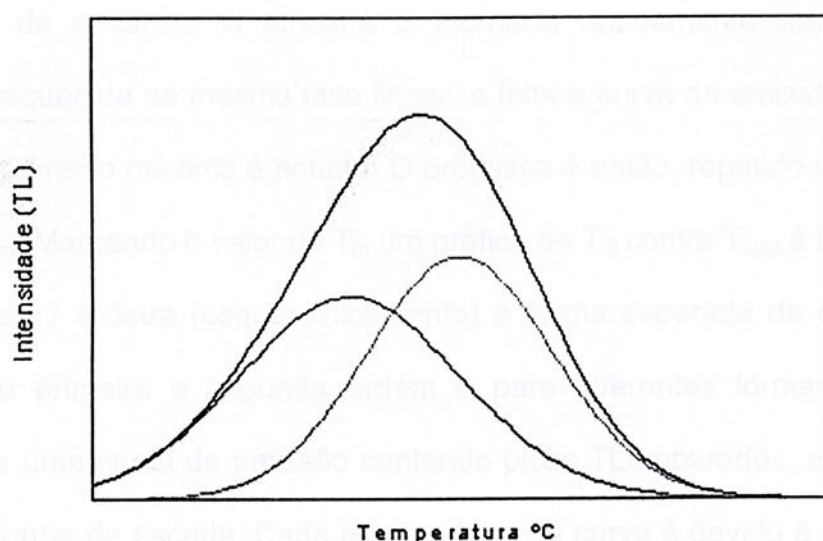


Figura 16: Curvas ilustrando a sobreposição de picos.

Um método para a resolução do número de picos foi sugerido por Mckeever⁴⁶ no qual a posição do pico TL é monitorada com o aumento da temperatura de tratamento térmico (T_{stop}). O valor da temperatura de máximo (T_m) para o pico de primeira ordem é independente da concentração inicial de cargas aprisionadas. As complicações aumentam quando a cinética não é de primeira ordem, onde uma mudança na posição do pico é observada quando a concentração inicial de cargas aprisionadas é reduzida;

mesmo assim é uma característica do processo que somente uma pequena mudança em T_m é observada para uma mudança inicial na ocupação de armadilhas. Grandes mudanças em T_m ocorrem somente quando a população de armadilhas é substancialmente alterada. Mckeever usa esta intensidade de T_m para pequenas mudanças na população de armadilhas acompanhando a mudança na posição do primeiro máximo na curva de emissão quando o T_{stop} é aumentado.

A técnica começa pelo aquecimento de uma amostra previamente irradiada, em uma taxa linear para uma temperatura T_{stop} correspondente à temperatura do início do primeiro pico de emissão. A amostra é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente e reaquecida na mesma taxa linear, e feita a curva de emissão (TL) restante. A posição do primeiro máximo é notada. O processo é então, repetido usando um novo valor para T_{stop} . Marcando o valor de T_m um gráfico de T_m contra T_{stop} é feito.

A figura 17 mostra (esquemáticamente) a forma esperada da curva $T_m - T_{stop}$, para picos de primeira e segunda ordem e para diferentes formas de curvas de emissão. Para uma curva de emissão contendo picos TL separados, a curva $T_m - T_{stop}$ resultará em forma de escada. Cada região plana na curva é devido à presença de um pico individual. ⁴⁶



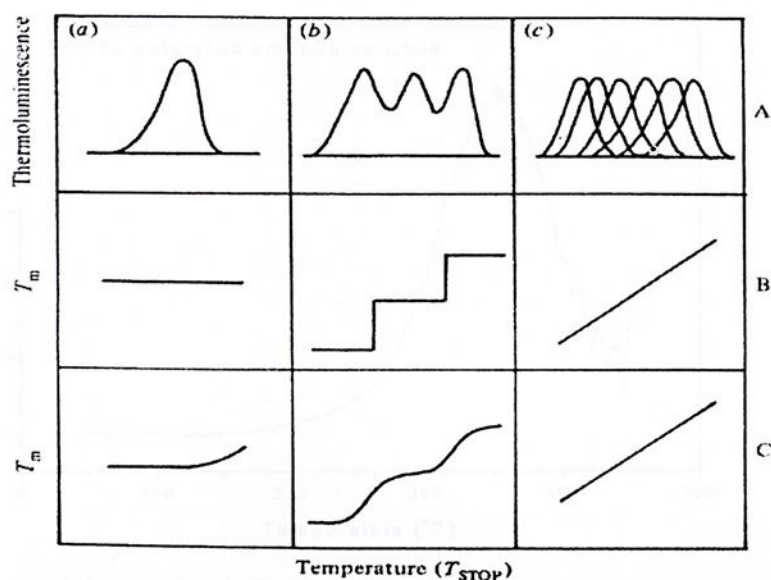


Figura 17: Esquema da curva $T_m - T_{stop}$ para termoluminescência de primeira (linha B) e segunda ordem (linha C). A coluna (a) mostra um único pico e a curva $T_m - T_{stop}$ correspondente à cinética de primeira e segunda ordem. A coluna (b) mostra a curva $T_m - T_{stop}$ em forma de escada como resultado da sobreposição de picos. Uma sobreposição próxima, ou uma distribuição quase contínua de picos (coluna c) produz uma linha com inclinação $\sim 1,0$. (McKeever, 1985)⁴⁶

Com o auxílio do método $T_m - T_{stop}$ descrito nos parágrafos anteriores fizemos as medidas necessárias para estudarmos a composição dos picos de interesse de nossas amostras. Para cada amostra, Chile, México e Y – 42, foi escolhido um intervalo de temperatura onde se encontra o pico que se deseja estudar.

Na amostra do Chile o pico escolhido para o tratamento térmico (TT) se encontra no intervalo de temperatura de 300°C a 400°C, como mostra a figura 18. O TT foi realizado de acordo com o que foi descrito no capítulo III.



Figura 18: Gráfico da $T_m - T_{stop}$ para amostra do Chile

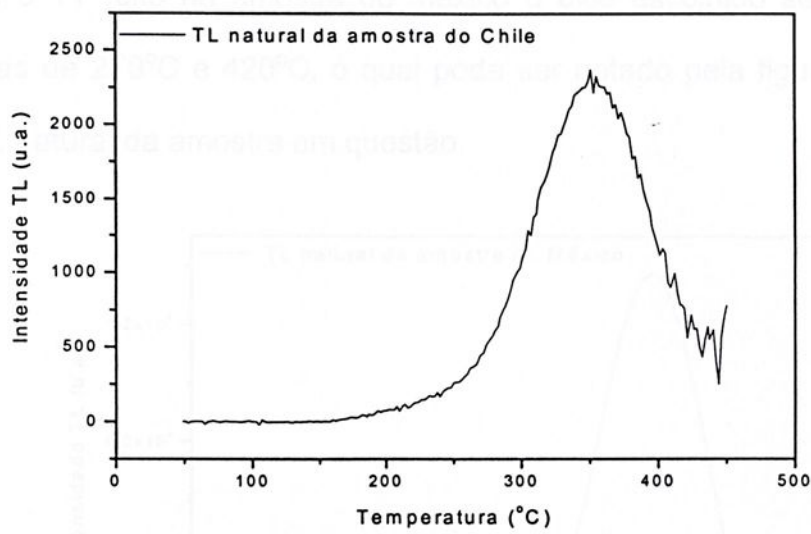


Figura 18: Curva TL natural da amostra do Chile, obtida a 5°C/s.

Pode ser observado pela figura 19 que o pico estudado, trata-se da composição de dois picos, pois podemos considerar um patamar à temperatura de 370°C e outro à temperatura de 405°C.

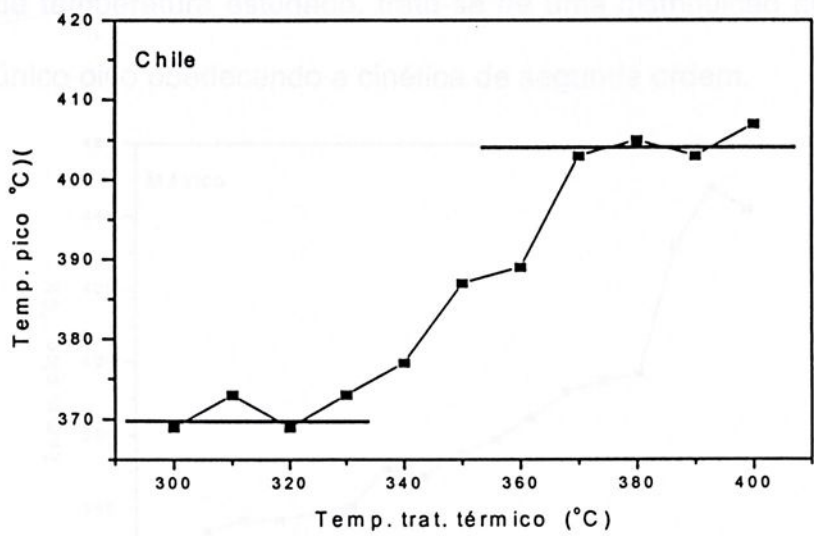


Figura 19: Curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra do Chile.

Para o TT feito na amostra do México o pico escolhido se encontra entre as temperaturas de 270°C e 420°C, o qual pode ser notado pela figura 20 que mostra a emissão TL natural da amostra em questão.

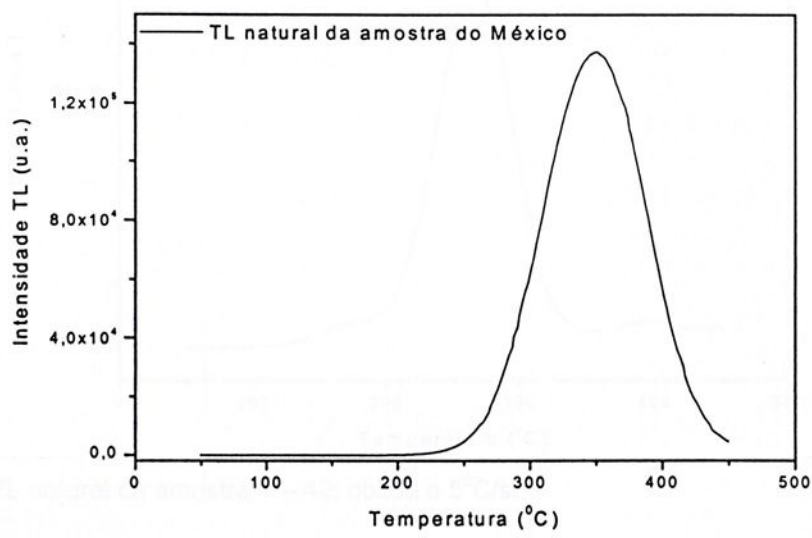


Figura 20: Curva TL natural da amostra do México, obtida a 5°C/s.

A figura 21 mostra o $T_m - T_{stop}$ da amostra do México, pela qual podemos ver que no intervalo de temperatura estudado, trata-se de uma distribuição quase continua de picos ou um único pico obedecendo a cinética de segunda ordem.

