**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**Estudo Comparativo entre as propriedades dos centros
luminescentes e paramagnéticos da Antigorita e da
Lizardita do grupo da SERPENTINA:
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$**

René Rojas Rocca

Orientador: Prof^a. Dr^a. ***Sonia Hatsue Tatumi***

Dissertação de mestrado apresentado
ao Instituto de Física da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Sonia Hatsue Tatumi (FATECSP-UNESP)

Prof^a. Dr^a. Ana Regina Blak (IF-USP)

Prof^a. Dr^a. Linda V. Ehlin Caldas (IPEN- CNEN)

***São Paulo
2008***

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rocca, René Rojas

Estudo comparativo entre as propriedades dos centros luminescentes e paramagnéticos da Antigorita e da Lizardita do grupo SERPENTINA: $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$.
-São Paulo, 2008.

Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Depto. de Física Nuclear

Orientador: Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi

Área de Concentração: Física Nuclear.

Unitermos: 1. Física do Estado Sólido; 2. Propriedades dos Sólidos; 3. Serpentinhas.

USP/IF/SBI-019/2008

O senhor é meu pastor, nada me faltará.

*À minha mãe
Basilina Rocca H.
o motor de minha vida.*

Agradeço

À minha família, donde aprendi a seguir o caminho reto e a justiça, a minha mãe que me ensinou os valores, a lutar contra os obstáculos, vencê-los e seguir em frente. A minhas irmãs Edith e Rosa que durante minha ausência alegram e cuidam de minha mãe.

À minha orientadora Sonia pela amizade, confiança, dedicação e orientação nesta dissertação.

Ao professor Shiguo Watanabe, pelos conselhos brindados para melhorar esta dissertação.

A Regina Lélis e Alberto Gallegos pelo apoio acadêmico.

Aos companheiros de Grupo: Walter, Alberto, Nilo, Henry, Gabriel pelo apoio moral e científico, importantes durante a presente dissertação.

Aos engenheiros do CTR-IPEN-SP, Elizabeth Somessari Ribeiro e Carlos Gaia da Silveira pela paciência e colaboração nas inúmeras vezes que foram necessárias às irradiações das amostras.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A Edna Toledo, pela amizade, apoio e guia para vencer diversos obstáculos durante minha estadia.

Ao pessoal técnico e administrativo do DFN e da CPG.

A colaboração do Laboratório de Química e ICP-OES/MS do DMG-IGc-USP.

A meus amigos da FATEC: José, Davinson, Renata, Ricardo pela amizade.

A meus amigos de Perú que me brindaram sua amizade, conselhos e palavras de incentivo na distancia.

Resumo

No presente trabalho são estudadas as propriedades físicas luminescentes de cristais de antigorita (monoclinica, $\text{Mg}_{3-x}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_{4-2x}$) e lizardita (triclinica, $\text{Mg}_3[(\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$). O estudo destes foi feito simultaneamente aplicando-se várias técnicas, entre elas: Termoluminescência (TL), Absorção Ótica (AO), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Difração de Raios X (DRX) e Plasma Acoplado Indutivamente (ICP).

Utilizando pastilhas e fazendo leitura TL até 350 °C, podemos observar picos reprodutíveis. A antigorita irradiada apresenta picos facilmente diferenciados e com intensidades diferentes, mas a lizardita apresenta picos sobrepostos e com similar intensidade, os picos de ambas as amostras estão em torno de 150, 200 e 300 °C, todos crescendo linearmente até uma dose de 2 kGy, sendo que para doses maiores todos os picos saturam. Foram calculados os parâmetros das armadilhas dos picos de TL e seus respectivos tempos de vida. Todos os picos são ajustados teoricamente com o modelo da cinética de segunda ordem.

Na análise de RPE notamos 6 linhas hiperfinas características do Manganês e também as linhas do Ferro. É possível também observar duas linhas de estrutura super hiperfina do Mn^{2+} . Nenhuma das amostras apresenta variação do espectro RPE com a dose de irradiação. Essas impurezas foram detectadas também por ICP.

Na análise de AO, a lizardita apresenta bandas numa faixa de 370 a 470 nm que não são observadas na antigorita, provavelmente relacionadas com o Fe^{3+} e com o Mn^{2+} . No infravermelho foram observadas várias bandas (AO) de combinação Mg-OH. Nenhuma das duas amostras apresenta mudança com a dose de irradiação.

Concluimos que os picos TL de 150, 200 e 300 °C das amostras podem ser usadas na dosimetria da radiação ionizante (radiação- γ e partícula- β) para doses médias e altas.

Abstract

In this work, we are describing crystals luminescent properties of Antigorite (monoclinic, $\text{Mg}_{3-x}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_{4-2x}$) and Lizardite (triclinic, $\text{Mg}_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$). They were studied simultaneously applying several techniques, like: Thermoluminescence (TL), Optical Absorption (OA), Electron Paramagnetic Resonance (EPR), X-rays diffraction and Inductively Coupled Plasma (ICP).

Using cold pressed elements and heating the samples to 350 °C for TL measurements, we can observe reproductive peaks. Antigorite show well differentiated peaks and intensities, but Lizardite show overlapped and similar intensity peaks. Peaks of both samples occur around 150, 200, 250, 300 °C, and all them grow linearly up to 2 kGy, saturating for high doses, except 250 °C peak which continue growing with dose until 172 kGy. TL peaks trap parameters and lifetimes were calculated, the curves were fitted using the GCD method with second order kinetic.

The EPR spectrum shows 6 hyperfine structure lines, characteristic of Manganese, besides lines due to Iron. It was possible also to observe two super hyperfine Mn^{2+} lines. The EPR signal does not change with irradiation dose in both crystals. These impurities were also detected in the ICP analysis.

The OA spectrum of lizardite show bands from 370 to 470 nm which were not observed in antigorite samples probably related to Fe^{3+} and Mn^{2+} . In the infrared region several (OA) bands of Mg-OH combination were observed. Again the OA spectrum of these crystals does not change with irradiation dose.

We conclude that TL samples peaks around 150, 200, 250, 300 °C can be used for radiation ionizing dosimetry (γ -rays and β - particle) for intermediate and high doses.

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	vi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
3.1 SILICATOS	7
3.2 TIPOS DE ESTRUTURAS DE SILICATOS	8
3.3 SILICATOS DO GRUPO SERPENTINA E SUA ORIGEM	9
3.4 ESTRUTURA CRISTALINA	10
3.4.1 <i>Antigorita</i>	10
3.4.2 <i>Lizardita</i>	12
3.5 TRABALHOS EFETUADOS ATÉ O MOMENTO	13
3.6 ASPECTOS TEÓRICOS DA REDE CRISTALINA, BANDAS DE ENERGIA, DEFEITOS PONTUAIS E ARMADILHAS	14
3.6.1 <i>Teoria da rede cristalina</i>	14
3.6.2 <i>Bandas de Energia</i>	16
3.6.3 <i>Defeitos pontuais e armadilhas</i>	16
3.7 LUMINESCÊNCIA	18
3.7.1 <i>Transições Eletrônicas envolvidas na Luminescência</i>	19
3.7.2 <i>Termoluminescência</i>	19
3.7.3 <i>Curva de emissão TL</i>	20
➤ Cinética de Primeira Ordem:	22
➤ Cinética de Segunda Ordem:	23
➤ Cinética de Ordem Geral:	24
3.7.4 <i>Método para calcular E e s das curvas de emissão TL</i>	25
i) Método de subida inicial.....	25
ii) Método da forma do pico.....	25
3.8 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	28
3.8.1 <i>Ressonância Paramagnética</i>	28
3.8.2 <i>O fator g</i>	31
3.8.3 <i>Estrutura Hiperfina (hfs)</i>	32
3.8.4 <i>Estrutura Super Hiperfina (Shfs)</i>	34
3.9 ABSORÇÃO ÓTICA	34
3.9.1 <i>Causas da absorção</i>	36
i) Processos eletrônicos	36
ii) Processos vibracionais	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	38
4.1 MATERIAIS INVESTIGADOS E SUA PREPARAÇÃO	38
4.1.1 <i>Preparação das amostras</i>	38
4.1.2 <i>Irradiação</i>	39
4.2 EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS	40
4.2.1 <i>Aparelho leitor de Termoluminescência</i>	40
4.2.2 <i>Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica</i>	42
4.2.3 <i>Espectrofotômetro de Absorção Ótica</i>	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	46
5.2 ANÁLISES POR ICP	48
5.3 TERMOLUMINESCÊNCIA	49
5.3.1 <i>As amostras naturais</i>	49
5.3.2 <i>A luminescência persistente</i>	50
5.3.3 <i>Revisando os picos de alta temperatura</i>	52

i)	Verificando o sinal persistente.....	54
ii)	As amostras são higroscópicas.....	56
5.3.4	<i>Os dosímetros TL</i>	57
5.3.5	<i>Os efeitos da radiação ionizante</i>	58
5.3.6	<i>O decaimento TL à temperatura ambiente “Fading”</i>	63
5.3.7	<i>Cálculo da Energia de ativação E e do fator de frequência s</i>	66
5.3.8	<i>Deconvolução das curvas de emissão TL (GCD)</i>	69
5.4	MEDIDAS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	77
5.4.1	<i>Amostras naturais</i>	77
5.4.2	<i>Efeitos da radiação ionizante</i>	80
5.5	MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓTICA.....	82
5.5.1	<i>Amostras naturais</i>	82
5.5.2	<i>Efeitos da radiação ionizante</i>	86
6	CONCLUSÕES FINAIS	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

Lista de Figuras

<i>Figura 2-1 Exemplos de peças ornamentais feitas de Jade.</i>	5
<i>Figura 3-1 Um tetraedro de SiO_4</i>	8
<i>Figura 3-2 Os grupos de Silicatos segundo a distribuição dos tetraedros</i>	9
<i>Figura 3-3 A forma cristalográfica de antigorita.</i>	11
<i>Figura 3-4 A estrutura da antigorita, a) projeção de uma célula unitária sobre o plano (010), b) projeção da mesma célula unitária sobre o plano (001), Capitani & Mellini 2004.</i>	12
<i>Figura 3-5 A forma cristalográfica de lizardita.</i>	13
<i>Figura 3-6 A estrutura da lizardita, a) projeção de uma célula unitária no plano (010) b) projeção de uma célula unitária no plano (001), Guggenheim and Zhan 1998.</i>	13
<i>Figura 3-7 Os tipos de redes cristalinas.</i>	15
<i>Figura 3-8 Esquema do Modelo de Banda de Energia.</i>	16
<i>Figura 3-9 a) Vacância, ausência de um átomo da rede; b) e c) Impureza, outro átomo substitui um átomo da rede; d) átomo intersticial; e) defeito Schottky f) defeito Frenkel.</i>	17
<i>Figura 3-10 Os tipos de centros mais comuns.</i>	18
<i>Figura 3-11 As transições elétricas comuns nos isolantes e semicondutores cristalinos</i>	19
<i>Figura 3-12 O pico TL característico.</i>	20
<i>Figura 3-13 Aprisionamento do elétrons e buracos nos estados metaestáveis.</i>	21
<i>Figura 3-14 A liberação dos fótons no processo TL.</i>	22
<i>Figura 3-15 A forma de pico para cinética de primeira (a) e segunda ordem (b).</i>	24
<i>Figura 3-16 A curva TL onde estão identificados os parâmetros utilizados no método Forma do Pico</i>	26
<i>Figura 3-17 A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo, corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spins. Ikeya, 1993.</i>	28
<i>Figura 3-18 O modelo vetorial de um elétron num campo magnético, a) precessão do dipolo magnético em torno do H_0, ω_0 é a frequência de precessão de Larmor (frequência de ressonância), b) quantização de momento magnético, c) formação dos dois sub-níveis de energia no caso do spin $1/2$. Marfunin, 1975.</i>	29
<i>Figura 3-19 O espectro RPE a) para um único pico (acima) a derivada do sinal (abaixo) b) sinal RPE com 6 picos e suas derivadas. Marfunin, 1975.</i>	30
<i>Figura 3-20 O espectro RPE de estrutura fina para íons com spin $S=3/2$ num campo cristalino axial com $H \parallel z$; para o Cr^{3+} Marfunin, 1975.</i>	31
<i>Figura 3-21 A interação hiperfina devido ao spin nuclear ($m=1/2$ e $m=-1/2$), é a soma vetorial do campo magnético externo com o campo magnético induzido pelo spin nuclear é o campo local atuando no spin do elétron (a) o spin nuclear orientado na direção do campo magnético externo, (b) o spin nuclear orientado na direção oposta ao campo externo. Ikeya, 1993.</i>	32
<i>Figura 3-22 O espectro RPE mostrando as linhas de estrutura fina e estrutura hiperfina para o íon com spin $S=5/2$ e spin nuclear $I=5/2$, Marfunin, 1975.</i>	33
<i>Figura 3-23 As linhas Super hiperfinas do Mn^{2+} com 8 núcleos de F na vizinhança ($2mI+1=2.8.1/2+1$) Marfunin, 1975.</i>	34

Figura 3-24 O arranjo para obter o Espectro de AO, S: fonte de luz, M: monocromador, K: cristal, I_0 e I: intensidade incidente e transmitida respectivamente, R: detector e finalmente o espectro de AO. Marfunin, 1979.....	35
Figura 4-1 Foto das amostras estudadas neste trabalho: (a)antigorita, “Jade novo”, (b)lizardita “Jade Chinês”.....	39
Figura 4-2 Os dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a)Fonte Panorâmica, (b)fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP.....	39
Figura 4-3 Os dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a)Fonte Panorâmica, (b)fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP.....	40
Figura 4-4 A leitora de TL Daybreak 1100 acoplado a um computador para a aquisição dos dados.	41
Figura 4-5 O espectros de AO, correspondentes aos filtros utilizados no sistema TL-Daybreak.	41
Figura 4-6 O espectrômetro BRUKER EMX.	42
Figura 4-7 O diagrama da Ponte de Microondas.	43
Figura 4-8 O esquema de um espectrômetro RPE e as partes que o compõem.....	44
Figura 4-9 O espectrofotômetro de AO; CARY 500.	45
Figura 5-1 Os resultados da difração de Raios X para a amostra de Jade Novo; linha preta: são os resultados do análise do difratograma, vermelha: padrão da antigorita.	47
Figura 5-2 O difratograma de raios X para a amostra de Jade Chinês. Linha preta: são os resultados das análises do difratograma, linha azul: padrão da lizardita e linha vermelho: padrão da Brucita	47
Figura 5-3 Os resultados de análise químico ICP da antigorita, foram dividido em três grupos para melhor visualização dos porcentagens.	48
Figura 5-4 Os resultados de análise químico ICP da lizardita, foram dividido em três grupos para melhor visualização dos porcentagens..	48
Figura 5-5 A intensidade TL das amostras naturais.....	50
Figura 5-6 As curvas TL natural e com diferentes tratamentos térmicos da antigorita.....	51
Figura 5-7 As curvas TL natural e com diferentes tratamentos térmicos da lizardita.	51
Figura 5-8 (a) A curva TL da antigorita para varias doses, (b) o comportamento do pico de alta temperatura aproximadamente 435°C	52
Figura 5-9 (a) A curva TL da lizardita para varias doses, (b) o comportamento do único pico de alta temperatura, aproximadamente 440°C	53
Figura 5-10 Curva de emissão TL de duas leituras da mesma amostra de lizardita.....	53
Figura 5-11 As curvas de Pressão-Temperatura (de I até V), onde podemos observar os câmbios de fase de diferentes cristais, Serpentina (curvas I e II) para nosso interesse, Deer et al. (1982).	55
Figura 5-12 A curva de absorção de umidade do meio, porcentagem de massa absorvida num tempo t.	56
Figura 5-13 Na esquerda: partes do pastilhador; na direita: pastilhador montado.	57
Figura 5-14 Os dosímetros feitos no laboratório.....	58
Figura 5-15 O comportamento da curva TL da antigorita para doses baixas de irradiação.	59
Figura 5-16 O comportamento da curva TL da lizardita para doses baixas de irradiação.	59
Figura 5-17 O comportamento da curva TL da antigorita para doses altas.	61
Figura 5-18 O comportamento da curva TL da lizardita para doses altas.	61
Figura 5-19 O comportamento dos picos TL de 150 , 250 e 300°C da antigorita para diferentes doses de irradiação, a reta preta indica a linearidade.	62

