Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SBI-IFUSP

305M810T4511

**Estudo das propriedades de termoluminescência
e de ressonância paramagnética eletrônica da
cordierita natural**

Valdenir Orides da Silva

Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a. Leticia Lucente Campos Rodrigues (IPEN)

Prof.^a Dr.^a. Sonia Hatsue Tatumi (FATEC – São Paulo/SP)

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

Prof. Celso Luiz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo
2006

df. 20/04/06

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

Silva, Valdenir Orides

Estudo das propriedades de termoluminescência e de
ressonância paramagnética eletrônica da cordierita
natural São Paulo , 2006.

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

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe

Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Termoluminescência;
2. Ressonância paramagnética eletrônica;
3. Cristalografia física;
4. Fosforescência
5. Silício.

USP/IF/SBI-030/2006

*À minha amada esposa Cristiane e ao
meu querido filho Gabriel, a quem
desejo sabedoria de Deus para
alcançar o sonhado, que possa
estar aparentemente
inatingível.*

*Aos meus pais Orides e Ina, que tudo
iniciaram no lar: carinho, formação,
incentivo e lições do caráter de
Cristo para a minha vida.*

Jesus ...

“Ele, o primeiro filho, é a revelação visível do Deus invisível. Ele é superior a todas as coisas criadas. Pois, por meio dele, Deus criou tudo, no céu e na terra, tanto o que se vê como o que não se vê, inclusive todos os poderes espirituais, as forças, os governos e as autoridades. Por meio dele e para Ele, Deus criou todo o Universo. Antes de tudo, ele já existia, e por estarem unidas com Ele, todas as coisas são conservadas em ordem e harmonia.”

Colossenses 1:15-17

(Bíblia na Nova Tradução na Linguagem de Hoje
Sociedade Bíblica do Brasil - 2000)

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por me conceder o privilégio de tentar entender uma pequena parte de sua magnífica criação, e por fazer com que todas as coisas cooperem para o meu bem.

À minha esposa Cristiane, pelo incentivo, compreensão e palavras de encorajamento nos momentos difíceis, e ao meu filho Gabriel, pelos momentos de alegria, pela compreensão em muitas vezes brincar sem o pai, e por trazer um sentido a mais a todas as minhas atividades.

Aos meus pais Orides e Ina, pelas constantes orações, cumplicidade, incentivo e muito carinho.

Ao meu irmão Valdeir e à sua linda família - Rose, Letícia e Larissa - pelo exemplo familiar e grande sabedoria. Nossos momentos juntos são sempre muito preciosos.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, pela preciosa oportunidade de desenvolver esta pesquisa, sobretudo pela sua paciência, tolerância, competência e dedicação na orientação deste projeto.

Ao amigo e companheiro de laboratório Luiz Tomaz, que nunca mediu esforços para me ajudar em tudo; a cada dia dá grandes lições de generosidade.

Aos demais companheiros do LACIFID, Henry, Gilberto, Walter, Juan Carlos, José Roberto, Lara, Cassiano, Thiago, Roseli, Chubaci, Jessica, Henry Javier e Nilo, pelo companheirismo, cooperação nos experimentos, interpretações, dicas e também pelo ótimo humor de todos.

À Edna, nosso anjo auxiliador, pela competência, simpatia e presteza com que tem nos ajudado.

À Francisleine, Éber e Rodolfo, da Seção de Pós-Graduação do IF/USP, pelo competente atendimento, e constante gentileza e bom humor.

Aos amigos Clebert e Siuzi Suconic, meus exemplos de garra, fé e ousadia para alcançar as coisas; ajuda inesquecível no início do desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos Eduardo Nishi, Laércio Volc, Rodrigo Saborido, Hélio Ribeiro, Fernanda Carolina, Eduardo Bianchi e Érica Silvério, pela amizade sem medida, incentivo, e por me ouvirem nos momentos de empolgação; temos uma eterna aliança.

Aos amigos Mateus e Silas de Oliveira, e Elias Santos, pela sólida amizade, momentos de incentivo e de descontração; é uma alegria, como baixista, andar perto de ótimos violonistas.

Ao Eng^o. Carlos Gaia e à Eng^a. Elizabeth Somessari Ribeiro, do CTR-IPEN, pela cooperação e gentileza na irradiação das amostras.

Ao Paulo Ernesto Mori, do Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMG-IG/USP, pela análise composicional, e ao Tiago, do Laboratório de Biofísica e Física Médica do IF/USP, pela valiosa ajuda com os equipamentos de EPR.

Resumo

Como parte do principal programa do Laboratório de Cristais Iônicos do Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, foi estudado no presente trabalho o mineral natural de cordierita, de fórmula química $(\text{Mg,Fe})(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, amostra esta de Vana, oriunda da Bahia. O trabalho teve como enfoque as propriedades de termoluminescência (TL) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Foram obtidas curvas de emissão TL de uma amostra com dose adicional de 50 Gy no aparelho leitor montado no LACIFID, e outra de uma amostra com dose adicional de 2000 Gy no aparelho leitor do fabricante Daybreak Nuclear. As duas curvas apresentam um pico único aparente em torno de 150°C, estendendo-se de 50°C a 250°C. A curva de emissão TL da amostra com dose adicional de 2000 Gy apresentou um ombro muito pouco eminente entre 200°C e 250°C, indicando a presença de outro pico nessa região.

As amostras de cordierita com doses adicionais entre 50 Gy e 5000 Gy deram origem a curvas de emissão TL que mostram que deve haver um pico em torno de 100°C, instável à temperatura ambiente, e que quando é feita a leitura TL imediatamente após a irradiação das amostras, esse pico cresce muito rapidamente, dando a impressão de que o pico em 150°C deslocou-se para temperaturas menores.

Na representação gráfica linear, a intensidade TL em função da dose é dada por uma curva exponencial do tipo $I = I_0[1 - \exp(-D/D_s)]$, onde I_0 é a intensidade TL de saturação e D_s a dose a partir da qual começa a saturação. No presente caso, para o pico TL em torno de 100°C, foram obtidos $I_0 \sim 4,6 \times 10^5$ em unidades arbitrárias, e $D_s \sim 2000$ Gy.

Na escala logarítmica, obtém-se uma reta paralela à da linearidade, isto é, o pico TL em 100°C cresce linearmente com a dose. No entanto, o pico no intervalo 145°C - 150°C apresenta supralinearidade; não muito acentuada, mas desde baixa dose (menos de 10 Gy), tornando-se sublinear em aproximadamente 800 Gy.

O recozimento a uma temperatura de 600°C por uma hora antes da irradiação (no caso 500 Gy), provocou um aumento na sensibilidade do pico em 100°C, enquanto que com o recozimento a 750°C por uma hora, a intensidade TL em 125°C é que sofreu aumento, e com o recozimento a 900°C por uma hora o que sofre aumento na intensidade é o pico no intervalo 145-150°C, de tal modo que dá a impressão de que o pico TL se desloca de 100°C para 150°C com o tratamento térmico de 600°C a 900°C por uma hora.

O tratamento térmico isócrono a 72°C, 96°C, 116°C, 136°C, 150°C, 176°C, 196°C, 216°C, 228°C, 240°C, 260°C, 280°C e 300°C, mostrou que deve haver picos TL nos intervalos 130°C - 140°C, 150°C - 170°C, 210°C - 220°C, 250°C - 260°C e em 360°C. Com a deconvolução da curva de emissão, temos a confirmação desses picos.

A determinação dos parâmetros E e s , relativos ao pico em torno de 145°C das curvas de emissão TL das Figuras VII-2 (a) e (b), foi feita usando o método de duas taxas de aquecimento, com o seguinte resultado: $E = 1,305$ eV e $s = 3,569 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

O método de $E \times T_{\text{stop}}$ desenvolvido por McKeever (1985), resultou, por outro lado, em vários patamares de energia, indicando vários picos nas regiões de 70-90°C, 95-105°C, 115-118°C, 132-138°C, 155-165°C, 175-195°C.

O método de deconvolução da curva de emissão, introduzido por Gomez – Ros et al. (1998), mostrou a existência de picos TL em 144°C ($E = 0,98$ eV; $s = 1,715 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$), 178°C ($E = 0,995$ eV; $s = 2,792 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), 214°C ($E = 1,13$ eV; $s = 1,026 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$), 249°C ($E = 1,15$ eV; $s = 2,323 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) e 368°C ($E = 1,19$ eV; $s = 2,824 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).

O espectro de EPR da amostra natural apresentou: na região entre 2000 e 3600 Gauss, seis linhas características de Mn^{2+} ; em 1500 Gauss, a linha de Fe^{3+} ; e centrada em 3400 Gauss, a linha larga devido à interação dipolar de Fe^{3+} . Outras linhas não foram identificadas.

O tratamento térmico a 600°C por uma hora não fez se apresentarem novas linhas ou causou supressão de algumas, mas a linha de interação dipolar sofreu um aumento considerável, indicando que o tratamento térmico causou a transformação de Fe^{2+} em Fe^{3+} , liberando elétrons.

Abstract

The Ionic Crystals Laboratory at Physics Institute of the Sao Paulo University investigates, as its main research project, studies of physical properties of available natural Brazilian minerals of silicates. In the present work, thermoluminescence and electron paramagnetic resonance properties of cordierite, $(\text{Mg, Fe})(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, from Vana, Bahia State have been investigated. Being natural mineral, a x-ray fluorescence analysis has been conducted, finding first of all 47,77 mol % of SiO_2 , 31,70 of Al_2O_3 , 7,52 of MgO and 8,31 mol % of FeO , as basic component, of the cordierite crystal, and 0,287 mol % of MnO , 0,84 mol % of Na_2O , 0,46 mol % CaO , 0,3 mol % K_2O , 0,022 mol % of TiO_2 and several others in smaller concentration. Glow curves, one of a natural sample with 50 Gy additional γ -dose, registered in a indigenous TL reader and the other one of a natural sample irradiated to 2000 Gy additional dose obtained in Daybreak TL reader. Both glow curves are characterized by a very broad (from 50°C to 250°C) curve peaked at 150°C. The second glow curve, presents a light shoulder around 200 to 250°C. Anyway, in such a case, one expects more than two peaks composing that broad glow curve.

The cordierite samples irradiated with different additional γ -doses in the range 50-5000 Gy, have originated TL glow curves that demonstrate the possible existence of a peak around 100°C, unstable in ambient temperature, but if it is read soon after irradiation, the glow curves show this peak increasing quickly, appearing that the peak around 150°C shifted itself toward smaller temperatures.

In the linear representation, the TL intensity as function of the dose, is given by an exponential curve in the form $I = I_0[1 - \exp(-D/D_s)]$, where I_0 is the TL saturation intensity and D_s is the dose of the beginning of the saturation. In the present case, $I_0 \sim 4,1 \times 10^5$ (arbitrary units) and $D_s \sim 2000$ Gy were obtained. In the logarithmic scale, it has been obtained a parallel to straight line of linearity for the 100°C TL peak. However, the peak TL around 145-150°C, presents supralinearity, not much pronounced, from low doses (below 10 Gy) up to 800 Gy; after that, becomes sublinear.

The pre-irradiation annealing at 600°C/1h, has provoked an enhancement of sensibility of the 100°C peak; the pre-irradiation annealing at 750°C/1h has originated an enhancement of TL intensity of the 125°C peak; at 900°C/1h has originated an enhancement of TL intensity of the peak around 145-150°C; as consequence the TL peak seems to shift from 100°C to 150°C.

The isochronous thermal treatment at 72°C, 96°C, 116°C, 136°C, 150°C, 176°C, 196°C, 216°C, 228°C, 240°C, 260°C, 280°C e 300°C, has shown the possible existence of TL peaks in the ranges 130-140°C, 150-170°C, 210-220°C, 250-260°C and at 360°C. The glow curve deconvolution calculation confirms the presence of these peaks.

The determination of the parameters E and s , relative to peak around 145°C of the glow curves – Figures VII.2 (a) and (b) – was done by the method of two heating rates, and resulted: $E \sim 1,305$ e V and $s \sim 3,569 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

The $E \times T_{\text{stop}}$ method, developed by McKeever (1995), gives, on the other hand, several plateaus, indicating several peaks in the ranges 70-90°C, 95-105°C, 115-118°C, 132-138°C, 155-165°C, 175-195°C. E – values can be inferred from each plateau.