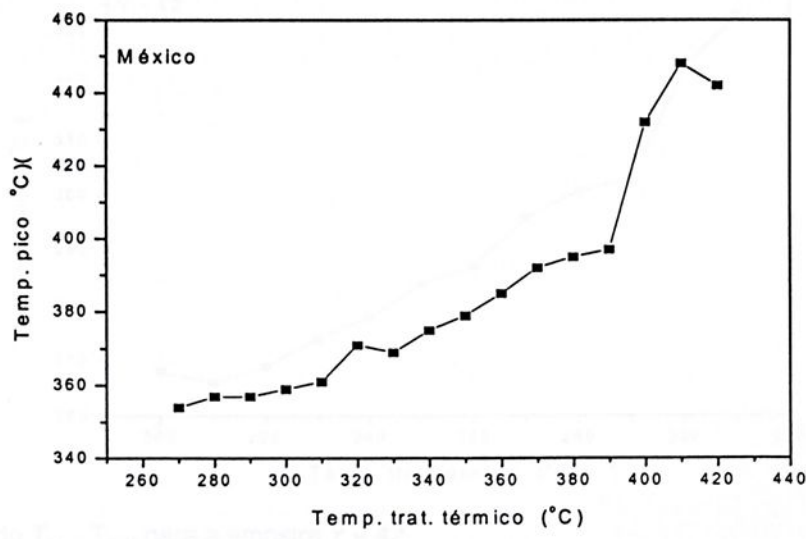


Figura 21: Curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra do México.



Para a amostra Y – 42 o pico escolhido se encontra entre as temperaturas de 200°C e 310°C como é mostrado na figura 22.

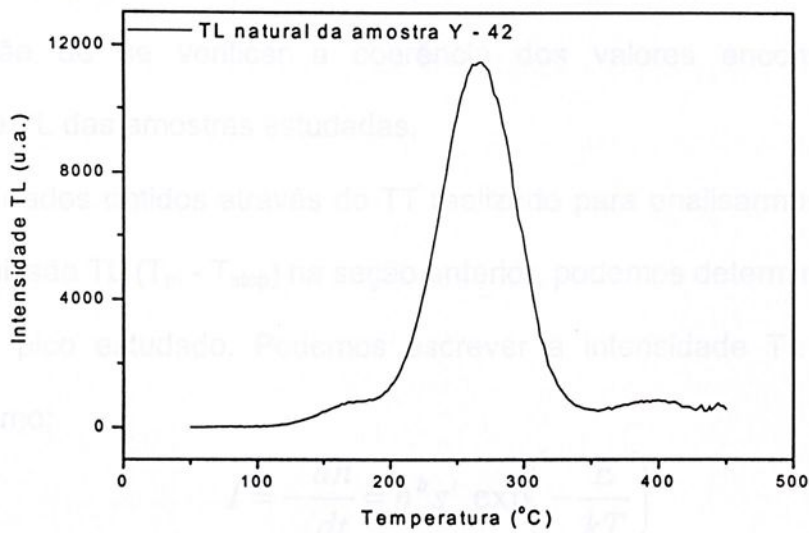


Figura 22: Curva TL natural da amostra Y – 42, obtida a 5°C/s.

Com relação à curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra Y – 42 (figura 23) o que observamos é uma distribuição quase continua de picos.

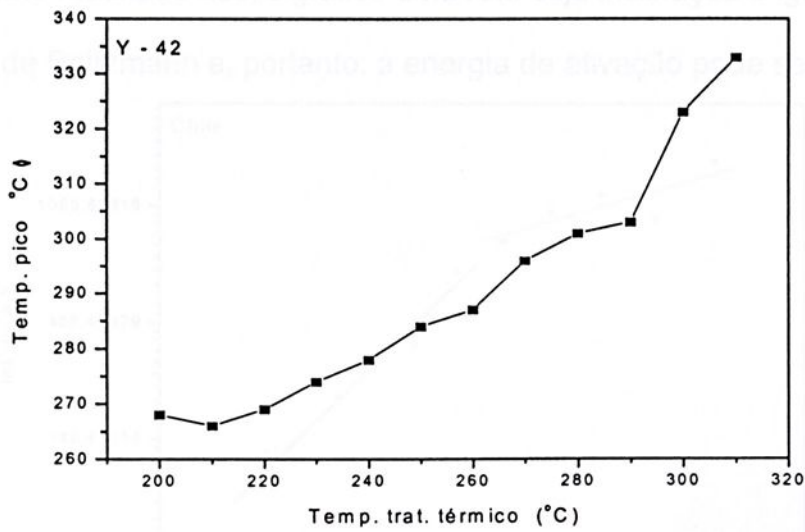


Figura 23: Curva do $T_m - T_{stop}$ para a amostra Y – 42.

4.1. 5 – Cálculo da energia de ativação

A determinação da energia de ativação dos picos de emissão TL foi realizada com a intenção de se verificar a coerência dos valores encontrados, com o comportamento TL das amostras estudadas.

Com os dados obtidos através do TT realizado para analisarmos a composição de picos de emissão TL ($T_m - T_{stop}$) na seção anterior, podemos determinar a energia de ativação E do pico estudado. Podemos escrever a intensidade TL em função da temperatura como:

$$I = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad 7$$

Considerando-se outros parâmetros constantes, tais como fator pré-exponencial s' , ordem da cinética b e densidade de elétrons aprisionados n , podemos construir um gráfico do logaritmo da intensidade TL contra o inverso da temperatura de tratamento térmico, tendo como resultado desse gráfico uma reta cuja inclinação é igual a $-E/k$, onde k é a constante de Boltzmann e, portanto, a energia de ativação pode ser calculada.

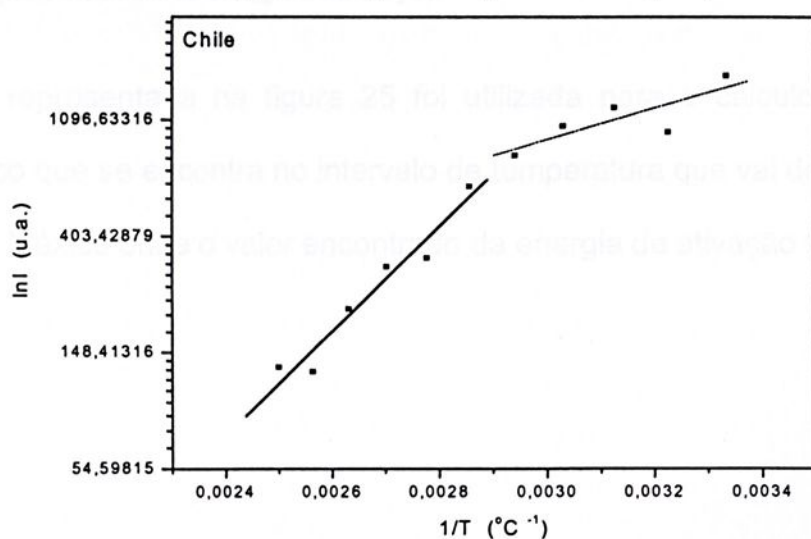


Figura 24: Curva para o cálculo da energia de ativação.

A figura 24 mostra duas retas onde suas inclinações foram utilizadas para calcular a energia de ativação da amostra do Chile como mencionado acima. O pico escolhido para o cálculo da energia de ativação se encontra no intervalo de temperatura de 300°C a 400°C. Como foi visto na seção 4.1.4 (figura 19) nesse intervalo, trata-se da composição de dois picos, por isso usou-se duas retas; uma para o intervalo de temperatura de 300°C a 340°C e outra de 350°C a 400°C e as energias de ativação calculadas foram 1,17 eV e 3,83 eV, respectivamente.

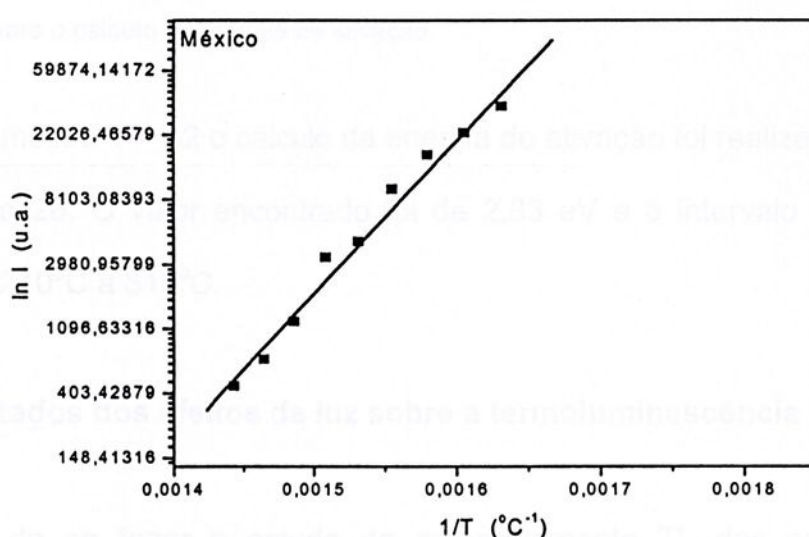


Figura 25: Curva para o cálculo da energia de ativação.

A reta representada na figura 25 foi utilizada para o cálculo da energia de ativação do pico que se encontra no intervalo de temperatura que vai de 330°C a 420°C da amostra do México onde o valor encontrado da energia de ativação foi 6,55 eV.

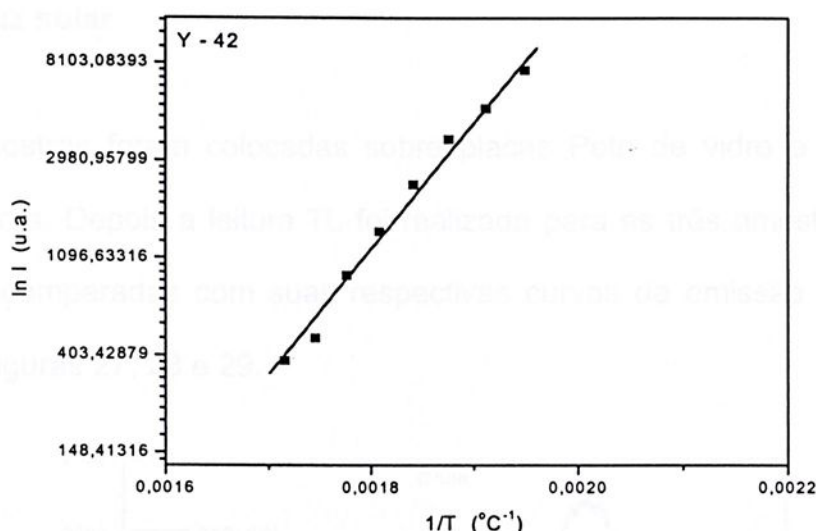


Figura 26: Curva para o cálculo da energia de ativação.

Para a amostra Y – 42 o cálculo da energia de ativação foi realizado utilizando-se a reta da figura 26. O valor encontrado foi de 2,83 eV e o intervalo de temperatura utilizada foi de 240°C a 310°C.

4. 1. 6 – Resultados dos efeitos da luz sobre a termoluminescência

A idéia de se fazer o estudo do comportamento TL das amostras com a exposição à luz solar e à luz UV, é de verificar a sua sensibilidade após serem expostas a esse tipo de radiação, pois a mesma poderá afetar a determinação da dose absorvida. Este estudo é um parâmetro importante para se determinar o quanto pode ser confiável a dose absorvida encontrada, por esta razão as amostras foram submetidas a diferentes condições experimentais como será descrito nas seções seguintes.

4. 1. 6. 1 – Luz solar

As amostras foram colocadas sobre placas Petri de vidro e expostas ao sol durante 3 horas. Depois a leitura TL foi realizada para as três amostras em estudo e foram então comparadas com suas respectivas curvas de emissão TL natural como mostram as figuras 27, 28 e 29.

