

TESE

DE

JOSÉ HEITOR CONCEIÇÃO DE SOUZA

TÍTULO DA TESE

TERMOLUMINESCÊNCIA: INSTRUMENTAÇÃO E APLICAÇÕES

PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM FÍSICA

APRESENTADA NO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 1990

TERMOLUMINESCENCIA: INSTRUMENTACAO
E APLICACOES



1990/05

S729

017784

à Luz

Agradeço a todos aqueles,

À TURMA DA INFORMÁTICA, AO GERALDO
CERNICCHIARO, AO MÁRCIO TURBO-BROTHER, AO
GUSTAVO GUGU, AO NILTON, BAR DO MANUEL,
MÁRIO VAZ, AO MARCUS RODRIGUES, AO LU
REIS, AO ISMAR, À DSG, AO DANIEL
FIRNIANO, À TODOS OS AMIGOS, AO SEU
ALFREDO VENTURA, AO MARINS, AO ALBERTO
SANTORO, AO TADEU, À MARITA, AO XIMENES,
À FATIMA, AO FRANCISCO GONÇALVES, À VERA,
AO BORDONI, AO MARCELO BROTHER-TURBO, AOS
SUPOSTOS INIMIGOS,
AO GABRIEL, AO
ALEXANDRE GROJSGOLD,
À ANDRÉIA, AO
KODAMA, AO ROSALVO,
AO PAULINHO, À
DARCI, AO PAULO
BISCH, AO HENRIQUE
SAITOVICH, AO
EVALDO, AO CHUNG, AO
CONSTANTINO, AO
EDGAR, AO VITOR, AO
ROMEU DOS RAIOS-X, À
CATIA, À D. ELZA, À
MYRIAM, AO JOÃO
PINHO, AO MOLINA, AO
RUBENS, A ANNA

AO ROMEU DA QUÍMICA,
AO CNPQ, AO FERNANDO
PINHO, AO GUILHERME,
AO PAULINHO
DESENHISTA, À LÉA,
AO PAULO COSTA
RIBEIRO, À CLAUDIA
MAURÍCIO, AO SHIGUEO
WATANBE, À ANA
REGINA BLAK, AO
TIÃO, AO PAULINHO
FOTÓGRAFO, AO LU,
TADEU, HENRIQUE E
GERALDO DE NOVO,
PORQUE RALMENTE ME
AJUDARAM MUITO, AO
J.MARIO, AO FERRARI, À MINHA MÃE, AO
SALGADO, AO IRD, AO ALEXANDRE MELO, AO
FRANCISCO LEONARDO, AO TOBIAS, À TÂNIA, À
DIRCE, À TEREZA, AO LUIS CARLOS, À LINDA
CALDAS, À VILMA, À AGLAÉ, AO FERNANDO
SASSI, À MARILÉIA, À CLAUDIA MAURÍCIO, AO
ODILON, AO BEAUCLAIR, AO EDIGAR, AO
ALBERTO, AO SÉRGIO DUARTE, AO JEAN
PIERRE, AO SCAVARDAS, AO MIGNACO, AO
OSIMAR, AO NILSON, À CAT, À MÔNICA
GIBSON, À ECILA, aos esquecidos.....

que me ajudaram, de alguma forma, a montar esta história.

RESUMO

Neste trabalho são estudados, basicamente, quatro diferentes tópicos da Termoluminescência (TL): (a) Fenomenologia, onde se propõe uma nova forma de se analisar a composição das curvas de TL, em termos de seus picos elementares. Esta análise baseia-se na propriedade que os picos de TL tem, de mudarem suas posições relativas, para diferentes velocidades de aquecimento. Observa-se que as posições relativas entre dois picos podem até mesmo se inverter, caracterizando um efeito ainda não apresentado na literatura, aqui chamado de Efeito Turbo-TL. Propõe-se também que o pico 3 do LiF seja decomposto em três picos situados em 144, 162 e 183°C, para $\beta=1,5^\circ\text{C/s}$; (b) Instrumentação, onde se constrói um aparelho microcomputadorizado para medidas de TL e desenvolve-se uma série de programas computacionais para várias finalidades, p.e. deconvolução das curvas de TL em seus picos elementares, manipulação de dados armazenados, automatização de experiências, etc; (c) Datações para Geocronologia, onde se efetuam as datações de vários contextos geológicos, e se observa que a sensibilidade das amostras de quartzo estudadas, não se altera devido a ciclos de irradiação UV + β ou γ . Esta característica permite a expansão dos limites de datação à região de crescimento, não linear, de TL com a Dose. (d) Desenvolvimento de uma nova aplicação para os dosímetros termoluminescentes, como termômetros com memória. Esta aplicação baseia-se nas diferenças entre as meia-vidas das diferentes armadilhas TL. Utilizando-se o LiF (TLD-100) foi possível registrar (em 69 dias) pequenas diferenças entre dois regimes térmicos com mesma temperatura média e histogramas de temperatura muito próximos.

T Í T U L O :
TERMOLUMINESCÊNCIA - INSTRUMENTAÇÃO E APLICAÇÕES

INTRODUÇÃO

I.1 - O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)	1
I.2 - A LUMINESCÊNCIA	1
I.3 - APLICAÇÕES DA TL	3
I.3.1 - DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO	3
I.3.2 - DATAÇÕES ARQUEOLÓGICAS E GEOCRONOLÓGICAS	3
I.3.3 - ESTUDOS DE DEFEITOS EM SÓLIDOS - FÍSICA BÁSICA	3
I.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
I.5 - ESTE TRABALHO	4

C A P Í T U L O - 1
FUNDAMENTOS TEÓRICOS E A ANÁLISE POR TL

1.1 - MODELOS PARA A TL	6
1.1.1 - A TL SEGUNDO UM MODELO DE BANDAS SIMPLES	6
1.1.1.1 - ABSORÇÃO DE ENERGIA	7
1.1.1.2 - ARMADILHAMENTO	8
1.1.1.2.1 - Exemplos de Defeitos Cristalinos	8
1.1.1.3 - FUGA DAS ARMADILHAS	10
1.1.1.4 - RECOMBINAÇÃO	11
1.1.2 - O MODELO DE VÁRIOS NÍVEIS	12
1.1.3 - O MODELO DE TL POR TRANSIÇÕES LOCALIZADAS	12
1.1.4 - O MODELO DE TL POR MOBILIDADE IÔNICA	12
1.2 - ANÁLISE POR TL	13
1.2.1 - DECAIMENTO ISOTÉRMICO (TL x t)	17
1.2.2 - ANÁLISE POR AQUECIMENTO (TL x T)	18
1.2.2.1 - Métodos de Crescimento Inicial	18
1.2.2.2 - Métodos com alguns pontos	19
1.2.2.3 - Métodos com a Curva de TL Completa	19
1.3 - DESLOCAMENTO DE $T_m \times \beta$: UM NOVO EFEITO	20

<p>C A P Í T U L O - 2</p> <p>INSTRUMENTAÇÃO: MONTAGEM DE UM LABORATÓRIO DE TL</p>
--

2.1	- ESTUDOS PRELIMINARES	24
2.1.1	- UM APARELHO LEITOR DE TL BÁSICO	24
2.1.1.1	- Sistema de Aquecimento	24
2.1.1.2	- Sistema de Detecção de Luz	26
2.1.1.2.1	- Sensor de Luz	26
2.1.1.2.2	- Processador de Sinais	27
2.1.2	- O APARELHO DISPONÍVEL & MELHORIAS REALIZADAS	29
2.1.2.1	- Controlador de Temperatura	29
2.1.2.2	- Processador de sinais e Aquisição de Dados	29
2.1.2.3	- Apreciação dos Resultados	31
2.2	- CONSTRUÇÃO DE UM APARELHO LEITOR DE TL COMPUTADORIZADO	31
2.2.1	- AS RAZÕES DO PROJETO	31
2.2.2	- PROJETO DE UM APARELHO MICROCOMPUTADORIZADO	33
2.2.2.1	- Fluxograma de Funções do Aparelho TL	33
2.2.2.2	- Escolha do Computador	37
2.2.2.3	- Projeto da Interface	37
2.2.2.3.1	- HARDWARE	38
2.2.2.3.2	- SOFTWARE Básico	40
2.2.2.4	- Escolha do Tubo Fotomultiplicador	41
2.2.2.5	- Projeto do Chassis(Forno, Calibração, Filtros)	43
2.2.2.6	- Projeto do Controlador de Temperatura	48
2.2.3	- CALIBRAÇÃO DO APARELHO	50
2.2.4	- RESULTADOS E CONCLUSÕES SOBRE O APARELHO DE TL	53
2.3	- DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA COMPUTADORIZADO PARA MEDIDAS DE	
	TEMPERATURA	55
2.3.1	- CALIBRAÇÃO DOS DIODOS	56
2.3.2	- DESEMPENHO E CONCLUSÕES	58
2.4	- SOFTWARE DESENVOLVIDO	58
2.4.1	- AQUISIÇÃO DE DADOS E MONITORAMENTO DE EXPERIÊNCIAS	58
2.4.2	- APRESENTAÇÃO, MANIPULAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESULTADOS	60
2.4.3	- TRATAMENTO DE DADOS	64

C A P Í T U L O - 3
CONTRIBUIÇÃO PARA AS DATAÇÕES GEOCRONOLÓGICAS POR TL

3.1 - FUNDAMENTOS DAS DATAÇÕES POR TL	67
3.1.1 - DATAÇÕES NA ARQUEOLOGIA POR TL	67
3.1.2 - DATAÇÕES NA GEOCRONOLOGIA POR TL	72
3.2 - DATAÇÕES DE VÁRIOS CONTEXTOS GEOLÓGICOS BRASILEIROS	78
3.2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	78
3.2.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS	79
3.3 - ESTUDO DO CRESCIMENTO DA TL DO QUARTZO	80
3.4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	87

C A P Í T U L O - 4
TLD - TERMÔMETROS COM MEMÓRIA ?

4.1 - A HISTÓRIA TÉRMICA	89
4.1.1 - O PROCESSO DIRETO.	90
4.1.2 - O PROCESSO INVERSO E MEMÓRIA	91
4.2 - A ESCOLHA DAS AMOSTRAS	94
4.2.1 - FLUORETO DE LÍTIO DOSIMÉTRICO - TLD-100.	94
4.2.2 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE E e s	96
4.2.3 - DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS BIBLIOGRÁFICOS	99
4.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	101
4.3.1 - CALIBRAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO	101
4.3.2 - CONDIÇÕES DE EXCITAÇÃO E ANÁLISE	102
4.3.3 - REGIMES TÉRMICOS - PROCESSOS DIRETOS	103
4.3.4 - NOMENCLATURA DAS MEDIDAS	104
4.4 - UMA PRIMEIRA ANÁLISE DOS RESULTADOS	105
4.4.1 - HISTOGRAMAS DE TEMPERATURAS E MÉDIAS	105
4.4.2 - SUPERPOSIÇÃO DE ESPECTROS TLxT	107
4.4.3 - MEDIDAS DE INTENSIDADE	112
4.4.4 - MEDIDAS DE INTEGRAL	113
4.4.5 - CONCLUSÕES	114
4.5 - ANÁLISE NUMÉRICA DOS DADOS POR DECONVOLUÇÃO DE PICOS	116
4.5.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS X TEÓRICOS	117
4.5.2 - NOVO VALOR PARA E DO PICO DE 167C ($\beta=1.5C/s$)	126
4.5.3 - NOVO PICO A 183C ($\beta=1.5C$)	129
4.5.4 - RESULTADOS ESPERADOS (meias vidas X T)	134
4.5.5 - EVOLUÇÃO DOS PICOS DE 144, 162 e 183C	138
4.6 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	144
CONCLUSÕES FINAIS, PERSPECTIVAS E NOVOS TRABALHOS	147

Apêndice A	152
Apêndice B	155
Apêndice C	156
Apêndice D	157
Apêndice E	160
Apêndice F	175
Apêndice G	188
Apêndice H	189
BIBLIOGRAFIA	196

INTRODUÇÃO

I.1 - O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA

A Termoluminescência (TL) tem sido observada, em diversos níveis de compreensão, desde a idade média (McKeever-1985). É a luz que alguns materiais (isolantes ou semicondutores) emitem ao serem aquecidos, e que não resulta da incandescência destes materiais. Em outras palavras, a TL pode ser entendida como uma luminescência cujo momento de disparo é termicamente controlado. Dentro desta idéia, para a produção de TL têm-se os seguintes passos:

- deve-se fornecer energia, que ficará em parte armazenada, a um dado material TL. Esta energia é fornecida, normalmente, através de radiações ionizantes (raios- α , - β , - γ , -X). Outras formas de excitação serão discutidas na próxima seção.
- depois de excitado, o material TL deve ser aquecido, e haverá então liberação da energia armazenada com produção de luz (luminescência).

Desta forma, para que se produza novamente a TL, será necessário "carregar" outra vez o material TL, com nova "dose de energia". Este é um ponto para o qual se deseja chamar a atenção, pois estará implícito ao longo deste trabalho.

I.2 - A LUMINESCÊNCIA

Luminescência é o nome dado à luz emitida por um material, em resposta a uma prévia excitação (excluindo-se novamente a incandescência). Várias são as formas de se excitarem amostras para que se produza a luminescência e o fenômeno assim produzido, recebe nomes relativos à forma de excitação utilizada. Por exemplo:

- fotoluminescência: excitação por fótons da região do espectro visível e Ultra Violeta (UV).

- radioluminescência: excitação por fontes radioativas (α , β , γ , etc).
- catodoluminescência: excitação por raios catódicos (feixe de elétrons).
- quimioluminescência: excitação proveniente de uma reação química.
- triboluminescência: excitação proveniente de esforços mecânicos, p.e. atrito.
- eletroluminescência: excitação por campos elétricos alternados.
- bioluminescência: excitação bioquímica.
- sonoluminescência: excitação por ondas sonoras.
- efeito Cerenkov: partículas relativísticas em meios refringentes

São vários os mecanismos que podem produzir luminescência e, por isto, costumam-se dividir os fenômenos luminescentes em dois grupos :

- (a) Fluorescência: quando a luminescência ocorre como resposta imediata à excitação, independentemente da temperatura.
- (b) Fosforescência: quando o tempo decorrido entre a excitação e a luminescência é fortemente dependente da temperatura.

Todas as amostras analisadas neste trabalho foram excitadas por radiação- β ou $-\gamma$, desta forma, usando da nomenclatura acima apresentada, a luminescência (fosforescente) observada deveria receber o nome de radioluminescência, ou como razoavelmente propõem alguns autores (p.e. Trzesniak - 1985): Radiotermoluminescência (RTL). No entanto, devido ao fato desta luminescência ter sido estudada ao longo de anos, dentro do contexto das Relaxações Termicamente Estimuladas, tornou-se conhecida na literatura internacional por Termoluminescência e, por isto, ela assim o será chamada neste trabalho.

Devido ao freqüente uso das palavras Termoluminescência e Termoluminescente, estas serão abreviadas indiferentemente por TL ao longo do texto, uma vez que não existe perigo de confusão de idéias.