<i>Figura 5-20 O comportamento dos picos TL de 150, 200, 250 e 300 °C da lizardita para diferentes doses de irradiação, a reta preta indica a linearidade.</i>	62
<i>Figura 5-21 O comportamento com o tempo dos picos TL da amostra de antigorita, para uma dose de 5 kGy, o tempo indicado para cada curva é o tempo entre a irradiação e a leitura TL.</i>	63
<i>Figura 5-22 O decremento da intensidade TL com o tempo, para a antigorita, para os três picos observados.</i>	64
<i>Figura 5-23 O comportamento com o tempo dos picos TL da amostra de lizardita, dose de 5 kGy, o tempo indicado para cada curva é o tempo entre a irradiação e a leitura TL.</i>	65
<i>Figura 5-24 O decaimento da intensidade TL com o tempo, para a lizardita, para os três picos observados.</i>	65
<i>Figura 5-25 A curva TL com tratamentos térmicos (TT) para isolar os picos da antigorita, onde podemos observar claramente os picos de 250 e 300 °C.</i>	66
<i>Figura 5-26 A curva TL com tratamentos térmicos (TT) para isolar os picos da antigorita, onde podemos observar claramente os picos de 250 e 300 °C.</i>	67
<i>Figura 5-27 Aplicação do método de subida inicial para a antigorita que mostra a inclinação das retas ajustadas para cada pico correspondente (uma reta por cada pico).</i>	67
<i>Figura 5-28 Aplicação do método de subida inicial para a lizardita que mostra a inclinação das retas ajustadas para cada pico correspondente (uma reta por cada pico).</i>	68
<i>Figura 5-29 A deconvolução da curva TL da antigorita pelo método GCD.</i>	70
<i>Figura 5-30 A deconvolução da curva TL da lizardita pelo método GCD.</i>	70
<i>Figura 5-31 Aplicação do método Tm-Tstop para a antigorita.</i>	72
<i>Figura 5-32 Aplicação do método Tm-Tstop para a lizardita.</i>	72
<i>Figura 5-33 As curvas TL para antigorita irradiada com radiação beta.</i>	74
<i>Figura 5-34 As curvas TL para lizardita irradiada com radiação beta.</i>	75
<i>Figura 5-35 O comportamento dos picos TL de 150 e 250 °C para a antigorita irradiada com radiação beta.</i>	75
<i>Figura 5-36 O comportamento dos picos TL de 150 e 250 °C para a lizardita irradiada com radiação beta.</i>	76
<i>Figura 5-37 A dependência dos sinais RPE com a potência da microonda</i>	77
<i>Figura 5-38 O espectro RPE da antigorita de 500-5500 G, mostrando sinais do Fe^{3+} e Mn^{2+}</i>	78
<i>Figura 5-39 O espectro RPE mostrando as 6 linhas hiperfinas do Mn^{2+} e duas linhas super hiperfinas.</i>	78
<i>Figura 5-40 O espectro RPE da lizardita, 500 - 5500 G, mostrando sinais do Fe^{3+} e Mn^{2+}</i>	79
<i>Figura 5-41 O espectro RPE (lizardita) mostrando as 6 linhas do Mn^{2+} e bem fracas, duas linhas super hiperfinas.</i>	79
<i>Figura 5-42 O sinal do Fe^{3+} não sofre variação com relação à dose de radiação.</i>	80
<i>Figura 5-43 O sinal do Mn^{2+} não sofre variação com a dose de radiação.</i>	80
<i>Figura 5-44 O espectro de AO (antigorita) na faixa de 300 -2700 nm</i>	82
<i>Figura 5-45 O espectro de AO (lizardita) na faixa de 300-2700 nm.</i>	83
<i>Figura 5-46 O espectro de AO (lizardita) na região do visível.</i>	83
<i>Figura 5-47 O espectro de AO (antigorita) na faixa entre 1260-1440 nm.</i>	84
<i>Figura 5-48 O espectro de AO (lizardita) na faixa entre 1260-1440 nm.</i>	84
<i>Figura 5-49 O espectro de AO (antigorita) no infravermelho próximo.</i>	85
<i>Figura 5-50 O espectro de AO (lizardita) no infravermelho próximo.</i>	85

<i>Figura 5-51 O espectro de AO (antigorita) para diferentes doses de irradiação.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 5-52 O espectro de AO (lizardita) para diferentes doses de irradiação.</i>	<i>87</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1 Os valores das constantes c_α e b_α utilizadas na equação 3.28 para calcular as energias de ativação através do método da forma do pico. McKeever (1985).</i>	27
<i>Tabela 3.2 O campo magnético ressonante H_0 para o sinal em $g=2$ em típicas bandas de frequência de microondas (comprimento de onda) utilizando $h\nu=g\beta H_0$. Ikeya, 1993.</i>	30
<i>Tabela 5.1 Os valores de energia de ativação e fator de frequência para os picos da antigorita (PA) e lizardita (PL).</i>	68
<i>Tabela 5.2 A temperatura do pico, a energia de ativação, e o fator de frequência obtido com o ajuste teórico para os picos da antigorita e o desvio é considerado com relação à curva experimental.</i>	71
<i>Tabela 5.3 A temperatura do pico, a energia de ativação e o fator de frequência obtido com o ajuste teórico para os picos da lizardita e o desvio é considerado com relação à curva experimental.</i>	71
<i>Tabela 5.4 O tempo de vida do elétron na armadilha à temperatura ambiente para cada temperatura (PA-antigorita PL-lizardita).</i>	73

1

Introdução

Numa escola, um estudante perguntou ao professor, como foram determinadas as idades de alguns objetos antigos, como cerâmicas, urnas funerárias, materiais líticos, etc. que serviram para reconstruir a história do passado de uma população.

O professor respondeu que para conseguir isso e outros dados, antes de mais nada, precisamos saber como determinar a origem do tempo em relação ao qual, nós fixamos a idade de interesse. Por exemplo, qualquer vaso cerâmico antigo ou não, para sua produção, foi queimado a alta temperatura e, como veremos depois, essa queima apaga qualquer efeito anterior. Portanto, a queima define a origem do tempo, na medida da idade desse vaso, daí para diante. Em outros casos como das areias de uma praia, a exposição à radiação solar dos grãos de quartzo da areia define a origem do tempo, como a queima de argila para produzir a cerâmica. Há casos também em que o momento (não devemos entender instantâneo) de formação de cristal define a origem do tempo, como se dá com calcitas e estalagmites. No conhecido método do carbono-14 a morte do ser vivo (como a árvore) é a origem do tempo.

Uma vez determinada a origem do tempo, agora, é necessário ter um modo ou método para medir o tempo desde essa origem até o momento em que se mede esse tempo no laboratório. Há métodos físicos, químicos, biológicos e geológicos, mas, aqui o interesse é pelos métodos físicos.

Por outro lado, existem vários métodos físicos de datação, como aqueles que envolvem a radioatividade, magnetismo terrestre do passado, etc., mas aqui nos interessa o método baseado nos armazenamentos de uma parte da radiação incidente, no material sólido. É claro que o uso da radiação ionizante é fundamental neste processo. A energia armazenada pode ser liberada sem muita demora, mas, em muitos casos, ela pode permanecer por longo tempo, até da ordem de milhares de milhões de anos.

O método de interesse, no caso, consiste em extrair do sólido essa energia armazenada, cuja quantidade é “proporcional” ao tempo de irradiação. Na prática, ao invés do tempo de irradiação, nós falamos em termos de dose de radiação, que é nada mais do que a energia (em joules ou ergs) por unidade de massa do sólido irradiado.

Isto significa que é necessário conhecer as propriedades físicas microscópicas dos sólidos, o que veremos depois.

Os resultados de idades de sedimentos retirados de formações geológicas como dunas, terraços marinhos, costeiros, colúvios, estalactites, etc... ajudam a formar modelos de mudanças paleoclimáticas, mapas geológicos, variação do nível do mar do passado, mudança na paisagem, etc... No campo da arqueologia as idades de fragmentos de cerâmicas, cinzas de fogueira, materiais líticos queimados, etc... ajudam a reconstruir a pré-história de antigas civilizações.

Com o avanço da ciência na área de medicina podemos curar várias doenças, por exemplo, os tumores, para o qual precisamos fazer uso da radiação ionizante, mas este processo tem que ser bem controlado para poder solucionar o problema, porque se não for controlado devidamente, pode resultar em danos maiores do que doença. Uma forma de ter um monitoramento deste tratamento é a dosimetria, onde podemos calcular a dose que o paciente está recebendo e assim saberemos se o tratamento o ajudará ou não. Em geral monitora-se as pessoas que se encontram em contato direto ou indireto, com a radiação, podendo ser afetado de alguma forma. Geralmente, a dosimetria por termoluminescência é feita através de um cristal, que irá armazenar a dose que o paciente recebeu durante o tratamento ou que porventura o técnico de radioterapia recebeu. Posteriormente, aquecendo este cristal, ele irá emitir luz, com intensidade

proporcional à dose acumulada no cristal. Atualmente utilizam-se cristais de LiF:Mg , $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ como dosímetros, e devido às suas propriedades físicas distintas suas aplicações também são diferentes, alguns são utilizados para dosimetria de radiações eletromagnéticas, como a radiação-gama, raios-X, UV; outros para partículas carregadas pesadas como partículas-alfa, prótons, íons e nêutrons.

Por isso o estudo das propriedades luminescentes dos cristais se faz muito importante e tem aplicações em vários campos do conhecimento, podendo se tornar multidisciplinar. Apesar de haver inúmeros artigos sobre esta área, observamos que, nem todos os silicatos foram estudados do ponto de vista de suas propriedades luminescentes.

2

Objetivos

Os minerais de silicatos, incluindo o quartzo, são abundantes e importantes componentes da crosta terrestre. Em particular, o solo brasileiro é riquíssimo em minerais de silicatos, não só em quantidade como também em variedades. Fora o quartzo de importância tecnológica, alguns minerais de silicatos, assim como alguns tipos de quartzo, quando são transparentes, coloridos e límpidos, adquirem altos valores gemológicos. Esses minerais recebem, por isso, alguma atenção na sua caracterização, especialmente, ótica, isto é, medidas físicas, nesse sentido, foram efetuadas desde há muito tempo.

Outras propriedades físicas desses minerais (cristais) iônicos, excetuando extensos trabalhos de mineralogistas, na determinação da sua estrutura cristalina, não têm sido investigadas.

Por essa razão, no nosso laboratório foi estabelecido um projeto amplo de estudar todos os minerais naturais brasileiros, a cujas amostras tenhamos acesso.

Foi assim escolhido, para os estudos do presente trabalho o mineral jade que, é muito utilizado para confeccionar vasos e objetos de adorno (*Figura 2-1*) de origem chinesa. Segundo Webster (1970), dois minerais de silicatos são freqüentemente chamados de jade, um sendo a nefrita e outro a jadeíta ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). Apesar da aparência, a jadeíta não é o verdadeiro jade.

Figura 2-1 Exemplos de peças ornamentais feitas de Jade.

A nefrita por outro lado é a variedade microcristalina, compacta e muito dura do mineral chamado tremolita de formula complexa: $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$, de acordo com Deer et al. (1992). Franco et al. (1972) mencionam que, a nefrita/jade é encontrada no Brasil, em Amargosa, Bahia.

Para o presente trabalho foram adquiridas duas amostras de jade na LEGEP mineração LTDA, em São Paulo, uma com o nome de “jade novo” e outra “jade chinês”. Como veremos no capítulo de resultados, a Difração de Raios-X (DRX) mostrou que o primeiro era o mineral antigorita e o segundo lizardita, ambos de formula química $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ diferente da jade-nefrita.

Foi decidido então estudar as propriedades físicas abaixo relacionadas, de antigorita e lizardita, no presente trabalho.

Dentro desse objetivo global, como co-objetivos, serão investigados além de DRX já mencionada:

1. A análise no sistema ICP-MS dos elementos químicos presentes na antigorita e lizardita além de Si e Mg que formam a base da rede cristalina; são elementos químicos denominados impurezas e que podem interferir nas propriedades físicas que são investigadas.
2. A termoluminescência (TL) dos cristais como foram adquiridos, bem como examinar o efeito de tratamentos térmicos, da irradiação tanto gama quanto beta.

3. Os parâmetros E (energia de ativação) e s (fator de frequência) dos picos TL, que forem encontrados. Ajuste teórico dos picos de TL.
4. A absorção de energia de microondas pelos cristais, quando estes são colocados dentro de um campo magnético externo; trata-se da ressonância paramagnética eletrônica RPE.
5. As medidas de RPE e TL que dependem criticamente dos defeitos pontuais do cristal estudado, por isso, essas medidas podem dar informação sobre esses defeitos.
6. A absorção ótica da antigorita e lizardita. A coloração desses cristais pode ser estudada, a partir das bandas de absorção. Aliás, essas bandas estão, em geral, associadas a algumas impurezas, mas, também a outros defeitos.
7. A possibilidade de uso em dosimetria de radiação para doses médias e altas.

3

Fundamentos Teóricos

3.1 Silicatos

Os silicatos têm como composto básico um íon complexo de forma tetraédrica, que consiste da combinação de um íon de silício, com um raio de 0.42 Å, rodeado por 4 íons de oxigênio com um raio de 1.32 Å todos estreitamente ligados. Os íons de oxigênio se encontram nos vértices do tetraedro regular com uma carga elétrica total de -8 e o íon de silício contribui com +4. Assim, o tetraedro pode ser considerado um ânion complexo com uma carga total de -4. O símbolo é $[\text{SiO}_4]^{-4}$, e ele é conhecido como ânion silicato.

Desta forma, a unidade básica da estrutura dos silicatos é o tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{-4}$, como é mostrado na *Figura 3-1*. Moore (1967).

O cátion Al^{+3} pode ser rodeado por 4 ou 6 átomos de oxigênio (número de coordenação de 4 ou 6) e tem um diâmetro iônico muito similar ao do Si^{+4} (Si^{+4} : 0,42 Å, Al^{3+} : 0,51 Å). Podendo assim substituir o Si^{+4} no centro do tetraedro, por exemplo, na moscovita, ou se localizar no centro de um octaedro como os cátions Mg^{+2} ou Fe^{+2} , por exemplo, como no piroxênio de sódio, a Jadeita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

No nosso caso, são cristais naturais e temos que trabalhar com policristais, embora em alguns casos seja possível extrair monocristais da ordem de 1 cm.

Figura 3-1 Um tetraedro de SiO_4

3.2 Tipos de estruturas de silicatos

Nos silicatos podemos encontrar as seguintes estruturas. Strunz (1957)

- Os nesossilicatos ou ortossilicatos formados de tetraedros independentes, que alternam com íons metálicos positivos como, por exemplo, o olivino, mostrado na *Figura 3-2a*.

Além disso, o oxigênio do ânion silicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$ pode pertencer simultaneamente a dois diferentes tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Dessa maneira se formam além dos tetraedros independentes outras unidades tetraédricas.

- Os sorossilicatos são formados de pares de tetraedros de $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, por exemplo, o epídoto. (*Figura 3-2b*).

- Os ciclossilicatos são formados por anéis de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ e $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, por exemplo, o berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. (*Figura 3-2c*).

- Os inossilicatos são aqueles formados por cadeias simples de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, por exemplo, os piroxênios (*Figura 3-2d*) ou por cadeias duplas que podem ser representados pelos anfíboles. (*Figura 3-2e*).

- Os filossilicatos são formados por placas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ temos como exemplo caolinita, na forma de talco. (*Figura 3-2 f*)

- Os tectossilicatos com estruturas tetraédricas tridimensionais, por exemplo, feldspatos e os feldspatóides mostrados na *Figura 3-2 g*.

Figura 3-2 Os grupos de Silicatos segundo a distribuição dos tetraedros

3.3 Silicatos do grupo serpentina e sua origem.

A palavra filossilicato deriva do grego phylon, que significa folha, os membros desse grupo possuem hábito achatado ou em escama, clivagem basal perfeita e proeminente, e as lamelas de clivagem (placas) são flexíveis, elásticas ou plásticas, mas raramente quebradiças. De um modo geral, os filossilicatos exibem dureza baixa, normalmente inferior a 3,5 mohs, e densidade relativamente baixa em relação aos outros silicatos.

