

Estudo dos Parâmetros Cinéticos do Pico Termoluminescente em 225°C do Quartzo Natural

(Determination of trap parameters of 225°C thermoluminescence glow peak of Natural Quartz)

Luiz C. de Oliveira, Ana Paula S. Bomfim, Susana O. de Souza

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil

lcoliveira@fisica.ufs.br

(Recebido em 12 de agosto de 2005; aceito em 26 de agosto de 2005)

Para determinar se um dado pico termoluminescente é útil para a dosimetria, é importante conhecer o tempo de vida do mesmo. Esse tempo de vida é calculado indiretamente utilizando-se os parâmetros cinéticos energia de ativação térmica E_t e fator de frequência s . Os parâmetros cinéticos do pico em 225°C de amostras de quartzo foram avaliados usando métodos diferentes e complementares: mudança da posição do pico com a taxa de aquecimento, ajuste da curva e subida inicial. Esse pico ocorre no intervalo de temperaturas de 150-250°C, que corresponde ao nível de energia intermediário, faixa comumente utilizada para dosimetria retrospectiva. Por apresentar tempo de vida relativamente curto esses picos podem ser usados para a determinação da dose devido ao acidente, sendo que é esperado que o sinal geológico termoluminescente deva ser fraco comparado com aquele surgido da radiação artificial. Os valores de E_t e s derivados dos métodos mostraram um tempo de vida da ordem de 10 anos quando o material é submetido a uma temperatura de 25°C do meio ambiente.

Palavras-chave: termoluminescência, quartzo, parâmetros cinéticos, dosimetria.

To determine if a certain thermoluminescent peak is useful for dosimetry, it is important to know its lifetime. The lifetime is calculated using the trap parameters, energy of thermal activation E_t and frequency factor s . The trap parameters of the peak 225°C of quartz samples were obtained using different and complementary methods: peak shape, curve fitting and initial rise methods. That peak occur in temperature range 150°C-250°C that corresponds to the intermediate energy level, commonly used for retrospective dosimetry. Presenting relatively short lifetime, those peaks can be used for dose determination due to an accident, and it is expected that geological thermoluminescence signal should be weak compared to that grown from artificial radiation. The values of E_t and of s derived from the applied methods lead to the lifetime of 10 years when the material is submitted to 25°C of environment temperature.

Keywords: thermoluminescence, quartz, kinetics parameters, dosimetry.

1. INTRODUÇÃO

Considerável atenção tem sido gasta no assunto referente a dosimetria retrospectiva em que se usam materiais domésticos que sofreram um prévio recozimento, tais como tijolos e cerâmicas. Contudo, materiais não recozidos, como argamassa e concreto, são mais comumente encontrados em locais industriais e particularmente em instalações nucleares. Estes materiais contêm dosímetros termoluminescentes naturais, como quartzo, que normalmente é menos sensível que sua contraparte aquecida. Com isso, um novo desafio em dosimetria retrospectiva é o desenvolvimento de uma metodologia confiável para a reconstrução de dose usando quartzo extraído de materiais de construção que não foram recozidos. Até o presente existe pouco conhecimento dos parâmetros cinéticos dos picos termoluminescentes desses materiais e uma falta de concordância entre os valores publicados em artigos científicos.

O conhecimento do tempo de vida de um pico termoluminescente é relevante para saber se ele é útil para se fazer a dosimetria retrospectiva de acidentes radioativos com os materiais ambientais que estavam presentes durante o acidente. As exigências primárias para tais dosímetros incluem: (1) a ausência de uma dose natural saturada acumulada do período geológico, (2) a habilidade para reter um registro da exposição ao acidente com desvanecimento desprezível no intervalo de tempo entre exposição e a medida e (3) a habilidade para determinar

a dose acumulativa de fontes de radiação naturais. Dosímetros naturais que satisfazem freqüentemente estas exigências são as inclusões de quartzo. Para determinar o tempo de vida é necessário obter os parâmetros cinéticos do pico termoluminescente, que são ordem de cinética (b), energia de ativação térmica (E_t) e fator de freqüência (s).