The glow curve deconvolution, method developed by Gomez – Ros et al. (1998), has shown the existence of TL peaks at 144°C ($E = 0,98$ eV; $s = 1,715 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$), 178°C ($E = 0,995$ eV; $s = 2,792 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), 214°C ($E = 1,13$ eV; $s = 1,026 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$), 249°C ($E = 1,15$ eV; $s = 2,323 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) e 368°C ($E = 1,19$ eV; $s = 2,824 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).

The EPR spectrum of the natural sample has presented in the interval of 3000 to 3600 Gauss 6 characteristic lines of Mn^{2+} , the line of Fe^{3+} at 1500 Gauss and a broad line centered at 3400 Gauss owing to dipolar interaction of Fe^{3+} . Other lines were not identified.

The thermal treatment at 600°C/1h did not produce new EPR lines, neither suppressed other ones. On the other hand, the dipolar interaction line had a considerable increment, indicating that with the thermal treatment there happened the conversion from Fe^{2+} to Fe^{3+} , releasing electrons, since the broad line around 3400 Gauss, due to dipolar interaction of Fe^{3+} - ions increased with this heat treatment.

ÍNDICE

Resumo	4
Abstract	6
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	15
I.1 – Considerações gerais	15
I.2 – Compostos de coordenação – números de coordenação	16
I.3 – Estrutura atômica dos silicatos	18
I.4 – Modelo iônico e modelo covalente	20
I.5 – Estudos já realizados dos cristais naturais de silicatos	21
CAPÍTULO II – REVISÃO DE TÓPICOS DE INTERESSE NESTE	
TRABALHO	24
II.1 – Cristais perfeitos – bandas de energia	24
II.2 – Defeitos na rede cristalina	27
II.3 – Armadilhas de elétrons e de buracos	28
CAPÍTULO III – TERMOLUMINESCÊNCIA	30
III.1 – Curva de emissão: picos TL	30
III.2 – Modelos simples de emissão TL	32

CAPÍTULO IV – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	
(EPR)	37
IV.1 – Princípios de EPR	37
CAPÍTULO V – OBJETIVOS	42
CAPÍTULO VI – MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	44
VI.1 – Preparação das amostras para as diversas medidas	44
VI.2 – Aparelhos de medidas	48
VI.2.1 – Termoluminescência	48
VI.2.2 – Ressonância paramagnética eletrônica	50
CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
VII.1 – Fluorescência de raios X da cordierita natural	52
VII.2 – Termoluminescência da cordierita natural	53
VII.3 – Ressonância paramagnética eletrônica da cordierita natural	68
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES	71
CAPÍTULO IX - TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura I.1 – Composto de coordenação formado na junção de BF_3 e $\text{N}(\text{CH}_3)_3$</i>	<i>17</i>
<i>Figura I.2 – (a) Co^{2+} róseo em H_2O; $\text{NC}=6$. b) Co^{2+} azul; $\text{NC}=4$</i>	<i>18</i>
<i>Figura I.3 – (a) Tetraedro $[\text{SiO}_4]$; $\text{NC}=4$. b) Octaedro $[\text{SiO}_6]$; $\text{NC}=6$</i>	<i>19</i>
<i>Figura I.4 – Energias de ionização dos elétrons de silício e oxigênio</i>	<i>20</i>
<i>Figura I.5 – Superposição dos lóbulos do orbital híbrido sp^3 do silício com os orbitais 2p do oxigênio na formação do tetraedro $[\text{SiO}_4]$</i>	<i>21</i>
<i>Figura II.1 – Bandas de energia num cristal isolante</i>	<i>27</i>
<i>Figura II.2 – Armadilhas de elétrons e de buracos. (1) Transição BV-BC. (2) Captura do elétron pela armadilha. (3) Captura do buraco pela armadilha</i>	<i>29</i>
<i>Figura III.1 – Curva de emissão de LiF: Mg, Ti com os picos TL numerados</i>	<i>31</i>
<i>Figura III.2 – Supralinearidade</i>	<i>32</i>
<i>Figura III.3 – Estados de energia de um centro de luminescência. G = estado fundamental. F = estado excitado. M = estado metastável (segundo Jablonski, 1935)</i>	<i>33</i>
<i>Figura IV.1 – (a) Spins orientados aleatoriamente. (b) Orientação parcial ao campo externo – efeito Zeeman. (c) Absorção de um quantum $h\nu$ de uma microonda – os spins, principalmente os de energia mais baixa, sofrem inversão. A relaxação spin-rede inverte de volta as orientações dos spins, com um tempo de relaxação T_1</i>	<i>38</i>
<i>Figura IV.2 – (a) Níveis de energia de um spin eletrônico em função do campo magnético. (b) Estados fundamental e excitado, e uma transição induzida por uma absorção ótica</i>	<i>40</i>

<i>Figura IV.3 – (a) Curva de absorção e a modulação do campo magnético. (b) Espectro de EPR sendo a primeira derivada da curva de absorção, em função do campo magnético. (c) Espectro de EPR do CaCO_3 natural com diferentes intensidades do campo modulante. A figura inferior mostra o problema de distorção gerado pela sobremodulação</i>	40
<i>Figura IV.4 – Níveis de energia de spins com dois fatores g diferentes</i>	41
<i>Figura VI.1 – Foto de uma amostra de cordierita</i>	44
<i>Figura VI.2 – Variação na energia de ativação aparente com o aumento parcial da temperatura de aquecimento para três diamantes, segundo 'Nahum & Halpenin (1963)</i>	46
<i>Figura VI.3 – Diagrama em blocos de um sistema de leitura TL</i>	48
<i>Figura VI.4 – (a) Sistema Daybreak com uso de nitrogênio. (b) Leitora Daybreak. (c) Unidade fotomultiplicadora deslocada. (d) Vista superior do local de depósito de amostras. (e) Detalhe da placa metálica onde é depositada a amostra (panela)</i>	49
<i>Figura VI.5 – Diagrama em blocos do espectrômetro Brucker</i>	50
<i>Figura VI.6 – Foto do espectrômetro Brucker</i>	51
<i>Figura VI.7 – Detalhe da cavidade do espectrômetro Brucker</i>	51
<i>Figura VII.1(a) – Resultado da análise composicional por fluorescência de raios X da cordierita</i>	52
<i>Figura VII.1(b) – Análise das impurezas na amostra de cordierita usada neste trabalho</i>	53
<i>Figura VII.2 - (a) Curva de emissão TL da cordierita natural com dose adicional de radiação de 50 Gy, obtida num leitor montado no LACIFID. (b) Curva de emissão TL da cordierita natural com dose adicional de radiação de 2000 Gy, obtida no leitor Daybreak</i>	54

<i>Figura VII.3 – Curvas de emissão TL da cordierita natural, submetida a diferentes doses de radiação</i>	<i>55</i>
<i>Figura VII.4 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 100°C com o aumento da dose de radiação</i>	<i>56</i>
<i>Figura VII.5 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 100°C com o aumento da dose de radiação. Curva dose resposta</i>	<i>57</i>
<i>Figura VII.6 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 145°C com o aumento da dose de radiação</i>	<i>58</i>
<i>Figura VII.7 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 145°C com o aumento da dose de radiação. Curva dose resposta</i>	<i>58</i>
<i>Figura VII.8 – Curvas de intensidade TL de amostras irradiadas com 500 Gy e submetidas a tratamentos térmicos prévios (TT) diferentes</i>	<i>59</i>
<i>Figura VII.9 – Decaimento isócrono – amostras com tratamento térmico a 600°C por uma hora e irradiadas com 2000 Gy. A taxa de aquecimento das curvas é de 4 °C/s</i>	<i>60</i>
<i>Figura VII.10 – Decaimento isócrono. Área sob a curva TL em função da temperatura de pré-aquecimento</i>	<i>61</i>
<i>Figura VII.11 – Curvas de emissão TL para duas taxas de aquecimento: $\beta_1=1,062^{\circ}\text{C/s}$ e $\beta_2=4,3^{\circ}\text{C/s}$. Amostras tratadas termicamente a 900°C por uma hora e irradiadas com 500 Gy</i>	<i>62</i>
<i>Figura VII.12 – Medidas de intensidade TL no método de subida inicial. Amostras irradiadas com 500 Gy</i>	<i>63</i>
<i>Figura VII.13 – Gráfico expandido de $\ln I_i$ em função de $1/T_i$</i>	<i>64</i>
<i>Figura VII.14 – Gráfico de $\ln I_i$ em função de $1/T_i$ demonstrando os resultados da reta ajustada</i>	<i>64</i>

<i>Figura VII.15 – Gráfico de E em função da temperatura T_{stop}, apresentando os patamares de energia</i>	<i>65</i>
<i>Figura VII.16 – Os cinco picos obtidos na deconvolução da curva de emissão TL da cordierita natural da Figura VII.2(b)</i>	<i>67</i>
<i>Figura VII.17 – Espectro de EPR da cordierita</i>	<i>68</i>
<i>Figura VII.18 – Espectros de EPR da cordierita expandidos</i>	<i>69</i>
<i>Figura VII.19 – Espectro de EPR da cordierita em função do fator g, expandido para visualização das linhas características do Mn^{2+}</i>	<i>70</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela I.1 – Abundância de minerais de silicatos nas rochas terrestres.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela IV.1 – Bandas típicas de frequência e valores de campos de ressonância</i>	
<i> H_0 para $g = 2,0$</i>	<i>39</i>
<i>Tabela VII.1 – Energia de ativação e fator de frequência – método ExT_{stop}</i>	<i>66</i>
<i>Tabela VII.2 – Parâmetros obtidos da deconvolução da curva de emissão TL</i>	<i>67</i>

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 – Considerações gerais

É natural que os pesquisadores da área de Geociências do mundo inteiro tenham estudado extensamente os componentes sólidos da crosta terrestre. Perto de 3500 minerais de diferentes classes químicas são citados no glossário de M. Fleischer (1987, 1989) com acréscimos devido a V. A. Frank-Kamene-Tshy.

É interessante observar que a composição da crosta terrestre é dominada por apenas oito elementos principais, a saber, oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, sódio e potássio, quatro outros elementos secundários (titânio, manganês, fósforo e hidrogênio) e os restantes estão presentes em concentrações muito pequenas.

Vários minerais são formados por esses elementos, compondo a crosta terrestre, sendo os silicatos, de longe os predominantes, com mais de 880 variedades dentre o total de 3500, seguidos dos fosfatos (352 em 3500), sulfatos (293 em 3500), etc.

Esses minerais são na maioria encontrados cristalizados; alguns com um tamanho gigantesco, como o monocrystal de quartzo de 64 toneladas encontrado no Brasil, o prisma hexagonal de berilo de mais de 150 cm, etc.

Enquanto os cristais de haletos alcalinos e alcalino-terrosos, carbonatos, sulfetos, selenetos, teluretos, fosfatos, sulfatos, etc., naturais ou artificiais, têm sido estudados por físicos quanto a suas propriedades físicas, sobre os minerais de silicatos pouco tem sido investigado, exceto sobre seus centros de cor pelas técnicas de absorção ótica e de EPR quando se tratam de minerais gemológicos.

Há, portanto, uma tarefa imensa no sentido de realizar um trabalho sistemático de estudo das propriedades físicas desses minerais naturais brasileiros, incluindo as de centros de

cor, de centros paramagnéticos, de centros de luminescência; de condutividade térmica e elétrica, de efeitos de irradiação com radiações ionizantes, de efeitos térmicos, etc.

Sabe-se que mais de 95% do volume da crosta terrestre é composto de quartzo e silício. Os minerais de silicatos mais encontrados na formação de rochas são apresentados na Tabela I.1, devido a Wedepohl (1971).

Tabela I.1 – Abundância de minerais de silicatos nas rochas terrestres [Wedepohl (1971)].

MINERAL	VOLUME (%)
plagioclásio	42
feldspato potássico	22
quartzo	18
anfíbola	5
piroxênio	4
biotito	4
magnetita	2
olivina	1,5

Sob vários aspectos, os minerais de silicatos têm sido de grande importância na vida humana: na construção civil, na indústria eletrônica, na indústria de cerâmicas e vidros, etc.

Uma investigação científica desses minerais é, portanto, importante não só do ponto de vista de suas aplicações, mas também de pesquisa científica básica.

I.2 – Compostos de coordenação – números de coordenação

O termo coordenação é usado com frequência no estudo de propriedades físicas de cristais de silicatos. Ele foi originalmente introduzido na Química, na formação de compostos de coordenação.

Entende-se por ligação coordenativa, uma ligação covalente onde ambos os elétrons do par ligante são fornecidos por um dos átomos ligados – o átomo doador. O outro átomo que

toma parte na ligação coordenativa, aceitando uma parte desse par de elétrons doado, é o átomo aceitador.