I.3 - APLICAÇÕES DA TL

A TL tem encontrado aplicações, como uma técnica experimental, em diversas áreas do conhecimento. Algumas suas aplicações mais importantes são:

I.3.1 - DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO

Detetores de radiação, como o contador Geiger ou contador de cintilações, fornecem leituras instantâneas a respeito de um dado campo de radiação. Dosímetros Termoluminescentes (TLD) por outro lado, fornecem o valor (integral) da dose de radiação absorvida por uma pessoa, por exemplo, ao longo do tempo. Esta é a área mais importante de aplicação da TL, pois este controle é muito importante em usinas nucleares, na pesquisa básica, na medicina, na odontologia, na indústria, ou em qualquer lugar onde pessoas possam estar expostas à radioatividade.

I.3.2 - DATAÇÕES ARQUEOLÓGICAS E GEOCRONOLÓGICAS

Conforme será apresentado em maiores detalhes no cap.3, pode-se estabelecer a idade de eventos através da TL, usando-se do fato de na natureza haver uma pequena radioatividade ambiental e de ter havido, eventualmente, um momento (Idade=0) em que a TL de um mineral, compondo um contexto que se deseja datar, foi apagada. Daí, conhecendo-se a sensibilidade (resposta de TL em função da dose de radiação absorvida) deste mineral e o valor da radioatividade ambiental, o que é feito através de várias técnicas de laboratório, pode-se calcular quanto tempo seria necessário para se reproduzir, nestas condições, o mesmo valor de TL, apresentado no momento da coleta da amostra.

I.3.3 - ESTUDOS DE DEFEITOS EM SÓLIDOS - FÍSICA BÁSICA

A TL, conforme será discutido no cap.1, está

intimamente relacionada com defeitos da estrutura cristalina. Em princípio, acredita-se que descontinuidades na rede cristalina, devido a defeitos de cristalização ou, devido a presença de impurezas, constituem poços de potencial elétrico que podem reter portadores de carga e depois, sob aquecimento, produzir a TL. Embora esta técnica seja muito sensível a traços de impureza, não se conhece, na maioria dos casos, o papel exato que estas impurezas desempenham na produção da TL. Por exemplo o LiF, que é o material que mais foi estudado pela técnica da TL, tem tido vários modelos que tentam explicar seus mecanismos de produção de TL. Cada um destes modelos pode explicar alguns fatos experimentais, mas não todos. Talvez o melhor resumo desta situação seja o de McKeever (1986). Embora haja grande dificuldade de se interpretar resultados, sob o ponto de vista da estrutura de defeitos, quando fornecidos pela TL somente, a sua associação com outras técnicas (p.e. Ressonância Eletrônica Paramagnética, Absorção e Espalhamento Ótico, Foto e Termo Condutividade) pode geralmente ser bastante proveitosa.

I.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A TL tem sido alvo de incontáveis publicações, no entanto, para um contacto amplo com suas diversas faces, recomenda-se uma consulta inicial às obras de McKeever (1985), Horowitz (1984) e Chen & Kirsh (1981), que incluem cerca de 2.000 referências.

I.5 - ESTE TRABALHO

Neste trabalho faz-se uma pequena viagem pelo mundo da TL, onde são explorados dois de seus pilares básicos: o tempo e a temperatura. Nesta viagem, colaborações são trazidas aos seguintes domínios:

- fenomenologia (cap.1),

observação teórica, de uma nova possibilidade de resolução de

espectros de TL, em seus picos elementares, baseada num efeito nunca mencionado na literatura.

- instrumentação (cap.2),

desenvolvimento de projeto e montagem de sistema de medida de TL, capaz de oferecer novas possibilidades de análise, praticidade e confiabilidade. Desenvolveu-se também, uma série de "softwares" (programas computacionais) que permitem, dentre muitas outras funções, a análise dos resultados por ajustes gráficos, e por ajustes numéricos, apresentados no cap.2 e empregados no desenvolvimento do cap.4.

- datações geocronológicas (cap.3),

desenvolvimento de estudos que justificam o emprego da regeneração da curva TL, por radiação UV solar, em datações de dunas de areia (quartzo), fora da região linear de crescimento de TL x Dose. Isto significa a expansão dos limites de datação do quartzo por TL.

Além das colaborações acima citadas, este trabalho propõe também:

- nova área de aplicação para a TL (cap.4).

Nesta nova aplicação, materiais TL atuam como Termômetros Termoluminescentes (TLT) providos de memória. Desta forma pode-se calcular um histograma de freqüências de temperaturas, vividas pelo TLT, ao longo de intervalos de tempo, que são função da estabilidade térmica dos picos de TL, envolvidos nas medidas. A memória destes termômetros está relacionada com o número de picos de TL envolvidos nas medidas, e que são sensíveis à temperatura que se deseja medir. Conforme discutido no cap.4, é permitida a expansão de memória dos TLT.

Este trabalho foi escrito com a intenção de ser claro e de fácil compreensão, mesmo para aqueles que não são especialistas da área de TL, muito embora, isto se torne bastante difícil, em algumas situações, onde um tratamento mais formal e profundo se faz necessário.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E ANÁLISE POR TL

Neste capítulo será apresentado um resumo dos principais modelos desenvolvidos para a interpretação do fenômeno da TL e de como utilizá-los na análise por TL. Depois, na seção 1.3, será brevemente discutida a possibilidade de inversão da posição relativa de picos de TL, nunca mencionada na literatura.

1.1 - MODELOS PARA A TL

O fato da TL vir muitas vezes acompanhada de aumento de condutividade elétrica, sugere que a TL possa ser entendida em termos de um modelo de bandas de energia, onde portadores de carga são liberados de poços de potencial elétrico (armadilhas) para depois se recombinarem, emitindo luz, o que provocaria também nova redução da condutividade.

1.1.1 - A TL SEGUNDO UM MODELO DE BANDAS SIMPLES

Dentro da idéia do modelo de bandas, as impurezas (e defeitos em geral) desempenham papel de fundamental importância, por constituírem níveis de energia dentro da zona de energia proibida de um semicondutor. Reforçando a idéia deste modelo, o importante papel das impurezas tem sido comprovado experimentalmente, em praticamente todas experiências de TL.

Neste modelo, a TL pode ser entendida como uma história que se desenvolve em 4 atos, conforme será explicado abaixo (seções 1.1.1.1, 2, 3 e 4). Na fig.1.1, um "buraco" (carga positiva devido a ausência de um elétron) é retido num centro de recombinação, mas história análoga poderia ser descrita, onde o elétron permaneceria retido em um centro de recombinação.

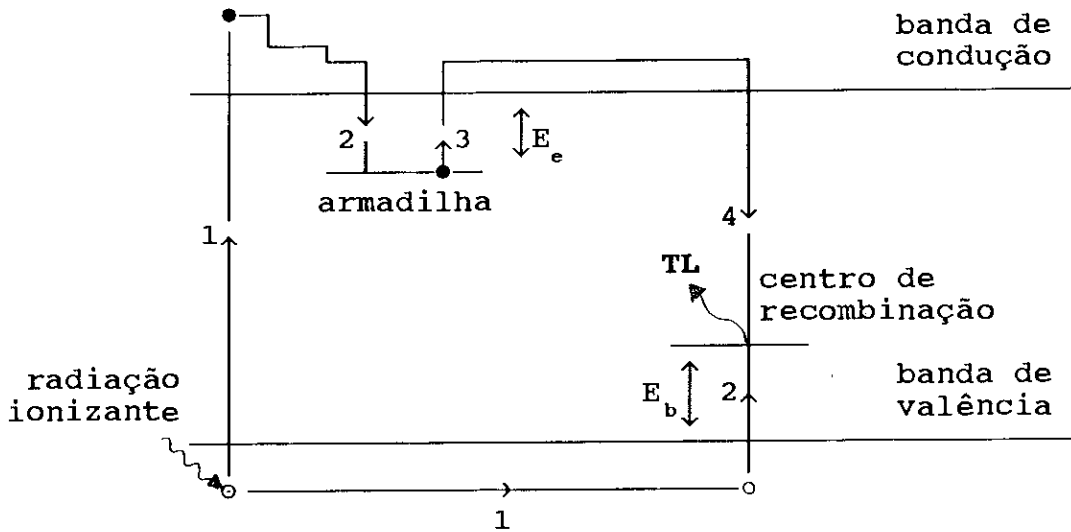


Fig.1.1 - Modelo simples de TL em que o elétron escapa antes do buraco: (1) absorção de energia (ionização), (2) armadilhamento, (3) fuga da armadilha, (4) recombinação TL.

1.1.1.1 - ABSORÇÃO DE ENERGIA

A energia que resultará em TL é inicialmente provida por radiações ionizantes, que tem como fim último, para efeito de produção de TL, a capacidade de deslocarem portadores de carga para níveis metaestáveis mais energéticos. A radiação ionizante, ao incidir sobre a matéria (ver apêndice A), cede quase toda sua energia ao meio eletrônico, provocando aí uma grande agitação, onde uma grande faixa de energias pode ser encontrada. Quanto a parte da radiação que não foi absorvida pela interação inicial, ela pode: ou escapar do cristal, particularmente se sua energia se situa fora da banda de absorção; ou ser absorvida pela matéria (a) excitando, ou mesmo ionizando, átomos da rede ou impurezas, (b) fornecer sua energia para a desexcitação de centros de recombinação (ver a próxima seção). Estas radiações, no que diz respeito ao presente trabalho, são

principalmente as radiações eletromagnéticas (raios-UV e γ) e partículas carregadas (β).

1.1.1.2 - ARMADILHAMENTO

Uma vez livres (excitados à banda de condução), os elétrons passam a percorrer a rede cristalina, repartindo suas energias com outros elétrons, através de choques inelásticos. Destas colisões resulta a simples excitação ou a ionização, e assim, novos elétrons livres passam também a percorrer a rede cristalina, efetuando, por sua vez, novas colisões. Esta termalização, produzindo também fonons e fótons que podem, por sua vez, voltar a interagir com a matéria, resulta na produção de uma "cascata" de elétrons secundários, cuja energia média vai se tornando cada vez menor. Quando os elétrons atingem o limite mínimo de energia da banda de condução: ou eles voltam ao seu estado fundamental, recombinação-se com um buraco existente na rede; ou, já não tendo mais energia suficiente para vencer a atração coulombiana de alguns defeitos cristalinos, ficam armadilhados por poços de potencial (positivo), chamados normalmente, na literatura da TL de "armadilhas". Simultaneamente e análogamente, ao movimento dos elétrons, seus respectivos buracos deslocam-se pela banda de valência e podem também ficar presos em armadilhas de potencial negativo.

1.1.1.2.1 - Alguns Exemplos de Defeitos Cristalinos

Embora não se pretenda, neste trabalho, estudar a correlação entre defeitos cristalinos e TL, o que, aliás, deveria ser feito conjuntamente, através de várias técnicas de análise, nesta seção serão citados alguns exemplos, a título de ilustração, onde ocorre o armadilhamento de cargas.

Dependendo das características particulares a cada rede e impurezas, eventualmente presentes, várias são as possibilidades de se formarem os defeitos. Para exemplificar, serão tomados: o Quartzo, matéria de estudo do cap.3 e; o Fluoreto

de Lítio, matéria de estudo do cap.4.

- Defeitos do Quartzo (SiO_2)

Um dos principais defeitos que o quartzo pode apresentar é devido à vaga deixada pela saída de um átomo de Oxigênio (O). Defeitos assim caracterizados são chamados de: centros- E' . O centro- E'_1 caracteriza-se por uma vaga de O e por ter um elétron desemparelhado em um dos átomos de Si (não equivalentes). Isto provoca também uma distorção local na rede cristalina. O centro- E'_2 caracteriza-se pela presença de um próton na região da vaga do O. O centro- E'_4 caracteriza-se pela presença de um íon OH^- na região da vaga do O.

Defeitos podem também surgir, devido a ligações interrompidas entre os átomos de Si e O. Desta forma o O atua como uma armadilha para buracos, e o Si numa armadilha para elétrons.

Outro tipo de defeitos que se pode encontrar no quartzo é devido à presença de impurezas na rede cristalina. O Alumínio (Al^{3+}) em substituição ao Si , resulta numa armadilha para buracos. Vários outros átomos-impureza podem também desempenhar importantes papéis de armadilhamento de cargas, p.e. Ge, Li.

- Defeitos do Fluoreto de Lítio (LiF)

Este material apresenta, como todos os demais haletos-alcalinos, vários possíveis defeitos capazes de armadilhar cargas elétricas (Kittel-1978 e Horowitz-1984), p.e: Centros-F, $-F_A$, -M, -R, -V, $-V_K$, -H.

Um caso bastante complexo, e de especial interesse, é aquele em que o LiF é dopado com Mg e Ti , pois isto resulta numa combinação muito favorável à dosimetria por TL: sensibilidade e equivalência, em termos de absorção de energia, com o tecido humano. Neste caso, tanto o Mg , como o Ti , são adicionados em quantidades específicas (ver seção 4.2.1) para melhores características TL. Nesta matriz, o Mg pode se agrupar, formando complexos trímeros com 3Mg & Ti , e acredita-se (McKeever-1986),

que este seja o principal defeito responsável pelo pico dosimétrico deste material (ver cap.4). Este estado de agrupamento dos M_g não é, no entanto, constante. Varia, em função da temperatura, concentrando mais, ou menos átomos de M_g e, dependendo desta concentração, tem-se diferentes características TL. Dentro desta idéia, o pico dosimétrico poderia ser o resultado da decomposição de um trímero (resultando num dímero - $2M_g$ & T_1), acompanhada da liberação de carga (ver seção 1.1.1.3), e subsequente emissão de TL na região do T_1 . Ainda como consequência deste modelo, não seria de se esperar que o formato do pico de TL, resultante desta recombinação, estivesse relacionado (ver seções 1.2) com o potencial elétrico (energia de ativação) da armadilha trímero, nem com a armadilha dímero, mas sim, com as próprias características da dinâmica com que se processa a transição (trímero \rightarrow dímero).

1.1.1.3 - FUGA DAS ARMADILHAS

Vários são os mecanismos que podem fornecer energia para que portadores de carga, armadilhados em defeitos cristalinos, escapem deste potenciais atrativos, p.e. fonons, fótons, campos elétricos. A TL trata do caso em que a fuga é termicamente estimulada, ou seja, onde a energia é provida por fonons, através da interação com a rede cristalina, conforme comentado na Introdução.

Na fig.1, a probabilidade (p) de escape dos portadores de carga (elétron e buracos) é dada pela equação de Arrhenius:

$$p = s \exp \left(- \frac{E}{k T} \right) \quad (\text{eq.1.1})$$

onde:

s é o fator de freqüência (ou freqüência de tentativa de escape), usualmente interpretado como o número de vezes (por segundo), que um elétron (ou buraco) armadilhado interage com

os fonons da rede, multiplicado pela probabilidade de transição;

k é a constante de Boltzman;

T é a temperatura da rede (em graus Kelvin);

E (energia de ativação) é a barreira de potencial que os portadores de carga precisam vencer para escapar.

