

Estudo dos parâmetros cinéticos do pico em 170 °C da amazonita

H. N. Santos, L. X. Cardoso, S. S. Campos, A. S. Lima, F. C. L. Ferreira,
R.A. P. Oliveira, S. O. Souza

*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe
hamonanovaes@hotmail.com*

(Recebido em 31 de julho de 2008; aceito em 30 de agosto de 2008)

A amazonita é uma variedade mineral de feldspato potássico de coloração esverdeada, com fórmula química (KAlSi₃O₈) e estrutura cristalina triclinica. Estudos sobre a termoluminescência (TL) da amazonita mostraram dois picos de TL, um em torno de 170 °C e outro em 240 °C, e indicaram que esse tipo de material poderia ser utilizado em dosimetria de altas doses ou em datação arqueológica. No entanto, a dosimetria termoluminescente é baseada no tempo de vida dos picos e, como a previsão desse tempo se baseia nos parâmetros cinéticos energia de ativação (E_t), frequência fator s , e na ordem cinética (b), a sua determinação é de suma importância para fazer um prognóstico seguro da dose acumulada em qualquer mineral utilizando TL. Sendo assim, neste trabalho foi aplicado um método a fim de encontrar os parâmetros de cinéticos da amazonita e com eles determinar o tempo de vida de cada pico de TL.

Palavras-chaves: termoluminescência, amazonita, parâmetros cinéticos, dosimetria.

The amazonita is a mineral variety of green potassium feldspar, with chemical formula (KAlSi₃O₈) and triclinic crystalline structure. Studies on the thermoluminescence (TL) of amazonita showed two peaks, one around 170°C and another at 240°C, and indicated that such material could be used in dosimetry of high doses or in archeological dating. However, the thermoluminescence dosimetry is based on the peaks lifetime, and as its prediction is based on the kinetics activation energy (E_t), frequency factor (s) and in order kinetics (b), their determination is of remarkable importance to make a safe prognosis of the accumulated dose in any mineral using TL. Therefore, in this work has been applied a method to find the kinetic parameters of amazonita and with them to determine the lifetime of each TL peak.

Keywords: thermoluminescence, amazonita, kinetics, dosimetry.

1. INTRODUÇÃO.

Alguns materiais, quando aquecidos, após serem expostos à radiação ionizante, apresentam a propriedade de emitir luz. Este fenômeno é conhecido como termoluminescência (TL), e o material que apresenta esta característica é denominado material termoluminescente.

O fenômeno da TL já é conhecido há bastante tempo. Em 1663, Robert Boyle já notificava à “Royal Society”, em Londres, haver observado a emissão de luz por um diamante, quando este fora aquecido no escuro [1]. A partir de então, um grande número de cientistas passaram a trabalhar com o fenômeno e, em 1904, Marie Curie observou que as propriedades termoluminescentes dos cristais podiam ser restauradas expondo-os à radiação do rádio [2]. Entre 1930 e 1940, Urbach realizou trabalhos experimentais e teóricos com TL [1], e em 1945, Randall e Wilkins desenvolveram um primeiro modelo que permitiu cálculos quantitativos da cinética termoluminescente. Posteriormente, foram desenvolvidos outros modelos, baseados no de Randall e Wilkins, na tentativa de ajustar melhor a teoria aos resultados experimentais.

A aplicação da TL na dosimetria das radiações ionizantes data de 1940, quando o número de trabalhadores expostos a estas radiações aumentou e foram iniciados esforços no sentido de se desenvolver novos tipos de detectores. Entre os pioneiros da dosimetria termoluminescente, os mais importantes foram, inquestionavelmente, Daniels, a partir de 1953, e Cameron, a partir de 1961, com suas pesquisas sobre o uso do fluoreto de lítio (LiF) como dosímetro termoluminescente [3].

Hoje em dia, uma variedade de fenômenos luminescentes induzidos por radiação têm sido aplicados na dosimetria, como TL usando tanto quartzo quanto feldspato [4,5,6]. A dosimetria termoluminescente é baseada no tempo de vida dos picos, que pode ser determinado através dos parâmetros cinéticos ordem de cinética (b), energia de ativação (E_i) e fator de frequência (s). O estudo desses parâmetros, que são à base da descrição fenomenológica da TL, não fornece informações sobre a natureza física dos processos envolvidos propriamente, mas é importante por propiciar uma estimativa da estabilidade das armadilhas de carga envolvidas, isto é, são de suma importância para avaliar a dose acumulada em qualquer mineral utilizando TL.