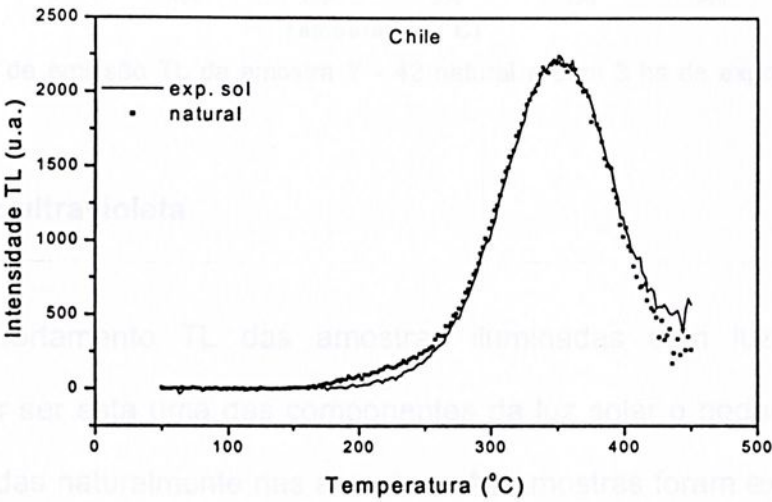


Figura 27: Curva de emissão TL da amostra do Chile natural e com 3 hs de exposição ao sol, obtida a 5°C/s.

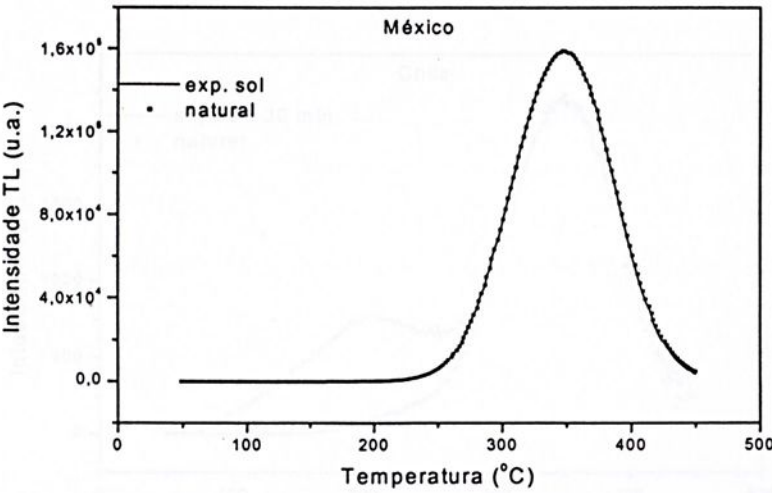


Figura 28: Curva de emissão TL da amostra do México natural e com 3 hs de exposição ao sol, obtida a 5°C/s.

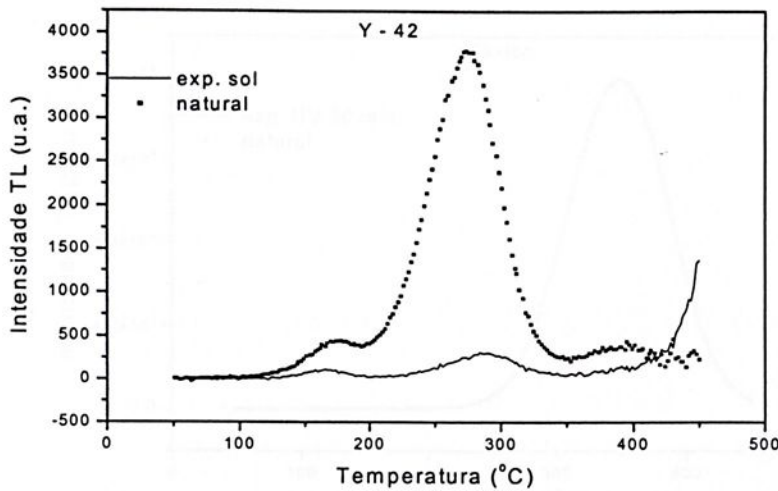


Figura 29: Curva de emissão TL da amostra Y - 42 natural e com 3 hs de exposição ao sol, obtida a 5°C/s.

4. 1. 6. 2 – Luz ultravioleta

O comportamento TL das amostras iluminadas com luz UV também foi monitorado por ser esta uma das componentes da luz solar e poder ter influência nas doses encerradas naturalmente nas amostras. As amostras foram expostas durante 30 minutos no aparelho descrito na seção 3. 2. 2 e depois foram feitas as leituras TL e suas curvas de emissão comparadas com a emissão TL natural.

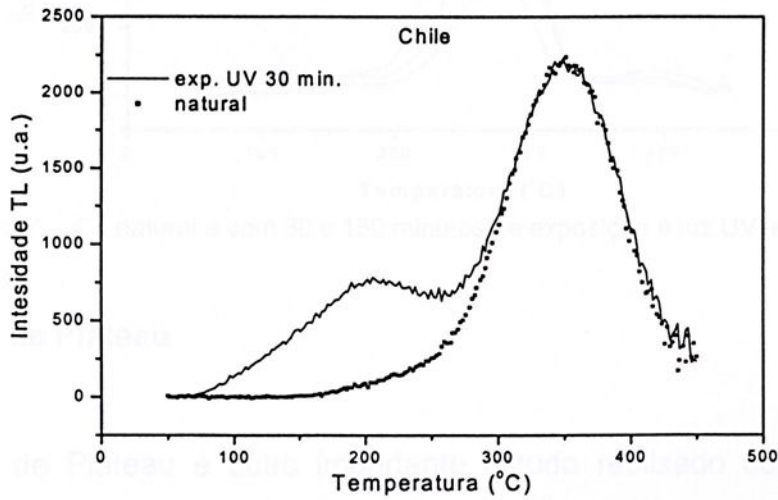


Figura 30: Amostra do Chile natural e com 30 minutos de exposição à luz UV, obtida a 5°C/s.

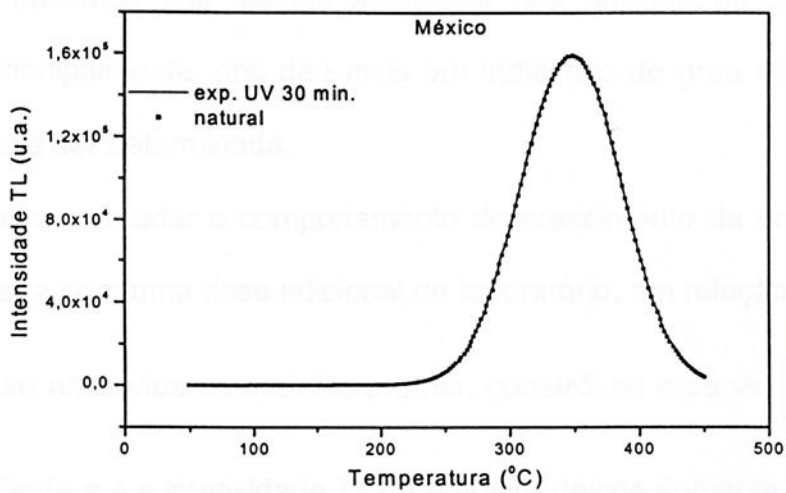


Figura 31: Amostra do México natural e com 30 minutos de exposição à luz UV, obtida a 5°C/s.

Por ter tido um comportamento diferente das outras amostras a amostra Y - 42 foi submetida a mais tempo de exposição à luz UV.

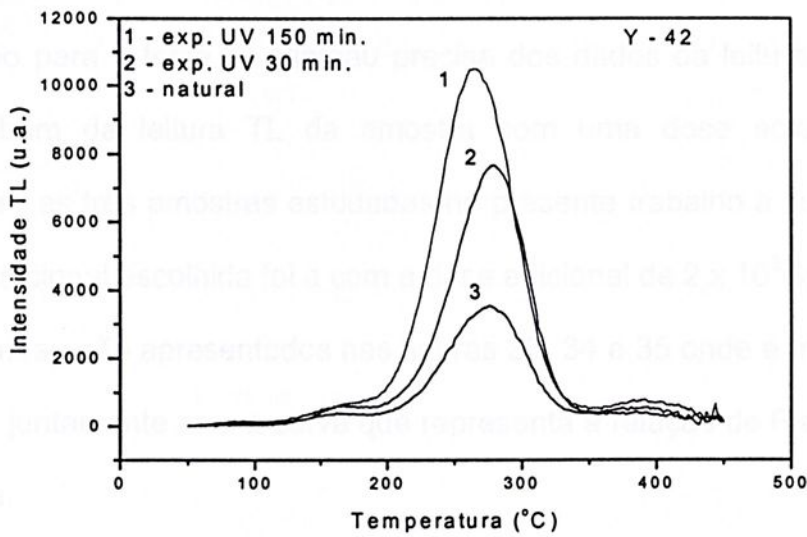


Figura 32: Amostra Y – 42 natural e com 30 e 150 minutos de exposição à luz UV, obtida a 5°C/s.

4. 1. 7 – Teste de Plateau

O teste de Plateau é outro importante estudo realizado com o intuito de se verificar a estabilidade térmica dos picos TL. Esse teste associado aos outros

experimentos descritos nas seções anteriores nos auxiliou na caracterização das amostras e, principalmente, nos deu mais um indicativo do grau de confiabilidade da dose absorvida a ser determinada.

Consiste em estudar o comportamento do crescimento da emissão TL de uma amostra irradiada com uma dose adicional de laboratório, em relação à emissão devida somente à dose absorvida natural. Para tanto, constrói-se a curva $\left(\frac{a}{b}\right)$ em função da temperatura. Onde **a** é a intensidade TL da amostra devida somente à dose natural e **b** é a intensidade TL da amostra devido à dose natural mais a dose de laboratório.

Considera-se que um pico TL é bom para a determinação da dose absorvida se sua temperatura estiver na região onde a relação $\left(\frac{a}{b}\right)$ é constante.⁴⁷

A relação para o teste de Plateau precisa dos dados da leitura TL da amostra natural e também da leitura TL da amostra com uma dose adicional dada em laboratório. Para as três amostras estudadas no presente trabalho a curva de emissão TL com dose adicional escolhida foi a com a dose adicional de 2×10^3 Gy. Os resultados do teste de Plateau são apresentados nas figuras 33, 34 e 35 onde é mostrada a curva de emissão TL juntamente com a curva que representa a relação de Plateau em função da temperatura.

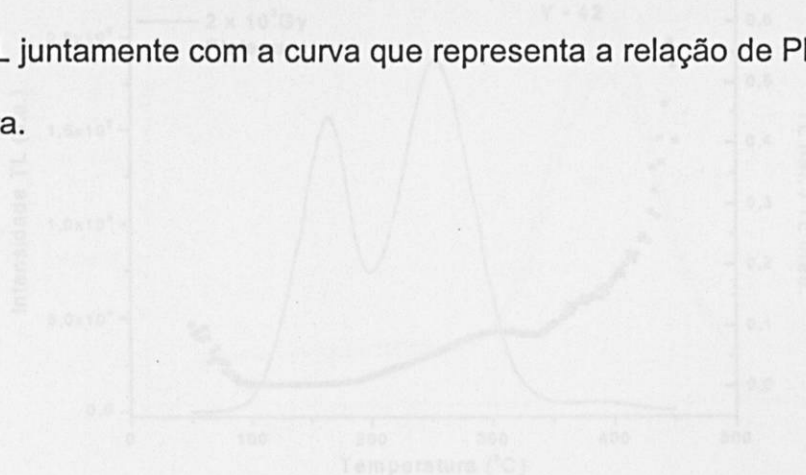


Figura 35: Curva de emissão TL e relação de Plateau de Y-42, obtida a 5°C/s.