Costuma-se diferenciar centro de recombinação, de armadilha, da seguinte forma: até o instante em que elétrons e buracos são presos pelos poços de potencial, fala-se apenas de armadilhas, mas a partir do ponto em que um deles escapa de sua "armadilha", diz-se que o outro permaneceu preso no "centro de recombinação".

1.1.1.4 - RECOMBINAÇÃO

Um dado portador de carga, depois de ter escapado de sua armadilha, passa novamente a percorrer a rede cristalina. Nesta viagem estará novamente sujeito aos diversos potenciais coulombianos e, então, sob o ponto de vista da TL, 3 distintas situações poderão ocorrer:

- re-aprisionamento por outra armadilha
- recombinação com um centro não produtor de luz, onde a energia é dissipada em forma de fonons
- recombinação com a produção de luz TL.

Uma característica deste modelo é que ao se aquecer continuamente uma amostra TL, previamente irradiada, aumenta-se exponencialmente a probabilidade de escape de cada portador de carga armadilhado, e diminui-se exponencialmente o número de portadores ainda armadilhados. Este mecanismo levaria à produção de um único pico de TL. Além disto a luz emitida deveria ser monocromática. Como a experiência mostra que este não é caso geral, pelo contrário, não se conhece um único exemplo na natureza em que isto aconteça, propõe-se o próximo modelo:

1.1.2 - O MODELO DE VÁRIOS NÍVEIS

Este modelo é uma extensão do modelo apresentado na seção anterior. Admite a presença de vários centros de armadilhamento (armadilhas) e de vários centros de recombinação, cada qual com suas características próprias de E e g . Vários picos de TL, compostos (ou não) por vários comprimentos de onda para a luz emitida, são então, facilmente explicáveis.

1.1.3 - O MODELO DE TL POR TRANSIÇÕES LOCALIZADAS

Neste modelo, devido à proximidade física das armadilhas de elétrons e buracos, considera-se a recombinação sem a passagem do elétron pela banda de condução (ou do buraco pela banda de valência). Duas distintas situações são possíveis :

- 1 - um dos portadores de carga é termicamente excitado, conseguindo suficiente energia para vencer a barreira de potencial que o detinha, o que se dá também devido à força atrativa de seu vizinho.
- 2 - um dos portadores atravessa a fina barreira de potencial por Efeito Tunel. Este mecanismo não pressupõe excitação térmica e dá-se, portanto, em qualquer temperatura. Este efeito é conhecido pelo nome de "desvanecimento anômalo", em contraste com o "desvanescimento térmico" que pode ser tratado pelas equações fenomenológicas da TL (ver aplicação na seção 4.1.1).

1.1.4 - O MODELO DE TL POR MOBILIDADE IÔNICA

Visocekas (1979) propôs um modelo onde a recombinação se dá, como no caso anterior, sem a passagem de portadores de carga pelas bandas de valência ou condução. Mas diferentemente daquele caso, não é necessário que as armadilhas estejam próximas, pois agora as armadilhas-centros de recombinação são móveis. Em outras palavras, é todo o centro que se desloca, formado pela carga e pelo defeito que a aprisiona. Por esta razão este modelo foi chamado por seu autor Modelo do "Porta Avião".

Uma vez que a mobilidade iônica depende da temperatura, a TL produzida por este mecanismo também o será, no entanto, a energia de ativação térmica da carga armadilhada, nada tem a ver com o processo de recombinação.

Vários outros mecanismos que interferem de alguma forma na produção de TL poderiam ser também discutidos, p.e. o "quenching térmico", onde a intensidade da luz TL, não é uma função direta do número de portadores que se recombinam, devido a um aumento da probabilidade de uma recombinação não radiativa. No entanto, para o desenvolvimento deste trabalho, será suficiente considerar-se, apenas, a TL devida a armadilhas que podem ser descritas pela eq.1.1, e onde a probabilidade de recombinação radiativa é constante.

1.2 - ANÁLISE POR TL

Nesta seção será mostrado como a análise por TL pode determinar parâmetros característicos de armadilhas TL, tais como E , s e a cinética de recombinação, este último relacionado com a probabilidade de rearmadilhamento.

Tomando-se o caso hipotético, do modelo da seção 1.1.1, em que um dado material exibe um único pico de TL, a equação que descreve TL x T, fornecendo o formato da curva, a posição do máximo e outras propriedades de TL, é baseada na equação de Arrhenius (eq.1.1).

$$\frac{dn_e}{dt} = (-1) \left[n_e s_e \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \right] \left[1 - \frac{\sigma_a (N_e - n_e)}{\sigma_a (N_e - n_e) + \sigma_c n_b} \right] \quad (\text{eq.1.2})$$

e

$$I(t) = - \frac{dn_e}{dt} \quad (\text{eq.1.3})$$

onde n_e = concentração de elétrons armadilhados no instante t
 n_b = concentração de buracos armadilhados no instante t
 s_e = fator de frequência dos elétrons
 E_e = energia de ativação dos elétrons
 k = constante de Boltzman
 T = temperatura em graus Kelvin
 σ_c = seção de choque dos elétrons, para recombinação TL
 σ_a = seção de choque dos elétrons, para re-armadilhamento
 N_e = concentração de armadilhas para elétrons
 n_{e0} = concentração de elétrons armadilhados no instante t_0

A probabilidade de rearmadilhamento de elétrons é dada pelo produto da seção de choque de rearmadilhamento pelo número de armadilhas disponíveis: $\sigma_a \times (N_e - n_e)$. Se esta probabilidade for muito menor que a probabilidade de recombinação com produção de TL: $\sigma_a \times (N_e - n_e) \ll \sigma_c \times n_b$, então as eq.1.2 e 1.3 se escrevem:

$$I(t) = - \frac{dn_e}{dt} = n_e s_e \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \quad (\text{eq.1.4})$$

Sendo a variação da temperatura, linear no tempo (eq.1.5)

$$T = \beta \times t + T_0 \quad (\text{eq.1.5})$$

a eq.1.4 dá origem a conhecida expressão para curva de TL de cinética de primeira ordem (Randall & Willkins-1945).

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (\text{eq.1.6})$$

onde, considerando-se a possibilidade do portador de carga armadilhado no centro de recombinação, não ser necessariamente um

buraco (hipótese da fig.1.1), tomou-se de uma forma geral n , s , E e N , como os parâmetros relativos ao portador de carga que vai escapar da armadilha, para se recombinar com o outro que ficou preso no centro de recombinação.

Este é um produto de duas exponenciais, onde a primeira está relacionada com a probabilidade de um dado portador escapar da armadilha, e a segunda, com o número de portadores ainda armadilhados. Com o aumento da temperatura, a primeira exponencial cresce enquanto que a segunda decresce, desta forma este produto deve apresentar um pico que será estudado, pela sua forma, mais adiante.

Considerando-se agora, o caso em que:

a) a seção de choque para rearmadilhamento é igual a seção de choque para recombinação ($\sigma_a = \sigma_c$)

b) o número de elétrons armadilhados é igual ao número de buracos armadilhados ($n_e = n_b$)

então, as eq.1.2 e 1.3 podem ser escritas como:

$$I(t) = - \frac{dn_e}{dt} = \frac{n_e^2}{N_e} s_e \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \quad (\text{eq.1.7})$$

Tomando novamente a variação de temperatura linear ($T = \beta \times t + T_0$), e considerando-se a ambivalência deste modelo, para elétrons e buracos, a solução da equação diferencial acima é a expressão (eq.1.8) da TL, para cinética de recombinação de segunda ordem, de Garlik & Gibson (1948).

$$I(T) = \frac{\frac{n_0^2}{N} s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{n_0}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^2} \quad (\text{eq.1.8})$$

De uma forma geral, onde se incluem casos em que as seções de choque não são, nem muito diferentes, nem iguais, mas da

mesma ordem de grandeza, tem-se a cinética de ordem geral, na forma diferencial (McKeever-1985).

$$I(T) = n^b \frac{s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{eq.1.9})$$

cuja solução, desenvolvida para $b \neq 1$, é a expressão para cinética de ordem geral

$$I(T) = \frac{s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_T^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{b/(b-1)}} \quad (\text{eq.1.10})$$

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

Das eq.1.6, 1.8 e 1.10 obtém-se as curvas de TL, características para cada ordem de cinética de recombinação. Quanto maior for a ordem da cinética, maior será a seção de choque para re-armadilhamento de portadores, e mais tempo será gasto até que finalmente se efetue a recombinação TL. Por esta razão, as curvas de TL serão também mais largas e deslocadas para temperaturas mais altas (Levy-1983). Através das mesmas equações, a largura e posição das curvas de TL também estão relacionadas com os valores de \underline{E} e \underline{s} , por isto, até mesmo em se tratando da simples comparação entre duas curvas de TL, torna-se difícil de se dizer, somente pela observação, qual o termo de comparação existente entre as características TL, de uma e de outra curva. Baseado nestas equações, vários métodos foram propostos para o cálculo dos diversos parâmetros envolvidos.

Um fato de especial importância para a dosimetria (e as datações por TL - cap.3), é que enquanto as curvas de TL para uma dada armadilha, com cinética de primeira ordem, são proporcionais entre si, as curvas de TL com cinética diferente de um tem sua forma e posição alteradas, em função da concentração inicial de portadores armadilhados. Levy (1979) fez um estudo sobre curvas de cinética 1 e 2 e mostrou que, caso a cinética não seja 1, medidas que requerem que a emissão de luz seja proporcional a quantidade total de carga armadilha, devem tomar a integral do pico todo, e concluiu que somente a área, e não a altura do pico, deve refletir a radiação absorvida pela amostra. Este é um fato de especial importância para as datações por TL (cap.3), onde trabalha-se normalmente com a altura de picos, para evitar a contribuição de picos satélites instáveis no tempo.

1.2.1 - DECAIMENTO ISOTÉRMICO (TL x t)

A análise, por decaimento isotérmico da TL com o tempo, é feita mantendo-se a temperatura fixa, e suficientemente alta, para que as armadilhas que se deseja estudar permitam uma lenta, porém, observável fuga de portadores de carga.

Para o caso em que a cinética de recombinação é de primeira ordem, sendo a intensidade de TL, $I(t) = n \times p$, onde n é o número de portadores de carga armadilhados no instante t , e p dado pela eq.1.1, pode-se escrever, após integração:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-s t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (\text{eq.1.11})$$

onde I_0 = intensidade de TL no instante t_0 .

Esta equação mostra que mantendo-se a temperatura constante, a intensidade de TL decai exponencialmente, e portanto, um gráfico de $\ln(I/I_0) \times t$, resultará numa reta cuja inclinação será: $-s \exp(-E/kT)$. No caso da cinética não ser de primeira ordem, pode-se obter $I(t)$, a partir da integração da eq.1.9.

1.2.2 - ANÁLISE POR AQUECIMENTO (TL x T)

A análise por TL é feita, normalmente, através da curva de emissão de luz (TL) contra a temperatura (T), e em quase todos os casos T varia linearmente no tempo ($T = \beta \times t + T_0$).

1.2.2.1 - Métodos de Crescimento Inicial da Curva de TL

Este método baseia-se na fato das eq.1.4, 1.7 e 1.9 poderem se reduzir, no início do crescimento da curva de TL, a expressões do tipo,

$$I(t) = A \times \exp \left(- \frac{E}{k T} \right) \quad (\text{eq.1.12})$$

onde: A é uma constante, devido ao fato, de no início do crescimento, n ser praticamente constante. Assim, independentemente da ordem da cinética de recombinação,

$$\ln[I(t)] = \ln A - \frac{E}{k} \times \frac{1}{T} \quad (\text{eq.1.13})$$

Desta forma, na região do começo do crescimento, o gráfico de $\ln [I(t)] \times 1/T$, resulta numa reta cuja inclinação fornece o valor de E .

Este método requer que o pico sob estudo esteja bem isolado de seus vizinhos. Para tal, aplicam-se métodos de "limpeza térmica" que, basicamente, tratam de eliminar, gradativamente, os picos de mais baixas temperaturas.

Dentro das idéias de crescimento inicial e repetidos ciclos de limpeza, Gobrecht & Hofmann (1966) propuseram o método de análise por aquecimento fracionado, onde o aquecimento é feito por muitos ciclos em que a temperatura sobe apenas alguns graus (em cada ciclo n permanece praticamente constante) e volta a se resfriar novamente.

1.2.2.2 - Métodos com alguns pontos da curva de TL

Tomando-se apenas alguns pontos de uma curva de TL, obtida nas condições da eq.1.5, pode-se analisá-la com relação (a) ao seu formato, e (b) à posição do seu máximo (T_{\max}).

- a) O estudo do formato da curva de TL é, basicamente, um estudo de sua simetria, pois a forma da curva está relacionada com os fatores \underline{E} , \underline{s} e \underline{b} . Poucos pontos são usados, geralmente T_{\max} e as meia larguras, tomadas acima e abaixo de T_{\max} . Vários métodos foram propostos para tratar dos diferentes casos de cinéticas de recombinação (ver McKeever-1985).
- b) Tomando-se a posição do máximo de uma curva de TL para diferentes velocidades de aquecimento (β), pode-se calcular os parâmetros \underline{E} e \underline{s} . Para casos em que a cinética é de primeira ordem, tem-se a seguinte relação:

$$\beta E/kT_{\max}^2 = s \exp(-E/kT_{\max}) \quad (\text{eq.1.14})$$

Esta relação é obtida, tomando-se a derivada da eq.1.6, igual a zero. Num caso geral, deve-se zerar a derivada da eq.1.10.

1.2.2.3 - Métodos com a Curva de TL Completa

Nestes métodos, toda a curva de TL é utilizada. Para tal análise tem-se as seguintes opções, onde se considera também o crescimento da temperatura, linear no tempo.

- (a) toma-se o logaritmo da eq.1.9

$$\ln \left(\frac{I(T)}{n^b} \right) = \ln \left(\frac{s}{\beta N} \right) + - \frac{E}{k} \times \frac{1}{T} \quad (\text{eq.1.15})$$

Dada uma curva de TL, \underline{n} é calculado pela área sob a curva. O gráfico, onde se desenha $\ln[I(T)/n^b] \times 1/T$, resultará

numa reta, somente se o valor de b estiver correto. Neste caso, a inclinação da reta fornece o valor de E , e o ponto de intersecção, s/N .

(b) - Ajustes por computador

Através de um computador, pode-se fazer variarem todos os parâmetros (E , s e b) até que se obtenha o melhor ajuste. O critério usado para melhor ajuste é normalmente baseado na menor soma dos quadrados das diferenças percentuais, entre pontos teóricos e experimentais, tomados numa mesma temperatura. Nos cap.2 e 4, a aplicação deste método será acompanhada de detalhada discussão, pois neste trabalho foram desenvolvidos vários programas computacionais para tal finalidade. Reforçando esta escolha, McKeever (1985) faz extensa comparação entre os vários métodos disponíveis e recomenda o ajuste por computador, para cálculos mais confiáveis.