Para esclarecer melhor, será considerado o exemplo a seguir. Quando o trifluoreto de boro, um gás, é passado através de trimetilamina, um líquido, uma reação altamente exotérmica tem lugar, e um sólido branco se forma e se separa. Tem sido mostrado que esse sólido é uma junção de dois reagentes, como foi visto acima, dos quais resultam moléculas de estruturas ilustradas na Figura I.1, onde a molécula de trifluoreto de boro (BF_3) se liga ao nitrogênio (N) da trimetilamina [$\text{N}(\text{CH}_3)_3$]. Essa molécula resultante é um exemplo de um *composto de coordenação*.

Figura I.1 – Composto de coordenação formado na junção de BF_3 e $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

A contagem de elétrons mostra que o átomo de boro no BF_3 possui um orbital de valência vazio, enquanto que o nitrogênio da molécula $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ tem dois elétrons de valência. A ligação entre BF_3 e $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ resulta da doação desse par de elétrons de valência do nitrogênio ao orbital vazio do boro, de modo que na realidade esses elétrons são compartilhados.

Nesse exemplo, diz-se que o átomo de nitrogênio está coordenado ao de boro.

O que caracteriza um composto de coordenação é o *número de coordenação* (NC) dado pelo número de ligantes diretamente ligados ao átomo ou íon central.

O número de coordenação de um íon metálico particular pode não ser único. Por exemplo, no cobalto (II) róseo em água, o NC do íon Co^{2+} é 6; já no cobalto (II) azul com 4 átomos de cloro ligantes, o NC do íon Co^{2+} é 4. Podemos observar estas duas situações na Figura I.2.

(a)

(b)

Figura I.2 – (a) Co^{2+} róseo em H_2O ; NC=6. b) Co^{2+} azul; NC=4.

O NC é um método conveniente de classificar compostos de coordenação. Os complexos de um dado metal de transição com o mesmo NC, têm propriedades magnéticas e espectros eletrônicos semelhantes.

I.3 – Estrutura atômica de silicatos

Quando se considera a estrutura atômica de qualquer material, é necessário especificar os átomos participantes, suas ligações, e se for o caso, o número de coordenação. Constrói-se, então, o modelo para visualizá-la.

Como qualquer outra substância, os silicatos podem existir na forma cristalina ou amorfa, no estado líquido de fusão ou em solução, e às vezes como vapor. Aqui, serão considerados somente os sólidos cristalinos.

No caso de silicatos, nos quais cada átomo de silício está fortemente ligado a quatro átomos de oxigênio, o grupo $[\text{SiO}_4]$ é representado por um tetraedro, embora seja também possível o átomo de silício se ligar a seis átomos de oxigênio na forma de octaedro $[\text{SiO}_6]$. Os NC são 4 e 6, respectivamente – Figura I.3.

Figura I.3 – (a) Tetraedro $[\text{SiO}_4]$; NC=4. b) Octaedro $[\text{SiO}_6]$; NC=6.

A característica principal de um cristal (mineral) de silicato é a presença de um ou mais cátions participando de sua estrutura cristalina. Ele pode ser entendido como sendo um silicato de tais e tais cátions, quando sua fórmula química pode ser escrita $\text{M}'_r\text{M}''_{r'}\text{M}'''_{r''}\dots\text{Si}_s\text{O}_t$, onde M' , M'' , M''' ... indicam metais mono, di, trivalentes, etc., anotados por r , r' , r'' , etc. Pode também ser considerado como uma solução sólida de óxidos, de modo que sua fórmula química pode ser escrita: $q'\text{M}'_r\text{O} \cdot q''\text{M}''_{r'}\text{O} \dots s\text{SiO}_2$, onde q' , q'' , ... , s representam número de moléculas do composto.

Em geral, os íons metálicos M têm raios maiores e valências menores em relação ao íon Si^{4+} , tal que as ligações M – O são mais fracas do que as ligações Si – O. Por isso, os íons de silício atraem os de oxigênio mais fortemente do que os íons metálicos.

Como já foi mencionado, são possíveis coordenações tetraédricas e octaédricas, embora na natureza as primeiras sejam predominantes.

I.4 – Modelo iônico e modelo covalente

A ligação entre o silício e o oxigênio é geralmente considerada parcialmente iônica e parcialmente covalente.

Num modelo puramente iônico, um silicato de fórmula geral $M_r^{+q}Si_tO_t$ é considerado composto de íons de silício Si^{4+} , íons de oxigênio O^{2-} e cátions M^{q+} , onde :

$$q = \frac{2(t - 2s)}{r}$$

Esses íons estão ligados eletrostaticamente.

Num modelo puramente covalente, é claro que a ligação Si – O tem natureza covalente.

A Figura I.4 apresenta as energias de ionização dos elétrons do silício e do oxigênio.

Figura I.4 – Energias de ionização dos elétrons de silício e oxigênio. [Liebau, 1985]

A configuração eletrônica de um átomo de silício no seu estado fundamental é:

A energia necessária para promover um elétron 3s para 3p, ou seja, uma mudança na configuração eletrônica de (i) para:

é somente da ordem de 6 eV.

Como a diferença de energia entre os estados 3s e 3d do silício é pequena e é cerca do mesmo valor da diferença entre os estados 3d do silício e 2p do oxigênio (vide Figura I.4), todos os nove orbitais externos do silício podem participar da ligação.

Nas ligações Si – O em um silicato, há uma forte hibridização do orbital 3s e dos três orbitais 3p do silício para formar o orbital híbrido sp^3 , com os quatro orbitais híbridos equivalentes dirigidos aos vértices do tetraedro. Cada lóbulo de um híbrido sp^3 pode então se superpor frontalmente com o orbital 2p do oxigênio para formar a ligação σ , isto é, um orbital no qual o máximo da densidade eletrônica de superposição está na linha Si – O (vide Figura I.5).

Figura I.5 – Superposição dos lóbulos do orbital híbrido sp^3 do silício com os orbitais 2p do oxigênio na formação do tetraedro $[SiO_4]$. [Liebau, 1985]

I.5 – Estudos já realizados dos cristais naturais de silicatos

No programa do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Departamento de Física Nuclear, Instituto de Física da USP, consta como parte principal o estudo das propriedades físicas de minerais (cristais) naturais de silicatos brasileiros.

Até o presente momento, já foram completados os estudos dos seguintes minerais naturais brasileiros de silicatos:

- 1) TL, AO and ESR of spessartine garnet.
J. C. R. Mittani and S. Watanabe.
Radiation Effects & Defects in Solids, 159, 483-489 (2004).
- 2) EPR and TL studies of phenakite crystal and application to dating.
L. Thomas Filho, G. M. Ferraz and S. Watanabe.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B229, 253-260 (2005).
- 3) Use of $[Pb-Pb]^{3+}$ center of the amazonite for dating.
J. C. R. Mittani, N. F. Cano and S. Watanabe.
Appl. Rad. And Radioisotopes 62, 251-254 (2005).
- 4) Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de absorção ótica da rodonita natural e artificial.
Tese de doutoramento de José Roberto Perez Paião – 04 de julho de 2005.
- 5) Effects of Mn and Fe impurities on the TL and EPR properties of artificial spodumene polycrystals under irradiation.
S. O. Souza, G. M. Ferraz, and S. Watanabe.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B218, 259-263 (2004).
- 6) Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos pontuais em zirconita.
Tese de doutoramento de Henry Socrates Lavallo Sullasi – 07 de outubro de 2005.
- 7) Propriedades de absorção ótica, de ressonância do spin eletrônico e de termoluminescência da grossular – cálculo do campo cristalino.
Tese de doutoramento de Jessica Mosqueira Yauri. 2005.
- 8) Radiation Effect on thermoluminescence and electron paramagnetic resonance (EPR) of pink beryl.
J. S. Ayala-Arenas, R. L. Andreoli Jr., S. Watanabe, M. Matsuoka and B. C. Bhatt.
Radiation Physics and Chemistry 61, 417-419 (2001).

- 9) Thermally stimulated luminescence, optical absorption and EPR studies on kyanite crystals.
S. O. Souza, P. C. Selvin and S. Watanabe.
Journal of Luminescence 102-103, 575-580 (2003).
- 10) Thermoluminescence and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of mineral chrysocola (diopase).
P. C. Selvin, S. Watanabe and J. S. Ayala-Arenas.
Radiation Physics and Chemistry 61, 531-533 (2001).
- 11) Effects of pre-irradiation treatment on EPR, optical absorption and TL of albite.
L. H. E. Dos Santos and S. Watanabe.
Radiation Effects & Defects in Solids 157, 743-749 (2002).
- 12) Mecanismo de emissão TL do pico em 310°C no feldspato potássico.
Dissertação de mestrado de Juan Carlos Ramirez Mittani. 1998.
- 13) Estudos de difusão e trocas iônicas de V, Cr, Mn, e Fe no berilo incolor.
Tese de doutoramento de Juan Carlos Ramirez Mittani. 2002.
- 14) Efeito da radiação UV e da radiação gama nas propriedades de AO, TL e EPR da kunzita.
Tese de doutoramento de Susana Oliveira de Souza. 2002.
- 15) Propriedades de AO, TL e EPR da morganita.
Tese de doutoramento de Jorge Sabino Ayala Arenas.
- 16) Estudo das propriedades de AO, TL e EPR de um cristal natural de fenacita brasileiro.
Dissertação de mestrado de Luiz Thomaz Filho. 2004.
- 17) Eletrodifusão, AO e TL no quartzo e berilo.
Tese de doutoramento de Keizo Yukimiti. 1993.

Referências bibliográficas de alguns estudos feitos em outros laboratórios nacionais e internacionais podem ser encontradas nas referências citadas nos trabalhos acima.

CAPÍTULO II

REVISÃO DE TÓPICOS DE INTERESSE NESTE TRABALHO

II.1 – Cristais perfeitos – bandas de energia

Em muitos sólidos metálicos, semicondutores e isolantes, os íons constituintes se distribuem periodicamente no espaço, formando uma rede cristalina que pode ser descrita por um potencial periódico.

Seja $V(\vec{r})$ um potencial que atua sobre um ponto $\vec{r}$, obedecendo a seguinte condição de periodicidade:

$$V(\vec{r} + \vec{a}_i) = V(\vec{r}) \quad \text{onde } i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.1})$$

A equação de Schrödinger:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + [E - V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.2})$$

fornece a função de onda do elétron e os autovalores de energia E .

A equação II.2 pode ser resolvida para certos potenciais $V(\vec{r})$. Não serão discutidos aqui os métodos de soluções, apenas algum tipo de aproximação, principalmente para se ter idéia do tipo de soluções esperado do problema.

Antes, porém, é necessário ver quais propriedades $\psi(\vec{r})$ e E devem satisfazer.

A periodicidade do potencial dada pela condição II.1, impõe que se $\psi(\vec{r})$ é uma solução de II.2, então $\psi(\vec{r} + \vec{a})$ é também uma solução da equação de Schrödinger, com energia E . Portanto, se não há degenerescência, deve-se ter:

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_i) = C_i \psi(\vec{r}) \quad \text{onde } i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.3})$$

Numa aplicação sucessiva desta relação, temos:

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = C_i^{N_i} \psi(\vec{r})$$

Portanto, $C_i^{N_i} = 1$.

Supondo que o cristal esteja dividido em células unitárias, e sendo $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ os vetores fundamentais que descrevem a célula unitária, a posição de um ponto representativo do cristal pode ser dada por:

$$\vec{r}_i = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

Uma onda progressiva pode ser, portanto, descrita em termos de um vetor de onda $\vec{k}$ dado por:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (\text{II.4})$$

onde n_1, n_2, n_3 são números inteiros; N_1, N_2 e N_3 são tais que $N_1 N_2 N_3 = N$, sendo N a quantidade de células unitárias; $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ são os vetores recíprocos de $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$.

Então, pode-se escrever:

$$C_i = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \quad (\text{II.5})$$

$n_i = 0, 1, 2, \dots, N_{i-1}$ com $i = 1, 2, 3$.

A função de onda (II.3) com C_i dado por (II.5) é chamada de *função de onda de Bloch*.

Como $V(\vec{r})$ é real, sempre há duas funções de onda $\psi(\vec{r})$ e $\psi^*(\vec{r})$ com o mesmo valor de E . É claro que $\psi(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r})$ para $\vec{k} = 0$, pois neste caso, $C_i = C_i^* = 1$.