Os filossilicatos constituem um grupo de minerais, com grande importância para a geologia, pedologia e para a indústria. São constituintes essenciais de muitas rochas metamórficas formadas por transformações físicas e químicas sofridas por outras rochas, quando submetidas ao calor e à pressão do interior da Terra (Moore et al., 1997), magmáticas geradas no interior da Terra, no manto ou crosta terrestre, sedimentares são o produto de uma cadeia de processos que ocorrem na superfície do planeta e se iniciam pelo intemperismo das rochas expostas à atmosfera e dos solos que é a camada mais superficial da crosta onde estão situados os sais minerais, as principais formas orgânicas

de vida e as rochas em decomposição). Os filosilicatos resultam de processos metamórficos (rochas transformadas textural, estrutural, química e/ou mineralogicamente), magmáticos (formação de minerais por solidificação do magma), hidrotermais (formação de cristais a alta temperatura e pressão), diagenéticos (produtos fósseis) e intempéricos, sendo usados na indústria como matéria-prima para cerâmica, desodorizantes, etc.

Na Família dos Filosilicatos temos a antigorita, a lizardita e o crisotilo que são membros do grupo Serpentina, sendo a mais abundante a lizardita e o crisotilo o menos abundante e a fonte de asbesto comercial mais importante.

3.4 Estrutura cristalina

Embora algumas das serpentinas sejam fibrosas, sua estrutura é de tipo camada, similar ao encontrado no grupo Kaolinita.

A estrutura é constituída por tetraedros de silício, formando folhas, onde três dos quatro oxigênios dos tetraedros SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, levando a uma relação $\text{Si}:\text{O}=2:5$. Para a constituição dos minerais dessa classe as folhas tetraédricas são unidas a folhas octaédricas.

3.4.1 Antigorita

A antigorita é usualmente de cor verde escuro, mas pode ser encontrada também nas cores amarela, cinza, marrom ou preta. Tem dureza de 3,5- 4,0 mohs. O cristal é monoclinico e funde com dificuldade. Antigorita recebe o nome pela localidade de origem, o vale de Antigório, na Itália e é também chamada de Jade Novo.

A bowenita e a williamsita que são variedades translúcidas da antigorita são apreciadas por artesãos e colecionadores, por terem valor ornamental, e estas são as serpentinas preciosas.

A bowenita é uma serpentina especialmente dura (dureza de 5,5 mohs), tem a cor variando de cor verde claro até verde escuro, às vezes com manchas brancas leitosas e

com veias escuras. É a serpentina mais freqüentemente encontrada na confecção de peças ornamentais e de joalheria.

A williamsita tem cor verde com os cristais pretos de cromita ou magnetita, incluídos freqüentemente. Ela se assemelha ao Jade fino, e é encontrada principalmente em Maryland e Pensilvânia, USA.

Este cristal pertence ao sistema monoclinico (*Figura 3-3*) e grupo espacial *Cm* com clivagem perfeita na direção (001) cuja cor pode variar de verde, verde azulado, cinza e branco (Brindley et al., 1958).

Figura 3-3 A forma cristalográfica de antigorita.

A estrutura fundamental da antigorita consiste de folhas de tetraedros de Si e de octaedros de Mg com a peculiaridade de que as folhas não se encontram num plano, elas formam ondas com um raio de curvatura de $75\text{\AA}$, a célula unitária contém 79 H, 48 Mg, 34 Si e 147 O. As folhas de octaedros são contínuas e têm forma de ondas, as de tetraedros são “descontínuas” invertendo a direção do tetraedro como podemos observar na *Figura 3-4(a)*, formando assim as ondas; na *Figura 3-4(b)* podemos observar os tetraedros e os octaedros projetados no plano (001) (Dodony et al., 2002), nos tetraedros se omitiram os oxigênios que ficam nos vértices do tetraedro para melhor visualização (Deer et al., 1982).

Figura 3-4 A estrutura da antigorita, a) projeção de uma célula unitária sobre o plano (010), b) projeção da mesma célula unitária sobre o plano (001), Capitani & Mellini 2004.

3.4.2 Lizardita

Composta por grãos bem pequenos, a lizardita (também chamada de ortho-antigorita), é triclínica, tem uma direção de clivagem perfeita, pode ser branco ou verde. A lizardita é translúcida, macia (dureza 2,5 mohs); pode ser pseudomorfo da enstatita, olivina ou piroxeno. Recebeu o nome pela localidade onde foi descoberta, a região de Lizard Point, Cornwall, na Inglaterra.

Estes dois silicatos do grupo serpentinas são trabalhados pelos artesãos locais para fazer ornamentos vendidos aos turistas, embora eles sejam utilizadas para substituir o Jade devido a sua cor verde, Harlow & Sorensen (2005).

O cristal pertence ao sistema triclínico pinacoidal (*Figura 3-5*) e grupo espacial P31m com clivagem perfeita na direção (001) o cristal pode ser encontrado nas cores de verde ou branco, Auzende et al. 2006.

Figura 3-5 A forma cristalográfica de lizardita.

A lizardita, similarmente à antigorita, tem folhas de tetraedros de silício e folhas de octaedros de magnésio, mas não apresenta inversão (Figura 3-6); encontrando-se em planos definidos.

Figura 3-6 A estrutura da lizardita, a) projeção de uma célula unitária no plano (010) b) projeção de uma célula unitária no plano (001), Guggenheim & Zhan 1998.

A formulação química do grupo Serpentina contudo é relativamente simples, as amostras naturais desviam-se pouco da composição teórica $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. As trocas típicas que ocorrem são do silício pelo alumínio e do magnésio pelo alumínio, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (ferroso e férrico) também são comumente encontrados na rede cristalina, Deer et al. (1982).

3.5 Trabalhos efetuados até o momento

A maioria de estudos a respeito do grupo serpentina, até agora, está relacionada à área da geofísica. Poucos trabalhos de caracterização ótica e luminescente podem ser encontrados na literatura como o de Hunt et al. (1973), que estudaram o espectro de refletância na região do visível e do infravermelho próximo de 87 minerais de silicatos,

Duas amostras chamadas serpentina 318B e asbestos 323B-Arizona, apresentaram bandas do íon férrico em 0,65, 0,45 e 0,8 μ m e também bandas relacionadas ao radical OH⁻ em 1,4 e 2,34 μ m. Uma amostra de serpentina da Índia foi investigada por Reddy et al. (2001), através da técnica de absorção ótica, foram detectadas bandas relacionadas ao íon Fe³⁺ em 1542, 17852, 19602, 22773, 24869 e 26448 cm⁻¹ e outras em 9122, 10635, 11679, 15380 e 22929 cm⁻¹ devidas ao ferro divalente. Utilizando espectroscopia RPE verificaram a presença de Fe³⁺, com valores de g entre 5,4 e 3,1, além disso foram detectadas as seis linhas do íon Mn²⁺, que pode substituir o Mg²⁺ com valores de g próximos a 2,0.

Götze et al. (2002), investigaram argilas minerais utilizando cathodoluminescência (CL), RPE, difração de raios X, microscopia de varredura de elétrons (SEM) e análises de elementos traço. Os grupos de minerais selecionados foram serpentina-kaolin, talc-pyrophyllita, smectita e illita. Concluíram que os minerais kaolinita, dickita, nacrita, halloysita e pyrophyllita emitem uma cor azul CL (400 nm); os resultados de RPE indicam que esta emissão azul pode estar relacionada aos centros de defeitos induzidos pela radiação. Verificaram ainda que a serpentina não apresenta emissão de CL na região do visível.

3.6 Aspectos Teóricos da rede cristalina, bandas de energia, defeitos pontuais e armadilhas.

3.6.1 Teoria da rede cristalina

Um cristal ideal é caracterizado por ter uma repetição espacial (3D) de uma estrutura básica (célula unitária), a qual pode conter um ou vários átomos, íons ou moléculas com uma disposição bem ordenada dentro da célula, o que fornece a estrutura simétrica, sólida rígida e bem definida, observada nos sólidos cristalinos.

Nos cristais mais simples tais como o cobre, a prata, o ferro, o alumínio e os metais alcalinos, a unidade estrutural é representada unicamente por um átomo. Em muitos cristais a unidade estrutural é representada por grupos de átomos ou moléculas.

Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos regularmente no espaço, tal que qualquer ponto desta rede pode ser localizado por um vetor do tipo:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (3.1)$$

Onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$ são chamados vetores unitários. Variando os valores de n , podemos descrever todos os pontos da rede.

A estrutura cristalina é uma das mais importantes propriedades dos minerais.

A Rede de Bravais constitui somente a geometria da estrutura periódica subjacente, sem considerar o que contém as unidades reais (Kittel, 1986).

Os grupos de simetria pontuais necessitam de 14 tipos redes (um geral e 13 especiais *Figura 3-7*). O tipo geral de rede é a triclínica. Os 14 tipos de redes estão convenientemente agrupados em 7 sistemas cristalinos, de acordo com os 7 tipos convencionais de células unitárias: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Os eixos a , b e c denominam-se parâmetros de rede.

Figura 3-7 Os tipos de redes cristalinas.

3.6.2 Bandas de Energia

O modelo de elétrons livres é útil para entender algumas propriedades nos materiais, mas este modelo falha quando tentamos diferenciar as propriedades condutoras de metais, isolantes e semicondutores.

A solução da equação de Schrödinger para elétrons sujeitos a um potencial periódico mostra que os níveis de energia dos elétrons estão quantizados, não são contínuos; o elétron só pode ficar nos “níveis de energia permitidos” dando chance à aparição das zonas proibidas. Para estruturas ideais são tomadas em conta as seguintes definições:

a) **Banda de Valência (BV)** é a banda permitida para os elétrons com vários níveis de energia, todos completamente cheios nos cristais isolantes e semicondutores.

b) **Banda Proibida (GAP)** é a banda subsequente, onde não tem elétrons livres, separa duas bandas permitidas para os elétrons; nesta banda se encontra o Nível de Fermi (*Figura 3-8*).

c) **Banda de Condução (BC)** é a próxima banda superior normalmente sem elétrons, onde os elétrons podem se movimentar livremente. (níveis de energia maiores que a BV e o GAP).

Figura 3-8 Esquema do Modelo de Banda de Energia.

3.6.3 Defeitos pontuais e armadilhas

Como já foi mencionado, uma estrutura cristalina “perfeita” não tem “defeitos”, mas na natureza, dependendo das condições em que ocorre a formação de um determinado

crystal, aparecem as imperfeições estruturais, também chamados “defeitos”, os quais introduzem desordem no cristal rompendo a periodicidade local da rede.

Figura 3-9 a) Vacância, ausência de um átomo da rede; b) e c) Impureza, outro átomo substitui um átomo da rede; d) átomo intersticial; e) defeito Schottky f) defeito Frenkel.

Os defeitos podem ser divididos em duas categorias:

a) Defeitos intrínsecos são defeitos da própria rede, que podem ser átomos pertencentes à estrutura, mas não se encontram nos seus sítios originais na rede, embora sejam necessários para o equilíbrio eletrônico (Figura 3-9 a, e e f).

b) Defeitos extrínsecos que são elementos estranhos à estrutura, podem ser impurezas substitucionais ou intersticiais ver (Figura 3-9 b, c e d).

Um tipo singular de defeito é o defeito Schottky que envolve a falta de um par ânion-cátion (a neutralidade conserva-se). Estes defeitos são responsáveis pelas principais propriedades óticas de cristais iônicos como nos halogenetos alcalinos. A cor de certos cristais é também devido a suas imperfeições. Os defeitos Frenkel também ocorrem nos cristais iônicos. Quando um íon da rede é deslocado para uma posição intersticial, ficando uma vacância no lugar original desta, o defeito Frenkel é formado pelo par íon + vacância.

Cada tipo de defeito pode ser relacionado com algum pico TL, uma mesma impureza pode ocasionar diferentes picos TL.

A probabilidade de ocorrer um defeito depende da composição do cristal iônico, do seu tamanho relativo e das cargas dos íons.

As combinações dos diferentes tipos de defeitos dão lugar aos centros termoluminescentes (*Figura 3-10*); estes centros são relacionados com níveis de energia localizados na banda proibida, onde os elétrons e buracos serão aprisionados, formando estados metaestáveis na Banda proibida até serem liberados (processo de relaxação) por algum tipo de estímulo, liberando a energia que foi absorvida no processo de excitação, para voltar ao seu estado estável na BV.

Figura 3-10 Os tipos de centros mais comuns.

3.7 Luminescência

Alguns materiais têm a capacidade de armazenar uma parte da energia da radiação incidente; o fato, do material, emitir luz quando submetido a algum tipo de estímulo é denominado Luminescência. Segundo o tipo de estímulo, este recebe diferentes nomes:

- Termoluminescência: excitação por calor.
- Fotoluminescência: excitação por luz visível e ultravioleta.
- Radioluminescência: excitação por radiação nuclear.
- Catodoluminescência: excitação por elétrons.
- Quimiluminescência: excitação química.
- Triboluminescência: excitação mecânica.

3.7.1 Transições Eletrônicas envolvidas na Luminescência

Quando o processo de Luminescência ocorre, apresentam-se varias possíveis transições entre os distintos estados de energia localizados.

Figura 3-11 As transições elétricas comuns nos isolantes e semicondutores cristalinos

- (a) Ionização: dissociação elétron-buraco.
- (b) e (f) aprisionamento de elétron e buraco respectivamente.
- (c) e (g) liberação de elétron e buraco respectivamente.
- (d) e (e) recombinação indireta.
- (h) recombinação direta.

3.7.2 Termoluminescência

Denomina-se termoluminescência (TL) o fenômeno da emissão de luz observado em cristais iônicos, semicondutores e alguns vidros, quando eles são aquecidos, após prévia irradiação com radiação ionizante. O prefixo “termo” vem desse aquecimento.

Se a temperatura desse aquecimento for aumentada, gradativamente, com uma taxa constante, a luz emitida, inicialmente nula, irá aumentar não gradativamente, mas em certas temperaturas apresenta um aumento grande de intensidade, diminuindo logo em seguida, formando um pico.

Atualmente, na prática, a luz emitida é captada por uma válvula fotomultiplicadora (PMT), que converte a luz em corrente elétrica, que é convertido num sinal elétrico por um circuito eletrônico; este sinal analógico é amplificado e convertido em um sinal digital, através de uma placa AD, conectada a um computador. Simultaneamente a temperatura da amostra também é detectada, a curva da corrente em função da temperatura é denominada curva de emissão termoluminescente. Alguns aparelhos usam uma PMT que mede quantidade de fótons emitidos pela amostra, neste caso a curva de emissão TL será igual à contagem de fótons versus temperatura.

Então pelo visto acima se espera, na curva de emissão, picos em torno de certas temperaturas nas quais a intensidade da luz TL aumenta rapidamente até atingir um máximo e depois diminui rapidamente também.

A existência desses picos TL é uma propriedade importante no sentido de que cada material apresenta uma curva de emissão típica.

A maioria dos cristais iônicos apresenta dois ou mais picos TL, mas, há alguns que possuem um só pico (*Figura 3-12*).

Figura 3-12 O pico TL característico.

3.7.3 Curva de emissão TL

A curva de emissão é uma característica de um material termoluminescente, representa a quantidade de luz emitida pelo cristal durante o aquecimento controlado. Em geral tem vários picos, cada pico está associado a uma determinada armadilha, que

pode ser de elétrons ou de buracos (*Figura 3-13*). A cada armadilha é associada uma energia de ativação E , que é medida do fundo da BC até o nível em que se encontra a armadilha no GAP. A formação de um pico TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron (ou buraco) de cada tipo de armadilhas.

Figura 3-13 Aprisionamento do elétrons e buracos nos estados metaestáveis.

Para obtermos a curva TL é preciso aquecer o cristal, quando a temperatura de aquecimento não é próxima da *temperatura do pico TL*, a probabilidade de escape é mínima, porém a luz emitida é fraca; assim que a temperatura de aquecimento aproxima-se da temperatura do pico, a probabilidade de escape aumenta gradualmente, neste ponto, poucos portadores de carga são liberados, a luz emitida aumenta enquanto a T_{aquec} aumenta, e quando a T_{aquec} é igual à temperatura do pico, a probabilidade de escape e a emissão TL são máximas, quando a temperatura é maior que a do pico a intensidade decresce devido à redução de portadores de carga aprisionados.

A radiação ionizante faz com que o elétron que se acha no GAP seja promovido para BC, ficando livre para se deslocar, o buraco que fica na BV também pode se deslocar na BV *Figura 3-13*, sendo aprisionado nas armadilhas de elétrons e buracos respectivamente. O aquecimento faz com que o elétron pule para a BC onde tem dois caminhos, pode ser aprisionado novamente ou pular para um centro de recombinação (*Figura 3-14*), neste caso obtemos como resultado a emissão de fótons.