Finalmente resta dizer que todos estes métodos são passíveis de erro, sempre que houver a presença de picos satélites não isolados, por isto, recomenda-se uma reflexão sobre a próxima seção.

1.3 - BREVE ESTUDO SOBRE O DESLOCAMENTO DE T_m x β : UM NOVO EFEITO

Mostrou-se, na eq.1.14, que a posição (T_m) dos picos de TL depende da velocidade de aquecimento (β). Vários autores tem comentado que T_m desloca-se para temperaturas mais altas, à medida que se aumenta a velocidade de aquecimento (β). No entanto, esta equação foi pouco explorada e pouco se disse sobre as novas formas dos picos, e sobre suas novas posições relativas. Para se desenvolver uma maior percepção, com relação a estes pontos, realizou-se um pequeno ensaio gráfico usando-se o LiF, por ser um conhecido exemplo de cinética de recombinação de primeira ordem. Foram tomados os picos 2 e 3, segundo resultados e nomenclatura de Sagastibelza & Rivas (1981). Os resultados reportados por estes autores, para $\beta = 0,27^\circ\text{C/s}$, foram:

pico 2	$E_2 = 0,69\text{eV}$	$s_2 = 10^7 \text{ s}^{-1}$	(tab.1.1)
pico 3	$E_3 = 1,08\text{eV}$	$s_3 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$	

Neste trabalho, resolveu-se a equação transcendental 1.14, para os dois picos da tab.1.1, onde foram tomados valores de β compreendidos no intervalo de 0,25 a 1°C/s. Na fig.1.2, a temperatura do máximo de cada pico é mostrado em função de β .

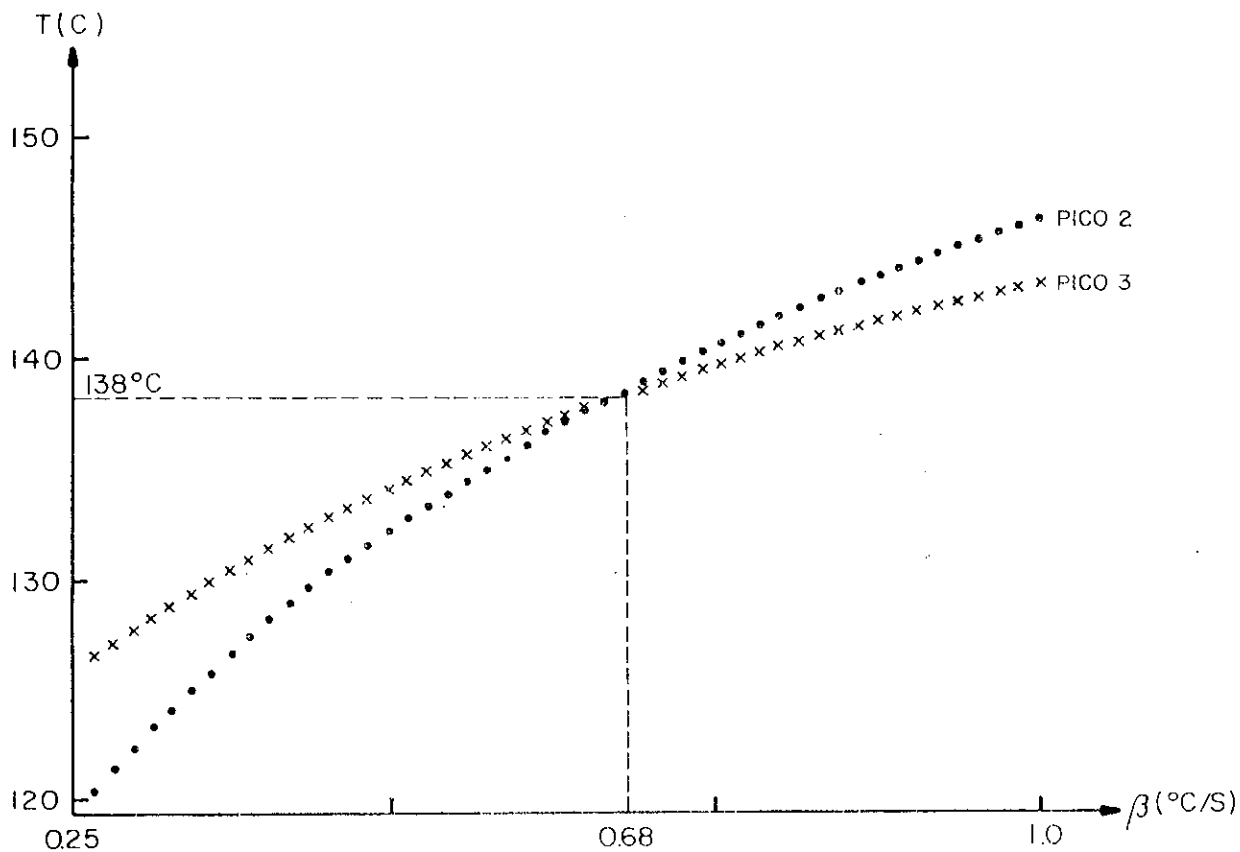


Fig.1.2 - Posição do máximo dos picos 2 e 3 do LiF, segundo dados de Sagastibelza & Rivas (1981), em função de várias velocidades de aquecimento (β).

Observa-se então, que na verdade, não existe necessariamente, a consagrada hierarquia da TL, onde os picos são conhecidos (numerados) pela ordem em que se apresentaram em algumas experiências. Em outras palavras, caso outras velocidades venham a ser praticadas, esta ordem, para alguns picos, pode ser invertida. Neste caso, o pico 2 ($E = 0,69 \text{ eV}$; $s = 10^7 \text{ s}^{-1}$), para $\beta > 0,68^\circ \text{C/s}$, deveria ser chamado pico 3, e apenas para $\beta < 0,68^\circ \text{C/s}$, deveria ser, realmente, chamado de pico 2!

Devido ao fato desta inversão nunca ter sido mencionada na literatura e, estar relacionada com a velocidade (de aquecimento), esta será referida, neste trabalho, por: Efeito Turbo-TL.

Na fig.1.3, é mostrada a evolução dos picos 2 e 3 da tab.1.1, em forma e posição, para diversos valores de β . Observa-se que a variação destes valores, dentro de um intervalo perfeitamente praticável, experimentalmente, resulta na inversão da posição relativa entre estes dois picos, tornando duvidosa a sua nomenclatura.

Independentemente dos valores reportados por Sagastibelza e Rivas (1981) estarem corretos, este estudo mostra que, variando-se β , seria, em princípio, possível resolver-se picos de TL que estariam completamente sobrepostos (mesmo T_m para ambos, para um dado valor β_0). Excluindo-se o presente caso, onde o Efeito Turbo-TL seria perfeitamente observável (caso se verifiquem os dados da tab.1.1), restaria saber se em outros casos, β não seria inviável devido a questões práticas do tipo: contato térmico com a placa aquecedora, e condutividade térmica da própria amostra. No entanto, talvez estes problemas possam vir a ser superados, empregando-se outras técnicas de aquecimento, p.e. Laser de CO_2 . Desta forma poderia surgir um Novo Método, que se somaria aos Métodos de Limpeza Térmica (seção 1.2.2), para a decomposição de um espectro de TL em seus picos elementares. Disto resultariam análises mais confiáveis a respeito dos parâmetros TL (E , s e b), conforme a metodologia de ajustes gráficos, apresentada no cap.4.

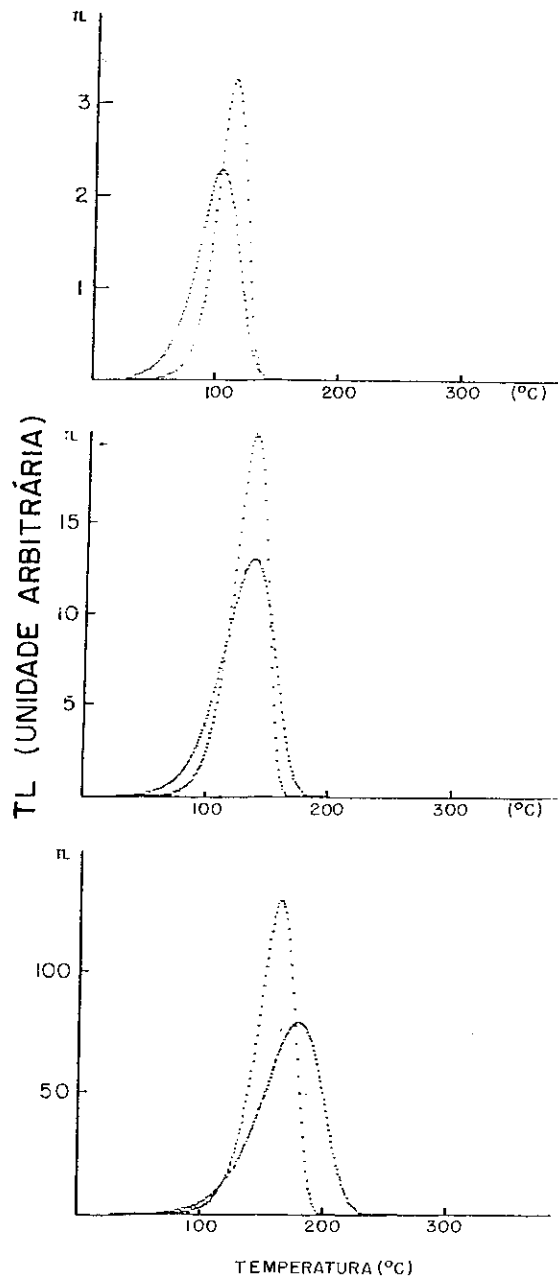


Fig.1.3 - Ilustração do Efeito Turbo-TL (Inversão da Posição Relativa de Picos de TL devido à variação da velocidade (β) de aquecimento): Evolução dos picos 2 e 3 do LiF (tab.1.1), para (a) $\beta = 0,1^\circ\text{C/s}$, (b) $\beta = 0,68^\circ\text{C/s}$ e (c) $\beta = 5^\circ\text{C/s}$.

C A P Í T U L O 2

INSTRUMENTAÇÃO: MONTAGEM DE UM LABORATÓRIO DE TL

Os resultados apresentados neste trabalho são fruto de grande esforço no sentido de se ter um laboratório capaz de realizar: (a) medidas acuradas e de alta confiabilidade e (b) adequado tratamento de dados. Neste capítulo serão apresentados alguns itens mais relevantes na montagem deste laboratório que conta com: um moderno aparelho computadorizado de TL; sistema computadorizado para monitoramento de temperaturas, uma de suas principais linhas de pesquisa (ver cap.4); sistema de processamento de dados, com variado software voltado para a TL e tarefas de apoio.

2.1 - ESTUDOS PRELIMINARES

Para que fosse possível compreender e melhorar um aparelho de que se dispunha, construído artesanalmente pelo prof. G. Valladas do Centre des Faibles Radioactivités - Gif sur Yvette, França, realizou-se primeiramente um estudo dos fundamentos da instrumentação da TL.

2.1.1 - UM APARELHO LEITOR DE TL BÁSICO

Um aparelho leitor de TL é basicamente um equipamento que aquece uma amostra, observando simultaneamente a luz por ela emitida. Compõe-se de um sistema controlado de aquecimento e de um sistema de detecção da luz que a amostra emite ao ser aquecida (fig.2.1).

2.1.1.1 - Sistema de Aquecimento da Amostra

O sistema de aquecimento da amostra é composto por:
a) um forno, normalmente resistivo, em atmosfera inerte, o que impede a produção de luz via quimioluminescência, com a

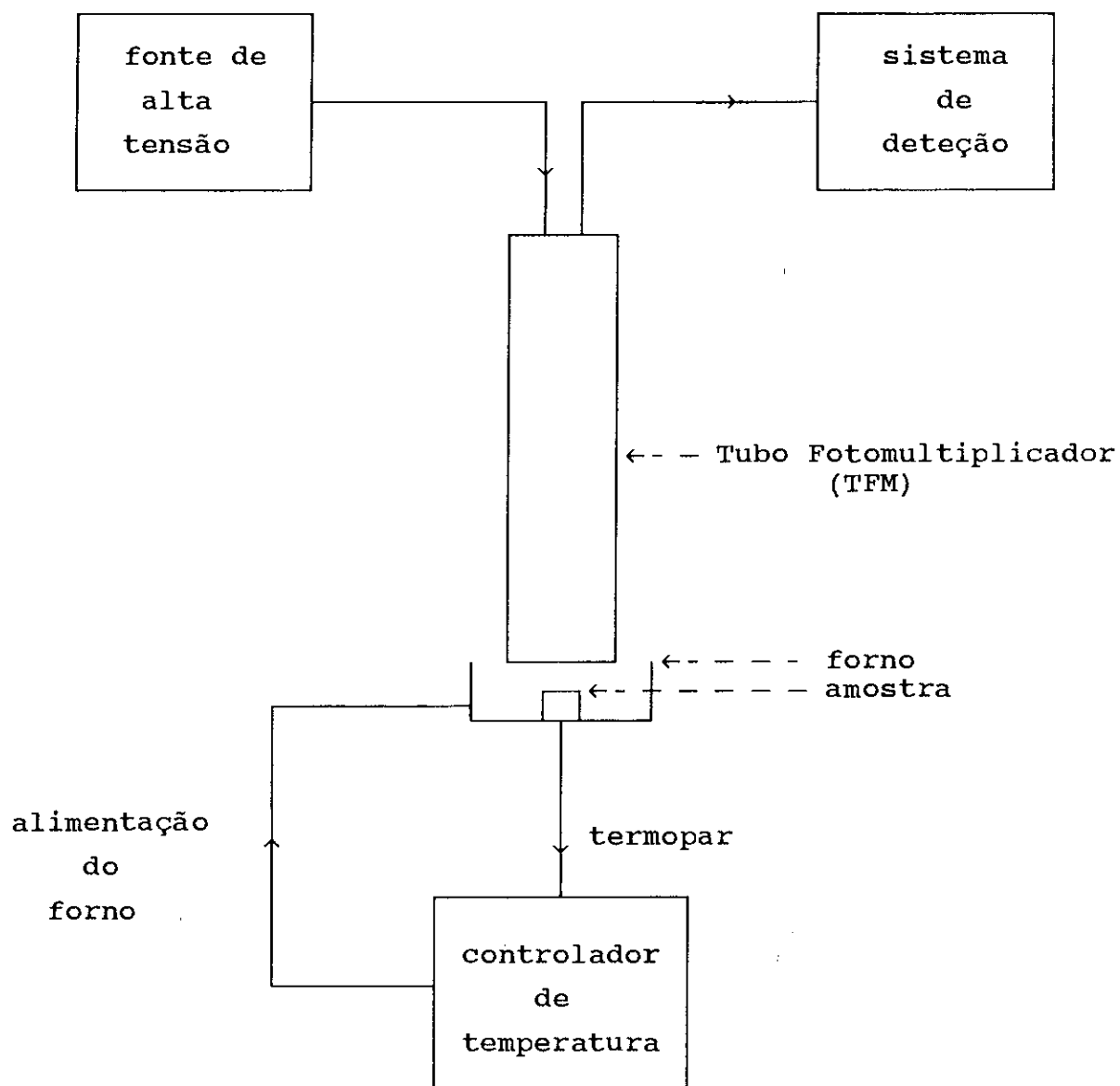


Fig.2.1 - Diagrama de um aparelho básico de leitura de TL

conseqüente alteração da amostra. Em outras palavra, a atmosfera neutra impede uma possível reação do oxigênico atmosférico com a amostra.

b) um controlador de temperatura que observa a temperatura do forno através de um termopar, gerando então correntes elétricas, que aplicadas à alimentação do forno, fazem com que sua temperatura siga um programa de aquecimento, normalmente linear no tempo ($Temp = \beta \times t$).