Este trabalho teve por objetivo encontrar os parâmetros cinéticos do pico de 225°C, o qual que corresponde ao nível de energia intermediário, faixa comumente utilizada para dosimetria retrospectiva, no quartzo não recozido. Os parâmetros cinéticos foram avaliados usando os métodos de mudança da posição do pico com a taxa de aquecimento, de ajuste da curva e de subida inicial, e através deles foi calculado o tempo de vida do pico para duas temperaturas ambientes diferentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras

As amostras de cristais de quartzo foram inicialmente lavadas em um banho de ultra-som por 60 min para serem retirados resquícios de impurezas de suas superfícies. Logo após a secagem em temperatura ambiente, os cristais foram colocados em um almofariz para serem pulverizados com o auxílio de um pistilo, ambos de porcelana. Em seguida foram peneirados e selecionados os grãos entre 0,075 e 0,150 mm, utilizados nas medições de TL.

Antes da leitura TL as amostras foram submetidas a uma irradiação, em temperatura ambiente, com uma fonte de radiação beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, que apresentava no período uma taxa de 0,417 Gy/min. As medidas foram feitas após dois dias da irradiação, de forma que o pico centrado em 85°C, cujo tempo de vida é bastante curto em temperatura ambiente, já houvesse decaído completamente. A taxa de aquecimento utilizada para os experimentos foi de $5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

As medidas de termoluminescência foram efetuadas utilizando uma leitora construída no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM-DFI/UFS). O sistema é composto de uma placa de platina (prancheta ou porta-amostra), com dimensões de 1 mm x 12 mm x 70 mm, cuja função é armazenar a amostra para o aquecimento. Esta placa está contida dentro de uma caixa de madeira em forma de gaveta, isolando a parte interna de qualquer luz externa. Sobre um orifício nesta gaveta, centrado sobre o porta-amostra, é fixada uma fotomultiplicadora EMI 9789-B, que capta a luz emitida pelo material. A temperatura da prancheta é monitorada através de um termopar tipo Chromel-Alumel, soldado diretamente sob a mesma. Esse sistema de leitura TL possibilita medir a emissão de luz desde a temperatura ambiente até 400°C, em atmosfera aberta. Contudo, para temperaturas acima de 350°C o sistema detecta uma forte emissão infravermelha, devido à incandescência da platina. Com isso, tem-se a necessidade de utilizar um filtro calórico, acoplado ao sistema na porta de entrada da fotomultiplicadora.

2.2. Ordem de cinética

Não foi verificada mudança na posição do pico com o aumento da dose, de forma que assumiu-se tratar de um pico de cinética de primeira ordem [1].

2.3. Análise dos parâmetros cinéticos E_t e s

Mudança da posição do pico com a taxa de aquecimento

Diferentes taxas de aquecimento produzem deslocamento dos picos termoluminescentes. A expressão de Randall-Wilkins para a intensidade termoluminescente $I_{TL}(T)$, sob a suposição de cinética de primeira ordem é [2].

$$I_{TL}(T) = n_0 s \exp(-E_t / kT) \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_t / kT) dT \right] \quad (1)$$

em que n_0 é a concentração de elétrons capturados, s (s^{-1}) é o fator de frequência, E_t (eV) a energia de ativação da armadilha, k a constante de Boltzmann ($eV.K^{-1}$), T a temperatura (K) e β a taxa de aquecimento ($K.s^{-1}$). Fazendo a primeira derivada de (1) com relação à temperatura e igualando-a a zero em $T=T_m$ (em que T_m é a temperatura de máximo de um pico), a seguinte expressão é obtida:

$$\frac{\beta E_t}{kT_m^2} = s \exp(-E_t / kT) \quad (2)$$

em que o valor de E_t é obtido do coeficiente angular da reta de um gráfico com o resultado de medidas com diferentes taxas de aquecimento. O valor de s é obtido através do coeficiente linear. O tempo de vida é calculado indiretamente por meio da equação (3) [3].

$$\tau = s^{-1} \exp(E_t / kT) \quad (3)$$

em que T (K) é a temperatura ambiente a qual a amostra está submetida.

Subida inicial

No início da curva de emissão luminescente a termoluminescência é proporcional a $\exp(-E_t/kT)$, independentemente da ordem de cinética [2]. Esta dependência da temperatura continua até que o número de elétrons que permanecem aprisionados decresça significativamente. Portanto, fazendo o gráfico de $\ln(I_{TL})$ versus $1/T$, onde I_{TL} é a intensidade termoluminescente, o valor de E_t pode ser obtido do coeficiente angular da curva em um ajuste linear. Para evitar erros devido ao decréscimo de elétrons aprisionados, é necessário restringir a faixa de temperatura de forma que a intensidade termoluminescente não atinja um décimo da intensidade máxima [4]. Os picos sobrepostos ao pico em estudo devem ser previamente removidos utilizando tratamento térmico [2].