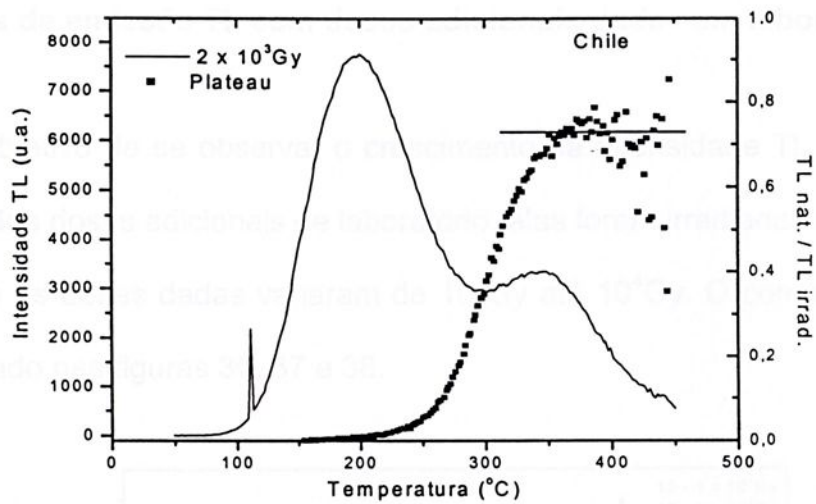


Figura 33: Curva de emissão TL e relação de Plateau do Chile, obtida a 5°C/s.

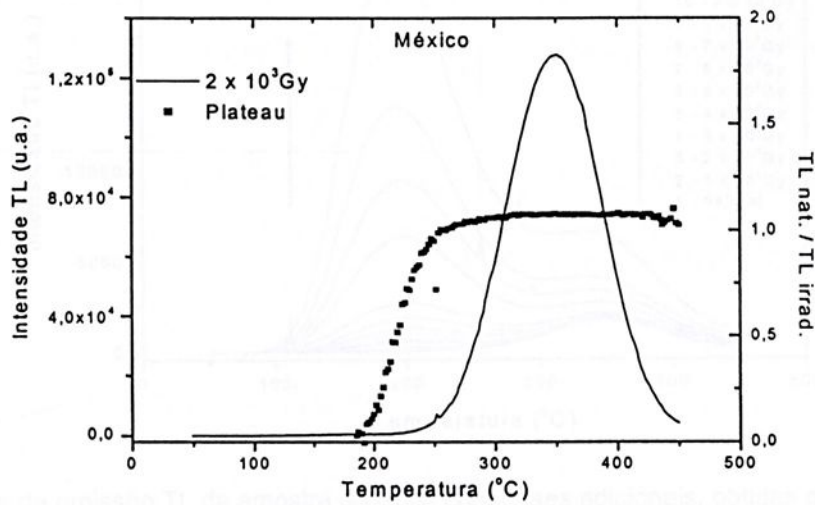


Figura 34: Curva de emissão TL e relação de Plateau do México, obtida a 5°C/s.

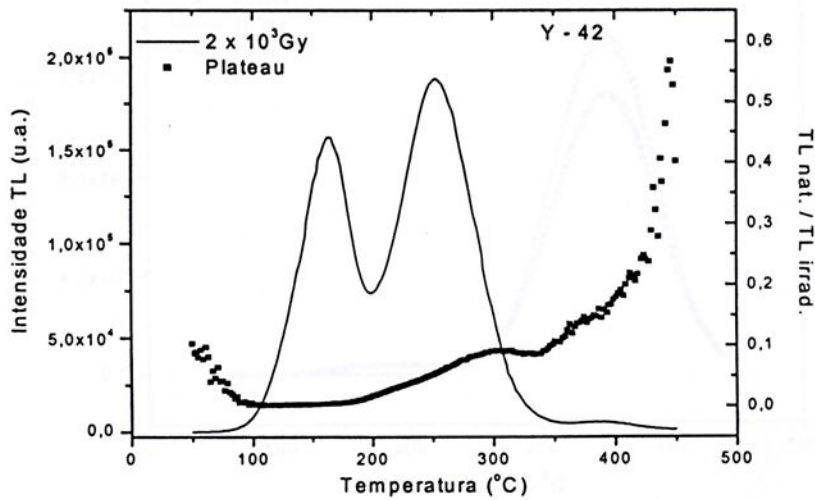


Figura 35: Curva de emissão TL e relação de Plateau de Y - 42, obtida a 5°C/s.

4. 1. 8 – Curvas de emissão TL com doses adicionais dadas em laboratório

Com o objetivo de se observar o crescimento da intensidade TL das amostras, após serem dadas doses adicionais de laboratório, elas foram irradiadas com uma fonte de raios γ onde as doses dadas variaram de 10^2 Gy até 10^4 Gy. O comportamento das amostras é notado nas figuras 36, 37 e 38.

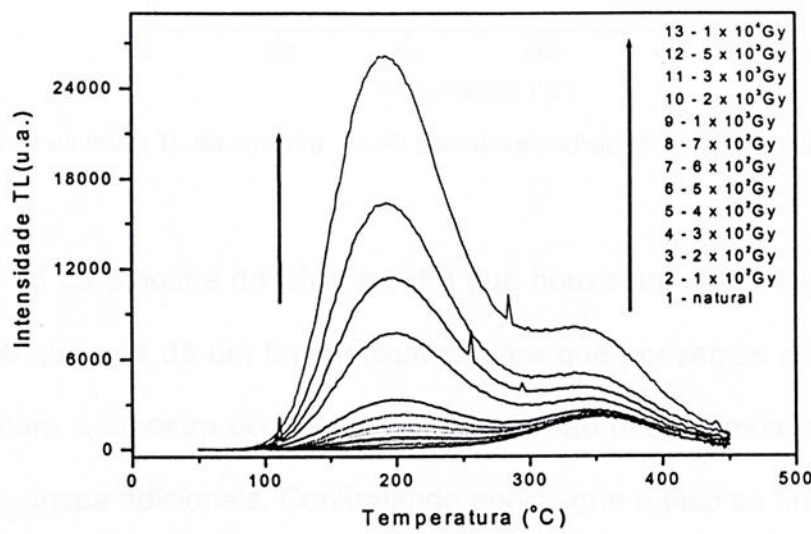


Figura 36: Curvas de emissão TL da amostra do Chile com doses adicionais, obtidas a 5°C/s.

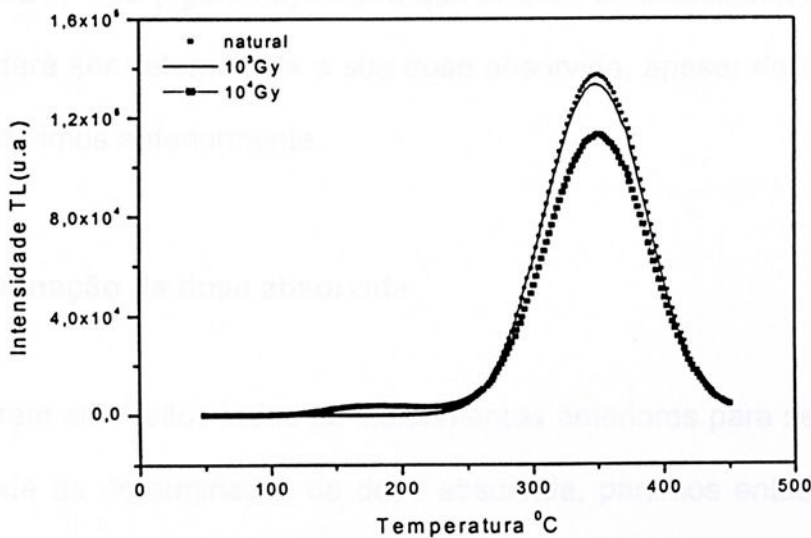


Figura 37: Curvas de emissão TL da amostra do México com doses adicionais, obtidas a 5°C/s.

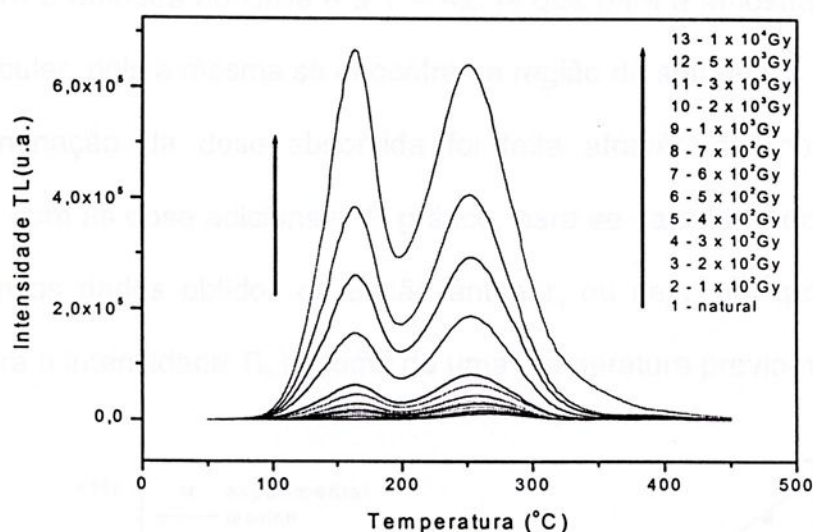


Figura 38: Curvas de emissão TL da amostra Y – 42 com doses adicionais, obtidas a 5°C/s.

A figura 36 da amostra do Chile mostra que houve um crescimento quase linear dos picos TL, o que nos dá um bom indicativo para que possamos determinar a dose absorvida. Já para a amostra do México (figura 37) não observamos o crescimento do pico TL com as doses adicionais. Confirmando agora, que o pico se encontra na região de saturação.

A amostra Y – 42 (figura 38) mostra que através do crescimento quase linear de seus picos poderá ser determinada a sua dose absorvida, apesar de não ser um valor confiável, como vimos anteriormente.

4.1.9 – Determinação da dose absorvida

Após terem sido feitos todos os experimentos anteriores para se verificar o grau de confiabilidade da determinação da dose absorvida, partimos então, para o cálculo

desse valor para a amostra do Chile e a Y – 42, já que para a amostra do México não foi possível calcular, pois a mesma se encontra na região de saturação.

A determinação da dose absorvida foi feita através do monitoramento da intensidade TL com as dose adicionais. O gráfico, para se calcular a dose absorvida, é construído com os dados obtidos da seção anterior, ou seja, um gráfico das doses adicionais contra a intensidade TL máxima de uma temperatura previamente escolhida.

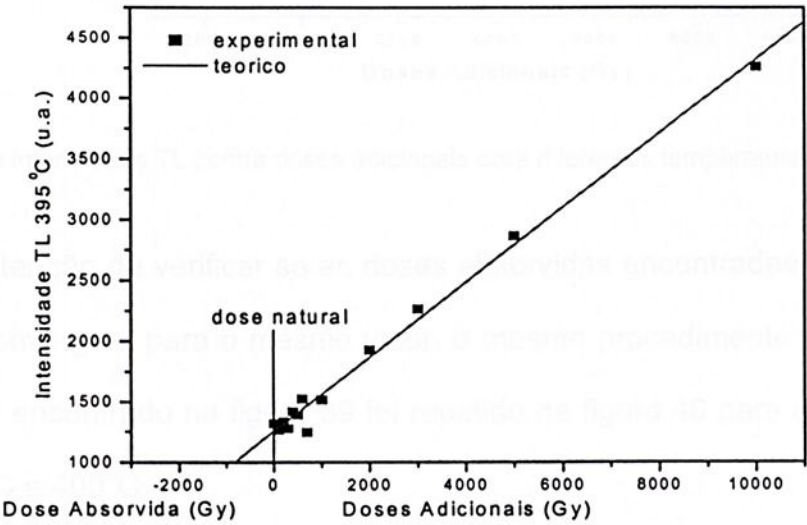


Figura 39: Mostra a extrapolação dos dados para o cálculo da dose absorvida da amostra do Chile.

A figura 39 mostra o gráfico usado na determinação da dose absorvida para a amostra do Chile. As intensidades TL usadas no gráfico são referentes à temperatura de 395°C que está dentro do intervalo de temperatura onde a relação de Plateau se apresentou constante (figura 33).