A linearidade do aquecimento é muito importante, quando se deseja estudar parâmetros característicos das armadilhas através de equações que tratam da dinâmica do processo, conforme visto no cap.1. Embora este também seja o nosso caso, convém lembrar que para aplicações puramente dosimétricas, e neste caso podemos incluir a dosimetria usual e as datações (arqueológicas e geocronológicas), o aquecimento linear não é de fundamental importância. Desde que o aquecimento seja reproduzível, pode-se calcular a dose de radiação depositada, através da simples comparação de áreas, sob as curvas de TL (ou alturas de picos quando a cinética for de primeira ordem), para diferentes doses conhecidas de radiação. Estas considerações também poderiam ser entendidas em termos das equações do cap.1 onde a velocidade de aquecimento seria em princípio uma função genérica $\beta = f(t)$.

2.1.1.2 - Sistema de Detecção de Luz

O Sistema de Detecção de Luz de um aparelho leitor de TL é tecnológica e conceitualmente mais complicado que o Sistema de Aquecimento. É composto por um Sensor de Luz e por um Processador de Sinais.

2.1.1.2.1 - Sensor de Luz

A luz emitida por amostras termoluminescentes se dá, geralmente, nos comprimentos de onda da luz visível e parte do UV próximo. Nestas condições, o sensor mais sensível de que se dispõe é o Tubo Fotomultiplicador (TFM). Seu princípio de

funcionamento baseia-se no efeito Fotoelétrico que permite transformar a energia dos fótons incidentes em energia cinética de elétrons que são arrancados de uma superfície (Fotocatodo). No processo de absorção da luz, parte da energia dos fótons se perde para que o elétron possa vencer a Função de Trabalho caracteristicamente baixa do Fotocatodo, mas, uma vez livre, o elétron passa a ser acelerado pela ação de uma série de "dinodos" que apresentam entre si diferenças de potencial da ordem de 100 V (por isso, os TFM precisam ser alimentados com alta tensão). Cada vez que um elétron se choca com um dinodo, perde sua energia cinética produzindo, no entanto, vários outros elétrons livres, uma vez que a Função de Trabalho dos dinodos também é propositalmente baixa. Desta forma produz-se um efeito de cascata que acaba por gerar no seu último estágio, grosseiramente estimando, cerca de 10^6 elétrons para cada fóton incidente no fotocatodo, o que já significa um pulso de corrente suficientemente grande para ser detectável no anodo (último dinodo). Este é o Sinal de Saída do TFM. O fato de tanto a absorção fotoelétrica da luz quanto a emissão secundária dos dinodos serem estocásticos, dá origem a um ruído que não pode ser evitado.

O sinal de saída, devido à incidência de luz no fotocatodo, conforme processo descrito acima, é chamado de Sinal Luminoso. Existem, no entanto, outros processos que podem resultar também em sinais de saída e, neste caso, recebem o nome de Sinais de Escuro ou Correntes de Escuro. Os processos que podem gerar estes sinais são principalmente (ver apêndice B): emissão termoiônica e de campo elétrico, interação com radiações ionizantes e pulsos iônicos

2.1.1.2.2 - Processador de Sinais

O sistema de processamento dos sinais provenientes do TFM é o meio através do qual se obtêm informações sobre a intensidade de luz incidente sobre o fotocatodo. Este sistema será tanto melhor quando maior for a relação entre o sinal e o ruído

por ele fornecida. A precisão das medidas de luz através de TFM está vinculada aos ruídos inerentes ao sistema de medidas, mas é importante salientar-se que, por ruído, deve-se entender uma flutuação estatística, observada quando uma variável estocástica é amostrada, e não, simplesmente, o valor absoluto da corrente de escuro.

A natureza discreta dos sinais de saída dos TFM permite que o processamento destes sinais seja feito através de duas concepções filosóficas diferentes: Integração de Pulsos e Contagem de Fótons.

- Integração de Pulsos

A integração de pulsos é um processo onde se associa a intensidade de luz que incide sobre o fotocatodo com a carga elétrica acumulada em um capacitor, normalmente compondo um circuito R-C. Todos os pulsos que chegam ao último dinodo têm sua carga elétrica somada (integrada) e, por isto, este sistema não diferencia sinais gerados no fotocatodo daqueles gerados durante o estágio de amplificação (ruídos de escuro).

- Contagem de Fótons

Este é o sistema de processamento de sinais que resulta em melhor relação sinal/ruído, porque pode diferenciar o sinal do ruído, conforme discutido na seção anterior, através da análise da altura de seus pulsos. Por tratar dos pulsos separadamente, está livre da inércia, característica dos sistemas integradores, oferecendo, portanto, maior resolução entre picos de TL.

Pode-se, também, considerar um sistema híbrido, onde, primeiramente, os pulsos são tratados individualmente, eliminando-se os pulsos muito altos e os muito baixos, e depois integrados. Este sistema tem a vantagem de também eliminar ruídos, sendo eletronicamente mais simples e econômico, mas, por outro lado, tem a desvantagem de apresentar inércia em sua resposta.

2.1.2 - O APARELHO DISPONÍVEL & MELHORIAS REALIZADAS

O aparelho construído pelo prof. Valladas (ver seção 2.1), em sua versão original, pode ser descrito pela fig.2.1. Uma análise detalhada foi realizada sobre cada um de seus módulos, e algumas modificações foram introduzidas, conforme apresentado a seguir:

2.1.2.1 - Controlador de Temperatura

Seu controlador de temperatura baseia-se em um transformador de núcleo saturável, onde um enrolamento terciário, comandado pela diferença entre a temperatura programada e a temperatura real, satura parcialmente o núcleo, produzindo no enrolamento secundário uma tensão, tanto menor quanto maior a saturação. Este sistema apresentava um bom funcionamento no que diz respeito à parte de potência, mas a linearidade de sua rampa de referência interna, apresentava bom comportamento apenas para algumas velocidades de aquecimento (β). Trocou-se, então, esta parte do circuito por um sistema integrador de carga semelhante ao da fig.2.11.

2.1.2.2 - Processador de Sinais e Aquisição de Dados

O sistema processador dos sinais, de um TFM Phillips XP 2230 que compunha o aparelho, consistia em sistema híbrido (contagem + integração de pulsos - ver seção 2.1.1.2.2). A saída era aplicada diretamente na entrada Y de um registrador X-Y, enquanto que a temperatura era registrada no eixo X. Com este sistema, a escolha, a priori, da escala do registrador gráfico era de fundamental importância, pois poderia resultar numa figura muito pequena ou, no que seria pior, numa figura maior que os limites do papel, implicando na completa perda da análise e amostra. A comparação entre medidas que resultavam em figuras razoáveis também não era simples, devido ao fato das escalas não serem muitas vezes adequadas.

Para a aquisição de dados digitalizados, decidiu-se aproveitar um velho analisador multicanal Nuclear Data (512 canais) que tinha acoplado a si, uma perfuradora de fita de papel Tally. A solução encontrada acha-se esquematizada na fig.2.2.

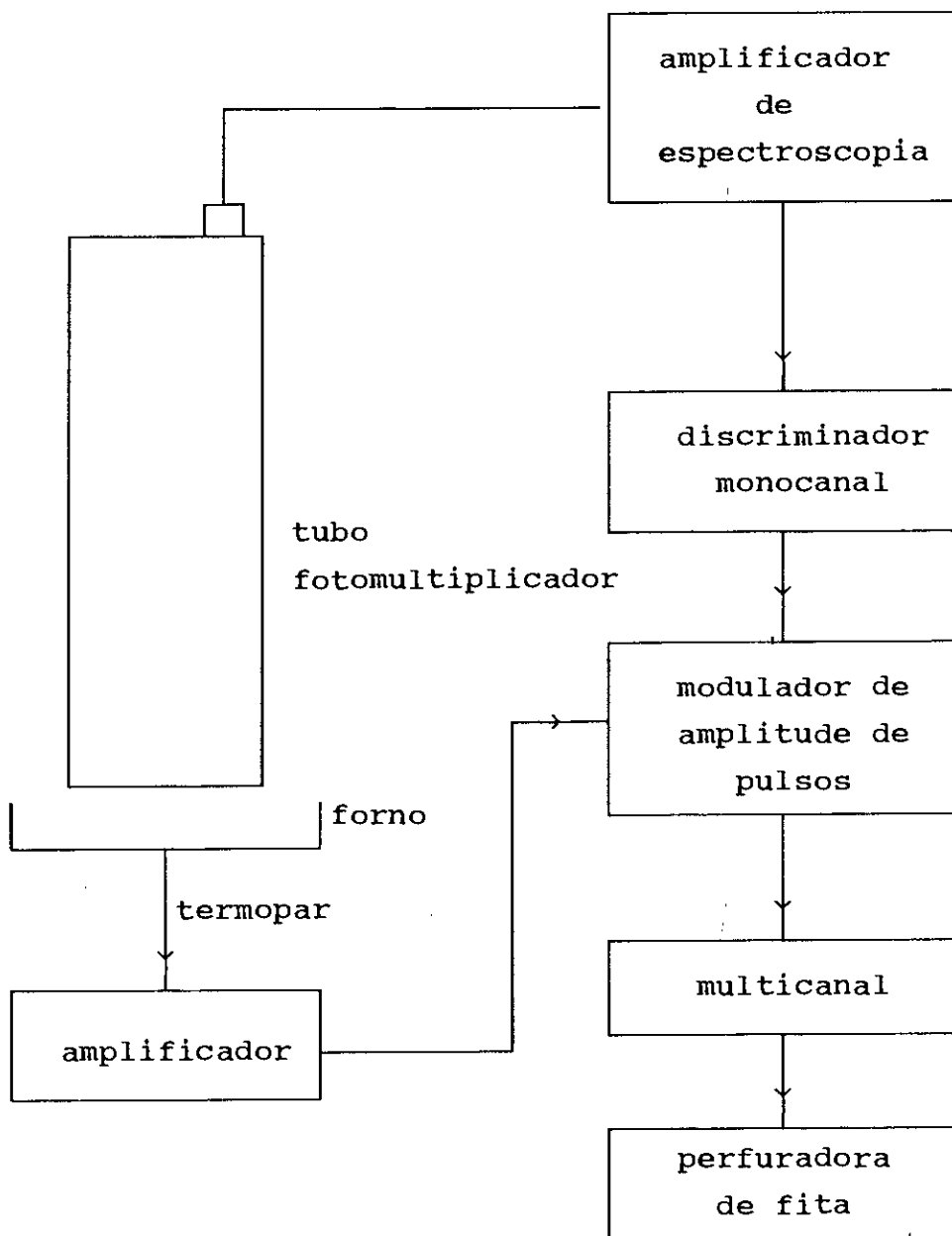


Fig.2.2 - Sistema de aquisição de dados via multicanal

Dentro desta idéia tem-se os seguintes passos:

- o sinal do TFM é tomado diretamente sobre o anodo e amplificado por um amplificador espectroscópico. Um capacitor (colocado em série) isola a alta tensão do anodo;
- o sinal amplificado é aplicado à entrada de um discriminador monocanal, seguindo o esquema de um sistema de contagem de fótons;
- paralelamente aos dois passos acima, a tensão do termopar é amplificada por um amplificador, também construído para este trabalho;
- os pulsos relativos à contagem de fótons e a tensão amplificada do termopar são aplicados às entradas do modulador de amplitude (apêndice C). Este modulador emite pulsos de saída, cuja altura é proporcional à tensão do termopar e, cujo número é proporcional ao número de pulsos na entrada;
- os pulsos resultantes do modulador são aplicados ao multicanal. Desta forma, cada canal fica associado à uma temperatura e sua contagem, à intensidade de TL naquela temperatura.

2.1.2.3 - Apreciação dos Resultados

Embora este sistema tenha exigido freqüentes calibrações, para compensar desvios eletrônicos ("drift") do multicanal, foi de grande valia na aquisição de dados referentes ao capítulo 3, que foram posteriormente transferidos e processados num computador de grande porte.

2.2 - CONSTRUÇÃO DE UM APARELHO LEITOR DE TL COMPUTADORIZADO

2.2.1 - AS RAZÕES DO PROJETO

O desenvolvimento de um trabalho de pesquisa acaba, naturalmente, por estabelecer demandas cada vez maiores sobre a qualidade dos próprios sistemas de medida e de análise de resultados. Desta forma, no desenvolvimento deste trabalho, tornou-se desejável um sistema de medidas de TL que reunisse todas

as propriedades pretendidas para o sistema anterior (seção 2.1.2) com novas funções, enumeradas abaixo. Neste projeto duas importantes qualidades serão muito prestigiadas: confiabilidade e praticidade. Pode-se, então, enumerar as seguintes características:

- aquisição de dados numéricos, para posteriores cálculos;
- maior resolução de picos, muitas vezes prejudicada pela inércia característica dos sistemas integradores de corrente;
- proteção contra excesso de luz no TFM sem perda da amostra (ver seção 2.2.1), muitas vezes escassa ou de difícil preparação como no caso das irradiações β a altas doses, conforme será visto no cap.3 deste trabalho;
- proteção contra perda de dados devido à má escolha inicial da escala do registrador gráfico, o que também acarreta perda de amostras e de tempo;
- auto calibração para permitir a comparação de medidas ao longo do tempo, durante o qual se alteram as características do TFM e da eletrônica periférica; e
- análise espectral da luz através de filtros óticos.

A informatização de laboratórios de TL tem aberto grandes perspectivas em vários setores de pesquisa básica e aplicação, por exemplo, os cálculos de parâmetros de armadilhas via ajuste de dados (p.e. Mohan & Chen - 1970) podem ser considerados (McKeever-1985) como dos mais eficazes. Cálculos de dose depositada em Dosímetros Termoluminescentes (TLD) também têm sido feitos com limites mínimos cada vez mais baixos e com maior precisão. Além disto existe a tendência de se eliminar a necessidade de tratamentos térmicos de baixa temperatura (Moscovitch et al. - 1984), o que possibilita ainda a determinação do tempo decorrido entre a exposição à radiação e a leitura do dosímetro (Moscovitch - 1986). A técnica da Análise TL Fracionada, cujas vantagens apontou-se no cap.1, deixa de ter uma de suas maiores limitações: a grande quantidade de cálculos envolvidos, que, embora muito tedioso para um pesquisador, passa agora a ser rapidamente executada por microcomputadores. Outras vantagens introduzidas pelo uso de microcomputadores serão evidenciadas por

este próprio trabalho.