Figura 3-14 A liberação dos fótons no processo TL.

Como a TL está relacionada com a probabilidade de escape dos elétrons, a forma do pico tende a ser uma gaussiana com o centro na temperatura do pico, na Figura 3-15 estão mostrados alguns exemplos teóricos.

➤ Cinética de Primeira Ordem:

Randall & Willkins (1945a,b) consideraram que a probabilidade de reaprisionamento do elétron durante o período de excitação térmica pode ser considerada nula. Nesse caso as armadilhas seriam monoenergéticas e a intensidade TL (I) é proporcional à variação (diminuição) da concentração de elétrons aprisionados (n) com o tempo (t):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (3.2)$$

Considerando uma taxa de aquecimento β e T_0 a temperatura inicial do sistema:

$$\beta = dT/dt \quad (3.3)$$

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (3.4)$$

Considerando a distribuição Maxwelliana de energias, a probabilidade p por unidade de tempo para a excitação térmica de uma armadilha é exponencialmente dependente da temperatura de acordo com a equação:

$$p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad (3.5)$$

Onde s é o fator de frequência, E é a energia de ativação, k a constante de Boltzman e T a temperatura.

A variação de n está também definida por:

$$\frac{dn}{dt} = -n p \quad (3.6)$$

substituindo (3.5) em (3.6) e integrando, obtemos a equação:

$$n(t) = n_0 \exp\left\{-s \int e^{-E/kT} dt\right\} \quad (3.7)$$

onde n_0 é a concentração inicial de elétrons aprisionados.

Para a intensidade TL, considerando o aquecimento linear da Equação 3.3 temos:

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int e^{-E/kT} dT\right\} \quad (3.8)$$

ou

$$I(t) = n_0 s e^{-E/kT} \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right\} \quad (3.9)$$

a curva resultante não é simétrica conforme mostra a Figura 3-15.

➤ Cinética de Segunda Ordem:

Neste caso a probabilidade de reaprisionamento dos elétrons não é nula e as armadilhas são consideradas monoenergéticas.

Como temos dois caminhos prováveis para o elétron, logo a equação 3.6 muda para:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (3.10)$$

a seguir, mantendo a taxa de aquecimento β constante, para n obtemos a seguinte relação:

$$n(T) = n_0 \left\{ 1 + n_0 s \int e^{-E/kT} dT \right\}^{-1} \quad (3.11)$$

e para a intensidade TL temos:

$$I(T) = n_0^2 s' e^{-E/kT} \left\{ 1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\}^{-2} \quad (3.12)$$

onde definimos $s' = s/N$ (ou $s' = s\sigma_n/N\sigma_{mn}$ se $\sigma_n \neq \sigma_{mn}$), a equação 3.12 é conhecida também como o modelo de Garlick & Gibson (1948). O pico TL deste caso é simétrico, ver *Figura 3-15b*.

Figura 3-15 A forma de pico para cinética de primeira (a) e segunda ordem (b).

➤ Cinética de Ordem Geral:

Considerando as equações obtidas por Randall & Wilkins (1945) e Garlick & Gibson (1948), May & Partridge (1964), escreveram uma expressão empírica do modelo da cinética de ordem geral. Neste modelo a intensidade I é descrita como:

$$I(t) = n^b s' \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (3.13)$$

onde b é definido como a ordem da cinética e não necessariamente pode tomar os valores de 1 ou 2.

$$I(t) = n_0 s'' e^{-E/kT} \left\{ 1 + \left((b-1) \frac{s''}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dt \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.14)$$

onde $s'' = s' n_0^{(b-1)}$

3.7.4 Método para calcular E e s das curvas de emissão TL

i) Método de subida inicial

Considerando a equação 3.9, quando T está próximo de T_0 o argumento do segundo expoente é muito pequeno, porém a segunda função exponencial tende a 1 e a equação da intensidade fica da seguinte forma:

$$I(t) = n_0 s e^{-E/kT} \quad (3.15)$$

aplicando o logaritmo natural teremos:

$$\ln(I) = \ln(n_0 s) - \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.16)$$

considerando $\ln(I) \rightarrow y$ e $\frac{1}{T} \rightarrow x$ e criando o gráfico da reta $y = a + bx$ podemos facilmente determinar a inclinação da reta que é $-\frac{E}{k}$, de onde podemos calcular o valor da energia de ativação. Este método pode ser aplicado para qualquer ordem de cinética, do termo constante $\ln(n_0 s) \rightarrow a$ podemos calcular o valor do fator de frequência s .

O tempo de vida do elétron na armadilha pode ser dado por:

$$\tau = \frac{1}{p} \quad \text{ou} \quad \tau = \frac{e^{E/kT}}{s} \quad (3.17)$$

ii) Método da forma do pico

Grossweiner, 1953, substituiu a integral não exata (Equação 3.18) pela expansão em series:

$$\underbrace{\int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT}_{\text{Não exata}} = \underbrace{F(E, T)}_{\text{Série matemática}} \quad (3.18)$$

$$F(E, T) = T e^{-E/kT} \sum_{q=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{E} \right)^q (-1)^{q-1} q! \quad (3.19)$$

para grandes valores de q , o termo $\left(\frac{kT}{E} \right)^q$ fica desprezível, utilizando só os primeiros valores de q e sabendo que $I(T_1) = \frac{1}{2} I(T_m)$ (Figura 3-16)

$$\varpi = T_2 - T_1 \quad \tau = T_m - T_1 \quad \delta = T_2 - T_m$$

Para a energia de ativação calculada com a cinética de primeira ordem temos:

$$E = \frac{1,41 k T_m T_1}{\tau} \quad (3.20)$$

Grosweiner determinou o valor de 1,51 na equação 3.20 utilizando só o primeiro termo da expansão (Equação 3.19), mas Dussel & Bude (1967) trocaram o coeficiente para 1,41 utilizando mais termos da expansão.

Figura 3-16 A curva TL onde estão identificados os parâmetros utilizados no método Forma do Pico

Lushchik (1956) com uma taxa de aquecimento constante β e considerando a área do triângulo encontrou a seguinte expressão:

$$\frac{2\sigma \cdot I(T_m)}{2} = \sigma \cdot I(T_m) \quad (3.21)$$

Por outro lado:

$$n_m = \int_{t_m}^{\infty} I dt \quad (3.22)$$

$$\underbrace{\beta n}_{\text{quantidade de } e^- \text{ aprisionados}} = \underbrace{\int_{t_m}^{T_t} I(t) dt}_{\text{área da segunda metade da curva TL}} \quad (3.23)$$

de (3.21) e (3.23):

$$\beta n = \delta I(T_m) \quad (3.24)$$

utilizando a equação Chen & McKeever 1997 determinaram:

$$\beta \frac{E_t}{kT_m^2} = s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT_m}\right\} \quad (3.25)$$

E podemos obter a equação da energia para a cinética de primeira ordem:

$$E = \frac{kT_m^2}{\delta} \quad (3.26)$$

e para a cinética de segunda ordem:

$$E = \frac{2kT_m^2}{\delta} \quad (3.27)$$

segundo Chen (1969) para o caso de ordem geral teremos:

$$E = c_\alpha \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m) \quad (3.28)$$

Onde as constantes são obtidas pela Tabela (3.1).
o fator de simetria é igual a:

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

Tabela 3.1 Os valores das constantes c_α e b_α utilizadas na equação 3.28 para calcular as energias de ativação através do método da forma do pico. McKeever (1985).

A	c_α	b_α
τ	$1,51 + 3(\mu_g - 0,42)$	$1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)$
δ	$0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42)$	0
ω	$2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)$	1,0

3.8 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

3.8.1 Ressonância Paramagnética

A maioria das moléculas estáveis contém spin eletrônicos emparelhados (os momentos magnéticos intrínsecos cancelam-se mutuamente); este tipo de moléculas não é afetado por um campo magnético externo, mas temos os materiais que têm spin desemparelhados (materiais paramagnéticos) que interagem com um campo magnético aplicado externamente. A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou também chamado de ESR (Electron Spin Resonance), está baseada neste fato.

Os materiais com elétrons desemparelhados têm spin que se encontram em direções aleatórias na ausência de um campo magnético externo (*Figura 3-17a*), considerando para o elétron com número quântico de spin $1/2$, na presença do campo externo os spin alinham-se na direção do campo com um sentido preferencial, igual ou oposta ao campo magnético externo, ambas energeticamente diferentes (*Figura 3-17b*). A espectroscopia é a medida da quantidade de energia necessária para inverter a direção do spin desemparelhado (*Figura 3-17c*), Ikeya, 1993.

Figura 3-17 A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo, corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spins. Ikeya, 1993.

A aparição de diferentes estados do spin na presença do campo magnético (H) é conhecida como o efeito Zeeman, e depende do H e do momento magnético, onde a componente do momento magnético na direção de H é:

$$\mu_H = g\beta M \quad (3.29)$$

onde g é o fator de Lande, β é o magnéton de Bohr e M é o número quântico magnético. A energia do dipolo magnético com momento μ no campo H_0 é calculada através de:

$$E = g\beta H_0 M \quad (3.30)$$

O nível de energia do elétron, com spin $\frac{1}{2}$, divide-se para $M = \frac{1}{2}$ e $M = -\frac{1}{2}$

Os spins alinhados pela presença do campo magnético externo ficam nesse estado até sofrerem alguma perturbação. Neste caso a perturbação são as ondas eletromagnéticas (microondas), no entanto, apenas quando a diferença de energia ($\Delta E = g\beta H$) for igual a um quantum de energia absorvida ($h\nu$) é que ocorre a absorção de energia pelo elétron, isto é o que se chama de RPE (*Figura 3-18*).

Figura 3-18 O modelo vetorial de um elétron num campo magnético ,a) precessão do dipolo magnético em torno do H_0 , ω_0 é a frequência de precessão de Larmor (frequência de ressonância), b) quantização de momento magnético, c) formação dos dois sub-níveis de energia no caso do spin $\frac{1}{2}$. Marfunin, 1975.

A condição de ressonância é representada por:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (3.31)$$

mantendo a frequência da radiação eletromagnética ν constante e variando o campo magnético H podemos obter o espectro RPE, embora, também pode-se manter o campo magnético constante e variar a frequência de radiação (Tabela 3.2).

O fator de separação espectroscópica g^I para o elétron livre é: 2,0023.

Tabela 3.2 O campo magnético ressonante H_0 para o sinal em $g=2$ em típicas bandas de frequência de microondas (comprimento de onda) utilizando $h\nu=g\beta H_0$. Ikeya, 1993.

Banda	Comprimento de onda (cm)	ν (GHz)	H_0 (mT)
Banda-L	20,0	1,5	53,2
Banda-S	9,4	3,2	114
Banda-X	3,2	9,5	339
Banda-K	1,2	25	892
Banda-Q	0,86	35	1250

Os espectrômetros de RPE modernos, registram os valores do campo magnético H onde a absorção é observada mas o que é apresentado como espectro RPE é a derivada do espectro de absorção *Figura 3-19a*, isto é feito para melhorar a observação das linhas individuais num espectro complexo, na *Figura 3-19(b) inferior* podemos observar melhor as 6 linhas do espectro que são difíceis de se observar na parte superior da mesma figura. A intersecção da derivada com o eixo mostra o H de ressonância que é um dos máximos no espectro (Intensidade RPE - Campo Magnético).

Figura 3-19 O espectro RPE a) para um único pico (acima) a derivada do sinal (abaixo) b) sinal RPE com 6 picos e suas derivadas. Marfunin, 1975.

¹ O fator g será definido no seguinte item.

O espectro é descrito por três grupos de parâmetros (Marfunin, 1975):

- * Parâmetros de quebra inicial (o efeito do campo cristalino).
- * Fator g (rompimento pelo campo magnético aplicado).
- * Parâmetros de estrutura hiperfina (interação com o momento magnético do núcleo)

A quantidade de linhas de estrutura fina está definida como: $2S$, onde S é o spin do íon paramagnético, na *Figura 3-20* podemos observar 3 linhas devido ao íon Cr^{3+} com spin $3/2$.

Figura 3-20 O espectro RPE de estrutura fina para íons com spin $S = 3/2$ num campo cristalino axial com $H \parallel z$; para o Cr^{3+} Marfunin, 1975.

3.8.2 O fator g

O fator g de um íon paramagnético livre (fator espectroscópico ou fator de Lande) não está condicionado somente pelo spin, mas também pelo movimento orbital do elétron e isto representa a relação giromagnética determinada pela fórmula de Lande:

$$g_L = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)} \quad (3.32)$$

Onde L , S , I são os números quânticos orbital, spin e momento angular total do íon ($I = L \pm S$). Para o caso onde consideramos o spin ($L=0$), porém $I=S$, obtemos o valor $g=2$ (Equação 3.32), que é o fator g de um elétron livre ou de estados com movimento orbital “estático”. No caso onde consideramos só o movimento orbital ($S=0$), porém $I=L$ obtemos o valor de $g=1$.

O fator g é um parâmetro importante no espectro de RPE, já que diferentes valores de g indicam que os elétrons desemparelhados encontram-se em ambientes distintos na estrutura do material, a posição das linhas é determinada pela transição entre sub-níveis magnéticos.

A hamiltoniana do elétron num campo magnético externo $\mathcal{H}$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V_0 + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (3.33)$$

Onde os dois primeiros termos são do elétron livre, o terceiro termo (V_1) e devido ao campo cristalino, o quarto termo é do acoplamento Spin-Órbita, e o último termo é devido ao campo magnético externo aplicado (Schumacher, 1970).

3.8.3 Estrutura Hiperfina (hfs)

A formação das linhas hiperfinas está ligada ao fato de que o spin nuclear interage magneticamente com o spin do elétron, O espectro RPE é afetado pela presença do spin nuclear na sua vizinhança, desde que o spin nuclear contribua para a energia Zeeman do spin eletrônico.

A contribuição do campo magnético induzido pelo spin nuclear ao campo magnético externo resulta num campo magnético total que afeta ao spin eletrônico, como podemos observar na *Figura 3-21*: em (a) o spin nuclear alinhado na direção do campo magnético externo provoca um campo magnético contrário $H-H_n$; em (b) o spin nuclear está alinhado contrariamente ao campo magnético externo e provoca um campo magnético a favor $H+H_n$.

Figura 3-21 A interação hiperfina devido ao spin nuclear ($m=1/2$ e $m=-1/2$), é a soma vetorial do campo magnético externo com o campo magnético induzido pelo spin nuclear é o campo local atuando no spin do elétron (a) o spin nuclear orientado na direção do campo magnético externo, (b) o spin nuclear orientado na direção oposta ao campo externo. Ikeya, 1993.

Sendo I o spin nuclear, e na presença de um campo magnético intenso, cada linha de estrutura fina é desdobrada em $2I+1$ linhas de estrutura hiperfina igualmente espaçadas e de mesma intensidade, a medida direta da distância entre estas linhas nos dá o parâmetro de estrutura hiperfina (em Gauss).

Para fins didáticos apresentamos um diagrama na *Figura 3-22* de desdobramento e dois espectros RPE onde podemos observar 5 linhas de estrutura fina, do Fe^{3+} e do Mn^{2+} ; este último ainda é desdobrado em 6 linhas de estrutura hiperfina.

Figura 3-22 O espectro RPE mostrando as linhas de estrutura fina e estrutura hiperfina para o íon com spin $S=5/2$ e spin nuclear $I=5/2$, Marfunin, 1975.

No estado fundamental, foi mostrado por Fermi que a interação hiperfina entre o momento magnético intrínseco do elétron e o momento magnético nuclear tem a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = \frac{8\pi}{3} \mu_n \mu_e \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) \quad (3.34)$$

Onde μ_n e μ_e são os fatores giromagnéticos do elétron e do núcleo respectivamente, r é o raio do núcleo do elétron (Morrish, 1965).

3.8.4 Estrutura Super Hiperfina (Shfs)

Em alguns casos podemos observar um rompimento adicional de cada linha de estrutura hiperfina, causado pela estrutura super hiperfina (Shfs) ou estrutura fina dos núcleos dos íons ligantes.

Existem $(2mI+1)$ linhas de estrutura super hiperfina, onde m é a quantidade de núcleos equivalentes dos íons ligantes. A

Figura 3-23 mostra um exemplo para a fluorita num ambiente cúbico.