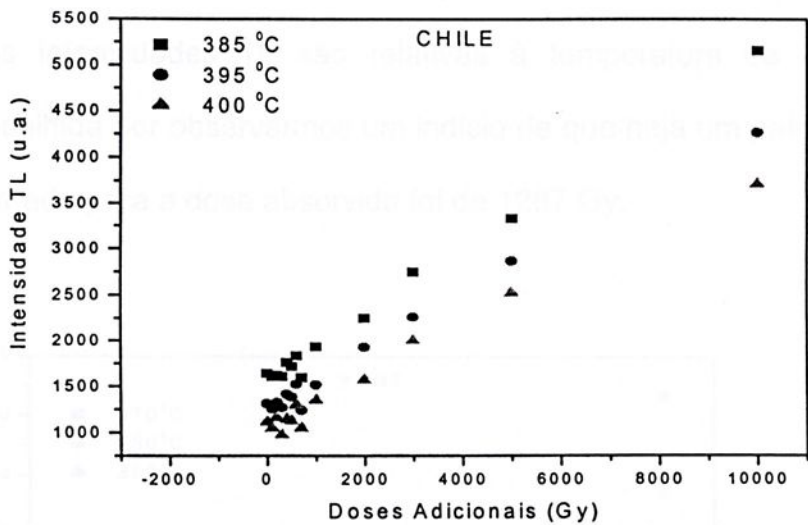


Figura 40: Mostra a intensidade TL contra doses adicionais para diferentes temperaturas.

Com a intenção de verificar se as doses absorvidas encontradas para diferentes temperaturas convergem para o mesmo valor, o mesmo procedimento utilizado para o cálculo do valor encontrado na figura 39 foi repetido na figura 40 para as temperaturas de 385°C, 395°C e 400°C.

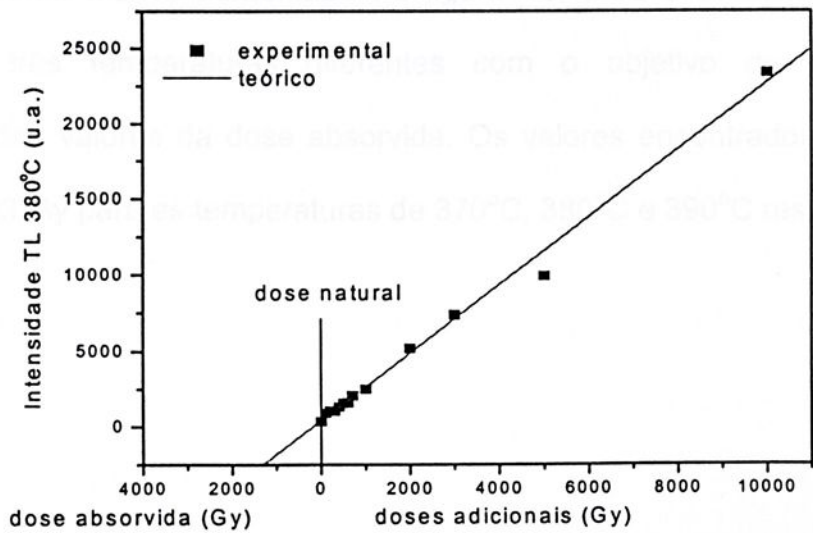


Figura 41: Mostra a extrapolação dos dados para o calculo da dose absorvida da amostra Y – 42.

Na figura 41 o gráfico mostra a determinação da dose absorvida para a amostra Y – 42, onde as intensidades TL são relativas à temperatura de 380°C. Essa temperatura foi escolhida por observarmos um indicio de que haja um patamar próximo dela e valor encontrado para a dose absorvida foi de 1287 Gy.

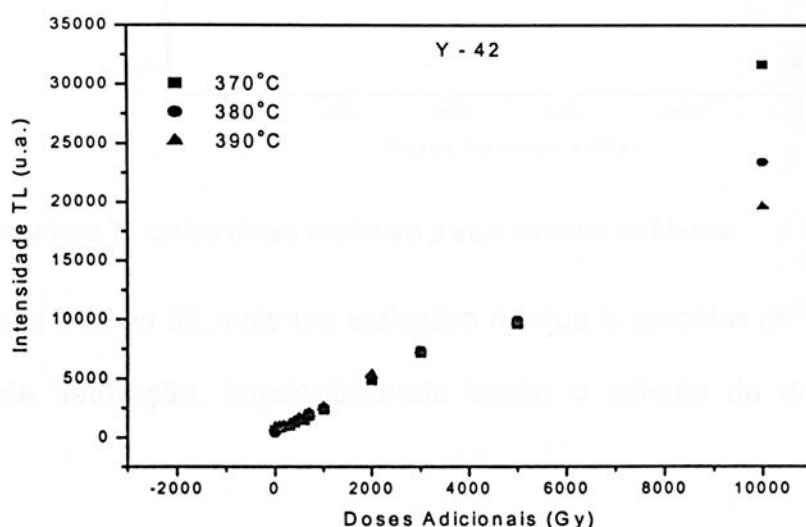


Figura 42: Mostra a intensidade TL contra doses adicionais para diferentes temperaturas.

Pelo mesmo motivo comentado na figura 40, para a amostra Y – 42 foram consideradas três temperaturas diferentes com o objetivo de se observar a convergência dos valores da dose absorvida. Os valores encontrados foram 740 Gy, 1287 Gy e 1723 Gy para as temperaturas de 370°C, 380°C e 390°C respectivamente.

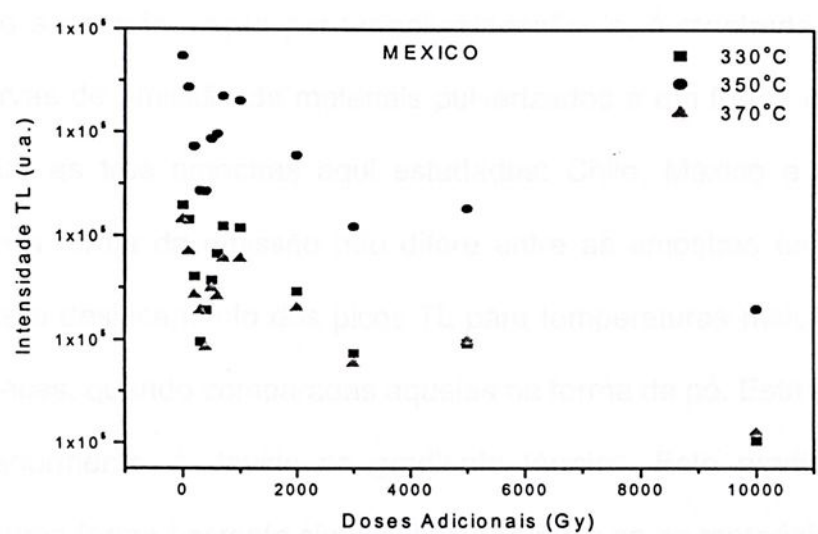


Figura 43: Intensidade TL contra doses adicionais para a amostra do México.

A figura 43 nos dá mais um indicativo de que a amostra do México se encontra na região de saturação, impossibilitando assim o cálculo da dose absorvida pela amostra.

4. 2 – Discussão dos resultados

A existência de traços de cristalização nas obsidianas aqui estudadas, conforme dados de difração de raios X mostradas na figura 12, pode levar a uma discussão da correção do termo “vidro” utilizado. Segundo os dados de difração o melhor termo poderia ser “vitro-cerâmica” devido à presença dos traços de cristalização revelados pelos dados de raios X. Foi mantido o termo “vidro” ao longo da presente dissertação, pois, claramente, a matriz amorfa é a parte majoritária das amostras e, também, acompanhar o glossário da área que trata as Obsidianas como “vidros naturais” independente da sua análise estrutural.

Iniciando a caracterização por termoluminescência, é mostrado nas figuras 13, 14 e 15 as curvas de emissão de materiais pulverizados e em forma de “*bulk*” (placas de vidros), para as três amostras aqui estudadas: Chile, México e Y-42. Pode ser observado que a forma da emissão não difere entre as amostras em forma de pó e placas. Nota-se o deslocamento dos picos TL para temperaturas maiores para leituras na forma de placas, quando comparadas àquelas na forma de pó. Esta característica, já apontada anteriormente, é devido ao gradiente térmico. Este gradiente térmico se estabelece de uma forma bastante significativa por tratar-se de materiais dielétricos que são pobres condutores térmicos. Esta propriedade é evidenciada pela forma com que a amostra é aquecida no aparelho leitor de TL que é por contato de uma das faces da amostra com a placa de aquecimento, fazendo aparecer diferenças de temperaturas ao longo da espessura da amostra. A pulverização do material reduz ao mínimo o deslocamento das temperaturas de pico.

Iniciando o processo de caracterização das propriedades termoluminescentes das Obsidianas, para as três amostras (Chile, México e Y-42) foi aplicado o método conhecido com $T_m \times T_{stop}$ devido a McKeever.⁴⁶ Este método em sua essência determina se um pico TL é resultado da sobreposição de dois ou mais picos ou se trata de um único pico devido a uma distribuição contínua de armadilhas. Essas inferências podem ser feitas observando-se o gráfico. O número de picos é definido pelo número de patamares. Quando se tratar de um único pico TL, com distribuição contínua de armadilhas, o que se observa é um deslocamento das temperaturas de pico, sem apresentar patamar. A figura 19 apresenta o método $T_m \times T_{stop}$ aplicado na amostra do Chile. Observando a figura podemos destacar que o pico de emissão TL centrado em 350°C, da amostra natural, figura 18, é resultado da composição de dois picos – um na

região de 370°C e outro em 405°C. De uma forma coerente, a figura 24 que ilustra o gráfico da determinação da Energia de Ativação E , através da curva $(\ln I \times 1/T)$, apresenta claramente duas inclinações, portanto duas energias de ativação, indicando a existência de dois picos na região correspondente ao pico TL. As energias de ativação $E_1 = 1,17$ eV e $E_2 = 3,83$ eV. A interpretação dessas energias, lembrando, é que elas representam as profundidades das armadilhas na banda proibida. Deste ponto de vista, o que se espera é que a região da curva de emissão TL estável à temperatura ambiente é aquela correspondente a energia de ativação $E_2 = 3,83$ eV. O teste de plateau aplicado a essa amostra do Chile, figura 33, apresenta um plateau acima de 370°C o que indica a coerência dos resultados da análise efetuados para amostra do Chile.

Os mesmos processos aplicados à amostra do Chile foi aplicado às amostras do México e Y-42. As figuras 20, 21, 22 e 23 apresentam as curvas de emissão TL e os resultados $T_m \times T_{stop}$. Podemos observar que nos dois casos os resultados não indicam, de forma clara, a existência de patamares, fato este que pode interpretado como sendo uma distribuição contínua de armadilhas. As figuras 25 e 26 representam as curvas para cálculo das energias de ativação. Os resultados foram: $E_{México} = 6,55$ eV; $E_{Y-42} = 2,83$ eV. No caso da amostra do México, o valor para a sua energia de ativação de $E = 6,55$ eV não é um valor aceitável, pois este valor é bem maior do que a energia das bandas proibidas dos dielétricos conhecidos, os quais variam no intervalo de 2,0 eV e no máximo 5,0 eV (no caso dos semicondutores os valores variam de 0,5 eV a 1,5 eV). Do ponto de vista das armadilhas para as cargas liberadas pela radiação ionizante, a aceitação deste valor para a energia de ativação seria o mesmo que dizer que a

profundidade do pico é maior do que a profundidade da banda proibida, o que, no mínimo, é difícil de interpretar.