2.2.2 - PROJETO DE UM APARELHO MICROCOMPUTADORIZADO

Tendo-se em vista as características desejadas para o aparelho de TL, apresentadas na seção 2.2.1, procurou-se sintetizar estes ideais em termos de fluxogramas, que são uma forma muito clara de se mostrarem, simultaneamente, quais são as funções desejadas e como elas se interligam.

2.2.2.1 - Fluxograma de Funções do Aparelho TL.

Na fig.2.3 e 2.4 são apresentadas as funções que o aparelho de TL deverá cumprir. Em síntese, deseja-se que inicialmente se possa, opcionalmente, fazer-se a calibração de todo o sistema eletrônico, o que também fornecerá importantes informações complementares a respeito da estabilidade do aparelho (ver seção 2.2.3). Quando se começa uma medida de TL propriamente dita, deve-se fornecer ao computador as seguintes informações básicas: velocidade de aquecimento e temperatura máxima a ser atingida. Durante o aquecimento o computador apresentará cada leitura em tela gráfica e tela texto e poderá: ou trocar filtros óticos, realizando assim uma análise espectral de bandas; ou cuidar para que sempre haja um filtro atenuador de banda inteira, colocado de forma a fazer com que a intensidade de luz TL não seja demasiada. Ao atingir a temperatura máxima o computador interrompe o aquecimento e apresenta o resultado em nova escala, segundo escolha do operador. Depois é oferecida a possibilidade de se imprimir em os resultados, e/ou mostrar-se a curva de aquecimento (Txt), e/ou a derivada desta. Em seguida os resultados são gravados em disco e o sistema volta ao ponto de partida.

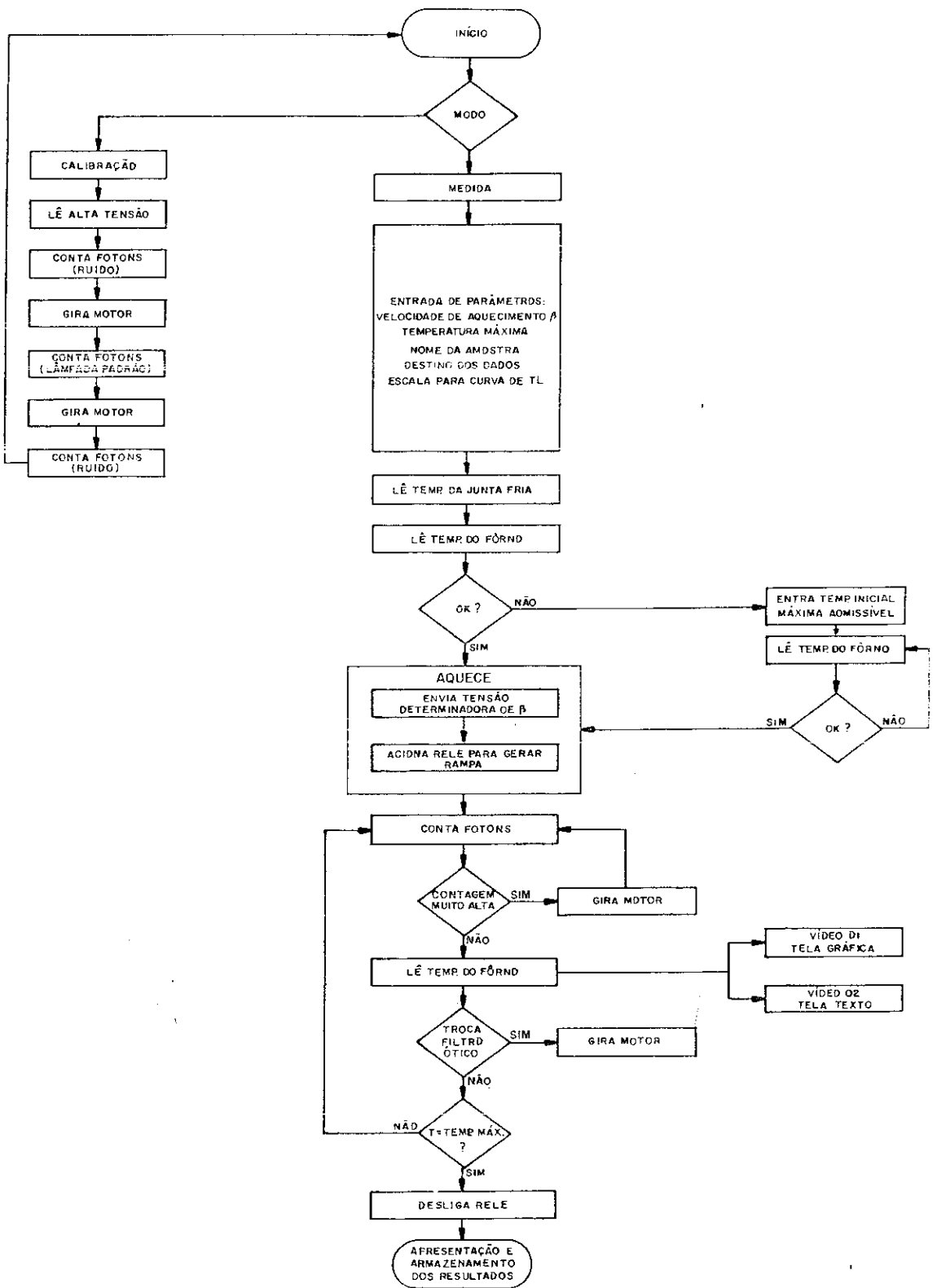


Fig.2.3 - Fluxograma de funcionamento do aparelho de TL

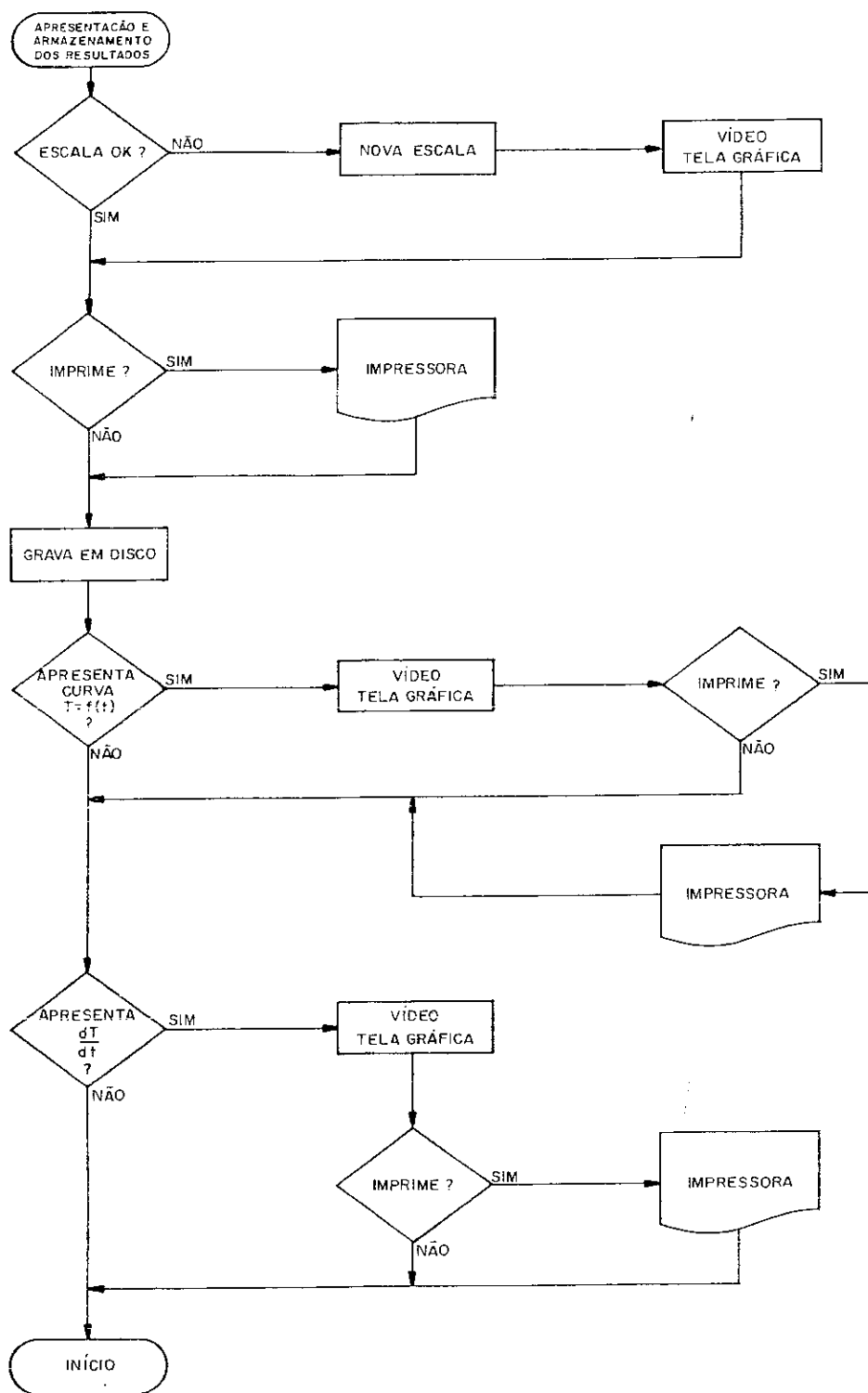


Fig.2.4 - Fluxograma do sistema de aquisição e apresentação dos resultados

Para que todas estas funções fossem realizadas, decidiu-se pela montagem do aparelho conforme diagrama da fig.2.5.

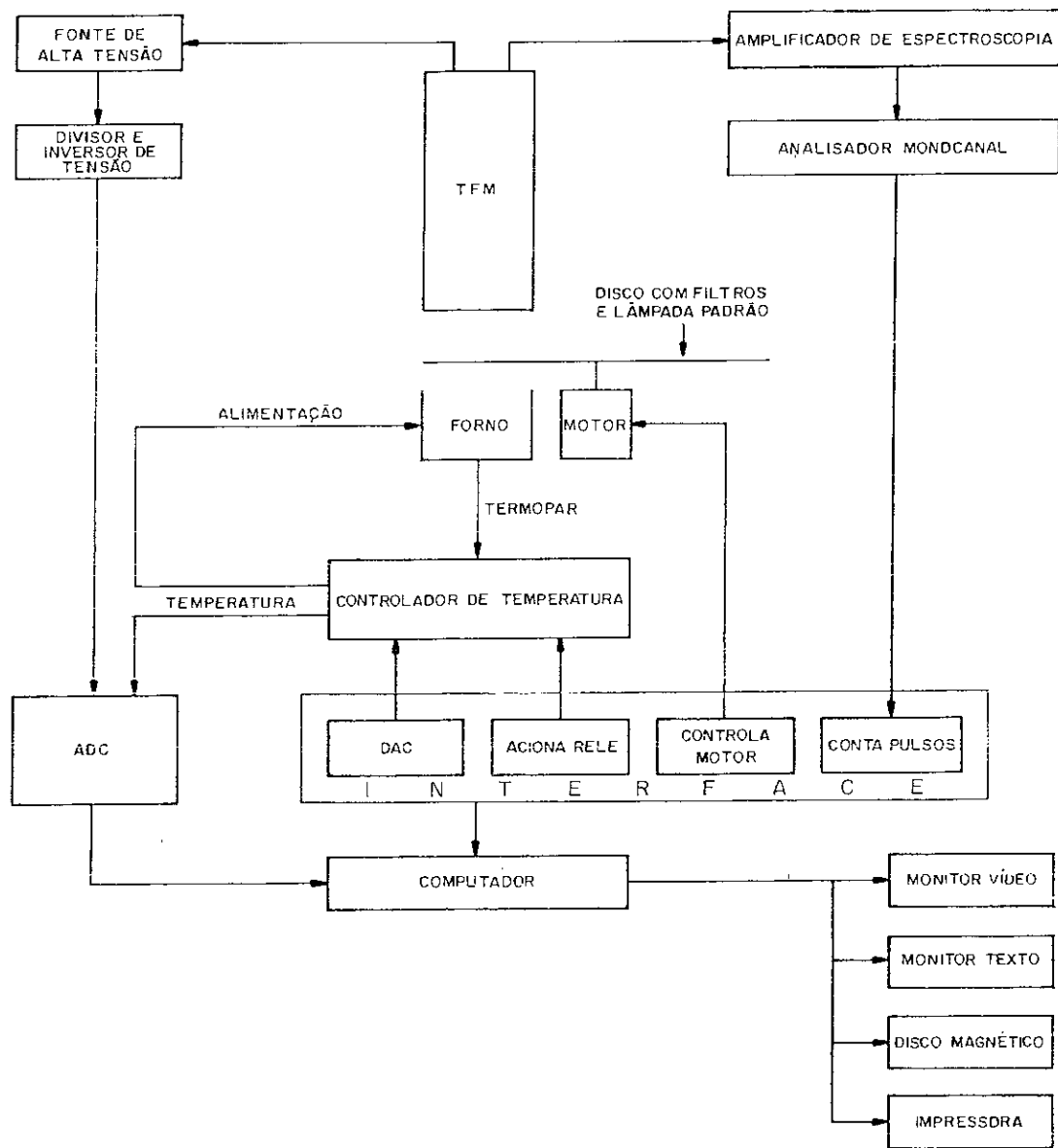


Fig.2.5 - Diagrama da montagem do aparelho de TL

2.2.2.2 - Escolha do Computador

Conforme dito anteriormente, um aparelho leitor de TL compõe-se basicamente de um sistema de aquecimento da amostra e um sistema de detecção de luz. É, portanto, um equipamento relativamente barato quando comparado com aqueles empregados normalmente na física experimental. Apesar do seu baixo custo, este aparelho não é produzido pela indústria nacional e assim, por necessidade de nosso laboratório e visando, ainda que de uma forma muito distante, a eventual industrialização deste produto, projetou-se um sistema de medidas TL que mantivesse, no seu essencial, o melhor compromisso possível entre o preço e a qualidade. Dentro deste espírito é que escolheu-se, como microcomputador gerenciador da experiência, o Apple II com cartão CP/M.