Figura 3-23 As linhas Super hiperfinas do Mn^{2+} com 8 núcleos de F na vizinhança ($2mI+1=2 \cdot 8 \cdot 1/2 + 1$) Marfunin, 1975.

3.9 Absorção ótica

Como nos casos anteriores, esta técnica necessita de um agente que forneça energia para provocar as transições entre níveis de energia, neste caso a fonte radiativa utilizada é de fótons.

Quando o comprimento de onda de um feixe de luz monocromático que atravessa um cristal corresponde à diferença de níveis de energia de um íon no cristal, ocorre a

absorção de energia da luz, resultando na aparição de bandas de absorção no espectro ótico do cristal, quando o elétron sofrer uma transição quanticamente possível.

A diferença de energia é a separação entre o estado fundamental (considerado zero) e um dos níveis excitados. A absorção do fóton irá ocorrer quando sua energia for igual à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental.

$$h\nu = E_{exc} - E_{fund} \quad (3.35)$$

Num espectro de absorção, as bandas determinam diretamente a energia da transição entre níveis orbitais do íon no cristal.

Figura 3-24 O arranjo para obter o Espectro de AO, S: fonte de luz, M: monocromador, K: cristal, I_0 e I : intensidade incidente e transmitida respectivamente, R: detector e finalmente o espectro de AO. Marfunin, 1979.

Na Figura 3-24 podemos observar a relação entre os parâmetros do espectro ótico como: comprimento de onda (λ) – frequência (ν) – energia de transição (E) e transmitância (T) – densidade ótica (D) coeficiente de extinção (α) – seção transversal de absorção σ ; ϵ é o coeficiente de absorção molar ; W é a largura de banda numa intensidade meia FWHM.

A largura da banda provém de interações do centro com as vibrações da rede, sendo o formato da curva aproximadamente uma gaussiana.

Quando a luz atravessa uma substância não transparente, sofre um decréscimo na intensidade; este fenômeno é regido pela lei de Burger Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (3.36)$$

Onde x é a espessura da lâmina analisada e α é o coeficiente de absorção, supondo que a luz incidente possui intensidade constante, define-se a densidade ótica (DO) como:

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.37)$$

Como a densidade ótica é independente dos centros ao longo do caminho percorrido pela luz, podemos calcular:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x} = 2,303 \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x} = 2,303 \frac{DO}{x} \quad (3.38)$$

A absorção de uma transição ótica está relacionada à concentração de centros absorventes N , índice de refração n , e intensidade do oscilador f pela conhecida fórmula de Smakula, (Dexter, 1956)

$$N f = cte \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K W \quad (3.39)$$

onde n é o índice de refração do cristal no máximo da banda, K é a constante de absorção, W é a largura da banda na metade do seu máximo, e a constante possui diferentes valores segundo a forma do sinal, ou seja para o caso de um sinal tipo gaussiana seu valor é $cte=0,87 \times 10^{17}$.

3.9.1 Causas da absorção

i) Processos eletrônicos

Os processos eletrônicos originam bandas de absorção na região visível e infravermelho próximo (NIR). Estas bandas são devidas a defeitos intrínsecos e impurezas presentes na rede cristalina, também responsáveis pelos processos de TL e RPE já mencionados.

ii) Processos vibracionais

Os processos vibracionais originam bandas na região do infravermelho; a espectroscopia no infravermelho possibilita a identificação da estrutura molecular dos compostos. Isto é possível porque a energia dos quanta infravermelhos é suficientemente baixa para não causar excitações eletrônicas nos átomos componentes, mas é suficiente para provocar vibrações e rotações dos átomos ou grupo de átomos como um todo, (Simon 1966).

4

Materiais e métodos experimentais

4.1 Materiais investigados e sua preparação

4.1.1 Preparação das amostras

Foram adquiridas 2 amostras naturais diferentes com nomes fantasias distintos: “Jade Novo” com coloração verde claro e “Jade Chinês” com cor verde levemente mais escuro. Elas foram adquiridas na LEGEP Mineração Ltda (*Figura 4-1*).

Uma parte das amostras foi cortada em lâminas com faces paralelas de aproximadamente 2 mm de espessura, outra parte foi pulverizada num almofariz de porcelana e peneirada para obter dois tipos de granulação, grãos *maiores* com diâmetros entre 0,075 e 0,150 mm, e grãos *menores* do que 0,075 mm aproximadamente. Depois os grãos foram aquecidos no forno até uma temperatura de 480 °C durante 5 minutos, para limpar a dose recebida da irradiação natural, e a seguir irradiada com diferentes doses de raios-gama, para poder observar e estudar o comportamento das respostas TL das duas amostras.

Os grãos menores foram utilizados nas análises por DRX e por ICP, os grãos maiores foram utilizados para medidas de TL e RPE, as lâminas foram usadas na análise de AO. Para cortar as lâminas foi utilizada uma serra adiamantada acoplada a um

equipamento construído na FATEC-SP, utilizando como lubrificante água no lugar de querosene, comumente utilizado, para evitar algum tipo de contaminação.

Figura 4-1 Foto das amostras estudadas neste trabalho: (a)antigorita, “Jade novo”, (b)lizardita “Jade Chinês”.

4.1.2 Irradiação

A irradiação com raios-gama foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo/ Comissão Nacional de Energia Nuclear (CTR-IPEN-SP/CNEN), utilizando dois tipos² de fontes de ^{60}Co (*Figura 4-2*); fonte Panorâmica (doses baixas) com uma taxa de dose de 253,7 Gy/h e fonte Gamma Cell (doses altas), com uma taxa de dose de 2,82 kGy/h. As irradiações forma feitas em temperatura ambiente, mas as amostras foram devidamente protegidas da luz, envolvidas com papel alumínio.

Figura 4-2 Os dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a)Fonte Panorâmica, (b)fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP

² Distribuições das fontes de Co^{60} com relação às amostras.

Para a irradiação com partículas beta foi realizada no LACIFID, utilizado um irradiador beta tipo 733 da Littlemore Science Engineering – Oxford (), que contém uma fonte de Sr^{90} ; com possibilidade de irradiar 15 amostras automaticamente uma a uma com diferentes tempos de irradiação.

Figura 4-3 Os dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a) Fonte Panorâmica, (b) fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP

4.2 Equipamentos de medidas

4.2.1 Aparelho leitor de Termoluminescência

Foi utilizada a leitora “Daybreak Nuclear and Medical System”, Modelo 1100, mostrada na *Figura 4-4*, do laboratório LACIFID.

Entre as principais características deste equipamento temos:

Sistema de aquecimento controlado; sistema de detecção de luz (Fotomultiplicadora), placa “analog-digital” (AD) para a conversão do sinal elétrico no computador, “software” para visualização e controle do equipamento; leitura automática de 20 amostras, taxa de aquecimento de 1-25 °C/s; temperatura máxima de aquecimento de 500 °C; e a possibilidade de controlar a atmosfera onde a amostra é colocada (vácuo ou fluxo de nitrogênio, atmosfera de gás inerte).

O sistema de aquecimento consta essencialmente de uma prancheta metálica de alta resistência onde a amostra é colocada; a prancheta é aquecida por uma corrente

controlada que passa através desta por efeito Joule, a temperatura é monitorada por um termopar de chromel-alumel, mantendo a taxa de aquecimento constante.

O sistema de aquisição do sinal é uma Fotomultiplicadora (EMI 9235QA) que capta a luz emitida pela amostra quando esta é aquecida, transformando-a num sinal elétrico para logo poder ser observado no computador mediante o “software” desenvolvido pelo mesmo fabricante TLAPPLIC.

Figura 4-4 A leitora de TL Daybreak 1100 acoplado a um computador para a aquisição dos dados.

No leitor TL Daybreak, foram utilizados dois filtros com absorvância diferente: Corning 7-59 e Schott BG-39 cujas curvas de absorvância estão apresentadas na *Figura 4-5*.

Figura 4-5 O espectros de AO, correspondentes aos filtros utilizados no sistema TL- Daybreak.

Os filtros têm como objetivo proteger a fotomultiplicadora diminuindo a radiação do corpo negro produzido pela prancheta durante o aquecimento em altas temperaturas. O uso de filtros óticos e absorvedores de calor ajudam-nos a obter um sinal TL mais bem definido. Além disso, os filtros nos proporcionam detectar a TL em intervalos específicos de comprimento de onda (335 - 470 nm com os dois filtros).

4.2.2 Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica

As medidas de RPE foram realizadas num espectrômetro BRUCKER modelo EMX, que opera na banda X, sob supervisão do grupo da Biofísica do IFUSP.

O espectrômetro possui quatro componentes: a ponte de microondas, a cavidade, o canal de sinais e o controlador de campo.

Na *Figura 4-6*, destacam-se a fonte de radiação eletromagnética, o magneto que serve para produzir a separação Zeeman, e o console que contém o processador de sinais

Figura 4-6 O espectrômetro BRUKER EMX.

A **ponte de microondas** aloja a fonte de microondas, um diodo de microondas Gunn e o detector, um diodo de barreira Schottky, e outros componentes com funções específicas como pode ser visto na *Figura 4-7*.

Figura 4-7 O diagrama da Ponte de Microondas.

Cavidade de microondas, onde se coloca a amostra sob estudo, sendo constituída por uma caixa metálica retangular utilizada para amplificar os sinais fracos das amostras paramagnéticas. Denomina-se cavidade de ressonância porque armazena energia de microondas, portanto na frequência de ressonância, nenhuma energia de microondas será refletida para o detector. O fator Q é o parâmetro que caracteriza a cavidade:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energia armazenada}}{\text{Energia dissipada por ciclo}} \quad (4.1)$$

A energia dissipada é aquela perdida por efeito Joule nas paredes internas da cavidade, pois as microondas geram correntes nelas. As ondas eletromagnéticas estacionárias estabelecidas dentro da cavidade durante a ressonância têm suas componentes de campo elétrico e magnético fora de fase, isto é, onde o campo magnético é máximo, o campo elétrico é mínimo e vice-versa.

O canal de sinais.- uma técnica bastante utilizada é a técnica chamada de *detecção sensitiva de fase* que aumenta a sensibilidade do espectrômetro. É no canal de sinais que se encontram os componentes eletrônicos necessários para se realizar a detecção.

O controlador de campo magnético.- permite varrer de uma forma controlada e precisa o campo magnético. Na Figura 4-8 podemos observar como os componentes estão relacionados na obtenção do espectro de RPE.

Figura 4-8 O esquema de um espectrômetro RPE e as partes que o compõem.

4.2.3 Espectrofotômetro de Absorção Ótica.

As medidas de AO foram realizadas num espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 500 UV-Vis-NIR, localizado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID). Este equipamento registra comprimentos de onda de 250 a 3000 nm, possui uma lâmpada de deutério, que é utilizada para a região UV e uma lâmpada de quartzo-halogênio usada para as iluminações nas regiões do visível e do infravermelho próximo. O feixe de luz proveniente da fonte se divide em dois, um feixe que atravessa a amostra e outro que atravessa o meio de referência, antes da luz atingir a amostra passa por um monocromador, os espectros são registrados num computador através de uma válvula fotomultiplicadora (175-900 nm) e um diodo fotocondutor de PbS (faixa de detecção de 700 a 3300 nm).

Os espectros de AO podem ser *relativos* quando o meio de referência é outro cristal ou *absolutos* quando o meio de referência é o ar. Neste trabalho utilizou-se o ar.

Figura 4-9 a) O espectrofotômetro de AO; CARY 500, b) esquema do espectrofotômetro

5

Resultados e Discussões

5.1 Difração de raios-X (DRX)

Para identificar a estrutura cristalina, as duas amostras em forma de pó fino foram levadas ao Instituto de Geociências da USP, para a análise por DRX.

Observando o difratograma da amostra nomeada de Jade Novo (*Figura 5-1*), notamos que as linhas principais são similares ao do difratograma padrão da antigorita $\text{Mg}_{3-x}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_{4-2x}$. No entanto, no difratograma, da amostra nomeada Jade Chinês (*Figura 5-2*), podemos observar claramente a mistura de dois difratogramas padrões, a lizardita (azul) $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ e a Brucita (vermelho) $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Pelo método de DRX observou-se que as duas amostras pertencem aos Silicatos do grupo das Serpentinhas (Tartaj et al., 2000) que por sua vez são da classe dos Filossilicatos. Na literatura encontramos que o grupo serpentina comumente aparece misturado com brucita, a *Figura 5-2* efetivamente mostra que a lizardita está misturada com brucita.

Esses cristais devido a sua cor verde e preço baixo são comercializados como sendo Jade.

Figura 5-1 Os resultados da difração de Raios X para a amostra de Jade Novo; linha preta: são os resultados do análise do difratograma, vermelha: padrão da antigorita.

Figura 5-2 O difratograma de raios X para a amostra de Jade Chinês. Linha preta: são os resultados das análises do difratograma, linha azul: padrão da lizardita e linha vermelho: padrão da Brucita

5.2 Análises por ICP

Pelo fato de trabalhar com cristais naturais, precisamos fazer uma análise, que nos permita descobrir que tipos de impurezas estão presentes nas amostras. O “Inductively Coupled Plasma” (ICP), serve para fazer análises de elementos químicos, o procedimento analítico utilizado está descrito no trabalho de Janasi et al., 1996. Estes análises foram feitos no Laboratório de Química e ICP-OES/MS do DMG-IGc-USP.

Figura 5-3 Os resultados de análise químico ICP da antigorita, foram dividido em três grupos para melhor visualização dos porcentagens.

Figura 5-4 Os resultados de análise químico ICP da lizardita, foram dividido em três grupos para melhor visualização dos porcentagens..

A presença de certas impurezas é fundamental para nosso estudo, já que são importantes para o surgimento de defeitos que dão origem aos fenômenos de TL, AO, RPE.

Através da análise de ICP observaram-se as impurezas contidas em nossas amostras (naturais). As duas amostras apresentaram maior teor de K_2O (antigorita: 0,83%; lizardita: 0,93%), apresentaram também presença de Al_2O_3 , P_2O_5 , MnO , CaO , Na_2O e FeO em menor quantidade.

Não foi encontrada grande variedade de impurezas se compararmos com os demais silicatos, mas as impurezas como o ferro e o manganês foram os predominantes, conforme mostram as *Figura 5-3* e *5-4*

5.3 Termoluminescência

5.3.1 As amostras naturais

Desde a origem do planeta, a superfície terrestre tem sido afetada pela radiação que provém do espaço exterior e também dos materiais radioativos constituintes da crosta terrestre, sendo chamada radiação natural; embora seja de baixa intensidade, a dose acumulada nos milhões de anos é considerável. Para saber como a radiação natural afetou nossas amostras, foi feita a leitura TL das amostras sem irradiação, como pode ser visto na *Figura 5-5* onde observamos a curva TL das amostras naturais da antigorita e da lizardita respectivamente; para realizar estas medidas foram utilizadas: amostras em pó (diâmetros entre 0,075 e 0,150 mm), massa aproximada de $4,8 \pm 0,2$ mg espalhada uniformemente na prancheta de aquecimento numa atmosfera de nitrogênio, uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/s$, com dois filtros (*Figura 4-5*) na frente da fotomultiplicadora. Para obter uma curva TL próprio da amostra, o software da Daybreak tem como opção, fazer duas leituras consecutivas para cada amostra, subtraindo a segunda leitura da primeira a Daybreak subtrai automaticamente o sinal de fundo provocado pela prancheta de aquecimento. Cada uma das duas curva apresentada na *Figura 5-5* é uma média de 11 leituras TL.

Figura 5-5 A intensidade TL das amostras naturais

Na literatura não foi encontrada informação de outros trabalhos sobre TL da antigorita e nem da lizardita.

Foram chamadas de amostras naturais, as amostras compradas na loja, embora elas já não sejam mais naturais porque elas já foram expostas à luz solar, expostas talvez a umidade, pressão, etc., mas serão chamadas de naturais porque não foram irradiadas no laboratório.

As duas curvas apresentam picos em alta temperatura, aproximadamente 435 °C para antigorita e 440 °C para a lizardita, sendo ótimos para datação, pois as armadilhas nessa profundidade são mais estáveis. Estes picos de alta temperatura apresentam caudas compridas, comparando o formato das curvas TL, o sinal natural da antigorita apresenta um pico pouco definido, largo e não simétrico, a lizardita natural apresenta um pico mais pronunciado, mais definido, levemente simétrico e de maior intensidade ver Figura 5-5.