Se N_1 for par e $\vec{k} = \vec{b}_1/2$ ($n_1 = N_1/2$, $n_2 = n_3 = 0$), então $-\vec{k} = \vec{k} - \vec{b}_1$, e $C_i = C_i^*$. Para esse $\vec{k}$ não há estado degenerado duplamente; mas em geral, exceto para $-\vec{k} \equiv \vec{k}$, haverá duas

funções de onda $\psi(\vec{r})$ e $\psi^*(\vec{r})$ com a mesma energia E . Com $E(\vec{k})$ no lugar de E e $\psi(\vec{r}, \vec{k})$ no lugar de $\psi(\vec{r})$, tem-se:

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad \text{e} \quad \psi^*(\vec{r}, \vec{k}) = \psi(\vec{r}, -\vec{k}) \quad (\text{II.6})$$

Não será discutido aqui, mas admite-se que as funções de onda $\psi(\vec{r}, \vec{k})$ formam um sistema ortogonal de funções para diferentes valores de $\vec{k}$ e para diferentes valores de $E(\vec{k})$ com o mesmo $\vec{k}$.

Para valores grandes de N_1 , N_2 e N_3 temos que n_1 , n_2 e n_3 variam quase que continuamente. Em consequência disso, $E(\vec{k})$ também varia praticamente de modo contínuo. O domínio de $\vec{k}$ está dentro da célula unitária da rede recíproca.

A função $E(\vec{k})$ definida numa célula unitária é uma função multivalente; cada ramo dessa função multivalente é chamado de *banda de energia*.

Considera-se um ramo de $E(\vec{k})$, que é obviamente uma função monovalente de $\vec{k}$, que tem um mínimo num ponto de uma célula unitária e máximo em outro ponto. Entre esse mínimo e máximo, $E(\vec{k})$ é praticamente contínuo e forma uma banda. Quando duas bandas de energia não se superpõem, o espaço entre o topo da banda de energia menor e o fundo da próxima banda é chamado de *banda proibida*.

No caso de um cristal isolante, as bandas de energia são preenchidas a partir das energias mais baixas. Haverá, porém, uma banda totalmente preenchida seguida de uma banda proibida (BP), e de uma banda totalmente vazia. Esta última recebe o nome de *banda de condução* (BC), porque um elétron que chega a essa banda comporta-se como livre. A última banda preenchida é chamada de *banda de valência* (BV), pois os elétrons de valência dos átomos componentes do cristal ocupam esta banda (Figura II.1).

Desde já, é conveniente observar, que se um elétron da banda de valência recebe uma energia superior ao valor de energia da banda proibida, ele pode ser promovido para a banda de condução.

Figura II.1 – Bandas de energia num cristal isolante.

II.2 – Defeitos na rede cristalina

Um cristal real, natural ou produzido em laboratório, apresenta algumas imperfeições na sua rede cristalina, hoje chamadas de *defeitos*.

Por questão termodinâmica, exceto na temperatura de zero absoluto, sempre se encontram íons fora da sua posição normal na rede, constituindo o que se chama de *vacâncias*. Alguns desses íons, que deixaram sua posição na rede, terminam na superfície do cristal; outros permanecem em posições intersticiais da rede, sendo chamados de *intersticiais*.

Esses defeitos são chamados de *defeitos intrínsecos*, cujo número aumenta exponencialmente com a temperatura absoluta T do cristal.

Um par de vacâncias aniônica e catiônica constitui o chamado *defeito Schottky*; um par de vacâncias e um intersticial constitui o *defeito Frenkel*. Outras aglomerações podem ser formadas, mas não serão motivos de consideração aqui.

No caso de defeitos Frenkel, chamando de W_i a energia necessária para a formação de um par Frenkel, pode ser mostrado [Mott & Gurney] que o número de tais defeitos na temperatura T é dado por:

$$n_i = \sqrt{NN_i} e^{\frac{-W_i}{2k_B T}}$$

onde N é o número total de pontos da rede, N_i o número total de posições intersticiais possíveis e k_B é a constante de Boltzmann.

Outros defeitos importantes são devidos à presença de elementos estranhos ao cristal. São, por isso, chamados de *defeitos extrínsecos* na rede ou de *impurezas*. São defeitos que ditam muitas das propriedades do cristal, como será visto adiante.

Um cristal artificial é produzido no laboratório a partir de compostos químicos “puros”; estas aspas significam que, na prática, não se consegue compostos 100% puros; portanto, um cristal mesmo considerado de alta pureza, ainda contém impurezas. É claro que para certos fins esse traço de impurezas pode ser ignorado, mas para outros, não.

Os defeitos até agora considerados são *pontuais*, e envolvem não mais de cinco ou seis íons. Quando mais íons são envolvidos, trata-se de *defeitos extensos*, sobre os quais nada será comentado neste trabalho.

No caso de cristais de silicatos, invariavelmente íons de metais de transição são encontrados, notadamente nos minerais naturais. Frequentemente, porém, a presença de alumínio é também observada, desempenhando um importante papel.

II.3 – Armadilhas de elétrons e de buracos

Um fato notável que é observado nos cristais iônicos refere-se à criação de níveis de energia na banda proibida pelos defeitos pontuais, tornando essa banda não tão proibida.

Já foi comentado anteriormente, que um elétron da banda de valência ao receber suficiente energia, efetua uma transição para a banda de condução, onde se move livremente até ser capturado por um dos níveis de energia na banda proibida. Por esse motivo, esses níveis de energia receberam o nome de *armadilhas*, havendo armadilhas para elétrons e armadilhas para buracos.

Uma radiação eletromagnética energética como os raios X ou raios gama (chamados ionizantes) é capaz de transferir suficiente energia, que permite a um elétron da banda de valência (BV) transitar para a banda de condução (BC), (Figura II.2) deixando um buraco na banda de valência, que passa a atuar como uma partícula carregada positivamente. As armadilhas de elétrons localizam-se na metade superior da banda proibida (BP), enquanto que as armadilhas de buracos se encontram na sua metade inferior.

Um buraco na banda de valência move-se livremente pelo cristal, como o elétron na banda de condução.

Figura II.2 – Armadilhas de elétrons e de buracos. (1) Transição BV-BC. (2) Captura do elétron pela armadilha. (3) Captura do buraco pela armadilha.

A energia de Fermi E_f em geral divide a banda proibida ao meio.

A distância em energia entre uma armadilha de elétron e o fundo da banda de condução, é a *energia de ativação* ou simplesmente energia E da armadilha. Como será visto depois, constitui-se num parâmetro muito importante em diversos fenômenos que ocorrem no cristal.

A transição (2) na Figura II.2 é a captura do elétron pela armadilha; (3) é o correspondente para o buraco.

CAPÍTULO III

TERMOLUMINESCÊNCIA

III.1 – Curva de emissão: picos TL

Termoluminescência é um fenômeno conhecido desde a Antigüidade, e consiste em um sólido cristalino emitir luz ao ser aquecido, tendo sido, porém, irradiado previamente com uma radiação ionizante, como raios gama.

No solo sempre se encontram grãos de quartzo que são irradiados constantemente com as radiações alfa, beta e gama que os elementos radioativos, como o urânio, tório, polônio, rádio, radônio, etc. existentes no solo emitem no processo de radioatividade. Portanto, se colhermos alguns gramas desses grãos, e se colocarmos em cima de uma placa metálica aquecida a 300°C ou mais, no escuro, a luz termoluminescente emitida pelos grãos de quartzo poderá ser vista a olho nu.

Na prática, trabalha-se com uma porção pequena da ordem de dezenas a centenas de miligramas de material termoluminescente; em consequência disto, a luz emitida é muito fraca. Por isso a luz é enviada a uma válvula fotomultiplicadora, que a converte em corrente elétrica para ser registrada.

A curva dessa corrente elétrica em função da temperatura de aquecimento recebe o nome de *curva de emissão*. Uma curva de emissão é caracterizada por vários picos, isto é, temperaturas nas quais há maior emissão de luz.

A Figura III.1 dá um exemplo de uma curva de emissão de LiF: Mg, Ti (TLD-100), material muito estudado nos anos 50, e que ainda continua sendo estudado.

Figura III.1 – Curva de emissão de LiF: Mg, Ti com os picos TL numerados. [McKeever, 1985]

Cada pico TL está associado a um grupo de armadilhas de energia E na banda proibida. Se a temperatura em que ocorre um pico é baixa, a energia E das armadilhas é pequena.

A probabilidade (seu inverso é a meia vida) de um elétron ser liberado da armadilha de energia E , numa dada temperatura T (absoluta), é dada por:

$$p = \frac{1}{\tau} = s e^{\frac{-E}{k_B T}} \quad (\text{III.1})$$

onde s é o chamado fator de frequência, τ é a vida média do elétron e k_B é a constante de Boltzmann. A armadilha que mantém o elétron capturado pode ser imaginada como um poço de potencial, e o elétron num nível de energia dentro do poço. Esse elétron vai e vem dentro do poço, e s é a frequência (por segundo) com que ele bate na parede do poço.

A equação III.1 mostra que, digamos na temperatura ambiente $T \sim 300\text{K}$, se E for pequena, a meia vida é pequena, e o elétron pode ser liberado espontaneamente do poço, isto é, da armadilha.

A energia E (também chamada de energia de ativação) e o fator de frequência s são parâmetros importantes. Por isso, foram desenvolvidos métodos experimentais de determinação desses parâmetros.

A altura de um pico (ou a área abaixo da curva, em torno do pico) é proporcional à população das armadilhas a ele ligadas; aumentando a dose de radiação, o número de elétrons armadilhados aumenta, aumentando com isso a altura do pico. Por isso, esta propriedade é usada na dosimetria de radiação, bem como na datação de materiais arqueológicos e geológicos.

Em muitos casos, como nos cristais de haletos alcalinos (ou alcalino-terrosos), carbonatos, sulfatos, óxidos, etc., a resposta TL cresce linearmente com as doses baixas, até certo valor D_c , a partir do qual muitos apresentam uma resposta acima do linear, por isso chamada de *supralinearidade*. Eventualmente, passa à sublinearidade e satura (Figura III.2).

O fenômeno de supralinearidade foi alvo de inúmeros trabalhos, resultando em modelos que a descrevem. Aqui eles não serão revistos, embora onde for necessário serão discutidos.

Figura III.2 – Supralinearidade. [McKeever, 1985]

III.2 – Modelos simples de emissão TL

Alguns minerais (cristais), após serem irradiados com radiação ionizante, podem re-emitir parte da energia absorvida na forma de luz. Se a re-emissão (luminescência) tem lugar num tempo inferior ao que foi chamado de tempo característico $\tau_c \sim 10^{-8}$ s, o processo recebe o nome de *fluorescência*. Se a luminescência ocorre num tempo bem maior do que τ_c , o fenômeno se chama *fosforescência*.

Jablonski (1935) deu a primeira explicação da fosforescência dependente da temperatura. Os níveis de energia envolvidos num processo de luminescência são apresentados na Figura III.3, de acordo com Jablonski (1935). Um elétron pode ser excitado do estado fundamental G ao estado excitado F (1), por uma radiação gama, por exemplo. Se o elétron sofre transição quase imediata (2) ao estado G, tem-se a fluorescência, mas ele pode ser capturado por um nível metastável M. Nesse estado M, o elétron necessita de uma energia E para ser promovido ao estado F, de onde pode transitar para o estado fundamental G. Como já foi visto, no estado M, a uma temperatura T , o elétron tem probabilidade $p = s \exp(-E/k_b T)$ de ser liberado de M para F. Então, se a temperatura T não for aquela em que $p \sim 1$, mas inferior, o elétron permanece em M por algum tempo.

Figura III.3 – Estados de energia de um centro de luminescência. G = estado fundamental. F = estado excitado. M = estado metastável (segundo Jablonski, 1935).

Esse modelo motiva, portanto, a dependência com a temperatura T da emissão por fosforescência.

Johnson (1939) foi um dos primeiros a usar a teoria de bandas de energia nos sólidos para explicar o processo de luminescência em cristais de sulfetos e silicatos.

Contudo, um tratamento matemático-quantitativo só foi dado por Randall & Wilkins (1945) para a lei da fosforescência, em particular introduzindo o conceito de cinética de primeira e segunda ordem.

No caso de primeira ordem, esses autores supuseram que os elétrons excitados continuavam presos, porém sujeitos à seguinte equação diferencial de variação da concentração n de elétrons nos estados excitados:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n \quad (\text{III.2})$$

onde α é a constante de variação por segundo de n do processo, e será constante se for mantida a temperatura constante.