Quartzo é um mineral quimicamente simples e devido ao seu uso intenso na dosimetria retrospectiva existem diversos trabalhos avaliando o tempo de vida de seus picos de TL. Já quanto aos feldspatos, embora estejam também entre os minerais mais abundantes na crosta terrestre e sejam comumente utilizados na dosimetria ou na datação geológica, não existem estudos sobre o tempo de vida dos picos de TL para todos os tipos feldspatos existentes.

Feldspatos exibem uma vasta gama de composições e estruturas, com uma fórmula geral $XAl_{(1-2)}Si_{(3-2)}S_8$. O X na fórmula pode ser sódio (Na), potássio (K) ou cálcio (Ca). A amazonita é um feldspato potássico de cor esverdeada, com fórmula química $(KAlSi_3O_8)$, sendo muito utilizada como pedra ornamental, principalmente em jóias e estátuas. Estudos anteriores sobre a amazonita mostraram que sua curva de emissão exibe dois picos de TL, um em torno de 140 °C e outro em 325 °C, e indicaram que esse tipo de material poderia ser utilizado em dosimetria de altas doses [7], porém nenhum parâmetro cinético foi investigado. A análise cinética da albíta ($NaAlSi_3O_8$), um outro tipo de feldspato, mostrou que seus picos TL mais evidentes eram devido a uma série de armadilhas discretas[8,9].

Devido à importância do uso dos feldspatos para dosimetria ou datação por TL este trabalho teve por objetivo iniciar uma série de estudos sobre a validade do uso da amazonita para avaliação da dose acumulada por TL. O objetivo deste estudo foi encontrar os parâmetros cinéticos do pico em torno de 170 °C, o qual corresponde ao nível de energia intermediário, faixa comumente utilizada para dosimetria. Os parâmetros cinéticos foram avaliados usando o método da forma do pico, e através deles foi calculado o tempo de vida do pico para duas temperaturas ambientes diferentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da Amostra

Uma amostra de amazonita proveniente do Estado de Minas Gerais foi escolhida para este estudo. O mineral foi primeiramente moído com o auxílio de um almofariz e um pistilo ambos de porcelana. A seguir, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 500 °C por 4 h, com o intuito de o efeito da radiação natural no material seja eliminado. Após este processo, as amostras foram irradiadas, em temperatura ambiente, com uma fonte de radiação beta de $^{90}Sr/^{90}Y$, que apresentava no período uma taxa de 0,376 Gy/min. As amostras foram irradiadas com doses de 64,08, 90,72 e 544,32 Gy.

As medidas de TL 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 (porta-amostra), com dimensões de 1 mm x 12 mm x 70 mm, cuja função é armazenar a amostra para o aquecimento. O porta-amostras fica contido dentro de uma caixa de madeira em forma de gaveta, que o isola de qualquer luz externa durante a leitura termoluminescente. Centrada sobre o porta-amostra é fixada uma fotomultiplicadora EMI 9789-B, que capta a luz emitida pelo material, e um filtro calórico, acoplado ao sistema na porta de entrada da fotomultiplicadora é utilizado para eliminar parte da forte emissão infravermelha, devido à incandescência da platina. A temperatura do porta-amostras é monitorada através de um termopar tipo Chromel-Alumel. Esse sistema de leitura termoluminescente possibilita medir a emissão de luz desde a temperatura ambiente até 500 °C, em atmosfera aberta.

2.2. Ordem de cinética.

A assimetria dos picos de TL em torno de seus máximos depende da ordem de cinética do processo de emissão termoluminescente para cada pico. Com base nesta hipótese o método da forma do pico é utilizado para determinar a ordem da cinética e a energia de ativação dos centros termoluminescentes.

Este método deve ser analisado com cuidado, visto que é comum em uma curva de emissão termoluminescente haver sobreposição de picos. Assim, antes de se utilizar o método é necessário o isolamento do pico a ser estudado.