2.2.2.3 - Projeto da Interface entre o Computador e Aparelho TL

Para que o aparelho fosse comandado pelo microcomputador foi necessário desenvolver uma interface que possuísse as seguintes funções:

Funções de ENTRADA

- 1) contagem de pulsos
- 2) leitura de temperatura do(a)
 - .forno (transdutor : termopar)
 - .junta fria do termopar (transdutor : diodo)
- 3) leitura da alta-tensão de alimentação do TFM

Funções de SAÍDA

- 4) sinal para acionar o relé de partida do aquecedor
- 5) pulsos para comandar um motor de passos
- 6) sinal analógico determinador da velocidade de aquecimento

Funções INTERNAS

- 7) contagem de tempo

A existência de um Conversor Analógico-Digital (ADC) comercial (ANAMED-AM13), capaz de satisfazer os itens 2 e 3, que tratam da leitura de tensões elétricas, pode, no entanto, simplificar este projeto. Decidiu-se construir uma placa-interface capaz de satisfazer os itens restantes, concentrando ainda várias funções comuns à instrumentação e controle de experiências (Souza et al - 1989), tais como:

- contador de pulsos TTL;
- contador de tempo ("timer");
- gerador de tensão analógica (DAC) com resolução de 12 bits;
- controles eletro-mecânicos (motor de passo e relés).

2.2.2.3.1 - HARDWARE

Neste projeto, grande importância foi dada à confiabilidade e à facilidade de implementação deste equipamento, assim como à disponibilidade de seus componentes no mercado nacional.

A interface projetada é composta de dois módulos interligados por um cabo plano de 24 vias e dois cabos coaxiais. O primeiro módulo, mostrado no esquema da fig.2.6, consiste em uma placa compatível com o barramento Apple (50 pinos) e contém um circuito integrado (CI) 8253 (programmable counters), três CI-74374 (Latch de 8 bits), um conversor Digital-Analógico (DAC) 7541 da Bechman e alguns circuitos integrados TTL para decodificação e "driver". O segundo módulo é uma caixa onde estão os 12 conectores tipo RCA para as saídas das linhas lógicas (4 para o comando do motor de passo e 8 para comando de relés ou outros dispositivos - note que no esquema da fig.2.6 existem ainda disponíveis, para futuras implementações, 7 bits de controle) e 2 conectores tipo BNC para a entrada de pulsos TTL e saída de tensão analógica.

O CI-8253 (Intel) reúne 3 contadores de 16 bits (3 x 65536 contagens). Pode ser programado para operar em 4 modos diferentes em uma faixa de frequência de 0 a 2MHz. Neste sistema opera-se com dois contadores ligados em cascata (operando no modo

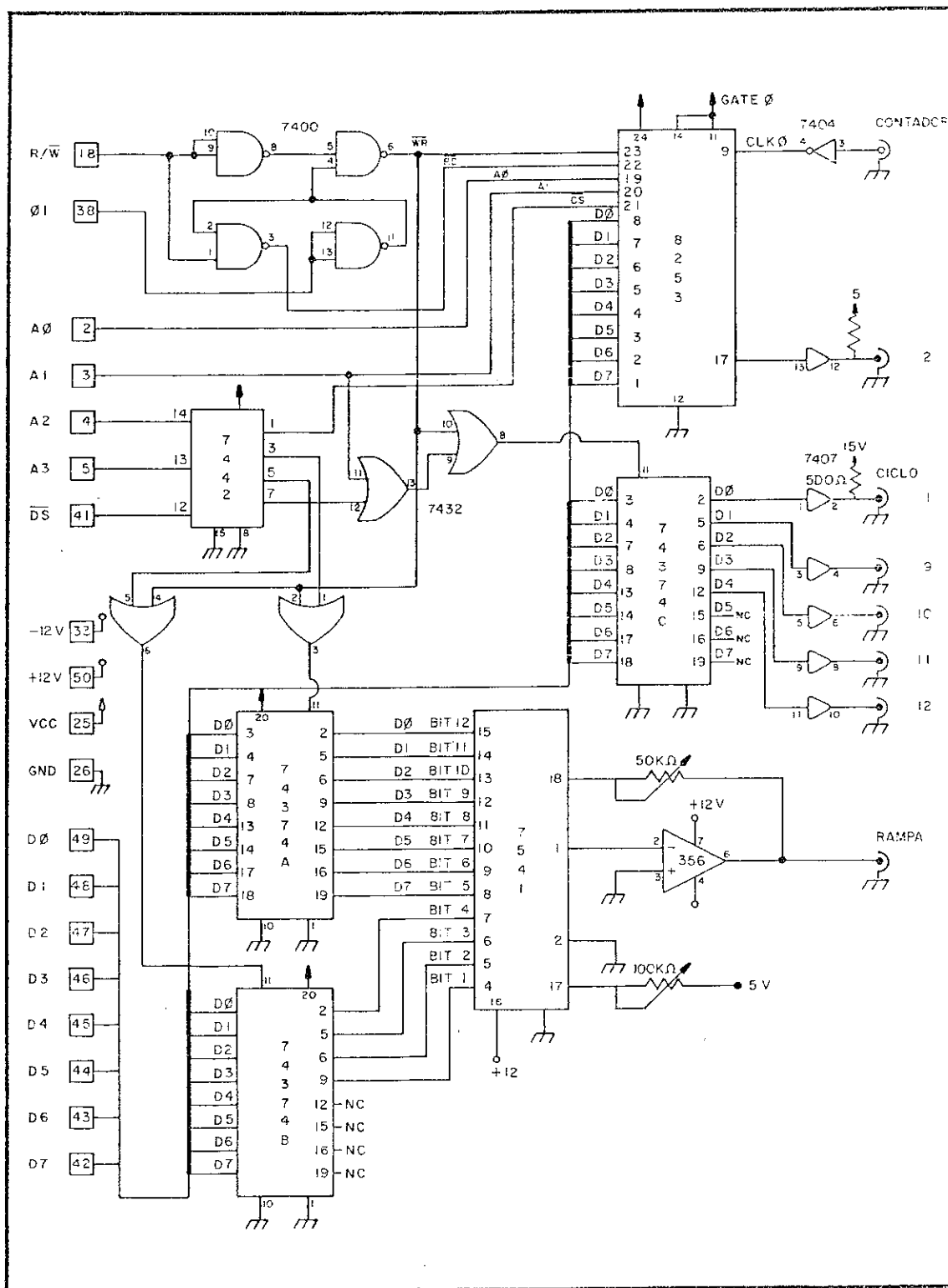


Fig.2.6 - Esquema da interface contadora de pulsos, conversora digital-analógico (DAC), contadora de tempo (TIMER), controladora de motor de passo e acionadora de relés.

3 e 0) que atuam como contadores de tempo real, cujo final está indicado através de uma saída para dispositivo de sinalização. Com um "clock" de 1 MHz, estes contadores podem cobrir intervalos de tempo de décimos de segundo a horas. O contador restante (programado no modo 0) atua como um contador de eventos em taxas de até 2MHz. Por esta razão, sua conexão com o módulo exterior é feita através de cabo coaxial.

2.2.2.3.2 - SOFTWARE Básico

A programação (software) do sistema foi desenvolvido em linguagem Turbo Pascal e nas linguagens de máquina do 6502 e do Z80 (ver apêndice A). Trata-se, basicamente, de se escrever em os comandos de controle, tais como: tensão do DAC; modo de operação do contador; sequência de controle do motor de passos; posição dos relés e leitura dos módulos contadores, nos seus respectivos endereços.

Na rotina de Controle do Motor de Passo e Relés temos um único endereço de escrita, pois um mesmo "latch" é usado para este controle. Usamos, então, uma máscara para que as duas funções fôssem operadas independentemente. O comando dos relés é do tipo liga/desliga, enquanto que o comando do motor de passo, menos simples, requer que se leve em consideração a seqüência correta de pulsos de energização das bobinas. O motor utilizado (1,8 graus/ passo) necessita de 4 bits para realizar uma seqüência completa, deste modo restam, neste "latch", 4 bits que são utilizados para o acionamento de relés.

No projeto implementado tem-se a seguinte configuração: BYTE DE COMANDO = RRRMMMMR, onde cada bit R comanda um relé e os bits M comandam o motor, segundo seus níveis lógicos. Assim para se comandar o motor sem afetar os relés deve-se mascarar (11100001 Hex=255) o conteúdo do "latch" para, então, se acrescentar o byte correspondente ao passo da seqüência de movimentação.

A rotina de programação dos módulos contadores consiste em inicializá-los, escrevendo nos registros de comando os

respectivos modos de operação: modo 0 (Interrupt on Terminal Count) para o contador 0 que executa a contagem de pulsos, modo 3 (Square Wave Rate Generator) para o contador 1 e modo 0 para o contador 2 que, combinados, fazem a contagem de intervalo de tempo real, usando a base de tempo do micro. Devido a características próprias das linhas de escrita do barramento do Apple esta operação foi executada em linguagem de máquina do 6502 e encontra-se esquematizada no diagrama de blocos da fig.2.7. Os resultados de contagens (pulsos ou timer) são obtidos lendo-se as posições de memória \$9300 e \$9301.

2.2.2.4 - Escolha do Tubo Fotomultiplicador

A escolha do TFM sofreu forte influência da experiência de alguns laboratórios europeus que trabalham com a TL. Os professores, R.Visocekas (Paris VI), A.Wintle (Cambridge e Oxford), P.Townsend (Sussex), M.Schvoerer (Bordeaux III), bastante conhecidos no campo da TL, foram consultados, no ano de 1985, e deram suas opiniões. Com excessão do último, todos usavam e recomendaram TFM 9924QB fabricado pela THORN EMI. No entanto, não parece haver contradição de opiniões, pois os aparelhos do laboratório de TL de Bordeaux eram bastante antigos.

Este TFM realmente reúne qualidades desejáveis para um aparelho de TL, pois, além de ser, segundo o próprio fabricante, destinado a sistemas de contagem de fótons, é o que reúne o melhor conjunto de características dentre os demais modelos destinados também à contagem de fótons que aparecem no catálogo da EMI. As principais propriedades desejadas são:

- baixa corrente de escuro à temperatura ambiente : 0,2nA, dispensando sistema de refrigeração;
- alta sensibilidade : 2000 A/lm;
- resposta espectral centrada em aproximadamente 360 nm sendo quase insensível na região do IV (infra vermelho), o que diminui a contribuição da radiação de corpo negro devido às altas temperaturas do forno e amostra;

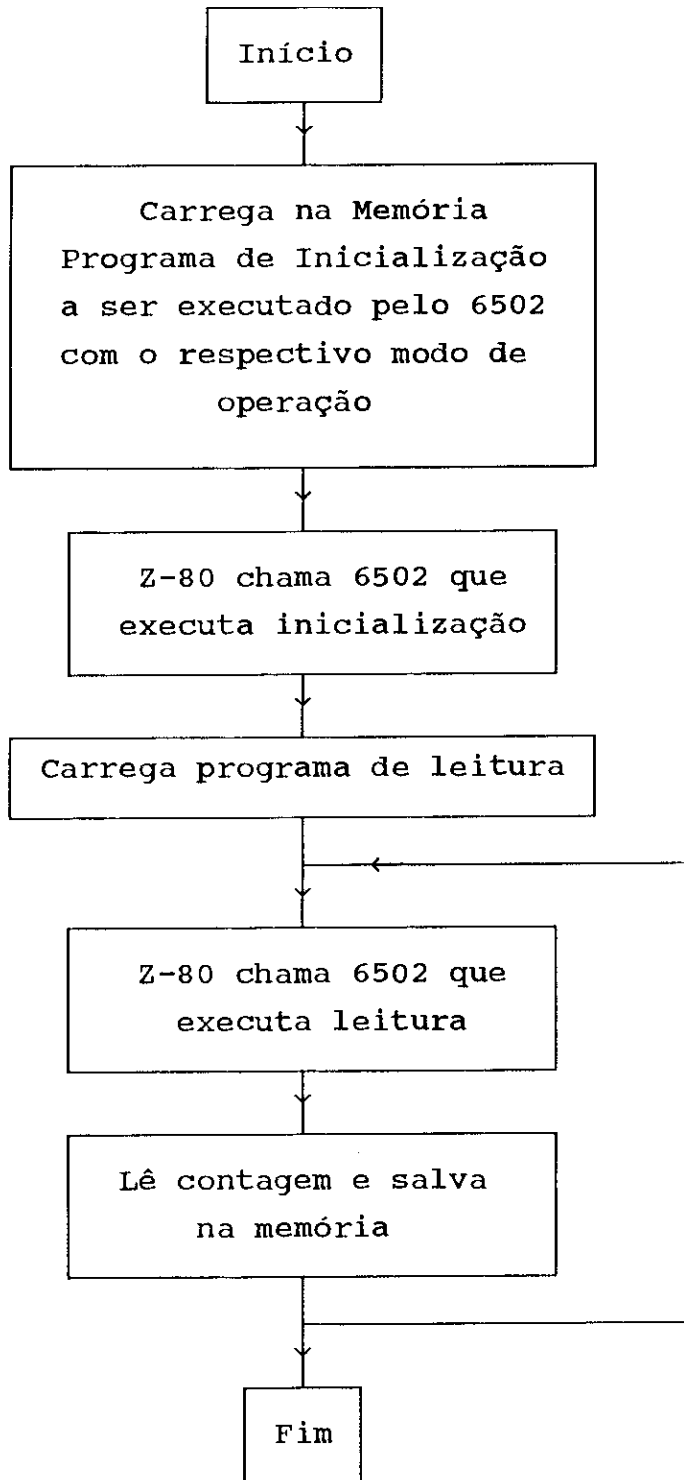


Fig.2.7 - Fluxograma do Programa de Acionamento dos Contadores

- diâmetro de 30mm, o que é suficientemente grande para enxergar um bom ângulo sólido, mas sem o exagero que produziria aumento da corrente de escuro devido ao aumento da superfície do fotocatodo (ver seção 2.1.1.2.1).

2.2.2.5 - Projeto do Chassis, Forno, Filtros & Auto Calibração

O chassis do aparelho TL (fig.2.8) é a peça central de toda a experiência. É uma caixa completamente vedada à luz ambiente exceto pelo encaixe onde se acopla o TFM. Dentro desta caixa estão montados o forno, um banho térmico para leitura da temperatura da junta fria do termopar, um transformador de corrente para alimentação do forno, o sistema automático de troca de filtros & atenuadores óticos e de calibração do aparelho.

O TFM tem um diafragma de máquina fotográfica acoplado junto ao seu fotocatodo, o que lhe permite ser removido sem a necessidade de se desligar a alta-tensão, pois um sistema de encaixe, também desenvolvido para este projeto, obriga que o diafragma esteja fechado para que se retire o TFM do orifício por onde se acopla com o chassis do aparelho. Anéis de borracha ("O-rings") colocados neste orifício tornam todo o conjunto completamente vedado à luz, quando o TFM está nele encaixado.

A troca de filtros, assim como a auto-calibração do aparelho, é executada por um disco em cuja periferia estão fixados os filtros e uma lâmpada padrão que é basicamente um sal de U que fluoresce a cada decaimento radioativo. Este disco é preso diretamente sobre o eixo de um motor de passo que recebe instruções do microcomputador a respeito do que se deve se posicionar entre a amostra e o TFM, a cada instante: filtros ou lâmpada de calibração. Por ocasião das análises os filtros não estavam disponíveis e, portanto, não foram utilizados. Os sistemas, mecânico, hardware e software gerenciador destas funções mostraram-se plenamente satisfatórios na calibração do aparelho.