Ajuste da curva

Este método consiste em ajustar à curva de emissão uma curva teórica feita com o uso de uma das equações obtidas teoricamente. O procedimento consiste em estabelecer a posição aproximada do pico que está sendo analisado e estimar os valores de E_t , s e b . Uma curva teórica é então gerada, seja pelo modelo de ordem geral, em que $b \neq 1$, ou através da equação de primeira ordem, em que $b=1$. A curva computada é comparada com a curva de dados experimentais e o desvio entre as duas é calculado. O procedimento é continuado variando-se E_t , s e b até que o mínimo de desvio seja obtido. O método requer um procedimento para resolver numericamente a integral $\int_{T_0}^T \exp(-E_t / kT) \times dT$ [3].

No presente trabalho foi utilizada a equação (4) para o caso em $b=1$. Esta equação tem a vantagem de ser necessário apenas o ajuste da energia de ativação, já que os parâmetros T_m e I_m são facilmente obtidos da curva experimental [5].

$$I_{TL}(T) = I_m \exp \left[1 + \frac{E_t}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left\{ \frac{E_t}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right\} (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (4)$$

com $\Delta = 2kT / E_t$ e $\Delta_m = 2kT_m / E_t$

O procedimento consistiu em escrever esta equação no programa Origin versão 6.0 da Borland. Este programa possui um rotina que ajusta a curva gerada com a equação definida pelo usuário e retorna uma curva sobreposta aos os dados experimentais, mostrando o ajuste e relatando o valor do teste Chi-quadrado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 apresenta a curva de emissão TL completa para o quartzo estudado, obtida com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.1. Mudança da posição do pico com a taxa de aquecimento

A figura 2 mostra o comportamento de $\ln(T_m^2 / \beta)$ versus T_m^{-1} para o pico de 225°C . Os parâmetros cinéticos, derivados do ajuste dos dados por uma função linear, estão na tabela I. O método das várias taxas de aquecimento é muito simples e não requer grande esforço experimental, contudo importantes precauções devem ser tomadas para que sejam obtidos resultados corretos. As amostras, para serem usadas neste tipo de trabalho, devem estar distribuídas em uma fina camada evitando o gradiente térmico na amostra. Ainda assim, o atraso entre a temperatura da prancheta e da amostra não deve ser desprezado para altas taxas de aquecimento. Como uma consequência desse atraso, os valores reportados de T_m da curva de crescimento surgem sistematicamente em posições superiores do que seus valores reais, e o gráfico de $\ln(T_m^2 / \beta) \times T_m^{-1}$ deve desviar de uma reta na região de altas taxas de aquecimento. Este desvio foi observado para taxas de aquecimento superiores a $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, por esta razão, foram utilizadas, nesse trabalho, taxas de aquecimento de no máximo $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2. Subida inicial

A figura 3 mostra o comportamento do gráfico $\ln(I_{TL})$ versus $1/T$. Este método tem a vantagem de não precisar conhecer de antemão o valor da ordem de cinética, por outro lado tem a desvantagem de que o pico deve estar bem definido e isolado de outros e deve, ainda, ter uma intensidade relativamente alta, uma vez que só se utiliza a parte inicial correspondente a cerca de 10% da intensidade máxima. Um número reduzido de pontos pode resultar em valores irrealistas, pois as curvas apresentam um grande nível de ruído. Para evitar esses possíveis problemas, foi dada uma dose de radiação elevada de forma que o pico ganhasse intensidade adequada para a análise. Foram realizadas também várias medidas para se obter uma média entre os valores calculados. É importante ressaltar que não é aconselhável saturar a amostra com doses muito elevadas, pois, nos casos em que a probabilidade de recaptura é superior a probabilidade de recombinação, isso pode levar a valores subestimados para a energia térmica de ativação e, conseqüentemente, valores subestimados para o tempo de vida, quando se usa o sistema OTOR (one trap-one recombination centre) [7], utilizado neste trabalho.