Os estados excitados aqui correspondem às armadilhas de elétrons no modelo de bandas.

Os elétrons liberados na equação III.2 recombinam-se com os buracos armadilhados e emitem a luz, cuja intensidade I é dada por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad (\text{III.3})$$

onde c é uma constante, e pode ser tomada igual a um.

A solução de III.2 pode ser escrita:

$$n(t) = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (\text{III.4})$$

Portanto,

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (\text{III.5})$$

onde I_0 é a intensidade da luz emitida em $t = 0$.

Essa equação é igual à fórmula empírica de decaimento em tempos curtos de Becquerel.

No modelo de Jablonski (1935), n seria a concentração de cargas armadilhadas, e α seria a probabilidade de liberação térmica de um elétron ao estado excitado. α seria, portanto, identificado com a probabilidade p da equação III.1. Isto quer dizer que com a medida de I para diferentes temperaturas é possível determinar a energia de ativação E . A equação III.5 para uma dada temperatura significa um decaimento isotérmico.

Randall & Wilkins (1945) consideraram também um processo “bimolecular” (de segunda ordem), que eles relacionaram à lei de decaimento hiperbólico. Nesse caso, ao invés de III.2 escreve-se:

$$I = \frac{dn}{dt} = -\beta n^2 \quad (\text{III.6})$$

onde β é uma constante com a dimensão de $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

No caso de primeira ordem, esses autores supuseram que os elétrons excitados continuavam presos, porém sujeitos à seguinte equação diferencial de variação da concentração n de elétrons nos estados excitados:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n \quad (\text{III.2})$$

onde α é a constante de variação por segundo de n do processo, e será constante se for mantida a temperatura constante.

Os estados excitados aqui correspondem às armadilhas de elétrons no modelo de bandas.

Os elétrons liberados na equação III.2 recombina-se com os buracos armadilhados e emitem a luz, cuja intensidade I é dada por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad (\text{III.3})$$

onde c é uma constante, e pode ser tomada igual a um.

A solução de III.2 pode ser escrita:

$$n(t) = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (\text{III.4})$$

Portanto,

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (\text{III.5})$$

onde I_0 é a intensidade da luz emitida em $t = 0$.

Essa equação é igual à fórmula empírica de decaimento em tempos curtos de Becquerel.

No modelo de Jablonski (1935), n seria a concentração de cargas armadilhadas, e α seria a probabilidade de liberação térmica de um elétron ao estado excitado. α seria, portanto, identificado com a probabilidade p da equação III.1. Isto quer dizer que com a medida de I para diferentes temperaturas é possível determinar a energia de ativação E . A equação III.5 para uma dada temperatura significa um decaimento isotérmico.

Randall & Wilkins (1945) consideraram também um processo "bimolecular" (de segunda ordem), que eles relacionaram à lei de decaimento hiperbólico. Nesse caso, ao invés de III.2 escreve-se:

$$I = \frac{dn}{dt} = -\beta n^2 \quad (\text{III.6})$$

onde β é uma constante com a dimensão de $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

A solução desta equação é dada por:

$$I = \frac{I_0}{(1 + \beta n_0 t)^2} \quad (\text{III.7})$$

Para passar dessas equações de fosforescência para a conhecida equação da forma da curva de emissão de primeira ordem, basta levar em conta um aumento linear da temperatura, com a taxa:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{III.8})$$

Substituindo na equação III.2, temos:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} = -\alpha n \Leftrightarrow \frac{dn}{dT} = -\frac{\alpha}{\beta} n$$

Então, temos agora a conhecida fórmula de Randall & Wilkins:

$$I(T) = n_0 s e^{\frac{-E}{k_B T}} e^{\frac{-s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{k_B T'}} dT'} \quad (\text{III.9})$$

onde T_0 é a temperatura inicial da medida; em geral é a temperatura ambiente.

A equação para cinética de segunda ordem, deduzida por Garlick & Gibson (1948) é:

$$I(T) = \frac{\frac{n_0^2 s}{N} e^{\frac{-E}{k_B T}}}{\left(1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{k_B T'}} dT'\right)^2} \quad (\text{III.10})$$

onde N é o número total de armadilhas de elétrons disponíveis.

Em alguns casos, a análise da curva experimental implica que ela não obedece nem à cinética de primeira ordem nem à de segunda. May & Partridge (1964) introduziram, então, o processo de cinética de ordem geral b :

$$I(T) = s'' n_0 e^{\frac{-E}{k_B T}} \left[1 + \frac{(b-1)s''}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{k_B T'}} dT' \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{III.11})$$

onde: $s'' = s'n = sn/N$.

Por fim, será mencionado que vários autores escreveram equações diferenciais que descrevem todas as transições que acontecem entre BV, BC e as diversas armadilhas, tanto durante o processo de irradiação (excitação) do material, quanto durante o aquecimento para a leitora TL. Não serão, porém, discutidas aqui.

Nos seguintes livros, outras referências bibliográficas sobre termoluminescência podem ser encontradas:

- 1) Analysis of thermally stimulated process
R. Chen and Y. Knsh
Pergamon Press, Oxford, 1981
- 2) Thermoluminescence of solids
S. W. S. McKeever
Cambridge University Press, Cambridge, 1985
- 3) Theory of thermoluminescence and related phenomena
R. Chen and S. W. S. McKeever
World Scientific, Singapore, 1997

CAPÍTULO IV

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR) [ou Ressonância do Spin Eletrônico (ESR)]

IV.1 – Princípios de EPR

Classicamente, um elétron pode ser considerado uma esfera carregada negativamente, em rotação. Uma carga negativa em rotação produz uma corrente em circulação na direção oposta à da rotação da esfera. Toda corrente em circulação produz um campo magnético na vizinhança. Assim, o spin eletrônico é equivalente a um pequeno ímã.

Num átomo, formam-se pares de elétrons com seus spins orientados em sentidos opostos, de modo que os elétrons pareados não têm momento magnético. Ocasionalmente, pode haver átomos ou íons que têm spins paralelos.

A radiação natural ou uma fonte artificial, ionizam átomos e moléculas; os elétrons pareados podem ser separados, e cada um pode ser armadilhado separadamente. Como para cada elétron liberado tem-se um buraco, globalmente a neutralidade de carga do cristal é mantida.

Tanto o elétron armadilhado quanto o buraco armadilhado têm momentos magnéticos μ_e , que se comportam paramagneticamente, de onde vem o termo “paramagnetismo eletrônico” no que se refere ao seu comportamento num campo magnético.

Quando os elétrons em rotação são colocados dentro de um campo magnético externo, os spins, que tinham orientações aleatórias, agora alguns se orientam paralelamente ao campo externo (quando se diz spin paralelo) e outros opostos ao campo (spin antiparalelo). Energeticamente, o estado de spin paralelo tem energia menor do que o outro.

Figura IV.1 – (a) Spins orientados aleatoriamente. (b) Orientação parcial ao campo externo – efeito Zeeman. (c) Absorção de um quantum $h\nu$ de uma microonda – os spins, principalmente os de energia mais baixa, sofrem inversão. A relaxação spin-rede inverte de volta as orientações dos spins, com um tempo de relaxação T_1 . [Ikeya, 1993]

As propriedades magnéticas de um elétron podem ser descritas com os parâmetros:

$S \rightarrow$ momento angular do spin. Unidade: $h/2\pi$, onde h = constante de Planck.

$S \rightarrow$ número quântico de spin. $S = \frac{1}{2}$ para um elétron.

$M \rightarrow$ número quântico magnético. $M = \pm \frac{1}{2}$.

$\beta \rightarrow$ magnéton de Bohr. Unidade básica de um pequeno imã para spin do elétron.

$\bar{\mu}_e \rightarrow$ momento magnético. $\bar{\mu}_e = -g\beta S$.

$g \rightarrow$ fator espectroscópico. $g_e = 2,0023$ para um elétron livre.

A energia do spin eletrônico num campo magnético externo H é dada por $\frac{1}{2} g\beta H$ e $-\frac{1}{2} g\beta H$ e a separação dos dois estados é:

$$\Delta E_z = g\beta H$$

A unidade do campo magnético no sistema internacional é Tesla (T). Na prática, nas medidas de EPR, usa-se Gauss ($1\text{T} = 10^4$ Gauss).

Quando se fornece uma energia via microondas de valor $\Delta E_z = g\beta H$, a direção do spin do elétron é invertida no campo. A absorção da onda eletromagnética (microondas) dá origem à ressonância do spin eletrônico ou ressonância paramagnética eletrônica. Em português, a sigla dessa ressonância deveria ser RPE, mas EPR já está tão consagrada que será usada neste trabalho.

A condição de ressonância é, portanto:

$$g\beta H_0 = h\nu$$

onde H_0 é o campo magnético de ressonância.

Experimentalmente, a ressonância pode ter lugar fixando H e variando ν ou vice-versa. Os espectrômetros de EPR são produzidos de modo a manter a frequência fixa. Essas frequências, chamadas bandas de frequência, na prática são encontradas com os valores apresentados na Tabela IV.1 :

Tabela IV.1 – Bandas típicas de frequência e valores de campos de ressonância H_0 para $g=2,0$.

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

A Figura IV.2 mostra os níveis de energia de um spin eletrônico em função de um campo magnético, a ressonância. Mostra ainda o esquema do estado fundamental e do estado excitado e a transição induzida por uma absorção ótica de E (eV) = $1239/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda em nm.

Figura IV.2 – (a) Níveis de energia de um spin eletrônico em função do campo magnético. (b) Estados fundamental e excitado, e uma transição induzida por uma absorção ótica. [Ikeya, 1993]

Em geral, o campo magnético é modulado por um campo magnético sinusoidal adicional de 100 kHz, de pequena amplitude, para possibilitar a detecção de baixos níveis de absorção de microondas (Figura IV.3).

Figura IV.3 – (a) Curva de absorção e a modulação do campo magnético. (b) Espectro de EPR sendo a primeira derivada da curva de absorção, em função do campo magnético. (c) Espectro de EPR do CaCO_3 natural com diferentes intensidades do campo modulante. A figura inferior mostra o problema de distorção gerado pela sobremodulação. [Ikeya, 1993]

Na prática, ao invés de registrar a banda de absorção – Figura IV.3 (a) – registra-se a derivada primeira da potência em relação ao campo dP/dH – Figura IV.3 (b).

O fator de separação espectroscópica g de um sinal EPR, o fator g , é um parâmetro muito importante no estudo da resposta EPR de uma substância. De fato, os elétrons desemparelhados comportam-se de modo diferente em relação à EPR dependendo do ambiente em que se encontram. A Figura IV.4 mostra essa variação. A magnitude do momento magnético, ou a interação dos elétrons com o momento magnético orbital através da interação spin-órbita, resulta em diferentes fatores g , ou seja, diferentes inclinações no diagrama de níveis de energia.

Figura IV.4 – Níveis de energia de spins com dois fatores g diferentes. [Ikeya, 1993]

CAPÍTULO V

OBJETIVOS

No capítulo I, foi mencionado que a crosta terrestre é formada por um número muito grande de minerais (cristais em geral) de silicatos. Evidentemente, o solo brasileiro é muito rico desses minerais, alguns com valor gemológico extraordinário, como a esmeralda, água marinha, turmalina, etc.

Fisicamente, esses minerais apresentam propriedades bem diferentes um do outro. O tijolo básico é o tetraedro $[\text{SiO}_4]$, mas com o acréscimo de óxidos de cátions diferentes na sua estrutura, as propriedades resultantes são diferentes. Acresce a isto, as diferentes impurezas em concentrações diferentes durante a sua formação a milhões de anos atrás, que dão ainda mais diferenças nas propriedades físicas desses minerais.

Este trabalho, dentro desse contexto, tem por objetivo estudar as propriedades de termoluminescência e de ressonância paramagnética eletrônica da cordierita, de fórmula química $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Exceto em Mineralogia, não há publicações sobre o estudo de TL e EPR da cordierita na literatura.

Começando com a análise por fluorescência de raios X, procura-se determinar quais impurezas estão contidas na amostra, e com que concentração.

Em relação às medidas de termoluminescência, pretende-se obter curvas de emissão da amostra natural, das amostras tratadas em 500°C ou 600°C por uma hora para eliminar toda a TL induzida pela radiação, e então, irradiadas com raios gama de diferentes doses para verificar o comportamento da cordierita natural com a radiação, isto é, o comportamento de cada pico TL que for observado. Como foi mencionado na parte de revisão teórica, cada pico TL está relacionado a um grupo de armadilhas de energia de ativação E e fator de frequência s . Assim, usando-se três métodos diferentes, pretende-se determinar esses parâmetros.