4.3 – Análise dos resultados para determinação da dose absorvida natural

Um dos interesses imediatos do ponto de vista da termoluminescência de materiais naturais é a determinação da dose absorvida devida a radiação natural, durante o tempo geológico. A análise que se segue é determinar o quanto a TL natural encerrada nesses materiais é significativo quanto a sua idade. No caso das Obsidianas um dos interesses é determinar o intervalo de tempo transcorrido entre a sua formação, no instante da atividade vulcânica correspondente, até o momento de sua caracterização. O grau de confiança sobre os resultados dos procedimentos para a determinação da dose absorvida e, conseqüentemente, sobre a idade que ela representa é necessário que a amostra atenda a alguns requisitos básicos, as quais enunciamos a seguir:

- A TL induzida pela radiação natural não pode estar no nível de saturação;
- A amostra não deve ser sensível à luz, principalmente a luz natural solar (componente da luz visível e ultravioleta);
- Não pode apresentar decaimento anômalo ou decaimento à temperatura ambiente da emissão termoluminescente a alta temperatura (lembrando que, normalmente, os picos TL acima de 300°C que apresentam os valores de Energias de Ativação E acima de 3,0 eV, com meia-vida, $T_{1/2}$, de alguns milhões de anos).

Além dos requisitos acima mencionados, existem aqueles de princípio:

- Constância da Radiação Natural ambiente onde foi encontrada a amostra;
- Deterioração do material.

Os efeitos deste último, deterioração do material, é um aspecto difícil de se estabelecer, pois se trata de materiais vítreos a base de óxidos e silicatos. Do ponto de vista dos vidros, foi possível verificar o grau de cristalinidade desses materiais.

As figuras 27, 28 e 29 apresentam os resultados obtidos com o intuito de se verificar os efeitos da luz solar intensa (sol do meio dia num dia de verão de Ilha Solteira) sobre as Obsidianas, Chile, México e Y-42. Pode ser observado que as amostras do Chile e do México não apresentam mudanças significativas, quando comparadas àquelas parcelas de amostra não submetidas à luz solar. Como já foi mencionado na apresentação dos resultados, a amostra Y-42 mostrou ser bastante sensível à luz solar, tendo o seu sinal TL reduzido sensivelmente, quando comparado à amostra não exposta à luz (figura 29). Este fato de início é um indicativo de que a amostra não é apropriada para datação através da Termoluminescência. Esta afirmação é corroborada pelos resultados obtidos com o teste de plateau, ilustrado na figura 35. Observe-se que não existe um patamar bem definido para temperaturas maiores do que 300°C.

Com o intuito de se verificar os efeitos da irradiação ultravioleta sobre a TL encerrada nos vidros, pois esta faz parte do espectro solar, as amostras foram submetidas à luz ultravioleta, tendo como fonte o bulbo de uma lâmpada de mercúrio (Hg) comercial. A potência nominal foi 500W. Os resultados são vistos na figura 30, 31 e 32, para as amostras Chile, México e Y-42. Novamente podemos observar que a luz ultravioleta não acarretou em efeitos na emissão TL das amostras do Chile e México, na região de interesse de altas temperaturas, entre 300°C e 400°C. Podemos observar o

aparecimento de um pico centrado em torno de 200°C na amostra do Chile. Este efeito foi interpretado como sendo um efeito de fototransferência de picos mais profundos, acima de 450°C , pois a emissão na região do pico a 350°C , aparentemente, nas condições em que foi feita a iluminação por luz ultravioleta, não evidenciou sofrer os seus efeitos. De qualquer forma, a iluminação direta por uma fonte de ultravioleta ultrapassa em muito os possíveis efeitos da componente da luz ultravioleta solar que atingem a superfície da Terra. Sob iluminação de raios ultravioleta, a amostra do México não apresentou qualquer efeito (figura 31). O teste de plateau aplicado à amostra do México, figura 34, apresenta um plateau em aproximadamente 1,0 (a emissão TL não aumentou com dose adicional de Laboratório) significando que amostra está na região de saturação da TL. Este fato é um indicativo de que a dose absorvida e acumulada pelo material não se correlaciona com a idade. A figura 37 ilustra o efeito da saturação, onde são mostradas as curvas de emissão TL da amostra do México, a variadas doses adicionais de laboratório. A amostra Y – 42 (figura 38) teve um comportamento diferente das outras duas amostras, pois apresentou um crescimento na intensidade TL dos seus dois primeiros picos, um centrado em 170°C e o outro em 270°C , confirmando mais uma vez a sua instabilidade quando exposta à luz (UV).

Com relação a amostra Y – 42 (figura 35) o que observamos é que não há região constante para a curva que representa o teste de Plateau. Este fato nos leva a considerar que esta amostra não é estável à temperatura ambiente e não é confiável para se determinar a dose absorvida, o que está em concordância com os outros experimentos discutidos anteriormente.

A figura 36 apresenta a curva de crescimento da TL para amostra do Chile. Para a emissão TL na região do plateau (figura 33), para temperaturas acima de 350°C , pode

ser observado o crescimento linear da TL. A figura 39 apresenta a curva de crescimento TL e de extrapolação, para determinação da dose absorvida, usando a emissão TL na temperatura de 395°C (temperatura dentro do patamar no teste de plateau). Esta extrapolação determinou a dose absorvida pela amostra durante o seu tempo geológico de aproximadamente 820 Gy. Esta dose absorvida se aceito a taxa de dose anual de $1,6 \times 10^{-3}$ Gy/ano, leva a idade de aproximadamente 570 mil anos para a amostra do Chile. Esta idade evidentemente necessita ser determinada por outras técnicas de datação, especialmente pela técnica de traços de fissão, a qual está bem estabelecida, confrontada e discutida a luz dos resultados aqui obtidos. A título de exemplo e confirmação, é apresentada na figura 40, as curvas de crescimento TL da amostra do Chile, com variadas doses adicionais de Laboratório, a diversas temperaturas na região do patamar do teste de plateau. Podemos observar a convergência, como esperado, dos valores da dose absorvida. Os valores das doses absorvidas calculadas foram, 864 Gy, 821 Gy e 1057 Gy para as temperaturas de 385°C, 395°C e 400°C, respectivamente. O valor médio foi de 914 Gy.

As figuras 41 e 42 apresentam, a título de ilustração, as curvas de crescimento TL com doses adicionais de laboratório. É importante lembrar que este material não passou no teste de plateau, segundo a figura 35. Pode ser observado uma variação muito grande na determinação da dose absorvida para diferentes temperaturas. Os resultados foram: 740 Gy, 1287 Gy e 1723 Gy para as temperaturas de 370°C, 380°C e 390°C respectivamente.

A figura 43 ilustra o comportamento da intensidade TL a diferentes temperaturas com variadas doses adicionais. Pode ser observado que a TL neste material se encontra saturada, impedindo a determinação da dose absorvida natural.

Capítulo 5 – Conclusões

Como resultado do presente trabalho, podemos enunciar os seguintes resultados:

1) A meta de estruturar o Laboratório de Datação Arqueológica no Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia – campus de Ilha Solteira – UNESP, maturar o conhecimento acerca do funcionamento e análise dos dados obtidos usando o equipamento de leitura TL, Harshaw 3500, foi atingido de forma plenamente satisfatória. Neste momento, reiteramos os nossos agradecimentos à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – pelos recursos financeiros.

2) Os procedimentos de preparação das amostras de Obsidianas foram estabelecidos.

3) A metodologia experimental com vistas a determinação das doses absorvidas ao longo do tempo geológico de Obsidianas foram estabelecidas, as quais podemos enumerar:

- estudar o material na forma pulverizada.
- fazer o teste da sensibilidade da emissão TL frente a luz solar e fonte artificial de ultravioleta. Esta etapa se reveste de grande importância, principalmente quando não se conhece a história de manuseio das amostras, entre o momento de sua coleta até o instante de sua análise em Laboratório. Neste item, sugerimos que, logo após a sua coleta, o material deve ser depositado ao abrigo da luz solar direta.

- verificar o grau de cristalinidade usando difratometria de raios X. Este tópico fornece informações acerca da deterioração do material e uma das formas, além dos efeitos químicos de corrosão pelo meio ambiente, é a sua cristalização.

Finalmente, quanto aos resultados obtidos com o estudo das amostras Obsidianas do Chile, Y-42 e México, podemos concluir o seguinte:

- A amostra do México, apesar da mesma ter passado pelos testes de estabilidade, ela mostrou estar saturada quando a TL induzida pela radiação natural. Desta forma não foi possível fazer um paralelo entre a dose absorvida e tempo geológico entre a sua formação e análise neste trabalho.
- A amostra denominada Y-42 não passou nos testes de estabilidade usando teste de plateau. Não passou, também, no teste de sensibilidade à luz solar e ultravioleta. Particularmente, esta amostra mostrou-se sensível ao fenômeno da fototransferência.
- Os resultados apontam que a amostra do Chile reúne as características necessárias para determinar a dose absorvida e correlacionar com o tempo geológico. Os resultados indicam uma dose absorvida de 914 Gy que, usando a dose ambiente de $1,6 \times 10^{-3}$ Gy/ano, nos fornece a idade de 570 mil anos.

Concluindo, conforme o já apontado na seção de discussão dos resultados, a idade determinada para a amostra do Chile pelo método aqui desenvolvido usando as suas propriedades Termoluminescentes, deve ser comparado com aquelas determinadas por outras técnicas, particularmente pelo Método de Traços de Fissão,



método este já bem estabelecido. Salientamos que este trabalho é único no uso da Termoluminescência com vista à datação de Obsidianas.

1. Glascock, M. D. Obsidian Provenance Research in the Americas. *Ann. Chem. Soc., Columbia Missouri*, 30 511-517, 2002.

2. <http://www.pedrodehazeil.com.br/obsidiana.htm>. Accessed: 17 Jan 2002.

3. Badalian, R., Beglari, O., Gasparyan, M. C., Chantaghi, E., Imashyan, B., Karapetian, S. G., Odian, M., Polak, J. L. An international research project on Armenian archaeological sites: Thermoluminescence dating of obsidians. *Radiation Measurements*, 34, 373-378, 2001.

4. Durrer, E. A., Krah, H. A., Taj, M., Renfrew, C. Obsidian source identification by isotope ratio analysis. *Nature*, 233, 242-245, 1971.

5. Bogaard, C., Horehowski, E. P. Fission track dating of the obsidian of Lipari Island, Italy. *Nature*, 242, 322-323, 1973.

6. Pichon, G., Balot, J., Vill, J. M., Bogaard, G., Vain-Pérignon, N., Flores, F., Pichon, P., Balot, J., Arroyo, G. Fission-track and K-Ar ages of "Macanilla" obsidian lenses (SE Iberia, southwestern Spain). *Tectonophysics*, 205, 295-305, 1992.

7. Pichon, G., Lachon, P., Balot, J., Bogaard, G., Arroyo, G., Vain-Pérignon, N. Fission-track dating of 15 Macanilla glass pebbles from the Macanilla volcanic field (SE Iberia, Portugal). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 91, nos 3-4, 329-338, 1993.