5.3.2 A luminescência persistente.

Para se observar como a irradiação altera a resposta TL das amostras, primeiro temos que ter certeza que elas não têm dose acumulada. Com este propósito foram feitos vários tratamentos térmicos em diferentes temperaturas por 30 min num forno

pertencente ao laboratório de LACIFID, para assim poder determinar qual é a temperatura mais apropriada para poder apagar o sinal persistente que aparece em temperaturas altas, acima de 400 °C.

Figura 5-6 As curvas TL natural e com diferentes tratamentos térmicos da antigorita.

Na *Figura 5-6* podemos observar, para a antigorita, que o comportamento do pico, de aproximadamente 435°, é irregular, aumenta como o tratamento de 400 °C durante 30 minutos, a seguir diminui com o acréscimo da temperatura, mas não some completamente com o tratamento térmico a altas temperaturas.

Figura 5-7 As curvas TL natural e com diferentes tratamentos térmicos da lizardita.

Para a lizardita (*Figura 5-7*), observamos um comportamento similar ao exibido pela antigorita, o pico de aproximadamente 440 °C também apresentou um comportamento irregular. Ele diminui com o primeiro tratamento térmico (400 °C), mas como o segundo tratamento (500 °C) aumenta a intensidade, a seguir diminui novamente com o tratamento térmico de 600 °C, ele também não some com o tratamento térmico, configurando assim uma TL persistente para as duas amostras.

Nos procedimentos realizados para apagar o sinal acumulado, notou-se comportamentos irregulares, não se conseguiu apagar completamente o sinal de nenhuma das duas amostras, embora tenham sido feitos tratamentos térmicos a altas temperaturas (até 700 °C) e o pico de 440 °C não sumiu para ambas as amostras.

5.3.3 Revisando os picos de alta temperatura

Neste item levaremos em conta somente os picos de “*alta temperatura*”, estes apresentam **comportamentos muito irregulares** quando irradiados com radiação-gama, como podemos observar na *Figura 5-8* para a antigorita e na *Figura 5-9* para a lizardita, embora tenham sido feitas várias tentativas³ para melhorar esse comportamento, a cada nova tentativa a intensidade do pico não se reproduzia, variando muito.

(a)
 Figura 5-8 (a) A curva TL da antigorita para varias doses, (b) o comportamento do pico de alta temperatura aproximadamente 435 °C.

³ Tomando cuidado e evitando pequenos detalhes que possam interferir significativamente: não permitir que as amostras entrem em contato com a luz, manter a distribuição do pó sobre o disco de aquecimento de igual forma para todas as leituras TL.

Na *Figura 5-8(b)* podemos observar que a intensidade TL do pico diminui com a dose de irradiação-gama, comportamento não esperado teoricamente, este comportamento não se reproduz.

Figura 5-9 (a) A curva TL da lizardita para varias doses, (b) o comportamento do único pico de alta temperatura, aproximadamente 440 °C.

Na *Figura 5-9* podemos observar o comportamento do pico TL da lizardita com as diferentes doses de irradiação, embora esta curva apresente um pico proeminente, o comportamento TL não é o esperado, a *Figura 5-9b* mostra que a intensidade aumenta com a dose até 100 Gy, diminuindo para a dose de 250 Gy e aumentando novamente para a dose de 500 Gy.

Figura 5-10 Curva de emissão TL de duas leituras da mesma amostra de lizardita.

A *Figura 5-10* mostra a curva de emissão TL (curva vermelha) obtida de uma amostra que já foi aquecida uma vez (primeira leitura na Daybreak), no seu primeiro aquecimento ela exibiu um pico com menor intensidade (curva preta). Ressaltamos que a amostra não foi submetida a nenhuma irradiação antes da segunda leitura TL, mesmo assim ela exibiu uma luminescência.

O mesmo fenômeno foi observado para leituras feitas até 500, 450 e 400 °C, a curva TL não apresenta reprodutibilidade; apresentando uma curva TL maior na segunda leitura. Observou-se que as amostras tratadas a 350 °C exibem uma curva TL reprodutível, só nesta temperatura é que conseguimos apagar o sinal residual da amostra, o que não foi conseguido com aquecimentos maiores.

Nas curvas TL da antigorita *Figura 5-8* para alta temperatura (em torno de 450 °C) podemos observar que não temos um só pico, poderíamos falar da presença de pelo menos 3 picos (385, 440 e 480 °C) que são observados para as diferentes doses aplicadas na amostra. Mas nenhum deles oferece comportamento regular aparente e para doses altas alguns desses picos sofreram um decréscimo nas suas intensidades.

Neste item foram feitas análises para os picos de alta temperatura, como uma tentativa para descobrir se eles podem ser utilizados como picos TL. As duas amostras foram irradiadas com diferentes doses (25, 50, 100, 250, 500 Gy), mas o comportamento deste pico (em torno de 450 °C) para ambas as amostras não é o esperado teoricamente; para a antigorita a curva TL em função da Temperatura (*Figura 5-8 b*) apresenta um comportamento inesperado, a intensidade diminui com a doses, para cada experiência realizada novamente, a curva muda o formato, o comportamento da curva não é reprodutível, o análogo acontece com a lizardita (*Figura 5-9b*), a curva parece inicialmente estar aumentando com a dose, mas logo decai.

i) Verificando o sinal persistente

Quando é feita uma leitura TL, espera-se que ao refazê-la o sinal TL tenha desaparecido, mas este fato não acontece na amostra em questão. Na *Figura 5-10*

observamos claramente que o sinal TL da amostra *recuperada*⁴, é mais intensa do que a primeira leitura. O esperado é que a segunda leitura da amostra (*recuperado*) apresente um sinal ínfimo ou que não tivesse sinal.

Observando as curvas de pressão-temperatura na *Figura 5-11* onde são mostradas várias mudanças de fase para diferentes cristais, notamos que as serpentinas sofrem uma mudança de fase para temperaturas superiores a 400 °C em alta pressão e para pressão atmosférica, em temperaturas menores próximas a 400 °C, nesta etapa a estrutura da Serpentina muda para Forsterita, liberando vapor de água.

O sinal TL que apresentam as amostras em altas temperaturas (350 até 500 °C), provavelmente é a luz liberada pelo rompimento da estrutura "mudança de fase", o comportamento inesperado, mostrado nos gráficos anteriores, da intensidade TL deve estar relacionado com este fato.

Figura 5-11 As curvas de Pressão-Temperatura (de I até V), onde podemos observar os câmbios de fase de diferentes cristais, Serpentina (curvas I e II) para nosso interesse, Deer et al. (1982).

⁴ Amostra *recuperada*: foi chamada assim ao pó que foi guardado após de feita a primeira leitura TL para fazer uma segunda leitura.

Neste item mostrou-se que os picos de alta temperatura não exibem comportamento normal de emissão TL, porém foi preciso efetuar diversas medidas para se descobrir até que temperatura as amostras podem ser aquecidas sem sofrerem alterações. De agora em diante as amostras serão aquecidas só até 350 °C, porque até esta temperatura pode-se observar reprodutibilidade da resposta TL.

Na *Figura 5-11* observamos que a serpentina sofre uma mudança de fase para temperaturas superiores a aproximadamente 370 °C, que é o limite escolhido para se fazer o aquecimento TL.

ii) As amostras são higroscópicas

Quando elas são aquecidas até 350 °C, ficam cristais livres⁵, e após alguns minutos, observa-se claramente que ficam grudados, sendo difícil a sua manipulação⁶. Na *Figura 5-12* podemos ver o quanto é que elas absorvem a umidade do meio; no tempo “zero” a amostra encontra-se numa temperatura de 350 °C com uma massa m , e a temperatura final é a temperatura ambiente, com uma massa $M = m + m_t$ onde m_t é a massa absorvida da umidade do meio num tempo t .

Figura 5-12 A curva de absorção de umidade do meio, porcentagem de massa absorvida num tempo t .

⁵ Cristais livres: grãos dissociados (não grudados).

⁶ Distribuir uniformemente a amostra nos discos para a leitura TL.

Nossas amostras são higroscópicas, o que faz difícil espalhar a amostra uniformemente e sempre da mesma forma. Para evitar este inconveniente foram feitas pastilhas de teflon (*Figura 5-14*) o que garante sempre a mesma distribuição da amostra para cada pastilha. Foram feitas 25 pastilhas de cada amostra e selecionadas as que ofereceram resposta similar.

5.3.4 Os dosímetros TL

No item anterior foram mostrados vários inconvenientes decorrentes da mudança de fase dos cristais e de sua propriedade higroscópica. Um deles foi a imprecisão para distribuir a amostra uniformemente nos discos para realizar a leitura TL. Para se evitar este problema foram feitas pastilhas de nossas amostras.

Fazendo as pastilhas

O método utilizado para fazer as pastilhas foi o seguinte: utilizar como substrato uma camada de teflon e colocar os cristalitos em “uma das faces” de forma que ficassem distribuídos o mais uniformemente possível na superfície do teflon. O teflon e a amostra foram inseridos em um pastilhador⁷ que foi confeccionado na oficina do IFUSP. A *Figura 5-13* mostra uma foto do pastilhador.

Figura 5-13 Na esquerda: partes do pastilhador; na direita: pastilhador montado.

Utilizou-se o teflon para fazer as pastilhas aproveitando a propriedade que esse material tem de suportar o calor nesta temperatura (350 °C) sem nenhum problema

⁷ Forma para confeccionar as pastilhas de teflon e acunhar os cristais nelas.

estrutural aparente, ficando pastilhas de 5 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura, massa aproximada da amostra: 4,8 mg, massa aproximada de teflon: 25 mg.

Figura 5-14 Os dosímetros feitos no laboratório.

Foram feitas 30 pastilhas de cada amostra, tentando manter sempre o mesmo procedimento e quantidade dos componentes (teflon e grãos do cristal). Todas as pastilhas foram irradiadas com uma dose (5 kGy) e foram medidas as suas emissões TL. Utilizando uma distribuição gaussiana para as intensidades TL separou-se em grupos as pastilhas que deram resposta TL similares (perto do centro da gaussiana), logrando assim um grupo de 8 pastilhas para cada amostra, sendo cada pastilha identificada para que se pudesse observar o comportamento em grupo e individualmente.

5.3.5 Os efeitos da radiação ionizante.

Radiação Gama

Neste item mostramos o efeito da radiação- γ sobre as curvas de emissão TL, nas amostras de antigorita e lizardita. Para isso as pastilhas foram irradiadas com diferentes doses de radiação gama e medida a sua resposta TL após aproximadamente 30 minutos da irradiação das amostras.

Para melhor análise das curvas de emissão TL, estas foram classificadas em dois grupos: curvas com doses de até 500 Gy (doses baixas) e curvas para doses superiores a 500 Gy (doses altas).

A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/s, a temperatura máxima foi de 350 °C por motivos mencionados no item anterior.

Figura 5-15 O comportamento da curva TL da antigorita para doses baixas de irradiação.

A Figura 5-15 mostra como cresce a curva TL da antigorita com a dose de irradiação gama, pode se observar claramente a presença de dois picos TL em 150 e 250 °C aproximadamente, e um terceiro pico provavelmente em 300 °C. Na Figura 5-19 observamos o crescimento de cada um dos picos. O pico em 250 °C é devido ao teflon, e aparece com maior intensidade para doses altas, em torno de 200 Gy.

Figura 5-16 O comportamento da curva TL da lizardita para doses baixas de irradiação.

Na *Figura 5-16* observamos o crescimento das curvas da lizardita com a doses; podemos observar a presença de pelo menos três picos em 155, 225 e 295 °C aproximadamente.

Quando irradiadas com raios gama, observou-se claramente que ambas as amostras apresentam mais de um pico TL. Inicialmente foram observados três picos com intensidades máximas em 150, 250 e 300 °C para a antigorita, 155, 225 e 295 °C para a lizardita que crescem com a dose de irradiação, observando que estes picos encontram-se em temperatura próximas nas duas amostras.

Para a amostra de antigorita (*Figura 5-15* doses baixas), os três picos têm intensidades bem diferentes, o pico de 150 °C é muito mais intenso (mais do dobro) do que o pico em 250 °C e o pico em 300 °C só contribui para aumentar a cauda do pico em 250 °C, mas na curva da lizardita (*Figura 5-16*) os três picos apresentam intensidades similares. A dose de 500 Gy permite uma melhor distinção dos picos.

O comportamento para doses altas tem uma particularidade: observamos que para doses de até 2 kGy todas as curvas crescem linearmente e para doses maiores observa-se saturação dos picos de 150, 200 e 300 °C; contudo, só o pico de 250 °C continua crescendo linearmente com a dose até 172 kGy, este fato acontece para as duas amostras. Para a antigorita (*Figura 5-17*) a intensidade do pico de 150 °C comparado com o pico de 250 °C ainda é considerável, mas para a lizardita (*Figura 5-18*), a intensidade do pico em 150 °C é quase desprezível.

Figura 5-17 O comportamento da curva TL da antigorita para doses altas.

Figura 5-18 O comportamento da curva TL da lizardita para doses altas.

Figura 5-19 O comportamento dos picos TL de 150, 250 e 300 °C da antigorita para diferentes doses de irradiação, a reta preta indica a linearidade.

Figura 5-20 O comportamento dos picos TL de 150, 200, 250 e 300 °C da lizardita para diferentes doses de irradiação, a reta preta indica a linearidade.

A diferença de intensidades dos picos pode ser devido às impurezas, o Fe é conhecido como *killer*⁸ e sendo que a lizardita apresentou maior teor de Fe₂O₃, pode-se concluir que a presença do Fe diminui a intensidade da lizardita, mas estes dois silicatos têm estruturas cristalinas diferentes o que pode oferecer armadilhas diferentes, que podem ser responsáveis pela diferença de intensidades.

Observando a *Figura 5-20* notamos que todos os picos crescem linearmente até 2 kGy e saturam com doses superiores, exceto para o pico de 250 °C que continua a crescer até a dose de 172 kGy, que foi a dose mais alta utilizada neste trabalho. Cabe ressaltar que este pico é devido ao teflon.

5.3.6 O decaimento TL à temperatura ambiente “Fading”

Um dos fatores importantes em TL é a perda de informação devido a armadilhas superficiais, com energia de ativação baixa, isto é que estas armadilhas precisam de pouco incremento de temperatura para que sejam liberados, alguns deles são liberados à temperatura ambiente. As armadilhas mais profundas são mais estáveis.

Figura 5-21 O comportamento com o tempo dos picos TL da amostra de antigorita, para uma dose de 5 kGy, o tempo indicado para cada curva é o tempo entre a irradiação e a leitura TL.

⁸ Killer: centro de recombinação não radiativo.

Para observar esse fato as amostras foram irradiadas com uma mesma dose, mas variando o tempo entre a irradiação e a leitura TL, as amostras foram mantidas a temperatura ambiente e protegidas da luz, Na *Figura 5-21* podemos observar como varia a intensidade TL da antigorita. Com o tempo, o pico de 150 °C sumiu quase completamente após decorridas 100 horas após a irradiação. O pico de 250 °C também diminui mas depois estabiliza, o pico de 300 °C tem comportamento similar ao pico de 250 °C, como podemos observar na *Figura 5-22a e b*.

Figura 5-22 O decremento da intensidade TL com o tempo, para a antigorita, para os três picos observados.

De igual forma para a lizardita (*Figura 5-23*) as armadilhas mais rasas foram liberadas à temperatura ambiente, o pico de 155 °C (*Figura 5-24a*) praticamente desapareceu, mas o pico de 250 °C se manteve relativamente estável depois de um determinado tempo, o mesmo aconteceu como o pico de 300 °C (*Figura 5-24b*). Em ambos os casos, o primeiro pico em aproximadamente 150 °C, decai bruscamente, enquanto que os picos em temperatura maior decaem suavemente até atingir a estabilidade.

Figura 5-23 O comportamento com o tempo dos picos TL da amostra de lizardita, dose de 5 kGy, o tempo indicado para cada curva é o tempo entre a irradiação e a leitura TL.

(a)

(b)

Figura 5-24 O decaimento da intensidade TL com o tempo, para a lizardita, para os três picos observados.

Nas análises de decaimento aconteceu o que se esperava, os picos de temperaturas mais baixas decaíram mais depressa, sumindo quase completamente, ou seja o pico da armadilha mais rasa (150 °C) decai mais bruscamente, enquanto que as armadilhas mais profundas (250 e 300 °C) diminuem suavemente.