Em outros cristais naturais de silicatos, foi observado um comportamento sui generis desses cristais, a saber, se um desses cristais for aquecido em temperaturas altas até da ordem de 1000°C por 30, 60 ou mais minutos, esfriado rapidamente e então irradiado, sua luz TL é em geral muito mais intensa do que a do cristal não tratado termicamente. Para examinar esse comportamento na cordierita, pretende-se submeter várias porções da amostra a um recozimento a temperaturas entre 700°C e 900°C, irradiá-las com dose de 500 Gy e verificar o efeito do tratamento térmico na emissão termoluminescente.

Pretende-se realizar medidas de decaimento isotérmico de uma amostra irradiada com 2000 Gy, bem como um cálculo de deconvolução da curva de emissão TL, a fim de constatar a quantidade de picos presentes.

Com relação às medidas de EPR, os objetivos são obter os espectros de EPR na banda X num campo magnético variando de 1000 a 5000 Gauss, identificar o quanto possível os defeitos pontuais que dão origem aos sinais EPR no espectro e também tentar correlacionar alguns sinais EPR com alguns dos picos TL; se possível, descobrir o mecanismo de emissão TL.

CAPÍTULO VI

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

VI.1 – Preparação das amostras para as diversas medidas

A Figura VI.1 é uma foto de uma amostra de cordierita proveniente de Vana, Bahia, usada neste trabalho.

Figura VI.1 – Foto de uma amostra de cordierita.

Esse pedaço de cordierita foi dividido em várias porções, algumas das quais foram pulverizadas e peneiradas, de modo que grãos de dimensões entre 0,080 mm e 0,180 mm foram separados para as várias medidas de termoluminescência e de ressonância paramagnética eletrônica. Os grãos menores que 0,080 mm de diâmetro foram usados para análise de impurezas por fluorescência de raios X.

No estudo das propriedades TL foram feitas as seguintes medidas com os grãos de diâmetro entre 0,080 mm e 0,180 mm:

- (1) Obtenção da curva de emissão da amostra natural sem tratamento térmico e irradiada com baixa dose – 50 Gy.
- (2) Uma porção da amostra natural foi dividida em partes, e cada uma foi irradiada com doses variando de 50 a 5000 Gy. As curvas de emissão TL apresentaram picos cujas intensidades em função da dose foram analisadas.
- (3) Outra porção da cordierita natural foi dividida em partes, cada uma sendo recozida em uma temperatura diferente entre 500°C e 900°C. Após receberem uma dose de radiação de 500 Gy, foram obtidas as suas curvas de emissão TL.
- (4) Uma porção da cordierita, tratada termicamente a 600°C por uma hora, foi irradiada com uma dose-gama de 2000 Gy; em seguida foi dividida em várias partes para serem submetidas a tratamentos térmicos a 72°C, 96°C, 116°C, 136°C, 150°C, 176°C, 196°C, 216°C, 228°C, 240°C, 260°C, 280°C e 300°C. Esse é um tratamento isotérmico nessas temperaturas, mantidas por 10 minutos, antes de serem registradas as curvas de emissão TL.
- (5) Duas amostras de cordierita, tratadas termicamente a 900°C por uma hora, foram irradiadas com uma dose de 500 Gy. Uma das curvas de emissão TL foi registrada usando uma taxa de aquecimento de 1,062°C/s, e a outra com uma taxa de 4,3°C/s. O deslocamento da temperatura que se observa para o pico TL de 140°C para 165°C será usado na determinação da energia de ativação E e do fator de frequência s .
- (6) Foram feitas as medidas de TL no método de subida inicial, usando o fato de que tanto na cinética de primeira ordem (equações de Randall & Wilkins), como na de segunda ordem (equações de Garlick & Gibson), após ΔT de aquecimento da amostra para sua leitura TL, a partir da temperatura inicial T_0 , sendo ΔT muito pequeno, a integral entre T_0 e $T_0 + \Delta T$ nas equações acima citadas, é praticamente igual a zero. Assim, a intensidade TL na curva de emissão, nas duas cinéticas, é proporcional a $\exp(-E/k_B T)$. Assim, as medidas de I_{TL} para $T_1 = T_0 + \Delta T$, $T_2 = T_1 + \Delta T$, etc. permitirão traçar $\ln(I_{TL})$ em função de $1/T$. O coeficiente angular da reta resultante, é igual a $-E/k_B$. $I(T + \Delta T)$ deve ser da ordem de 10 a 15 % de $I(T)$.

(7) O método de subida inicial é útil somente quando não existe outro pico em superposição na parte de temperatura inferior. Às vezes a superposição na parte de temperatura superior também causa problemas. Nicholas & Wood (1964) sugeriram a técnica de “limpeza térmica”, na qual a amostra é aquecida a uma temperatura logo acima do máximo do pico anterior ao analisado, esvaziando com isso consideravelmente as armadilhas responsáveis por este pico, deixando assim o pico em análise isolado na parte da temperatura inferior. A amostra é, então, resfriada rapidamente, e em seguida reaquecida para a leitura TL. Nahum & Halpenin (1963) desenvolveram um método baseado no princípio acima, de modo que vários ciclos de “limpeza térmica” são aplicados ao longo da curva toda de emissão, cada vez usando uma temperatura ligeiramente superior, e um valor de E é calculado para cada aquecimento, a partir da parte inicial da curva restante. As energias de ativação E são então colocadas num gráfico em função da temperatura em que a amostra é aquecida (T_{stop}), e uma curva em escada de E versus T_{stop} se obtém. Um exemplo é dado na Figura VI-2. Aqui foi obtida a curva de E versus T_{stop} para a cordierita.

Figura VI.2 – Variação na energia de ativação aparente com o aumento parcial da temperatura de aquecimento para três diamantes, segundo Nahum & Halpenin (1963). [McKeever, 1985]

- (8) Como será visto na parte de resultados das medidas, no presente trabalho foram obtidas tanto para a amostra natural quanto para as amostras naturais com doses de radiação adicionais aplicadas em laboratório, curvas de emissão TL largas, aparentemente com um só pico, curvas que se estendem de 50°C a 250°C. Em geral, um pico extenso como este, é na realidade composto por dois, três ou mais picos. Foi então usada a técnica de deconvolução (GCD) da curva de emissão TL, desenvolvida por Gomes – Ros et al. (1998). Segundo esses autores, as seguintes funções de GCD podem ser usadas para descobrir os picos TL (com E e s) que compõe um dado pico na curva de emissão. Para o caso de cinética de primeira ordem:

$$I(T) = I_m e^{1 + \frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{s T^2}{T_m^2} e^{\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}} \left(1 - \frac{2 k_B T}{E} \right) - \frac{2 k_B T_m}{E}}$$

E para a cinética de segunda ordem:

$$I(T) = \frac{4 s I_m e^{\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}}}{\left[1 + \frac{T^2}{T_m^2} e^{\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}} \left(1 - \frac{2 k_B T}{E} \right) + \frac{2 k_B T_m}{E} \right]^2}$$

onde T_m = temperatura do pico, I_m = intensidade máxima em T_m .

- (9) Usando a cordierita pulverizada e peneirada entre 0,080 mm e 0,180 mm, foram feitas as medidas de EPR das amostras não irradiadas e irradiadas com doses entre 200 e 5000 Gy, tendo sido recozidas a 600°C por uma hora.

VI.2 – Aparelhos de medidas

VI.2.1 – Termoluminescência

Para as medidas de termoluminescência foi usado primeiramente um leitor montado no *LACIFID-DFN-IFUSP*. Além deste, foi também usado o equipamento modelo 1100 do fabricante *Daybreak Nuclear and Medical Systems, Inc.*, pertencente ao LACIFID.

Ambos os equipamentos consistem basicamente em um sistema de aquecimento de amostras de modo controlado, sensores numa unidade fotomultiplicadora que converte as variações de luz emitida pela amostra em sinais elétricos monitorados por computador. Deste modo, é possível a visualização das curvas de emissão TL e a coleta dos dados para posterior tratamento.

Na Figura VI.3 é apresentado um diagrama em blocos de um sistema de leitura TL com possibilidade de injeção de nitrogênio para acelerar o resfriamento da placa metálica que contém a amostra.

Figura VI.3 – Diagrama em blocos de um sistema de leitura TL.

A Figura VI.4 apresenta fotos do sistema Daybreak.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura VI.4 – (a) Sistema Daybreak com uso de nitrogênio. (b) Leitora Daybreak. (c) Unidade fotomultiplicadora deslocada. (d) Vista superior do local de depósito de amostras. (e) Detalhe da placa metálica onde é depositada a amostra (panela).

No sistema Daybreak, toda a operação é feita num programa de computador fornecido pelo próprio fabricante, através do qual é possível o controle da taxa de aquecimento de 1 a 25°C/s, bem como o ajuste da temperatura máxima de aquecimento até 700°C. Também podem ser programadas rotinas automatizadas de leitura TL, sendo a aquisição de dados toda registrada e disponibilizada para ser usada por outros programas de tratamento de dados e gráficos. Uma das grandes vantagens é a utilíssima possibilidade de entrada de nitrogênio, fora outros muitos detalhes operacionais que não serão citados aqui.

VI.2.2 – Ressonância paramagnética eletrônica

Para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica foi utilizado o espectrômetro *Brucker* modelo *EMX* com operação em banda-X, pertencente ao grupo de multiusuários do Instituto de Física da USP.

A Figura VI.5 apresenta um diagrama em blocos simplificado do espectrômetro utilizado, e as Figuras VI.6 e VI.7 apresentam fotos do equipamento.

Figura VI.5 – Diagrama em blocos do espectrômetro Brucker.

O espectrômetro Brucker é composto por um gerador de microondas oscilando numa faixa de frequência próxima de 10 GHz, com alta estabilidade. A potência deste sinal, que é transmitido por guias de onda, é controlada por um atenuador, e nas medidas foi fixada em 10mW. As amostras, de massa fixa igual a 110 mg, são inseridas dentro de um tubo de quartzo, que é posicionado numa cavidade; esta posição é mantida a mesma durante todas as medidas. Um eletroímã gera um campo magnético numa varredura finamente controlada para originar o espectro. Cada valor desse campo magnético é altamente preciso, processo realizado por um detector de efeito Hall que faz a regulação do campo. Esse controlador de campo está conectado a um computador que faz o registro do sinal EPR em função do campo magnético controlado. Esse sinal EPR provém da detecção a diodo das microondas refletidas na cavidade, que deve ter as suas dimensões, bem como as dimensões das guias de onda, casando com o comprimento de

onda das microondas. Isso para que se possa chegar a uma boa condição de ressonância. Como as dimensões da cavidade e das guias de onda são fixas, é possível variar levemente a frequência das microondas e também a abertura da íris, orifício de chegada das microondas na cavidade. Desse modo, uma ótima condição de ressonância pode ser alcançada. Para aumento da resolução do sinal EPR, um detector de fase é incluído e também uma posterior modulação em 100 kHz.

Toda a operação e controle dos sistemas são automatizados e feitos via software do próprio do equipamento, que permite armazenar os dados para posterior tratamento e análise.

Figura VI.6 – Foto do espectrômetro Bruker.

Figura VI.7 – Detalhe da cavidade do espectrômetro Bruker.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo, os resultados das medidas listadas em VI-1 serão apresentados, seguidos das respectivas discussões.

VII.1 – Fluorescência de raios X da cordierita natural

Tratando-se de um mineral natural, além de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e FeO , constituintes básicos do cristal de cordierita, é esperado que várias impurezas sejam encontradas. Para a análise desses componentes, foi feito no Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da USP um estudo analítico-composicional por fluorescência de raios X, cujo resultado é apresentado a seguir nas Figuras VII.1(a) e VII.1(b).

Figura VII.1(a) – Resultado da análise composicional por fluorescência de raios X da cordierita.

Figura VII.1(b) – Análise das impurezas na amostra de cordierita usada neste trabalho.