Referências

- 1 Glascock, M. D. Obsidian Provenance Research in the Americas. **Acc. Chem. Res.**, Columbia Missouri, 35,611-617, 2002.
- 2 <http://www.pedrasdobrasil.com.br/obsidiana.html>. Acesso em: 17 dez. 2002.
- 3 Badalian, R., Bigazzi, G., Cauvin, M.-C., Chataigner, C., Jrbashyan, R., Karapetyan, S. G., Oddone, M., Poidevin, J.-L. An international research project on Armenian archaeological sites: fission-track dating of obsidians. **Radiation Measurements**, 34, 373-378, 2001.
- 4 Durrani, S. A., Khan, H. A., Taj, M., Renfrew, C. Obsidian source identification by fission track analysis. **Nature**, 233, 242-245, 1971.
- 5 Bigazzi, G., Bonadonna, F. P., Fission track dating of the obsidian of Lipari Island, Italy. **Nature**, 242, 322-323, 1973.
- 6 Pouoeau, G., Sabil, N., Villa, I. M., Bigazzi, G., Vantin-Perignon, N., Flores, P.,Pereyra, P., Salas, G., Arroyo, G. Fission-track and K-Ar ages of " Macusanite" obsidian glasses (SE Peru): geodynamic implications. **Tecnophysics**, 205, 295-305, 1992.
- 7 Poupeau, G., Labrin, E., Sabil, N., Bigazzi, G., Arroyo, G.,Vatin-Pérignon, N.Fission-track dating of 15 Macusanite glass pebbles from the macusani volcanic field (SE Peru). **Nucl. Tracks Radiat. Meas.**, Vol. 21, No. 4, pp. 499-506, 1993.

-
- 8 Bellot-Gurlet, L., Bigazzi, G., Dorighel, O., Oddone, M., Poupeau, G., Yegingil, Z. The fission-track analysis: an alternative technique for provenance studies of prehistoric obsidian artifacts. **Radiation Measurements**, 31, 639-644, 1999.
- 9 Chataigner, C., Poidevin, J. L., Arnaud, N. O. Turkish occurrences of obsidian and use by prehistoric peoples in the Near East from 14,000 to 6000 BP. **J. of volcanology and Geothermal Research**, 85, 517-537, 1998.
- 10 Scorzelli, R. B., Petrick, S., Rossi, A. M., Poupeau, G., Bigazzi, G. Obsidian archaeological artefacts provenance studies in the Western Mediterranean basin: an approach by Mossbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance. **Earth and Planetary Sciences**, 332, 769-776, 2001.
- 11 Origer, T. M. Hydration analysis of obsidian flakes produced by ishi during the historic period. Disponível em: http://archservex.id.ucsb.edu/anth3/courseware/chronology/10_obsidian_hidration.html. acesso em: 10 jan. 2003.
- 12 Green, R. C. Sources, ages and exploitation of New Zealand obsidian: An Interim Report. **N. Z. Archaeological Association Newsletter**, 7, 3, 134-143, 1964.
- 13 Ward, G. K. Obsidian source localities in the North Island of New Zealand. **N. Z. Archaeological Association Newsletter**, 16, 85-103, 1973.
- 14 Leach, B. F., Anderson, A. J. The prehistoric sources of Palliser by obsidian. **Journal of archaeological science**, 1978.

-
- 15 Leach, B. F., Fankhauser, B. The Characterization of New Zealand obsidian sources by use of thermoluminescence. **Journal of the Royal Society of new Zealand**, Vol. 8, N0 4, Pág 331-342, 1978.
- 16 Chiavari, C., Martini, M., Sibilia, E., Vandini, M. Thermoluminescence (TL) characterisation and dating feasibility of ancient glass mosaic. **Quaternary Science Reviews**, 20, 967- 972,2001.
- 17 Nelson, D. E., D'Auria, J. M., Bennett, R. B. Characterization of pacific northwest coast obsidian by X-ray fluorescence analysis. **Archaeometry**, 17, 1, 85, 1975.
- 18 Charlet, M. J., **Modern Geology**, 2, 265, 1971.
- 19 Affordakos, G., Alexopoulos, K., Miliotis, D. Using artificial thermoluminescence to reassemble statues from fragments. **Nature**, 250, 47,1974.
- 20 Vaz, J. E., Cruxent, J. M. Determination of provenience of majolica pottery found in Caribbean area using its gamma-ray induced thermoluminescence. **American Antiquity**, 40, 71, 1975.
- 21 Huntley, D. J., Bailey, D. C. Obsidian source identification by thermoluminescence. **Archaeometry**, 20, 2, 159-170, 1978.
- 22 Nambi, K. S. V., Thermoluminescence: Its understanding and applications, **INF. IEA 54 CPRD AMDI Inst. de Energia Atômica**, São Paulo, Brasil,1977.
- 23 Aitken, M. J. Thermoluminescence. **Science Journal**, 1, 32, 1965.



-
- 24 Bowt, C. Thermally stimulated effects in dielectrics and their application to radiation dosimetry. **Contemp. Phys.**, 17, 461, 1976.
- 25 Wiedemann, E., Schimidt, G. C. **Phys. and Chem.** 54, 604, 1895.
- 26 Urbach, I. **Wiener Ber. II.** 139, 363, 1970.
- 27 Randall, J. T., Wilkins, M. H. F. Phosphorecence and electron traps. I., The study of trap distributions. **Proc. Roy. Soc.**, London, A184, 366, 1945.
- 28 Garlick, G. F. J., Gibson, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proc. Phy. Soc.**, 60, 574, 1948.
- 29 Halperin, A., Braner, A. A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. **Phys. Ver.**, 117, 408, 1960.
- 30 Mc Dougall, D. J. Thermoluminescence of Geological Materials. **Acad. Press**, N. Y., 1966.
- 31 Cameron, J. R. **Science**, 134, 333, 1961.
- 32 Ginther, R. J., Kirk, R. D. **Prog. Rept. NRL**, 1956.



-
- 33 Yukimitu, Keizo. Efeito da pré-dose no quartzo e seu uso na datação arqueológica. São Paulo. (1985). 15-19p (dissertação de mestrado - USP).
- 34 Stoebe, T. G., Watanabe, S. TL and Lattice defects in LiF, **Phys. Stat. Sol. (a)**, 29, 11, 1975.
- 35 Azzouzi-Idrissi, M., Aubert, B., Chavaudra, J., Ricard, M., Tajmouati, J. Optimizing the use of LiF : Mg,Cu,P (GR-200 P) to measure low dose irradiation in nuclear medicine. **Health physics**, 84, 4, 483-491, 2003.
- 36 Yukimitu, Keizo. **Efeito da pré-dose no quartzo e seu uso na datação arqueológica**. São Paulo. (1985). 15-19p (dissertação de mestrado - USP).
- 37 Chen, R., Kirsh, Y. **Analysis of thermal stimulated processes**. Vol. 15 1981.
- 38 Dutkiewicz, A., Prescott, J. R. Thermoluminescence ages and paleoclimate from the Lake Malata-lake greenly complex, Eyre Peninsula, south Australia. **Quaternary Science Reviews**, 16, 367-385, 1997.
- 39 Duller, G. A.T., Augustinus, P. Luminescence studies of dunes from north-eastern Tasmania. **Quaternary Science Reviews**, 16, 357-365, 1997.



-
- 40 Vogel, J. C., Wintle, A. G., Woodborne, S. N. Luminescence dating of costal sands: overcoming changes in environmental dose rate. **Journal of Archaeological Science**, 26, 729-733, 1999.
- 41 Rasheedy, M. S., Amry, A. M. A., On the frequency factor obtained in case of thermoluminescence second order kinetics. **J. of Luminescence**, 63, 149-154, 1995.
- 42 Rasheedy, M. S. On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak. **J. Phys.: Condens. Matter**, 5, 633-636, 1993.
- 43 Halperin, A., Braner, A.A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. **Phys. Rev.** 117, 2, 408, 1960.
- 44 Vejinovic, Z., Pavlovic, M.B., Ristic, D., Davidovic, M. On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak and calculation of parameters from glow curves. **J. Lumin.** 78, 279 -287, 1998.
- 45 Santos, C. N. Estudo de vidros metafosfatos do sistema $KPO_3 - Al(PO_3)_3$ e sua aplicação em dosimetria termoluminescente. São Carlos – SP, 2003, 43-45p, **dissertação de mestrado – USP**.
- 46 McKeever, S. W. S., Thermoluminescence of solids. **Cambridge University Press**, Cambridge 1985.
- 47 Yukimitu, Keizo. Efeito da pré-dose no quartzo e seu uso na datação arqueológica. São Paulo. 1985. 15-19p, **dissertação de mestrado - USP**.



Apêndice

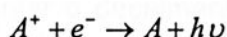
Radiação Ionizante

Na interação da radiação com a matéria os fótons têm uma função crítica, pois no espalhamento por parte dos elétrons, se absorve um fóton e se emite outro com a mesma energia ou com energia diferente. Em outros casos, o fóton é completamente absorvido. Como consequência, o sistema passa a um estado de maior energia, ou excitado. Inversamente, um sistema que está num estado excitado pode liberar o excesso de energia, em forma de fóton, e passar a um estado de menor energia ou fundamental. Quando um feixe de radiação X, ultravioleta ou γ passa através da matéria, produz ionização ao longo de sua trajetória.

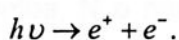
Quando um fóton tem energia suficiente, a sua absorção por um átomo ou por uma molécula pode produzir a expulsão de um elétron, o que provoca a ionização do átomo ou da molécula. ¹ Podemos exprimir o processo como



O processo inverso também pode ocorrer. Neste processo, um elétron livre com energia cinética E_c é capturado por um íon confinado a um estado ligado, e é emitido um fóton. Isto é,



Em outros processos que implicam a interação da radiação eletromagnética com a matéria, temos o espalhamento (como o espalhamento Compton) e a produção de pares, que se pode expressar como:



Decaimento nuclear ou decaimento radioativo

Os núcleos dos isótopos (átomos com o mesmo elemento químico (Z igual) mas com diferente número de massa (A diferente), isto é diferente número de nêutrons) instáveis estão em níveis energéticos excitados e eventualmente pode dar origem à emissão espontânea de uma “partícula” do núcleo, passando, então, de um núcleo (pai) para outro (filho) em nível energético menos excitado ou fundamental. Essa partícula pode ser alfa, beta, ou fóton de radiação gama. A esse fenômeno dá-se o nome de desintegração ou decaimento nuclear, desintegração ou decaimento radioativo. Os isótopos instáveis são, portanto radioativos e também conhecidos como radioisótopos. ²

Os elementos com número atômico (Z) superior a 82 (chumbo) são radioativos e se desintegram, passando de um núcleo a outro, através de uma série, até se transformar num isótopo estável. As três cadeias radioativas naturais são conhecidas como série de urânio, tório e potássio. Podemos citar o exemplo da série de urânio, que começa com o ${}^{238}_{92}\text{U}$ e termina quando se produz o núcleo estável ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.

O decaimento radioativo se trata de um decaimento exponencial com o tempo. Uma maneira de representar o decaimento exponencial, conhecendo-se a constante de decaimento λ , ou seja, a probabilidade de desintegração por unidade de tempo, é através da equação:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

onde N_0 é o número inicial de átomos, N o número de átomos que ainda não se desintegraram após um intervalo de tempo t . Cada radioisótopo possui um λ característico.

Meia-vida ($T_{1/2}$)

Uma fonte radioativa contém muitos átomos e não há modo de dizer quando um dado núcleo irá se desintegrar. Entretanto, pode-se prever, em média, que após um dado intervalo de tempo, chamado meia-vida ($T_{1/2}$), metade dos núcleos (portanto, metade dos átomos) terá se desintegrado. ² Na próxima meia-vida, metade dos átomos remanescentes irá sofrer decaimento.

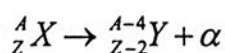
Cada radioisótopo tem uma meia-vida característica. As meias-vidas dos radioisótopos variam de um segundo a muitos milhões de anos. Pode ser expressa pela equação:

$$T = 0,693 / \lambda$$

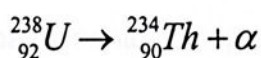
que relaciona T com λ .