5.3.7 Cálculo da Energia de ativação E e do fator de frequência s.

As curvas das duas amostras apresentam vários picos, cada pico está associado a uma profundidade de armadilha, portanto, a uma determinada energia de ativação e a um fator de frequência. As amostras foram irradiadas com dose de 5 kGy de radiação gama, para obter os parâmetros dos picos de 250 e 300 °C foram feitos tratamentos térmicos, para eliminar os picos gradativamente, e assim “isolar” os picos em questão, o primeiro tratamento foi feito em 160 °C por 20 s e assim eliminando o primeiro pico. O mesmo procedimento foi feito para o segundo e o terceiro pico, obtendo as curvas apresentadas nas *Figura 5-25* para a antigorita com os três picos isolados e para a lizardita na *Figura 5-26*.

Para a aplicação do método de subida inicial, os picos foram apagados gradativamente com preaquecimentos para poder observar a subida inicial de cada pico de interesse isoladamente.

Figura 5-25 A curva TL com tratamentos térmicos (TT) para isolar os picos da antigorita, onde podemos observar claramente os picos de 250 e 300 °C.

Depois dos tratamentos térmicos dá para ver os picos que estiveram misturados inicialmente. Estes três picos podem ser separados, pois não ficam muito perto um de outro.

Figura 5-26 A curva TL com tratamentos térmicos (TT) para isolar os picos da antigorita, onde podemos observar claramente os picos de 250 e 300 °C.

Figura 5-27 Aplicação do método de subida inicial para a antigorita que mostra a inclinação das retas ajustadas para cada pico correspondente (uma reta por cada pico).

Uma vez isolados os picos, aplicando o método da subida inicial é possível calcular as energias de ativação utilizando os primeiros pontos da curva TL.

Na Figura 5-27 observamos os diferentes ajustes lineares que se obtiveram para cada pico da antigorita. Os valores da Tabela 5.1 foram obtidos da média de várias retas para cada temperatura.

Figura 5-28 Aplicação do método de subida inicial para a lizardita que mostra a inclinação das retas ajustadas para cada pico correspondente (uma reta por cada pico).

Na Figura 5-28 são apresentadas as retas ajustadas para a amostra de lizardita, com as temperaturas correspondentes a cada pico.

Tabela 5.1 Os valores de energia de ativação e fator de frequência para os picos da antigorita (PA) e lizardita (PL).

	Forma do Pico		Subida Inicial	
T (°C)	E (eV)	s ($10^{12} s^{-1}$)	E (eV)	s ($10^{12} s^{-1}$)
PA150	1,03±0,03	0,04±0,01	0,93±0,04	0,07±0,02
PA250	1,31±0,02	2,24±0,02	1,33±0,08	0,59±0,14
PA300	1,32±0,01	0,10±0,02	1,39±0,06	0,04±0,02
PL155	1,00±0,01	0,09±0,01	0,95±0,05	0,14±0,01
PL250	1,39±0,04	18,79±3,02	1,53±0,05	22,76±1,15
PL300	1,45±0,03	15,32±1,07	1,63±0,10	27,08±2,54

Para obter os valores de energia e o fator de frequência foram utilizados os métodos de subida inicial e a forma do pico. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.1, para obter o fator de frequência foi utilizada a equação 3.25, já que conhecemos todas as demais variáveis. Mas não temos muita garantia nestes valores, pois os métodos usados não são recomendáveis para curvas que contém vários picos superpostos, contudo servem como referencial para se ter uma idéia dos valores procurados.

O método da forma do pico oferece resultados melhores para picos isolados, neste caso o método foi utilizado considerando picos de segunda ordem (simétricos). Na *Figura 5-15* podemos observar claramente que o primeiro pico da antigorita é de segunda ordem.

Os valores obtidos pelos dois métodos foram próximos, observou-se que os erros das energias são menores no método de forma do pico, isto se deve principalmente porque estes erros foram obtidos pelo desvio padrão da média dos três resultados determinados utilizando a fórmula 3.28 para os três valores de α , enquanto que no método da subida inicial o erro foi estimado do desvio padrão dos coeficientes angulares obtidos das retas.

5.3.8 Deconvolução das curvas de emissão TL (GCD)

A análise teórica das curvas TL foi feita considerando uma análise prévia de 13 funções propostas para descrever as curvas TL, (Bos et al., 1994). Foi escolhido o modelo de “Glow Curve Deconvolution (GCD)” (Kitis et al., 1998), que também já foi utilizado em análises similares pelo nosso grupo obtendo-se resultados satisfatórios.

Para fazer a deconvolução das curvas de emissão TL utilizou-se como referência os dados da energia e da temperatura dos picos obtidos na *Tabela 5.1*, como dados iniciais, modificando-os levemente até conseguir o melhor ajuste para as duas amostras.

Para todos os picos foi utilizada a cinética de segunda ordem, calculando-se também o fator de frequência. Não foi possível obter um bom ajuste teórico considerando funções de primeira ordem.

Para fazer com que a curva ajustada teoricamente e a curva experimental, da antigorita, tivessem o mesmo formato (*Figura 5-29*), foi preciso adicionar um pico numa temperatura de 206 °C que não foi observado anteriormente por estar no meio de dois picos mais intensos, ficando assim um total de 4 picos em: 148, 206, 248, 316 °C respectivamente. Embora a temperatura máxima para a leitura TL seja 350 °C, isso não

implica que o sinal de mais alta temperatura (superior a 350 °C) interfira de alguma forma na curva de emissão TL. Segundo as curvas de ajuste (*Figura 5-30 e 5-31*) vemos que a curva teórica não se ajusta com a curva experimental para temperaturas entre 300 e 350 °C. Esta parte é afetada por sinais de alta temperatura (superior a 350 °C) que contribuem ao sinal TL. Esses sinais podem ser observados nas *Figura 5-6 e 5-7*.

Figura 5-29 A deconvolução da curva TL da antigorita pelo método GCD.

Figura 5-30 A deconvolução da curva TL da lizardita pelo método GCD.

Tabela 5.2 A temperatura do pico, a energia de ativação, e o fator de frequência obtido com o ajuste teórico para os picos da antigorita e o desvio é considerado com relação à curva experimental.

Tm (°C)	E (eV)	s ($10^{12} s^{-1}$)	Erro (%)
148	1,05	2,28	0,5
206	1,15	0,65	0,7
248	1,36	7,40	0,5
316	1,41	0,49	6,6

Tabela 5.3 A temperatura do pico, a energia de ativação e o fator de frequência obtido com o ajuste teórico para os picos da lizardita e o desvio é considerado com relação à curva experimental.

Tm (°C)	E (eV)	s ($10^{12} s^{-1}$)	Erro (%)
153	0,95	0,11	0,9
204	1,12	0,35	0,6
250	1,35	5,24	0,3
311	1,49	3,28	4,3

Os valores de Erro% das tabelas acima são estimados segundo a equação:

$$Erro \% = \left| \frac{I_m^t - I_m^e}{I_m^t} \right| \times 100\% \quad (5.1)$$

Onde I_m^t é a intensidade teórica máxima, I_m^e é a intensidade experimental máxima do pico TL em questão; este erro é da curva experimental com relação à curva teórica obtida pelo método GCD.

Podemos observar que os ajustes teóricos das curvas de emissão foram muito bons considerando o modelo da cinética de segunda ordem.

Com a descoberta dos novos picos em aproximadamente 206 e 204 °C para a antigorita e a lizardita respectivamente, foi preciso utilizar o método de Tm-Tstop (McKeever, 1985) para verificar melhor os picos presentes em nossas amostras. Os resultados estão mostrados na *Figura 5-31*, para a antigorita onde podemos observar que três pontos formam suavemente um degrau numa temperatura próxima de 200°C, o que comprova a existência de um pico nessa temperatura, e na *Figura 5-32*, para a lizardita, observamos unicamente dois pontos que formam o degrau também perto de 200 °C, o

que também indicaria a existência de outro pico nessa temperatura. Os picos em aproximadamente 150 e 250 °C são confirmados, o pico de 300 °C para ambos os casos também é observado.

Figura 5-31 Aplicação do método T_m - T_{stop} para a antigorita.

Embora o pico em torno de 300 °C seja o mais afetado pelos sinais acima de 350 °C, estas sinais não têm significado físico. Não temos a certeza do formato deste pico, já que o estudo deste pico foi deixado de lado devido aos motivos anteriormente mencionados.

Figura 5-32 Aplicação do método T_m - T_{stop} para a lizardita.

Para o ajuste teórico, foi aplicado o método GCD de segunda ordem, utilizando como ponto de início do ajuste, os valores obtidos a partir da *Tabela 5.1*, obtendo assim os valores corrigidos para a energia de ativação e para o fator de frequência correspondente a cada pico.

Os valores teóricos das energias de ativação (*Tabela 5.2*) são próximos aos valores obtidos na *Tabela 5.1*. Com a descoberta teórica destes dois picos próximos a 200 °C foi preciso utilizar o método de Tm-Tstop, para garantir a presença deste pico experimentalmente, confirmando assim a presença de pelo menos 4 picos para cada amostra em temperaturas similares, o que é aceitável, já que se trata de dois silicatos do mesmo grupo, e espera-se que apresentem propriedades similares.

Tabela 5.4 O tempo de vida do elétron na armadilha à temperatura ambiente para cada temperatura (PA-antigorita PL-lizardita).

Tempo de vida	
T _m (°C)	τ
PA148	2 dias
PA206	3×10^2 dias
PA248	503 anos
PA316	$2,8 \times 10^4$ anos
PL153	1 dias
PA204	2×10^2 dias
PL250	260 anos
PL311	$9,3 \times 10^4$ anos

Os valores de tempo de vida da *Tabela 5.4* foram determinados utilizando a fórmula (3.17) e os novos valores das temperaturas dos picos TL foram obtidos utilizando o método GCD. Na *Tabela 5.2* para a antigorita e *Tabela 5.3* para a lizardita, podemos observar que os tempos de vida dos picos de baixa temperatura em torno de 150 °C são pequenos; encontramos o valor de dois dias para a antigorita e um dia para a lizardita. Experimentalmente este fato já foi observado na *Figura 5-21* para a antigorita donde a intensidade do primeiro pico (148 °C) diminui consideravelmente; observamos uma pequena intensidade após decorridas 100 h. Na *Figura 5-23* para a lizardita, o primeiro pico sumiu quase completamente observando-se só a cauda do pico de 200 °C,

concordando com os resultados teóricos onde se obteve um tempo de vida maior para o pico TL de temperatura baixa da antigorita .

Para os picos de temperaturas mais altas, os tempos de vida aumentam consideravelmente, conforme foi verificado experimentalmente.

Radiação Beta:

Para o item anterior foi utilizada radiação gama, por ser a radiação muito utilizada em radioterapia e datação, agora será observado o comportamento das mesmas amostras irradiadas com radiação- β de uma fonte de Sr^{90} a uma taxa de 3 Gy/min.

Figura 5-33 As curvas TL para antigorita irradiada com radiação beta.

Na curva de emissão TL da antigorita podemos observar a presença de dois picos TL em 150 e 250 °C apresentados na *Figura 5-33*.

Figura 5-34 As curvas TL para lizardita irradiada com radiação beta.

Para a amostra de lizardita a curva de emissão TL não apresenta claramente os picos, observando-se mais notoriamente o pico de 150 °C e com baixa resolução (muito ruído) os picos em torno de 200 e 250 °C para certas doses (Figura 5-34).

Figura 5-35 O comportamento dos picos TL de 150 e 250 °C para a antigorita irradiada com radiação beta

Os dois picos TL em 150 e 250 °C têm diferentes intensidades mas apresentam um comportamento quase linear (*Figura 5-35*).

Figura 5-36 O comportamento dos picos TL de 150 e 250 °C para a lizardita irradiada com radiação beta.

A amostra de lizardita apresenta um comportamento quase linear para o pico de 150 °C e supralinear para o pico de 250 °C.

Para a irradiação beta o comportamento foi similar para ambas amostras, elas aumentam com a dose de radiação seguindo um comportamento quase linear na maioria dos picos. Os picos em torno de 200 e 300 °C não aparecem, possivelmente devido às suas intensidades pequenas quando comparadas com os outros picos que os superpõem, para a radiação gama estes picos têm baixa intensidade, o que sugere que o comportamento é similar para os dois tipos de radiação. Para a antigorita o pico em torno de 150 °C tem maior intensidade do que o pico perto de 250 °C, fato que já foi observado com radiação gama. Para a lizardita os picos apresentam intensidades similares, sendo difícil localizar a posição dos picos.

Embora as leituras TL tenham sido feitas logo após da irradiação beta, não foram encontrados picos de mais baixa temperatura (menores a 150 °C).

5.4 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica

5.4.1 Amostras naturais

As medidas foram feitas no Instituto de Física, amostra utilizada em pó (diâmetros entre 0,075 e 0,150 mm), colocando 150 mg dentro de tubos de quartzo; primeiro foram feitos testes para obter um espectro que mostre uma boa resolução, porém temos que encontrar uma determinada configuração dos parâmetros do equipamento, visando obter o melhor valor da potência das microondas, que foi variada de 0,020 até 127,5 mW. Foi observada uma melhor resolução no espectro para uma potência de 20,21 mW e uma frequência de 9,765 GHz. Na *Figura 5-37*, observamos o comportamento dos dois sinais máximos do espectro RPE, nomeados *senal1* em 1565 G e *senal2* em 3248 G. Observamos que ambos sinais crescem quase uniformemente até 20,21 mW e uma frequência de 9,765GHz, para potências maiores o crescimento é menor, o intervalo de varredura foi uma faixa de 500 até 5500 G.

Figura 5-37 A dependência dos sinais RPE com a potência da microonda

No espectro RPE da antigorita (*Figura 5-38*), o sinal nomeado anteriormente como “*senal1*”, determinando os respectivos valores de g , foi identificado como sendo sinal do Fe^{3+} com valores inferiores a 2000 Gauss; a primeira das seis linhas consecutivas chamada de *senal2*, foi identificada como sendo as 6 linhas hiperfinas características do Mn^{2+} que estão numa faixa de 3200-3800 Gauss.

Figura 5-38 O espectro RPE da antigorita de 500-5500 G, mostrando sinais do Fe^{3+} e Mn^{2+} .

Na Figura 5-39 podemos observar mais claramente as 6 linhas hiperfinas do Mn^{2+} e é observada visivelmente a presença de duas linhas super hiperfinas no meio de cada par de linhas do Mn^{2+} .

Figura 5-39 O espectro RPE mostrando as 6 linhas hiperfinas do Mn^{2+} e duas linhas super hiperfinas.

Figura 5-40 O espectro RPE da lizardita, 500 - 5500 G, mostrando sinais do Fe^{3+} e Mn^{2+} .

A separação entre a terceira e quarta linha do Mn é de 89 G e a separação entre as linhas super hiperfinas é de 20,9 G na região central.

Como poderia ser previsto, o espectro da lizardita (Figura 5-40) também apresenta um comportamento similar: observamos a presença do Fe^{3+} , as 6 linhas hiperfinas do Mn^{2+} e com o sinal mais fraco a presença das duas linhas super hiperfinas, no meio do Mn^{2+} .

Figura 5-41 O espectro RPE (lizardita) mostrando as 6 linhas do Mn^{2+} e bem fracas, duas linhas super hiperfinas.

A separação entre a terceira e quarta linha do Mn é de 90 G e a separação entre as linhas super hiperfinas é de 22,2 G na região central (*Figura 5-41*).

5.4.2 Efeitos da radiação ionizante

Nenhuma das duas amostras apresentou variação com a dose de radiação gama como pode ser observados na *Figura 5-42* para o sinal de Fe^{3+} e na *Figura 5-43* para o sinal de Mn^{2+} .

Figura 5-42 O sinal do Fe^{3+} não sofre variação com relação à dose de radiação.

Figura 5-43 O sinal do Mn^{2+} não sofre variação com a dose de radiação.

Nos espectros de RPE se observa claramente a presença do Mn^{2+} com as 6 linhas hiperfinas características amplamente estudadas (Ikeya, 1993; Marfunin, 1975; Hinckley & Morgan 1993), com o centro em $g=2,011$. Não foram encontrados espectros de RPE destes silicatos, mas sim para outros silicatos que também apresentam os sinais observados. Para a antigorita obteve-se os valores de $g=4,28$ e $g=9$, o que foi identificado como sendo do íon Fe^{3+} (Figura 5-38) comparando com o espectro da Stromatolite, Ikeya 1993 e para a lizardita foi observado o valor de $g=4,2$ que pode ser melhor identificado com o Fe^{3+} num ambiente octaédrico do espectro da Kaolinite, Marfunin, 1975, o valor de $g=9$ também foi observado para as duas amostras, mas em menor intensidade. No meio das 6 linhas hiperfinas do Mn^{2+} pode-se observar duas linhas super hiperfinas (Figura 5-39) que provavelmente são produzidas pela presença de um próton.