A cordierita é um mineral cuja composição básica é SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e FeO . A fluorescência de raios X só fornece a concentração de ferro sem distinguir entre Fe^{2+} e Fe^{3+} . Assim, nos dados fornecidos pelo Laboratório de Fluorescência de Raios X do Instituto de Geociências da USP, consta Fe_2O_3 , mas na realidade, muitos desses íons ferro são Fe^{2+} . Outros componentes, listados na forma de óxidos, são MnO e CaO . O MnO , em geral, apresenta o íon manganês no estado Mn^{2+} , com espectro de EPR típico de seis linhas. Já o cálcio, bem como outras impurezas encontradas, como será visto depois, aparentemente não influem nas propriedades físicas aqui estudadas.

VII.2 – Termoluminescência da cordierita natural

As Figuras VII.2 (a) e (b) apresentam as curvas de emissão TL de uma amostra de cordierita natural, obtidas respectivamente num aparelho leitor montado no laboratório e no leitor Daybreak.

Figura VII.2 (a) – Curva de emissão TL da cordierita natural com dose adicional de radiação de 50 Gy, obtida num leitor montado no LACIFID.

Figura VII.2 (b) – Curva de emissão TL da cordierita natural com dose adicional de radiação de 2000 Gy, obtida no leitor Daybreak.

A curva da Figura VII.2 (a) é caracterizada por, aparentemente, um só pico TL em torno de 150°C, extremamente largo, estendendo-se de 50°C a cerca de 250°C. Um pico TL com essa particularidade, em geral, é composto de mais de dois picos. Posteriormente, esse aspecto será analisado pela técnica de deconvolução. A curva da Figura VII.2 (b), obtida no leitor Daybreak, apresenta um ombro entre 200°C e 250°C, indicando que há no mínimo dois picos.

A Figura VII.3 mostra as curvas de emissão TL de amostras de cordierita natural que receberam doses adicionais de radiação variando de 50 Gy a 5000 Gy.

Figura VII.3 – Curvas de emissão TL da cordierita natural, submetida a diferentes doses de radiação.

Observa-se que a intensidade TL cresce rapidamente com a dose. Por exemplo, em 150°C, a altura do pico, que era cerca de 12500 (unidades arbitrárias) para a amostra irradiada com baixa dose (50Gy), chega em cerca de 275000 na mesma escala, isso é, um aumento de cerca de 23 vezes. O notável é, porém, o crescimento da intensidade TL em torno de 100°C, que era cerca de 10000 (na escala acima), após 5000 Gy de irradiação chega em cerca de 425000, isto é, um aumento de cerca de 42 vezes. Em primeiro lugar, pode-se dizer deste resultado que há um pico TL em torno de 100°C; em segundo lugar, esse crescimento acentuado do pico em torno de 100°C a 150°C confirma o que tem sido observado em outros cristais de silicatos

estudados neste laboratório, em relação ao fato dos picos de baixa temperatura, em geral, crescerem mais rapidamente; em terceiro lugar, que o pico em torno de 100°C é de meia vida curta na temperatura ambiente, motivo pelo qual sua intensidade TL é menor comparada à da TL na região de 150°C, como se vê nas duas curvas da Figura VII.2.

O crescimento da intensidade TL do pico em torno de 100°C foi analisado em termos da dose de radiação adicional e apresentado na Figura VII.4 na escala linear. A curva é a típica de saturação, que ocorre acima de cerca de 2000 Gy, a saturação completa sendo observada na região de 4500 a 5000 Gy.

Figura VII.4 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 100°C com o aumento da dose de radiação.

Esse resultado no gráfico dilog (Figura VII.5), resulta em uma reta paralela à da linearidade, indicando que o crescimento do pico TL em torno de 100°C é linear até cerca de 1000 Gy. Esta curva é conhecida na área de Dosimetria como curva dose resposta. A reta indicada com L é a da linearidade.

Figura VII.5 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 100°C com o aumento da dose de radiação. Curva dose resposta.

A Figura VII.6 mostra o crescimento da intensidade TL do pico em 145-150°C na escala linear. Ela mostra um comportamento de saturação semelhante ao do pico em torno de 100°C. Contudo, a Figura VII.7 mostra o resultado na escala logarítmica, apresentando uma ligeira supralinearidade desde baixa dose até cerca de 800 Gy.

Figura VII.6 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 145°C com o aumento da dose de radiação.

Figura VII.7 – Crescimento da intensidade TL do pico em torno de 145°C com o aumento da dose de radiação. Curva dose resposta.

Cerca de 65% dos minerais de silicatos estudados (aproximadamente 18) neste laboratório, não apresentaram supralinearidade, e somente cerca de 35% mostraram uma fraca supralinearidade. Nota-se que na maioria dos cristais de haletos, sulfatos, carbonatos e óxidos, a supralinearidade muitas vezes muito acentuada, é observada.

Embora haja teorias de supralinearidade, por exemplo, uma do grupo de McKeever e outra do Sunta, essas teorias não explicam por que, nos cristais de silicatos, a supralinearidade está ausente, nem há ainda a idéia de por que os silicatos têm esse comportamento.

Em muitos dos cristais de silicatos estudados neste laboratório foi observado um outro fato não encontrado em outros cristais. Quando um mineral de silicato é recozido em temperaturas altas de 700°C a 1000°C, ele adquire uma propriedade interessante, a saber, sua sensibilidade TL (às vezes de EPR também) sofre um aumento considerável.

Na Figura VII.8 pode-se ver que as amostras tratadas a 600°C, 750°C e 900°C e irradiadas com 500 Gy de raios gama, mostram esse efeito. É interessante observar, porém, que o aquecimento a 600°C faz crescer o pico em torno de 100°C – 120°C, enquanto que, embora a 600°C o pico em torno de 150°C cresça, é de 750°C a 900°C que se observa o crescimento predominante do pico em 150°C.

Figura VII.8 – Curvas de intensidade TL de amostras irradiadas com 500 Gy e submetidas a tratamentos térmicos prévios (TT) diferentes.

Para esse fenômeno ainda não foi encontrada uma explicação também. Sabe-se que em temperaturas tão elevadas como 700°C a 900°C, deve haver formação de um número gigantesco de vacâncias, e também mudança de fase, mas nenhuma explicação plausível foi encontrada.

Foram registradas curvas de emissão TL de amostras irradiadas com dose-gama de 2000 Gy, e depois tratadas termicamente no próprio equipamento leitor a 72°C, 96°C, 116°C, 136°C, 150°C, 176°C, 196°C, 216°C, 228°C, 240°C, 260°C, 280°C e 300°C por igual tempo (tratamento isócrono). A Figura VII.9 apresenta essas curvas de emissão.

Figura VII.9 – Decaimento isócrono – amostras com tratamento térmico a 600°C por 1 hora e irradiadas com 2000 Gy. A taxa de aquecimento das curvas é de 4 °C/s.

A Figura VII.10 mostra a variação da intensidade TL em função da temperatura. Essa curva mostra que a intensidade TL (área debaixo dos picos) decresce muito rapidamente entre 70°C e 120°C, indicando a existência de um pico largo ou dois picos mais estreitos e muito próximos um do outro. Outra queda de intensidade é observada entre 200°C e 240°C e finalmente entre 250°C e 300°C, indicando a existência de picos nessas regiões. Posteriormente,

numa análise por deconvolução, serão mostrados os possíveis picos TL componentes da curva de emissão da Figura VII.2 (b).

Figura VII.10 – Decaimento isócrono. Área sob a curva TL em função da temperatura de pré-aquecimento.

A observação da Figura VII.9 revela a possível existência de picos nos intervalos 130-140°C, 150-170°C, 210-220°C, 250-260°C e em 360°C.

As curvas de emissão TL de duas amostras, recozidas a 900 °C por uma hora, foram irradiadas com uma dose-gama de 500 Gy. Uma foi lida com uma taxa de aquecimento β_1 de 1,062°C /s e a outra com uma taxa β_2 de 4,3°C /s. No primeiro caso, a temperatura T_1 do pico foi de 149°C, e no segundo em $T_2 = 165^\circ\text{C}$. A Figura VII.11 mostra as curvas de emissão para as duas taxas de aquecimento para a leitura TL.

Figura VII.11 – Curvas de emissão TL para duas taxas de aquecimento: $\beta_1=1,062^\circ\text{C/s}$ e $\beta_2=4,3^\circ\text{C/s}$. Amostras tratadas termicamente a 900°C por 1h e irradiadas com 500 Gy.

Foi usado o programa MathSoft para o cálculo da energia de ativação E e do fator de frequência s .

$$E = \frac{k_B T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{\beta_1 T_2^2}{\beta_2 T_1^2} \right) \quad s = \frac{E \beta_1}{k_B T_1^2} e^{\frac{E}{k_B T_1}}$$

O resultado foi:

$$E = 1,305 \text{ eV}$$

$$s = 3,569 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Esses valores são comparáveis com aqueles obtidos para o zircão por Sullasi (2005), usando o mesmo método. De fato esse autor obteve $E \sim 1,31 \text{ eV}$ e $s \sim 4 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ para o pico em $\sim 140^\circ\text{C}$.

O método de subida inicial foi usado na obtenção de E e s , e está mostrado na Figura VII.12. A partir da temperatura T_0 , onde começa a curva de emissão, foi feito o aquecimento até $T_1 = T_0 + \Delta T$, medindo a intensidade TL I_1 . A intensidade I_2 é medida para $T_2 = T_1 + \Delta T$ e assim por diante.

Figura VII.12 – Medidas de intensidade TL no método de subida inicial. Amostras irradiadas com 500 Gy.

A Figura VII.13 apresenta o gráfico de $\log I_i$ em função de $1/T_i$ expandido na região dos pontos experimentais. A Figura VII.14 apresenta o mesmo gráfico mostrando a reta ajustada até o ponto de cruzamento com os eixos, como também os coeficientes angular e linear.

Figura VII.13 – Gráfico expandido de $\ln I_i$ em função de $1/T_i$.

Figura VII.14– Gráfico de $\ln I_i$ em função de $1/T_i$ demonstrando os resultados da reta ajustada.

Como $I_i \cong n_0 s \exp\left(\frac{-E}{k_B T_i}\right)$ e $\ln I_i = \frac{-E}{k_B} \frac{1}{T_i} + \ln(n_0 s)$, o valor do coeficiente angular B

na Figura VII.14 é igual a $-E/k_B$. Então, para a reta ajustada $y(x) = A+Bx$, temos:

$$B = -E/k_B = -15522 \Leftrightarrow E = 1,34 \text{ eV}$$

Como não temos uma estimativa do valor de n_0 , não é possível o cálculo direto do valor de s utilizando o coeficiente linear da reta ajustada. Assim, para um determinado pico, podemos derivar a equação III.9 e igualar a zero, para chegar numa expressão do valor de s :

$$s = (\beta E e^{\frac{E}{k_B T_m}}) / k_B T_m^2 = 2,18 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Foi usado o valor de T_m igual a 140°C , e $E = 1,34 \text{ eV}$ obtido anteriormente. Este valor de energia é um dos patamares da Figura VII.15. A taxa de aquecimento β da experiência foi de $1,062^\circ\text{C/s}$.

Passando para o método de $E \times T_{stop}$, o ajuste de reta feito acima, foi repetido para todas as subidas iniciais mostradas na Figura VII.12, sendo possível a obtenção dos valores de energia para cada temperatura $T_n = T_{n-1} + \Delta T$ ($n=1,2,3,4...37$). Esses valores de energia foram registrados num gráfico apresentado na Figura VII.15.

Figura VII.15 – Gráfico de E em função da temperatura T_{stop} , apresentando os patamares de energia.

Dos patamares de energia mostrados no gráfico, foi montada a Tabela VII.1:

Tabela VII.1 – Energia de ativação e fator de frequência – método ExT_{stop} .

$T_{stop} (°C)$	70 - 90	95 - 105	115 - 118	132 - 138	155 - 165	175 - 195
E (eV)	1,22	1,25	1,29	1,34	1,37	1,42
s (s^{-1})	$3,16 \times 10^{16}$	$8,59 \times 10^{15}$	$3,76 \times 10^{15}$	$3,54 \times 10^{15}$	$7,96 \times 10^{14}$	$3,53 \times 10^{14}$

Nessa medida, foi varrido o intervalo de temperatura entre 70°C e 200°C. O que se extrai dessa medida é bastante subjetivo, deixando em dúvida, por exemplo, se em $T_{stop} \sim 118°C$ há um pico de $E \sim 1,29$ eV.

A curva de emissão apresentada na Figura VII.2(b) parece ter um só pico TL, exceto pelo ombro na região de 200°C a 250°C, que na realidade, pouco define quanto à existência de picos TL.

Gomez – Ros et al. (1998) desenvolveram programas para o cálculo da curva de emissão TL, superpondo as curvas de diversos picos, supostos existentes. As expressões a serem usadas no cálculo são específicas para cada uma das cinéticas: primeira, segunda e ordem geral.