Desintegração α

A desintegração α consiste na emissão de uma partícula α composta por dois prótons e dois nêutrons. Quando um núcleo se desintegra e emite uma partícula α , o núcleo filho tem um número atômico com menos duas unidades e um número de massa com menos quatro unidades que o núcleo pai. ¹ Assim se denotarmos os núcleos pai e filho por X e Y, respectivamente, podemos escrever o processo de desintegração α como



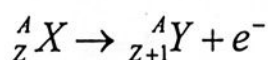
O urânio 238, por exemplo, quando decai, emite uma partícula alfa. Quando isso ocorre, ele se transforma em thorio 234 que pode ser representado pelo esquema abaixo.



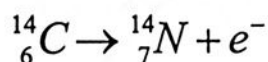
Deve-se lembrar que a identidade de um átomo é determinada pelo número de prótons encontrados no seu núcleo.

Desintegração β

Os núcleos que têm demasiados nêutrons em comparação com o número de prótons podem ser instáveis e emitir elétrons, processo denominado desintegração β . O núcleo filho tem o mesmo número de massa A , mas o número atômico tem uma unidade a mais que o núcleo pai. ¹ Isto é, na desintegração β um nêutron é substituído por um próton. O processo pode, assim, ser expresso por



Por exemplo, o ${}^{14}\text{C}$ é um emissor β e transforma-se de acordo com o esquema



Desintegração γ

A emissão de raios γ é um meio pelo qual um núcleo pode passar de um estado excitado para um outro menos excitado. ³ Os raios γ são radiações eletromagnéticas e não têm carga elétrica, portanto não podem ser desviados por campos elétricos ou magnéticos.

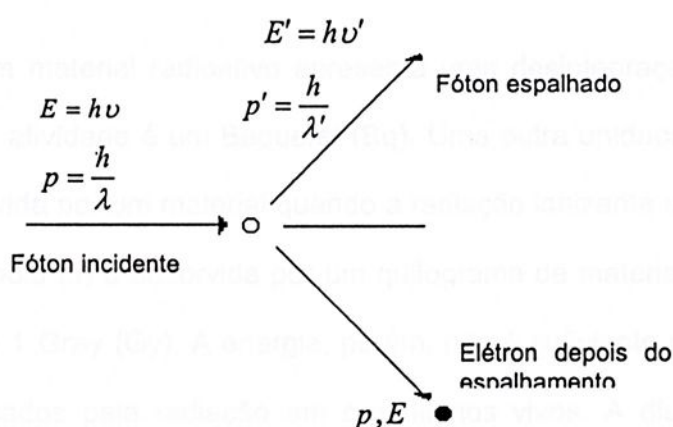
A interação dos raios γ com a matéria é bem diferente daquela para partículas como as partículas α e β . A diferença se torna óbvia pelo poder de penetração muito maior dos raios γ e nas leis de absorção.

Três processos são os principais responsáveis pela absorção dos raios γ . São eles: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton pelos elétrons em átomos e

produção de pares elétron-pósitron como um resultado da interação entre raios γ e os campos elétricos dos núcleos atômicos.

No processo fotoelétrico, toda a energia $h\nu$ do fóton incidente é transferida para um elétron ligado que é ejetado do átomo com uma energia cinética $T = h\nu - I$, onde I é o potencial de ionização do elétron.

No espalhamento Compton, o fóton espalhado se move numa direção diferente da do fóton incidente e carrega um momento diferente. Para que o momento seja conservado, o elétron que espalha o fóton deve absorver um momento igual à diferença vetorial entre o momento do fóton incidente e o fóton espalhado, como mostra a figura abaixo.



A Formação de Pares verifica-se quando um fóton altamente energético perde toda a sua energia, ao interagir com um núcleo, criando um par elétron-pósitron com uma energia total igual à energia $h\nu$ dos raios γ incidentes. A energia cinética T do par é

$$T = h\nu - 2m_0c^2,$$

se desprezarmos a pequena energia de recuo do núcleo.

Radiação de Fundo

A radiação de fundo ou radiação natural é a radiação em que toda a matéria está exposta. Esta radiação é a soma das intensidades das radiações provenientes de elementos naturais radioativos, tais como o urânio, o tório e o potássio, e a radiação cósmica. ²

A concentração de materiais radioativos em determinadas áreas pode variar a radiação de fundo de um local para outro. O valor médio da radiação de fundo em locais habitados é de $1,6 \times 10^{-3}$ Gy/ano.

Unidades

Quando um material radioativo apresenta uma desintegração por segundo, dizemos que sua atividade é um Bequerel (Bq). Uma outra unidade importante é a da energia absorvida por um material quando a radiação ionizante o atinge. Quando a energia de 1 Joule (J) é absorvida por um quilograma de material dizemos que a dose absorvida é 1 Gray (Gy). A energia, porém, não é suficiente para caracterizar os danos provocados pela radiação em organismos vivos. A distribuição destes danos depende da energia, da massa e da carga da radiação. ²

Para expressar estes danos existe uma outra unidade chamada Sievert (Sv). Por exemplo: uma dose de 1 Gy para radiação gama faz menos danos do que a mesma dose absorvida de radiação beta. Este fator que quantifica o efeito de cada tipo de radiação é chamado fator de qualidade e deve ser multiplicado pela dose absorvida (Gy) para se obter o equivalente de dose em Sv. No caso da radiação gama, X e beta, este fator é igual a 1 e no caso da radiação alfa este fator é igual a

20. Vemos assim que o equivalente de dose nos dá informação sobre o dano já levando em conta a natureza da radiação ionizante.

As unidades podem ser divididas em dois grupos. O primeiro grupo trata da caracterização da fonte radioativa, quantificando sua taxa de radiação. Encontra-se neste grupo a unidade de:

ATIVIDADE (A) que estabelece a razão da variação do número de eventos ionizantes na unidade de tempo e que é dada em:

Bequerel (Bq) - unidade SI

Onde: $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ desintegrações/segundo

$1 \text{ Bq} = 1$ desintegração/segundo

O segundo grupo trata dos efeitos produzidos pela radiação (ionização e/ou dano) no meio onde ela incide. Encontram-se neste grupo as unidades de:

ENERGIA (eV) onde eV (elétron-volt) é a energia de radiação equivalente à adquirida por um elétron quando acelerado por uma diferença de potencial de 1 Volt.

Onde: $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ (J = Joule)

EXPOSIÇÃO (R) que expressa a quantidade de ionização produzida no ar (CNTP) por raios X ou radiação gama e que é dada em:

Roentgen (R) ou (r)

Onde: $1 \text{ r} = 1,6 \times 10^{15}$ pares de íons/kg = $2,8 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$ (C = Coulomb)

DOSE ABSORVIDA (rad) - do inglês *rad = roentgen absorded dose* - que é a grandeza medida pelo quociente da energia transferida pela radiação ionizante (fótons e/ou partículas) em um elemento de volume pela matéria contida neste volume e que é dada em:

Gray (Gy) - unidade SI

Onde: $1 \text{ rad} = 1 \times 10^{-2} \text{ J/kg}$



$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} \quad (1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad})$$

DOSE EQUIVALENTE (rem) - *do inglês rem = roentgen equivalent man* - que é a quantidade de qualquer radiação que, absorvida pelo homem, produz o mesmo efeito que a absorção de 1 r de raios X ou radiação gama e que é dada em:

Sievert (Sv) - unidade SI

$$\text{Onde: } 1 \text{ rem} = 1 \times 10^{-2} \text{ J/kg}$$

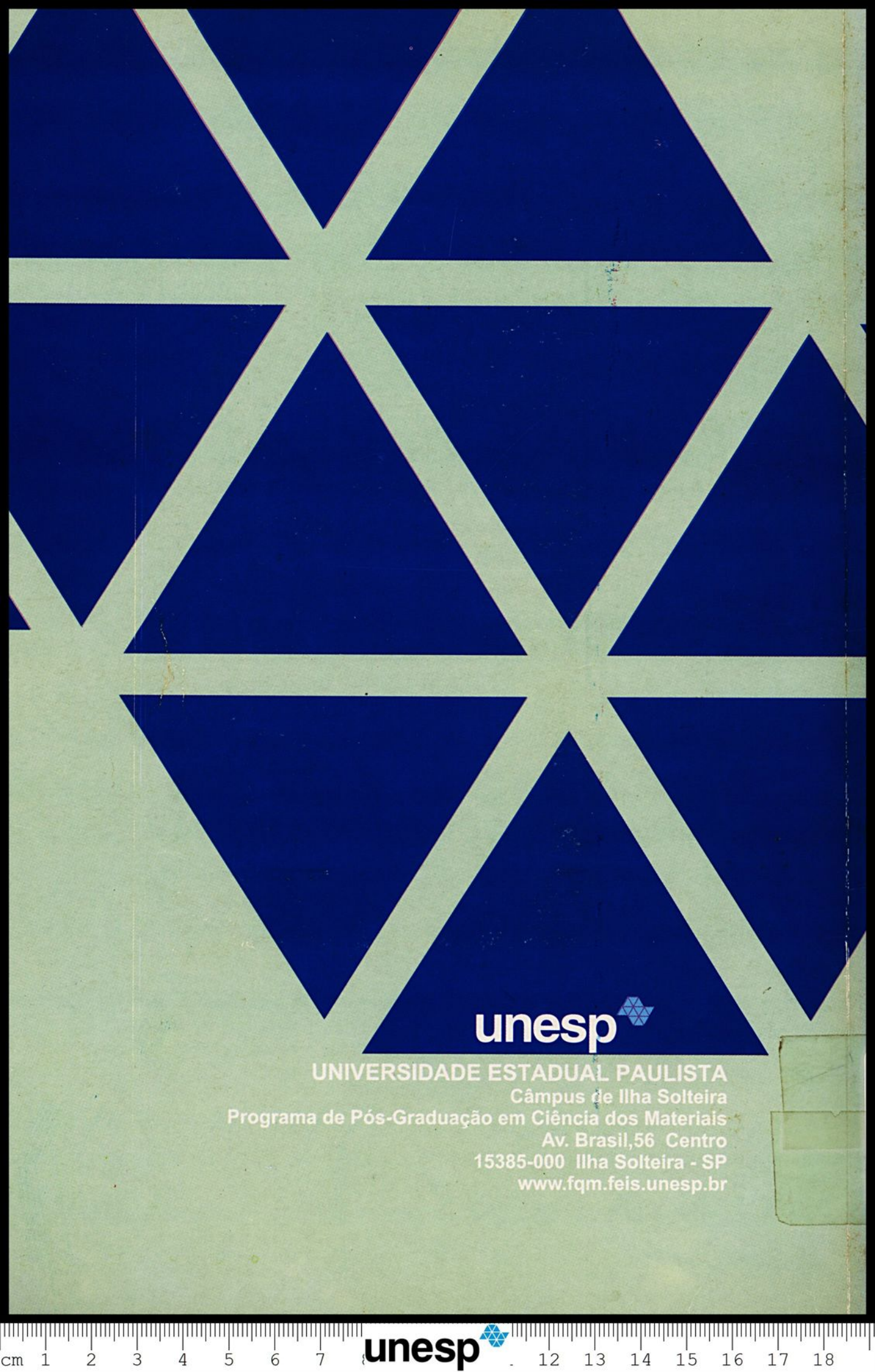
$$1 \text{ Sv} = 1 \text{ J/kg} \quad (1 \text{ Sv} = 100 \text{ rem}).$$



Referências

- 1 Alonso, N., Finn, E. J. **Física**. São Paulo: Addison Wesley Longman do Brasil, 1999, 936p.
- 2 Okuno, E., Caldas, I. L., Chow, C. **Física para ciências biológicas e biomédicas**. São Paulo: HARBRA, 1982, 490p.
- 3 Kaplan, I. **Física Nuclear**. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1978, 633p.





unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