Neste método, a energia de ativação é deduzida usando a expressão proposta por Chen (1969) [10]. O método é baseado na forma do pico e utiliza somente dois ou três pontos da curva, usualmente, sua temperatura de máximo T_m e a as temperaturas mais baixa e mais alta na curva a meia altura T_1 and T_2 , como é mostrado na figura 1.

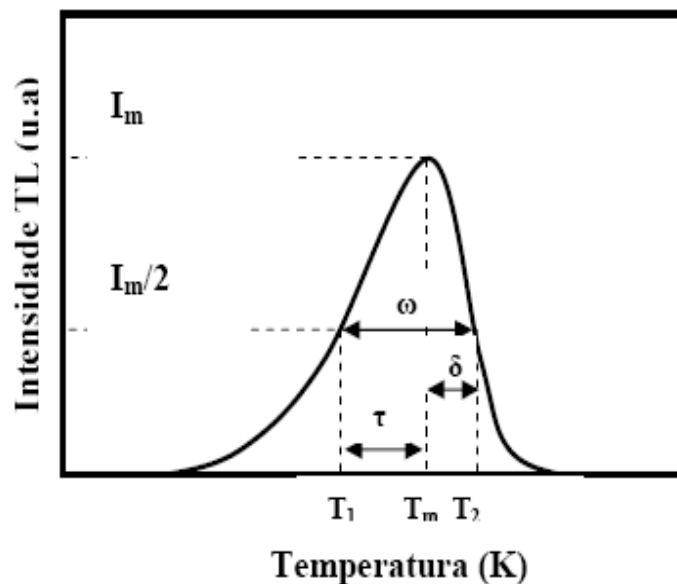


Figura 1: Curva esquemática do pico de emissão termoluminescente.

Chen (1997) [10] propôs três equações para picos de primeira e segunda ordem, relacionando a profundidade da armadilha com os parâmetros geométricos $\omega = T_2 - T_1$, $\tau = T_m - T_1$ ou $\delta = T_2 - T_m$. Com eles fator geométrico $\mu_g = \delta / \omega$ pode ser calculado e determinada a ordem de cinética. Para primeira ordem de cinética $\mu_g = 0,42$ e para segunda ordem de cinética $\mu_g = 0,52$. A fórmula geral para a energia de ativação é:

$$E = c_y (kT_m^2 / y) - b_y (2kT_m) \quad (1)$$

onde y é ω , τ ou δ , c_y e b_y são constantes e k é a constante de Boltzman[11]. Valores para constantes c_y e b_y para o caso de primeira e segunda ordem são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Valores para as constantes c_y e b_y para o caso de primeira e segunda ordem de cinética.

	Primeira ordem			Segunda ordem		
	ω	τ	δ	ω	τ	δ
c_y	2,52	1,51	0,976	3,54	1,58	1,71
b_y	1,0	1,58	0	1,0	2,0	0

A expressão de Randall-Wilkins para a intensidade da termoluminescência em função da temperatura $I_{TL}(T)$, sob a suposição de cinética de primeira ordem é

$$I_{TL}(T) = n_0 s \exp(-E/kT) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_0^T \exp(-E/kt) dT\right] \quad (2)$$

em que n_0 é a concentração de elétrons capturados, β é a taxa de aquecimento e as outras variáveis envolvidas já foram definidas anteriormente. Fazendo a primeira derivada 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:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp(-E/kT) \quad (3)$$

Da qual podemos obter o fator de frequência s . Então, o tempo de vida pode ser calculado por meio de:

$$\tau = s^{-1} \exp(E/kT) \quad (4)$$

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

3.1 Curva de Emissão Termoluminescente.

A curva de emissão termoluminescente, característica de um material termoluminescente, representa a luz emitida pelo cristal como função da temperatura ou do tempo de aquecimento. Essa curva é formada, em geral, por vários picos. Cada um deles está associado a uma determinada armadilha que pode ser de elétrons ou buracos. Esses picos são caracterizados pela temperatura onde ocorre um máximo de intensidade de emissão de luz. As armadilhas podem capturar e segurar os portadores de carga num poço de potencial por períodos longos de tempo. A formação de um pico de emissão termoluminescente está relacionada com a probabilidade de escape do elétron ou do buraco da armadilha correspondente. Ou seja, quando a temperatura do material é menor que aquela característica do pico considerado, poucos portadores de carga (elétrons ou buracos) são liberados da armadilha e, assim, a luz emitida tem baixa intensidade (baixo valor de sinal termoluminescente). A probabilidade dos elétrons ou buracos escaparem das armadilhas aumenta com o aumento da temperatura do material, causando um aumento de emissão, que é máxima na temperatura do pico. A intensidade do sinal termoluminescente decresce devido à redução de portadores capturados. A forma da curva de emissão depende dos tipos de armadilhas e dos centros de luminescência existentes no cristal, da razão de aquecimento e do aparelho detector utilizado. Diferentes taxas de aquecimento também produzem deslocamento dos picos termoluminescentes. A figura 2 apresenta a curva de emissão termoluminescente para o feldspato estudado, obtida com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$.

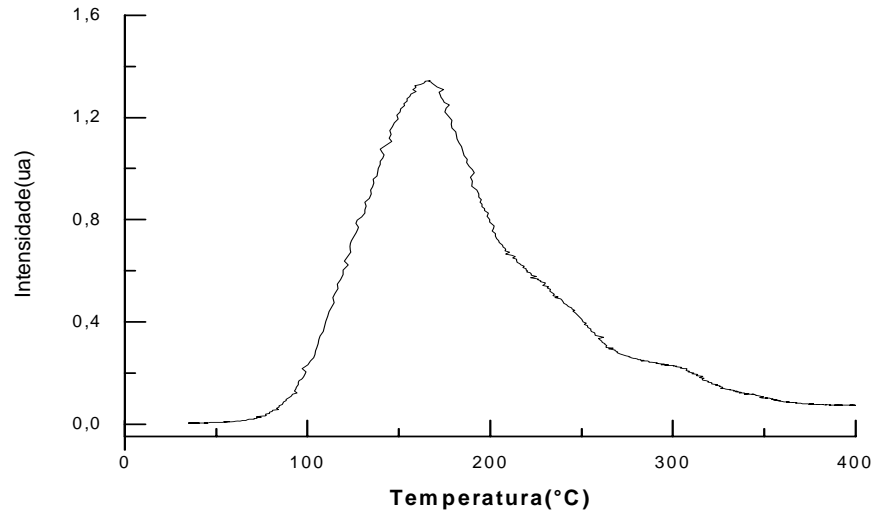


Figura 2: Curva de emissão termoluminescente da Amazonita.

Apesar de apresentar um pico mais proeminente em cerca de 170 °C, essa emissão da amazonita constitui-se de vários picos superpostos estendendo-se até cerca de 400 °C, configurando uma distribuição contínua de armadilhas. A posição desses picos e a forma da curva termoluminescente podem variar grandemente entre diferentes amostras, refletindo a diversidade não só da composição como também do estado estrutural destas, e por consequência da história térmica do material. Essas características complicam sobremaneira a análise dos parâmetros cinéticos das curvas termoluminescentes, a saber: a ordem da reação, a energia de ativação das armadilhas e o fator de frequência.

3.2. Aplicação do método da forma do pico

Para aplicação do método da forma do pico, este deve estar isolado de outros picos sobrepostos. Para isso pode ser aplicado tratamentos térmicos em diferentes temperaturas para tentar eliminar sua influência do pico a ser avaliado. A curva de emissão do pico de TL da amazonita em torno de 170 °C é apresentada na figura 3.

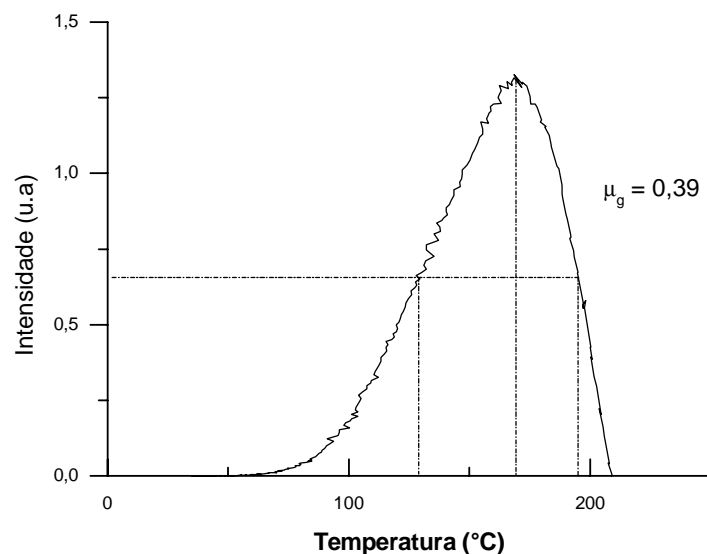


Figura 3 – Curva resultante do pico de 170 °C para a aplicação do método da forma do pico.