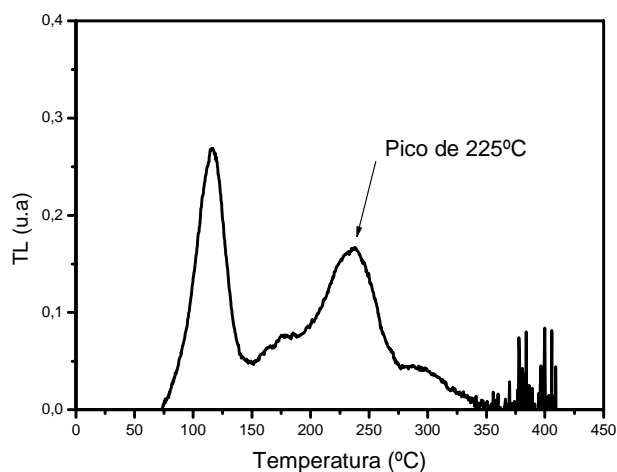


Figura 1 – Curva de emissão TL do quartzo

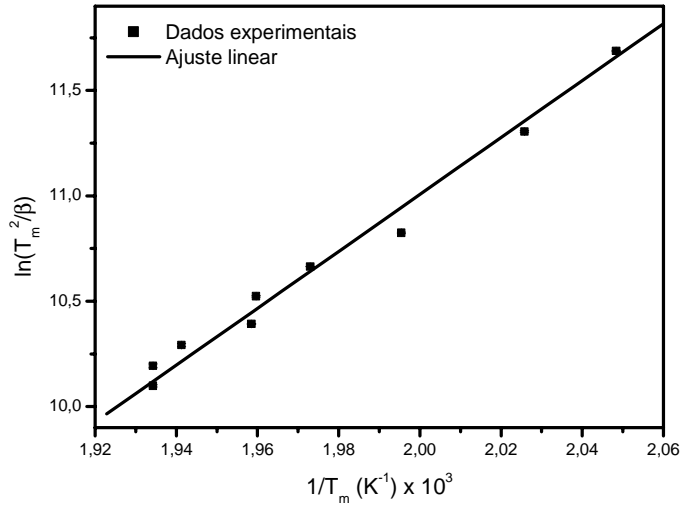


Figura 2 – Curva resultante da aplicação do método da mudança da posição do pico TL em função da taxa de aquecimento para o pico de 225°C.

3.3. Ajuste da curva

Na figura 4 é apresentada a curva de dados experimentais e ajustados por uma curva teórica obtida por meio da equação (4). Para a correta aplicação desse método é necessário que o pico esteja completamente isolados dos picos adjacentes. Como pode ser visto na figura 1, a curva de emissão do quartzo em estudo apresenta vários picos adjacentes ao de 225°C, o que tornou necessário eliminá-los por meio de uma limpeza térmica (thermal cleaning) [2]. É interessante ressaltar que esse método falha quando a probabilidade de recombinação é muito menor do que a probabilidade de recaptura e as armadilhas estão saturadas quando se usa o sistema OTOR [7]. Como em neste caso foi assumido que o pico em 225°C tratava-se de cinética de primeira ordem, o que conduz a uma probabilidade de recaptura desprezível, o método é considerado eficiente. O fator de frequência foi obtido indiretamente através da equação (2). Os valores para os parâmetros cinéticos e o tempo de vida estão dispostos na tabela 1.

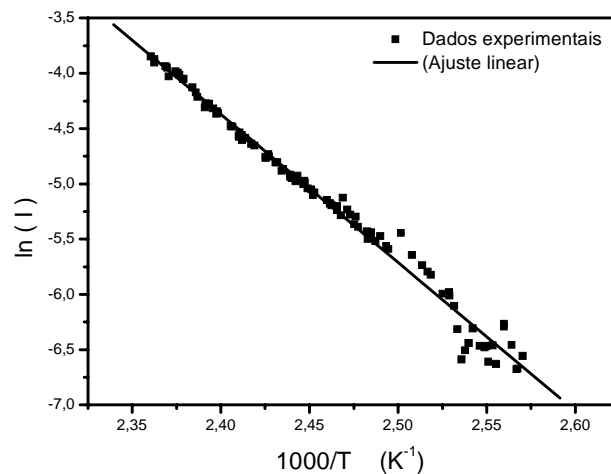


Figura 3 – Curva resultante da aplicação do método da subida inicial.