Na vizinhança do Magnésio temos as moléculas de OH, se elas por algum motivo perderam o oxigênio, ficariam como íon hidrogênio (*próton*). O Mg da serpentina pode ser substituído por Fe, Ni, Mn ou Al (Wunder, 1997), porém o Mn pode ter ocupado o lugar do Mg. Desta forma temos o próton perto do Mn o que dá origem às duas linhas Super hiperfinas do espectro RPE da antigorita. O mesmo fato acontece com a lizardita; a diferença entre as intensidades das linhas super hiperfinas dos dois silicatos é devido à distância de separação que existe entre o par *Mn-próton* para cada cristal.

Outro motivo que justificaria a presença das duas linhas super hiperfinas pode estar relacionado com a presença do flúor que tem o mesmo spin nuclear, mas o flúor não foi detectado.

A antigorita tem menor concentração de MnO (0,006%) do que a lizardita (0,028%) (Figura 5-41); a antigorita com menor concentração de MnO apresenta mudança na intensidade (Figura 5-39).

5.5 Medidas de Absorção Ótica

5.5.1 Amostras naturais

Foram feitas medidas de AO das amostras naturais, utilizando o espectrofotômetro CARY 500: conseguiu-se leituras numa faixa de 300 até 2700 nm, onde se encontra a região visível do espectro, para valores superiores e inferiores dessa faixa observou-se saturação do equipamento.

Foram utilizadas lâminas polidas, das duas amostras, notando-se algumas bandas similares e outras bandas bem diferentes. No espectro da lizardita (*Figura 5-45*) observamos uma banda numa região inferior a 500 nm que não aparece na antigorita conforme mostra a *Figura 5-44*, sendo este fato a principal diferença entre as duas amostras.

Figura 5-44 O espectro de AO (antigorita) na faixa de 300 -2700 nm .

Ambas as amostras apresentam alta absorção na região do UV, absorvendo também o azul, motivo pelo qual as amostras apresentam a cor verde; também apresentam diferenças em comprimentos de onda superiores a 2200 nm.

Figura 5-45 O espectro de AO (lizardita) na faixa de 300-2700 nm.

A diferença mais significativa é observada para comprimentos de onda menores a 450 nm. Podemos observar na lizardita (Figura 5-46), um conjunto de sinais que não são observados na antigorita (Figura 5-44); estas bandas podem ser identificadas como sendo de Mn^{2+} (Rodriguez et al., 1993) e Fe^{3+} (Marfunin, 1979). Nos análises de ICP a lizardita apresentou quase o dobro de porcentagem de Fe_2O_3 do que a antigorita, o que provavelmente causa o sinal observado.

Figura 5-46 O espectro de AO (lizardita) na região do visível.

Na região do infravermelho próximo, as duas amostras apresentam três sinais similares, de baixa intensidade que ainda não foram identificadas: para a antigorita 943, 950, 956 nm e para a lizardita 942, 945 e 952 nm de intensidades diferentes.

Figura 5-47 O espectro de AO (antigorita) na faixa entre 1260-1440 nm.

Um conjunto de bandas isoladas é observado, na faixa entre 1260 e 1440 nm. Observamos sinais bem parecidos, mas não iguais, variando levemente das posições e intensidades dos picos.

Figura 5-48 O espectro de AO (lizardita) na faixa entre 1260-1440 nm.

A antigorita (*Figura 5-47*) apresenta um sinal em 1362 nm, mas a lizardita (*Figura 5-48*), no comprimento de onda correspondente, apresenta dois sinais em 1354 e 1359 nm. Ambas as amostras apresentam mais três picos no final desta faixa, com intensidades diferentes. Ambas as amostras apresentam um sinal fraco em 1285 nm.

Figura 5-49 O espectro de AO (antigorita) no infravermelho próximo.

Figura 5-50 O espectro de AO (lizardita) no infravermelho próximo.

Para as duas amostras observaram-se uma maior quantidade de bandas no infravermelho até aproximadamente 2700 nm. Para comprimentos de onda superiores ambos espectros apresentam alta absorção, limite de leitura do espectrofotômetro CARY 500. Nesta faixa as bandas são similares.

As bandas de 2316, 2325, 2338 nm da antigorita (*Figura 5-49*) e as bandas de 2324, 2336 nm da lizardita (*Figura 5-50*) foram identificadas como sendo as bandas de combinação Mg-OH por Hunt & Ashley, 1979, e as bandas 2381, 2424, 2450, 2499, 2518 e 2567 nm da antigorita e as bandas 2371, 2435, 2509 e 2559 nm da lizardita, foram identificadas como sendo as bandas de combinação secundárias Mg-OH por King & Clark, 1989.

5.5.2 Efeitos da radiação ionizante

Para observar o efeito da radiação ionizante foi utilizada só uma lâmina de cada amostra. Para cada amostra, a mesma lâmina foi irradiada com diferentes doses e assim evitar que a espessura de diferentes lâminas influísse na experiência. A posição de cada lâmina no equipamento também foi monitorada, tentando-se colocar as lâminas sempre na mesma posição.

Figura 5-51 O espectro de AO (antigorita) para diferentes doses de irradiação.

As lâminas foram irradiadas com doses de 50, 250 e 750 Gy, observando-se que nenhuma das amostras apresenta mudança com as diferentes doses como se pode observar na *Figura 5-51* para a antigorita e na *Figura 5-52* para a lizardita.

Figura 5-52 O espectro de AO (lizardita) para diferentes doses de irradiação.

Similarmente ao que ocorreu no espectro de RPE, a irradiação não provocou variação no espectro de AO.

6

Conclusões Finais

As duas amostras estudadas são do grupo serpentina: antigorita e lizardita, a última apresenta a brucita como impureza, o que já é conhecido.

Além dos componentes majoritários, SiO_2 e MgO , próprios da estrutura das duas amostras, na análise de ICP foi identificada a presença de impurezas (Fe, Mn, Al) na estrutura cristalina (defeitos extrínsecos), que têm um papel importante para o nosso estudo. As porcentagens de MgO são similares em ambas amostras, a lizardita apresentou maior quantidade de impurezas, diminuindo a quantidade de SiO_2 . Outras impurezas encontradas não influenciam as propriedades dos cristais.

Ambas as amostras apresentaram sinal TL em alta temperatura, aproximadamente em 450°C o que poderia ser utilizado para datação, mas foi descoberto que para as duas amostras, este pico não apresenta reprodutibilidade, e também, os sinais não podem ser apagados completamente, devido as várias mudanças de fase que o cristal sofre ao ser aquecido, não sendo útil para dosimetria nem para datação por TL. Por outro lado, para tratamentos térmicos em torno ou pouco abaixo de 350°C as duas amostras apresentam sinal TL reprodutível.

Embora seja conhecido que, na maioria dos silicatos, a resposta TL aumenta com os tratamentos térmicos, para as serpentininas estudadas o tratamento térmico acima de 350°C não apresenta semelhante efeito.

Utilizar as amostras em pó não é adequado, pois o fato de absorverem a umidade do meio dificulta a preparação das alíquotas, mas em forma de pastilhas conseguiu-se estabelecer alíquotas sempre uniformes, a massa de cristal de cada alíquota é constante e, por conseguinte a intensidade TL reprodutível.

Quando as pastilhas são submetidas aos efeitos da radiação ionizante, observou-se que ambas amostras apresentam 4 picos TL de segunda ordem, curiosamente igualmente espaçados de cerca de 50°C, sendo 150, 200, 250 e 300 °C. Embora seja utilizada a mesma quantidade de pó para as duas amostras, notou-se diferença nas intensidades. A antigorita apresenta maior intensidade para as mesmas doses. Os picos presentes nas duas amostras foram comprovados mediante os métodos de GCD e Tm-Tstop, sendo calculadas as energias, os fatores de frequência e os tempos de vida para cada pico respectivamente.

Todos os picos apresentam comportamento quase linear para doses baixas.

O primeiro pico da antigorita (150 °C) cresce bem diferenciado dos outros picos, para as doses baixas, mas na lizardita todos os picos crescem uniformemente, apresentando uma forte superposição destes.

O pico em torno de 250 °C pertencente ao teflon continua crescendo linearmente, ainda para doses bem altas (172 kGy), enquanto que os outros picos saturam para doses superiores a 2 kGy.

As amostras irradiadas com partículas-beta apresentaram comportamento similar quando irradiados com raios-gama, a intensidade cresce quase linearmente para os picos observados, somente o pico de 250 °C da lizardita apresentou comportamento suavemente supralinear para estas doses baixas. As curvas apresentam bastante ruído devido às baixas intensidades, ambas as amostras não são muito sensíveis, apresentando muita flutuação para baixas doses.

Segundo nossos resultados as amostras estudadas podem ser usadas tanto na dosimetria quanto na datação se forem tomadas as devidas precauções como: não aquecer além da temperatura de 350°C, utilizar as amostras na forma de pastilhas, evitar

a exposição à luz solar e ambiente e considerar os seus respectivos valores de tempos de vida de cada pico.

A presença de Ferro e Manganês foi confirmada, observando as linhas de RPE correspondentes, na parte central $g=2,011$ (Mn^{2+}) para as duas amostras e $g=4,28$ $g=9$ (Fe^{3+}) para a antigorita, $g=4,2$ (Fe^{3+}) para a lizardita num ambiente octaédrico.

Foi possível observar linhas super hiperfinas que podem estar relacionadas à presença do H^+ originado pela perda do oxigênio do OH. Os íons de H da estrutura cristalina da antigorita estão numa posição mais próxima do Mn do que na estrutura da lizardita, o que explicaria a menor intensidade nesta amostra.

Como nas condições aplicadas no laboratório, nenhuma das amostras apresentou mudança no espectro RPE com a variação da dose, esta técnica não pode ser utilizada para datação e nem para dosimetria.

As duas amostras apresentam alta absorvância na região de ultravioleta. Na região do violeta e azul a lizardita apresenta bandas de AO devido a Mn e Fe, que não são observadas na antigorita. No resto do espectro visível não apresentam bandas, apresentando bandas na região do infravermelho, identificadas como sendo bandas devidas às combinações do Mg-OH primárias e secundárias.

Sugestões para trabalhos posteriores:

Por serem estes cristais pouco estudados, ainda ficam muitas questões pendentes como a natureza dos processos que originam as emissões TL, os fenômenos envolvidos na saturação dos picos TL para certa dose.

Fazer um estudo detalhado do pico do teflon (250 °C) que continua crescendo com a dose (172 kGy).

Neste presente trabalho foi utilizada a Daybreak para medir a TL das amostras, para obter melhor informação sugere-se fazer espectro completo de TL utilizando um monocromador e assim entender melhor o processo de recombinação dos picos TL que estão presentes nestes cristais.

Comparar o comportamento das serpentinas para diferentes tipos de radiação e partícula: alfa, UV e Raios X que não foram estudados neste trabalho.

Como foi visto: o pico em torno de 250 °C continua crescendo com a dose de radiação, porém poderiam ser sintetizadas pastilhas de teflon a serem dopadas com diferentes concentrações de impurezas analisando o comportamento e assim desenvolver detectores para altas doses de irradiação.

Avaliar o comportamento dos picos de alta temperatura (superiores a 350 °C), já que o pico de 450 °C aparece em outros cristais silicatos e também apresentam comportamentos irregulares.

Poderia ser muito proveitoso um estudo teórico da estrutura e sua variação na presença de impurezas.

Procurar sintetizar pastilhas que suportem temperaturas maiores a 350 °C, recomendável até 500 °C, que é a temperatura limite do leitor TL da “Daybreak”.

Aumentar o tamanho da pastilha de teflon para melhor manejo das amostras no equipamento de medida TL (Daybreak).

Referências Bibliográficas

- Auzende A-L., Pellenq R.J-M, Devouard B., Baronnet A., Grauby O., *Physics and Chemistry of Minerals*, **33** (2006) 266-275.
- Bos A.J.J., Pijpers T.M., Gómez Ros J.M. and Delgado A., *Radiation Protection Dosimetry* **51**(1994) 257.
- Brindley G.W., Comer J.J., Uyeda R. and Zussman J., *Acta Crystallographica* **11**(2) (1958) 99-102.
- Capitani G. and Mellini M., *American Mineralogist* **89** (2004) 147-158.
- Chen R., and McKeever S. W. S., *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (1997), (Singapore: World Scientific).
- Chen R., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 570.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., *An Introduction to the Rock-Forming minerals* 1982.
- Dexter D.L., *Phys. Rev.* **101** (1956), 48.
- Dodony I., Posfai M. and Buseck P.R., *American Mineralogist* **87** (2002) 1143-1457.
- Dussel G.A. and Bude R.H., *Phys. Rev.* **155** (1967) 764.
- Franco R.R., Leprevost A., Bigarella J.J., Bolsanello A., *Minerais do Brasil*, Edgard Blucher Ltda., Edusp, São Paulo (1972).
- Garlick G.F.J. and Gibson A.F., *Proc. Roy. Soc London* **A60** (1948) 574.
- Götze J., Plötze M., Götze Th., Neuser R.D. and Richter D.K., *Mineralogy and Petrology*. **76** (2002) 195.
- Grossweiner L.I., *J. Appl. Phys.* **24** (1953) 1306.

- Guggenheim S. and Zhan W., *Canadian Mineralogist* **36** (1998) 1587-1594.
- Harlow G.E. and Sorensen S.S., *International Geology Review* **47** (2005) 113-146.
- Hinckley C.C. and Morgan L.O., *Journal Chemical Physics*, **44** (3) (1993) 898-905.
- Hunt G.R. and Ashley R.P., *Economic Geology* **74** (1979) 1613-1629.
- Hunt G.R., Salisbury J.W. and Lenhoff C.J., *Modern Geology*. **4** (1973)85.
- Ikeya M., *New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy* 1993 (Singapore: World Scientific).
- Janasi et al., *Bol. Científico IG-USP – série científica*, **26** (1996), 45-58.
- King T.V.V. and Clark R.N., *Journal of Geophysics Research* **24** (B10)(1989) 13997-14008.
- Kitis G., Gomez-Ros J.M. and Tuyn J.W.N., *Journal of Physics D: Aplied Physics*, **31** (1998) 2639-2641.
- Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 1986 (John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore)
- Lushchik C.B., *Sov. Phys. JETP* **3** (1956) 390.
- Marfunin A.S., *Physics of Minerals and Inorganic Materials*, 1979 (New York: Springer-Verlag).
- Marfunin A.S., *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals* 1975 (NewYork: Springer-Verlag).
- May C.E. and Partridge J.A., *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1401.
- McKeever S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, 1985 (Great Britain, Cambridge University Press.).
- Moore D.E., Lockner D.A., Shengli M., Summers R., and Byerlee J.D., *Journal of Geophysical Research*. 102(1997) 14787.
- Moore W. J., *Seven Solid States* Indiana University 1967 (W.A. Benjamin: New York)

Morrish A.H., *The Physical Principles of Magnetism*, 1965 (John Wiley & Sons: New York-London-Sydney).

Randall J.T. and Wilkins M.H.F., *Proc. Roy. Soc. London* **184** (1945a) 366.

Reddy S.N., Ravikumar R.V.S.S.N., Reddy B.J., Reddy Y.P. and Rao P.S., *Neus Jahrbuch fur Mineralogy-Monatshefte*. **6** (2001) 261.

Rodriguez F., Moreno M., Jaque F. and Lopez F.J., *Journal of Chemical Physics* **78** (1993) 73-78.

Schumacher R.T., *Introduction to Magnetic Resonance, Principles and Applications*, 1970 (W.A. Benjamin: New York).

Simon I., *Infrared radiation*, Published for the Commission on College Physics [by] Van Nostrand, Princeton (1966).

Strunz, H, *Mineralogische tabellen*, Akad. Verl. Geest and Porting (1957)

Tartaj P., Cerpa A., García-Gonzales M.T. and Serna C.J., *Journal of Colloidal and Interface Science* **231**(2000)176-181.

Webster R., *Gems*, Butterworth London (1970).

Wunder B., Schreyer W., *Lithos* **41** (1997) 213-227.