Para a cinética de primeira ordem, a curva de emissão TL é dada por:

$$I(T) = I_m e^{1 + \frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{s T^2}{T_m^2} e^{\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}} \left(1 - \frac{2k_B T}{E}\right) - \frac{2k_B T_m}{E}} \quad (VII.1)$$

Para a de segunda ordem, temos a expressão:

$$I(T) = \frac{4I_m e^{\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}}}{\left[1 + \frac{T^2}{T_m^2} e^{\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}} \left(1 - \frac{2k_B T}{E}\right) + \frac{2k_B T_m}{E}\right]^2} \quad (VII.2)$$

onde T_m = temperatura do pico e I_m = intensidade máxima em T_m .

A Figura VII.16 mostra os 5 picos obtidos na deconvolução da curva de emissão TL da cordierita natural da Figura VII.2(b). Os melhores ajustes foram obtidos supondo cinética de segunda ordem para todos os picos.

Figura VII.16 – Os cinco picos obtidos na deconvolução da curva de emissão TL da cordierita natural da Figura VII.2(b).

Os dados obtidos a partir da deconvolução da curva de emissão TL estão colocados na Tabela VII.2.

Tabela VII.2 – Parâmetros obtidos da deconvolução da curva de emissão TL.

	Temperatura (°C)	Energia (eV)	Fator de frequência (s ⁻¹)
1º PICO	144	0,98	1,715 x 10 ¹¹
2º PICO	178	0,995	2,792 x 10 ¹⁰
3º PICO	214	1,13	1,026 x 10 ¹¹
4º PICO	249	1,15	2,323 x 10 ¹⁰
5º PICO	368	1,19	2,824 x 10 ⁸

Os valores de energia de ativação foram obtidos diretamente a partir do ajuste das curvas, utilizando a equação VII.2. Os valores de fator de frequência foram obtidos a partir da equação de cinética de segunda ordem – equação III.10 – igualando a sua derivada a zero, visto que se trata de pontos de máximo das curvas.

Esse cálculo mostra que são quatro picos TL entre 50°C e 300°C, e um pico TL entre 300°C e 450°C.

VII.3 – Ressonância paramagnética eletrônica da cordierita natural

A Figura VII.17 mostra o espectro de EPR da cordierita natural e das amostras naturais tratadas termicamente a 600°C por 1h e depois irradiadas com doses de 200 Gy, 500 Gy, 1000 Gy, 2000 Gy e 5000 Gy. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Figura VII.17 – Espectro de EPR da cordierita.

A Figura VII.18 mostra os espectros expandidos em duas partes para melhor visualização das linhas de interesse.

Figura VII.18 – Espectros de EPR da cordierita expandidos.

Segundo a análise de fluorescência de raios X, a amostra de cordierita aqui estudada contém 8,31 mol% de ferro e 0,287 mol% de óxido de manganês (MnO).

A presença de Mn^{2+} é visível nas seis linhas típicas na região de $g = 1,9$ a $g = 2,2$ que parece não se alterar nem com o tratamento térmico em 600°C por uma hora, nem com a irradiação. A Figura VII.19 apresenta o espectro de EPR em função do fator g na região supracitada.

Figura VII.19 – Espectro de EPR da cordierita em função do fator g , expandidos para visualização das linhas características do Mn^{2+} .

O ferro, por outro lado, parece estar presente muito mais no estado $2+$ na amostra natural, pois o efeito da interação dipolo-dipolo é pequeno, enquanto que o tratamento térmico provoca o aumento de Fe^{3+} , o que pode ser visto pelo aumento do sinal da interação dipolo-dipolo em torno de $g = 2,0$ e com uma largura que vai de 1,7 a 2,2. Em outras palavras, com o tratamento térmico, tem-se: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

- 1) A análise por fluorescência de raios X apresentou, além dos óxidos básicos componentes SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e FeO , outros elementos estranhos à cordierita, como Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , e P_2O_5 , com concentrações relativamente altas, e outros como Zr (692 ppm), S (150 ppm), etc. com concentrações menores.
- 2) A curva da Figura VII.2(a), de cordierita natural com dose adicional de 50 Gy, obtida no aparelho leitor montado no laboratório, é uma curva de emissão TL aparentemente centrada no pico em 150°C , estendendo-se de 50°C a 250°C . A curva da Figura VII.2(b), de cordierita natural com dose adicional de 2000 Gy, apesar de obtida no leitor Daybreak, ainda apresenta a característica de ser aparentemente uma curva de emissão TL em torno do pico em 150°C , estendendo-se também de 50°C a 250°C . É verdade que esta segunda curva possui um ombro entre 200°C e 250°C , indicando um segundo pico.
Na realidade, um pico tão largo como esse é composto de mais de dois ou três picos, como medidas e cálculos posteriores mostram.
- 3) A irradiação da cordierita natural com doses indo de 50 Gy a 5000 Gy faz com que a luz TL entre 70°C e 120°C seja emitida em maior intensidade, de tal maneira que o pico em 150°C na curva de emissão da amostra natural se desloque para a região de 100°C . De fato, como se vê na Figura VII.4, a intensidade TL em 100°C cresce de $\sim 6 \times 10^3$ para $\sim 3,6 \times 10^5$ (unidades arbitrárias), um aumento de 60 vezes. Já na região de 150°C , a intensidade TL passa de $1,2 \times 10^4$ para $3,8 \times 10^5$ (unidades arbitrárias), um aumento de 32 vezes.

- 4) Se houver um pico em 100°C, este cresce segundo uma lei exponencial da forma

$$I = I_0 \left(1 - e^{-\frac{D}{D_s}} \right) \text{ onde } D_s \sim 2000 \text{ Gy e } I_0 \sim 4,6 \times 10^5 \text{ (unidades arbitrrias). Em escala dilog,}$$

este crescimento linear at ~ 2000 Gy.

- 5) J o crescimento da intensidade TL em 150°C supralinear desde baixa dose, da ordem de 10 Gy.

- 6) Em uma amostra recozida a 600°C por uma hora e depois irradiada com dose de 500 Gy, o pico em 100°C cresce por um fator de 4,6, comparado com o da amostra recozida a 500°C por uma hora. O recozimento a 750°C antes da irradiao com dose de 500 Gy faz com que a luz TL cresa por um fator 5 em relao da cordierita tratada a 500°C por uma hora. J a amostra recozida a 900°C por uma hora apresenta o crescimento do pico em 150°C por um fator de 7,8 em relao ao da amostra tratada a 500°C por uma hora.

Embora a luz TL emitida pelas amostras tratadas a temperaturas altas (entre 600°C e 900°C) tenha aumentado em intensidade, o comportamento apresentado pela cordierita difere do de outros silicatos estudados, pois enquanto nos outros a luz TL para um dado pico TL cresce at 900°C, na cordierita o crescimento pra em torno de 600°C. Primeiro, o pico em 100°C cresce, depois o de 125°C e depois o de 150°C.

Enquanto o crescimento da intensidade TL com a temperatura de recozimento pr-irradiao continua sem uma explicao plausvel para os silicatos, o comportamento incomum da cordierita sob esse tratamento trmico permanecer ainda mais no compreendido at o momento.

- 7) As medidas de decaimento iscrono da curva de emisso TL de uma amostra irradiada com dose de 2000 Gy aps um tratamento trmico de 600°C por uma hora, mostram que h picos em torno de 140°C, 170°C, 220°C, 250°C, 270°C e 360°C. O clculo de deconvoluo confirma, aproximadamente esse resultado. Do exposto acima, v-se que o pico no intervalo 350-370°C pouco intenso, e somente sobressai quando os outros decaram muito ou totalmente.

- 8) As medidas de E e s pelos métodos de duas taxas de aquecimento (na leitura TL) e de subida inicial ($E \times T_{\text{stop}}$) são aproximadamente concordantes. O primeiro método só se aplicou para o pico em 140°C , obtendo-se $E = 1,305 \text{ eV}$ e $s = 3,569 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. No segundo método, para o mesmo pico, obteve-se $E = 1,34 \text{ eV}$ e $s = 2,18 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.
- 9) O espectro de EPR da amostra natural apresentou o sinal típico de Mn^{2+} (6 linhas) entre $g = 1,94$ e $g = 2,23$; também o sinal de Fe^{3+} em $g \sim 4,3$ e o sinal de interação dipolar de ferro, em torno de $g = 2,0$.
- 10) O aquecimento em 600°C fez com que o sinal de interação dipolar do ferro intensificasse, indicando que houve liberação de elétron do Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{e}^{-} + \text{Fe}^{3+}$), aumentando a quantidade de Fe^{3+} .
- 11) Na amostra com recozimento a 600°C , a irradiação com doses de 200 a 5000 Gy não apresentou variações significativas no espectro em relação ao da amostra recozida a 600°C não irradiada.

CAPÍTULO IX

TRABALHOS FUTUROS

- 1) Um estudo mais detalhado de tratamentos térmicos da amostra natural, para depois receber a radiação, deverá mostrar de modo mais claro a variação das intensidades TL de diferentes picos TL. Em particular, investigar o efeito de temperaturas mais altas, de 1000°C a 1100°C.
- 2) Investigar mais sistematicamente o efeito dos tratamentos térmicos em altas temperaturas nos espectros de EPR.
- 3) O laboratório recebeu um forno que pode elevar temperaturas até 1700°C. Com isso, será possível produzir vidros de cordierita natural, cujas características poderão ser investigadas.
- 4) Na experiência citada acima, incluir-se-á a produção de vidros e policristais artificiais a partir de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e FeO em composição estequiométrica. Desse modo, poderão ser produzidas cordieritas artificiais ou dopadas com concentrações de impurezas como Mn e Ti.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Liebau F. *Structural Chemistry of Silicates*. 1985.
- [2] S. W. S. McKeever. *Thermoluminescence of solids*. 1985.
- [3] K. Mahesh, P. S. Weng, C. Furetta. *Thermoluminescence in solids and its applications*. 1989.
- [4] Motoji Ikeya. *New applications of electron spin resonance*. 1993.
- [5] Fleisher M. *Glossary of mineral species*. Mineral Record Inc. Tucson, 227p. 1987.
- [6] Fleisher M. *Additions and corrections to the glossary of mineral species*. Mineral Record Inc. Tucson, 30p. 1989.
- [7] Wedepohl K. H. *Geochemistry*. Holt, Reinhart, Winston. 1971.
- [8] Johnson R. P. *Luminescence of sulphide and silicate phosphors*. 1939.
- [9] Randall J. T., Milkins M. H. F. *Phosphorescence and electron traps. The interpretation of long period phosphorescence*. Proc. Roy. Soc. (London) A184, 390. 1945.
- [10] Garlick G. F. J., Gibson A. F. *The electron traps mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors*. Roy. Soc. (London). 1948.

- [11] Nicholas K. H., Wood J. - Br. J. Appl. Phys. 15, 783. 1964.
- [12] Nahum J., Halperin A. - J. Phys. Chem. Solids 24, 823. 1963.
- [13] Gomes – Ros J. M., Kitis G., Tuyn J. W. N. *Thermoluminescence glow-curve deconvolution (GCD) functions for first, second and general orders kinetics*. Journal of Physics D: Appl. Physics, 31, 2636-2641. (1998).
- [14] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. 1996.
- [15] Lawrence H. Van Vlack. *Princípios de ciência dos materiais*. 1970.
- [16] Laércio Muniz da Costa. *Mecanismo da termoluminescência fototransferida pela luz ultravioleta*. Dissertação de mestrado, Instituto de Física – Universidade de São Paulo, 1989.
- [17] Débora Maria Brandão. *Estudo do mecanismo da termoluminescência em cristais de KCl puros e dopados com Sr^{2+}* . Dissertação de mestrado, Instituto de Física – Universidade de São Paulo, 1990.
- [18] Jessica Mosqueira Yauri. *Propriedades de absorção ótica (AO), de ressonância paramagnética (EPR) e de termoluminescência (TL) do grossular - cálculo do campo cristalino*. Tese de doutorado, Instituto de Física – Universidade de São Paulo, 2005.
- [19] Robert Eisberg, Robert Resnick. *Física Quântica*. 1974.
- [20] Ricardo Feltre. *Química geral - Volume 1*. 1984.
- [21] John B. Russell. *Química geral*. 1980.
- [22] Murray R. Spiegel. *Manual de fórmulas, métodos e tabelas de matemática*. 1992.