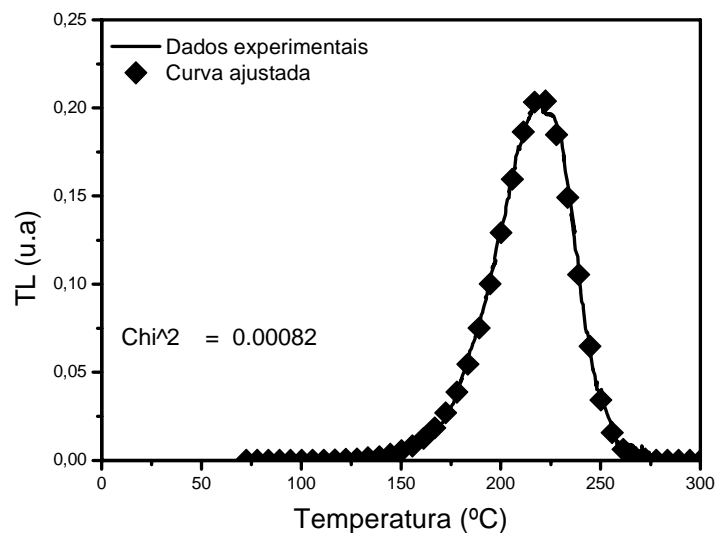


Figura 4- Curva experimental do pico TL ajustada com os pontos gerados teoricamente.

A tabela 1 sumariza os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos do pico 225°C, mostrando excelente concordância entre os dados encontrados pelos três métodos. O tempo de vida, calculado para temperatura de 15°C, foi da ordem de 50-54 anos, e para um ambiente com temperatura média de 25°C, mais comum ao Brasil, foi da ordem de 10 anos. Isso mostra que o pico em 225°C pode ser utilizado em dosimetria retrospectiva, pois a intensidade TL devido à irradiação durante o período geológico é desprezível, porém o tempo de vida é suficientemente longo para uma avaliação da dose de um acidente radiológico.

Tabela 1- Parâmetros cinéticos do pico de 225°C do quartzo não recozido obtidos pelos métodos de análise: MPT- Mudança da Posição do Pico com a Taxa de Aquecimento; AC- Ajuste da Curva; SI- Subida Inicial.

Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s ⁻¹)	Tempo de vida (anos) à 15°C	Tempo de vida (anos) à 25°C	Método de análise
1,16±0,06	(1,2±1,6) x 10 ¹¹	(5±15) x 10	(1,1±4,4) x 10	MPT
1,16±0,05	(1,17±0,20) x 10 ¹¹	(5±10) x 10	(1,1±2,7) x 10	AC
1,16±0,01	(1,17±0,05) x 10 ¹¹	(5,4±2,3) x 10	(1,1±0,6) x 10	SI

4. CONCLUSÕES

Os três métodos de análise dos parâmetros cinéticos produziram resultados em excelente concordância, dentro da margem de erro experimental, e o método do ajuste da curva mostrou-se eficaz para o cálculo.

Os tempos de vida encontrados as temperaturas ambiente de 15°C e 25°C, foram da ordem de 50 e 10 anos, respectivamente. Devido ao seu tempo de vida relativamente curto para o período geológico, mas suficientemente grande entre um acidente radioativo e uma medida TL, o pico em 225°C pode ser usado para a determinação da dose de radiação devido ao acidente, pois é esperado que o sinal geológico termoluminescente deva ser fraco comparado com aquele surgido da radiação artificial.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petróleo do Brasil (Petrobras), Fundação de Amparo a Pesquisa de Sergipe (FAP-SE), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Museu de Arqueologia de Xingó (MAX) pelo apoio financeiro.

-
1. SANTOS, José Osman. *Datação arqueológica por termoluminescência a partir de vestígios cerâmicos do sítio Justino da região do baixo São Francisco*. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Núcleo de Pós-graduação em Física da UFS. São Cristóvão, 2002.
 2. MCKEEVER, Stephen W.S. *Thermoluminescence of solids*. 1st ed. Cambridge: Cambridge Uni. Press, 1997.
 3. CHEN, Reuven & MCKEEVER, Stephen W.S. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. 1st ed. Singapore: World Scientific, 1997.
 4. AITKEN, Martin Jim. *Thermoluminescence Dating*. 1st ed. London: Academic Press, 1985.
 5. KITIS, G.; GOMEZ-ROS.; TUYN, J.W.N. "Thermoluminescence glow-curve deconvolution function for first, second and general orders of kinetics". *Journal Physics D: Applied Physics*, vol. 31, 2636-2641, 1998.
 6. BRAUNLICH, P. "Comment on initial rise method for determining trap depths". *Journal Applied Physics*, vol. 38, 2516-2519, 1997.
 7. SUNTA, C.M; FERIA, AYTA W.E.; PITERS, T.M.; WATANABE, S. "Limitation of peak fitting and peak shape methods for determination of activation energy of thermoluminescence glow peaks". *Radiation Measurements*, vol. 30, 197-201, 1999.