O fator geométrico encontrado foi de $\mu_g = 0,39$. Assumiu-se assim, que se trata de um pico com cinética de primeira ordem. A energia de ativação, o fator de frequência e o tempo de vida estimado com estes valores estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos do pico de 170 °C

μ_g	0,39±0,04
E (eV)	0,57±0,06
s (s^{-1})	$3,22 \times 10^7$
τ (h) em 15°C	1,2
τ (h) em 25°C	0,24

O tempo de vida estimado para uma amostra mantida em 15 °C foi de 1,2 horas, e para um ambiente com temperatura média de 25 °C, mais comum ao Brasil, foi da ordem de 0,24 horas. Ambos são muito curtos, o que demonstra que, na curva de emissão termoluminescente da amazonita, o pico mais pronunciado em 170 °C não pode ser utilizado em dosimetria, que exige uma estabilidade de alguns anos, pelo menos. Pior ainda é o caso da aplicação em datação arqueológica ou geológica, que exige uma estabilidade de milhares de anos.

Os parâmetros cinéticos desse mesmo pico devem ser avaliados com outros métodos para se ter certeza desses resultados, visto que não há dados na literatura que possam confirmar esses valores. Esse feldspato também deve ser investigado quanto aos parâmetros cinéticos de seus picos de TL de mais alta temperatura, pois há uma grande quantidade deles sobrepostos. Isso servirá para uma avaliação na possibilidade de seu uso em dosimetria, já que picos em temperaturas superiores são costumeiramente mais estáveis.

4. CONCLUSÕES

A observação da forma da curva de emissão termoluminescente da amazonita estudada indica que ela se deve a uma distribuição contínua de armadilhas.

Os tempos de vida encontrados para o pico em 170 °C na amazonita sob temperaturas de 15 °C e 25 °C, foram de 0,24 h e 1,2 h, respectivamente, o que não suficientemente longo para qualquer aplicação dosimétrica ou de datação.

- SCHARMANN, A. "History", in Applied Thermoluminescence Dosimetry Lectures of course held at Ispra. Italy. Eds. M. Oberhofer, A. Scharmann, Bristol, England, Adam Hilger. (1981)
- MCKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press, p. 8. (1985)
- BULL, NUCL. R. K. Tracks Radiat. Meas. 11 (1986) 105.
- AITKEN, M. J. Thermoluminescence Dating – Academic Press, London (1985)
- AITKEN, M.J. An Introduction to Optical Dating. Oxford Science Publishing, Oxford. (1988)
- BOTTER-JENSEN, L., MCKEEVER, W.S., WINTLE, A.G., 2003. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. Elsevier, Amsterdam.
- BERNAL, R ; SOUZA, D.N. ; SANTANA, B C R F ; KODEL, K. A. ; CRUZ-VÁZQUEZ, C. ; BARBOZA-FLORES, M. . Thermally and optically stimulated luminescence of teflon embedded amazonite exposed to beta particle irradiation. In: 15th International Conference on Solid State Dosimetry, 2007, Delft. Book of Abstracts, 2007. v. 1. p. 166-166.
- KIRSH, Y. KRISTIANPOLLER, N. SHOVAL S. Journal Radiation Protection Dosimetry 33: 63-66 (1990).
- Santos, L.H.E. Estudo das emissões termoluminescentes de uma amostra de albita em correlação com seus espectros de EPR e de absorção óptica. Tese de doutorado do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade de São Paulo Instituto de Física São Paulo, 2006.
- R. CHEN, S.W.S. MCKEEVER, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific Publishers, 1997.
- PAGONIS, V., KITIS, G., FURETTA, C. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. XXII, Hardcover (2006).