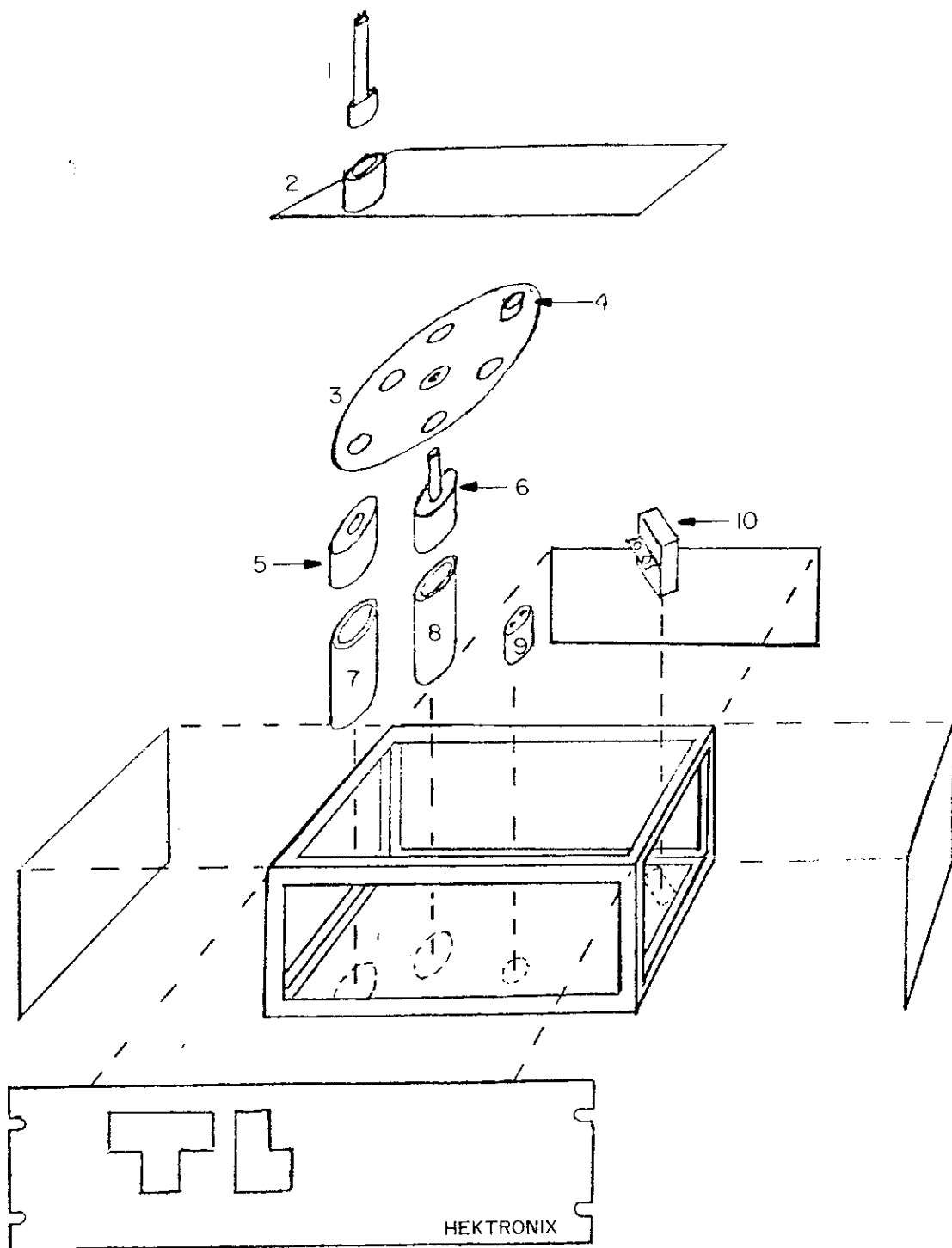


Fig.2.8 - Chassis do aparelho de TL: 1) TFM; 2) encaixe do TFM com o aparelho, 3) disco onde são colocados filtros e lâmpada padrão; 4) lâmpada padrão; 5) forno; 6) motor de passo; 7) suporte do forno; 8) suporte do motor; 9) banho térmico para junta fria do termopar e diodo sensor de temperatura; 10) transformador para alimentação do forno

Este projeto seguiu os padrões de medidas de Módulo Rack de tal forma que o chassis do aparelho pode ser instalado num rack juntamente com os equipamentos periféricos que participam também do aparelho TL. Preferiu-se, no entanto, instalar-se o chassis em baixo de uma mesa, com um orifício que permite a passagem do TFM, proporcionando máximo conforto para o operador.

- O Forno

Em experiências de TL, deseja-se muitas vezes um rápido aquecimento e/ou um rápido resfriamento da amostra (dezenas de graus por segundo), enquanto que, em outras vezes, um aquecimento mais lento (cerca de $0,1^{\circ}\text{C/s}$) pode ser desejável. Para cobrir todas estas possibilidades, decidiu-se aquecer a amostra por meio de uma fita resistiva que apresenta baixa capacidade térmica e pode ser portanto, aquecida e resfriada rapidamente sem maiores problemas. Para otimizar o contato térmico, a amostra (alguns miligramas) é depositada diretamente sobre a fita aquecedora que, para desempenhar também o papel de porta-amostras, tem uma largura de aproximadamente 7mm e espaçamento entre contactos elétricos de aproximadamente 10mm, como mostrado na fig.2.9. A fita aquecedora foi construída em Molibdênio com uma espessura de 0,1 mm. Sua resistência elétrica, calculada a partir de medidas de corrente e tensão, está apresentada na fig.2.10 em função da temperatura. Esta fita foi cortada de forma a apresentar uma espécie de lingueta que, com sua ação de mola, mantém um termopar tipo K (cromel-alumel) preso e em contato térmico com a parte central de onde se posiciona a amostra. Durante o aquecimento, todo o conjunto constituído pela fita aquecedora, termopar, contactos elétricos e amostra, são mantidos em atmosfera neutra de Argônio ou Nitrogênio, o que impede a sua oxidação.

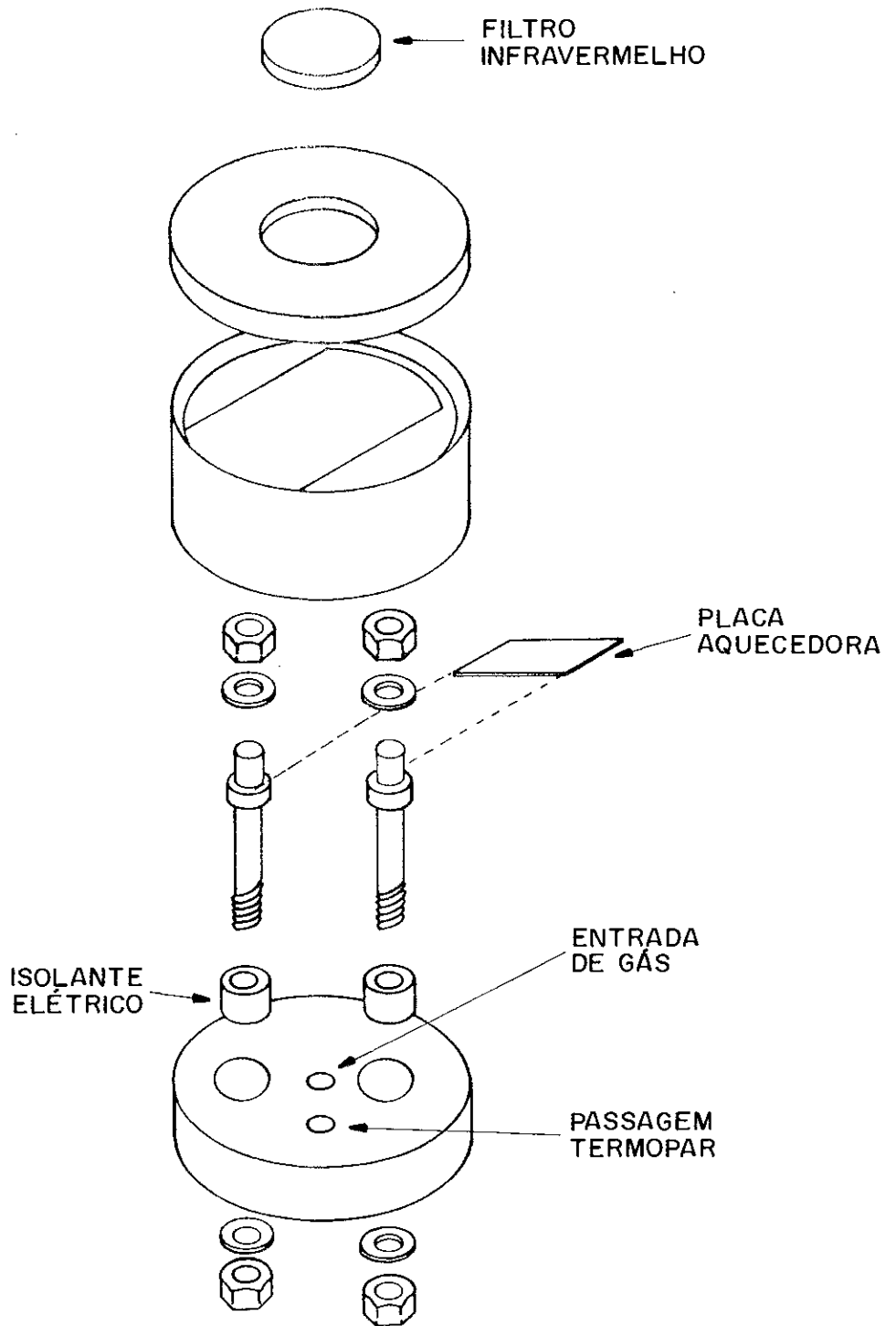


Fig.2.9 - Forno do aparelho de TL

O projeto do forno (fig.2.9) baseou-se nas seguintes características:

- pequeno volume interno, para permitir a instalação de uma atmosfera neutra com maior rapidez e economia de gás;
- facilidade de manutenção, permitindo um fácil acesso para inspeção e eventual troca de fita aquecedora ou termopar.

Devido ao fato da temperatura ser variável no tempo, todos os contatos térmico envolvidos são de grande importância, para a correta leitura da temperatura. O mau contato térmico amostra-placa aquecedora desloca os picos de TL para temperaturas mais altas, pois as amostras sentem a temperatura com um certo atraso. De forma contrária, o mau contato térmico termo par-placa aquecedora desloca os picos de TL para temperaturas mais baixas, pois a amostra já estaria emitindo luz correndente a uma temperatura que o termopar só viria sentir posteriormente. Para

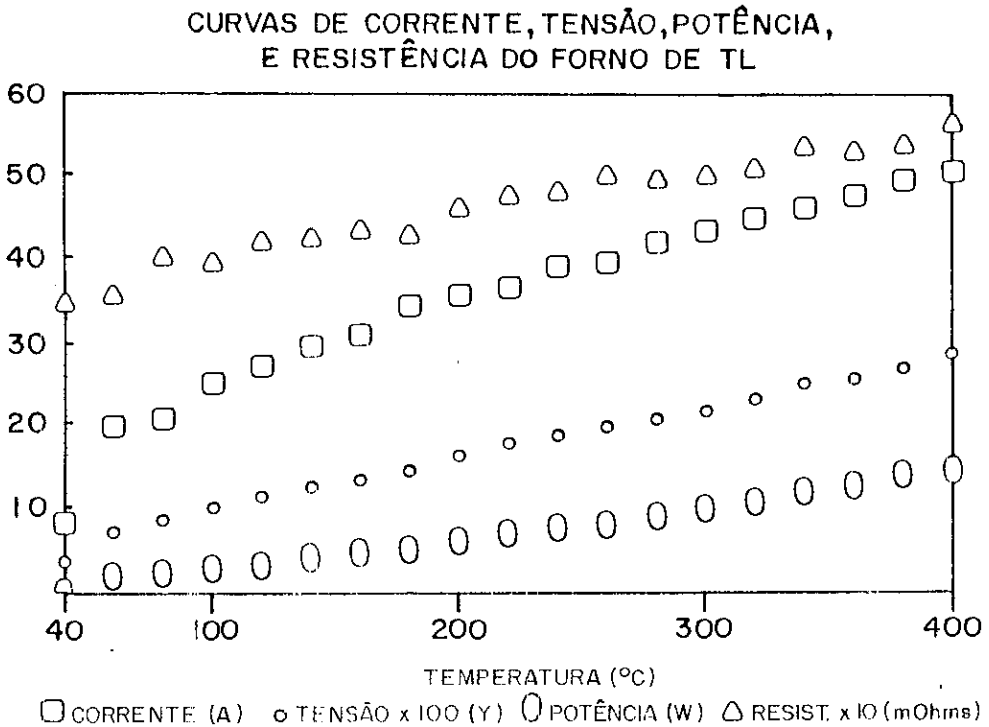


Fig.2.10 - Curvas de corrente, tensão, potência e resistência elétrica do forno do aparelho de TL.

melhorar este contato térmico, um pequeno pedaço de Zn (ponto de fusão em aproximadamente 430°C) foi fundido no local, de forma a moldar-se ao longo da fita e em torno do termopar. Por precaução, quanto a possíveis deformações da placa aquecedora, o forno foi recozido à 435°C, a cada 20 medidas aproximadamente.

2.2.2.6 - Projeto do Controlador de Temperatura

Nesta seção será apresentado o controlador de temperatura desenvolvido para fazer com que o forno descrito na seção 2.2.3.5 pudesse ser aquecido até cerca de 450°C. Conforme será mostrado, este controlador é comandado por um microcomputador Apple, através da interface apresentada na seção 2.2.3.3.

Entre a temperatura ambiente e 450C, o termopar cromel-alumel apresenta uma curva de força eletromotriz, suficientemente linear com a temperatura, para que sejam desnecessárias correções de linearidade.

Para dimensionamento do controlador de temperatura estimou-se, através da fig.2.10, que a dissipação máxima de energia, para se aquecer rapidamente o sistema à 450C, seria de aproximadamente 30 Watts, aos quais juntou-se uma margem de erro de 50%. Posteriormente esta estimativa mostrou-se bastante razoável.

Considerou-se duas diferentes filosofias para o controle de temperatura: controle por transformador de núcleo saturável e; controle por triac. A escolha foi pelo segundo processo devido à maior facilidade de se encontrar triacs no mercado e também ao fato do controlador ficar, assim, mais leve.

O esquema da fig.2.11 foi desenvolvido para realizar o controle de temperatura do aparelho de TL. Neste projeto, o sinal do termopar é amplificado e comparado com uma rampa de referencial (gerada internamente ou externamente). O amplificador do sinal do termopar trabalha de forma diferencial, para se eliminar os sinais transientes da linha, resultantes (ou não) do disparo do triac. O resultado da soma de tensões (termopar amplificado + rampa) aciona, então, um controlador tipo

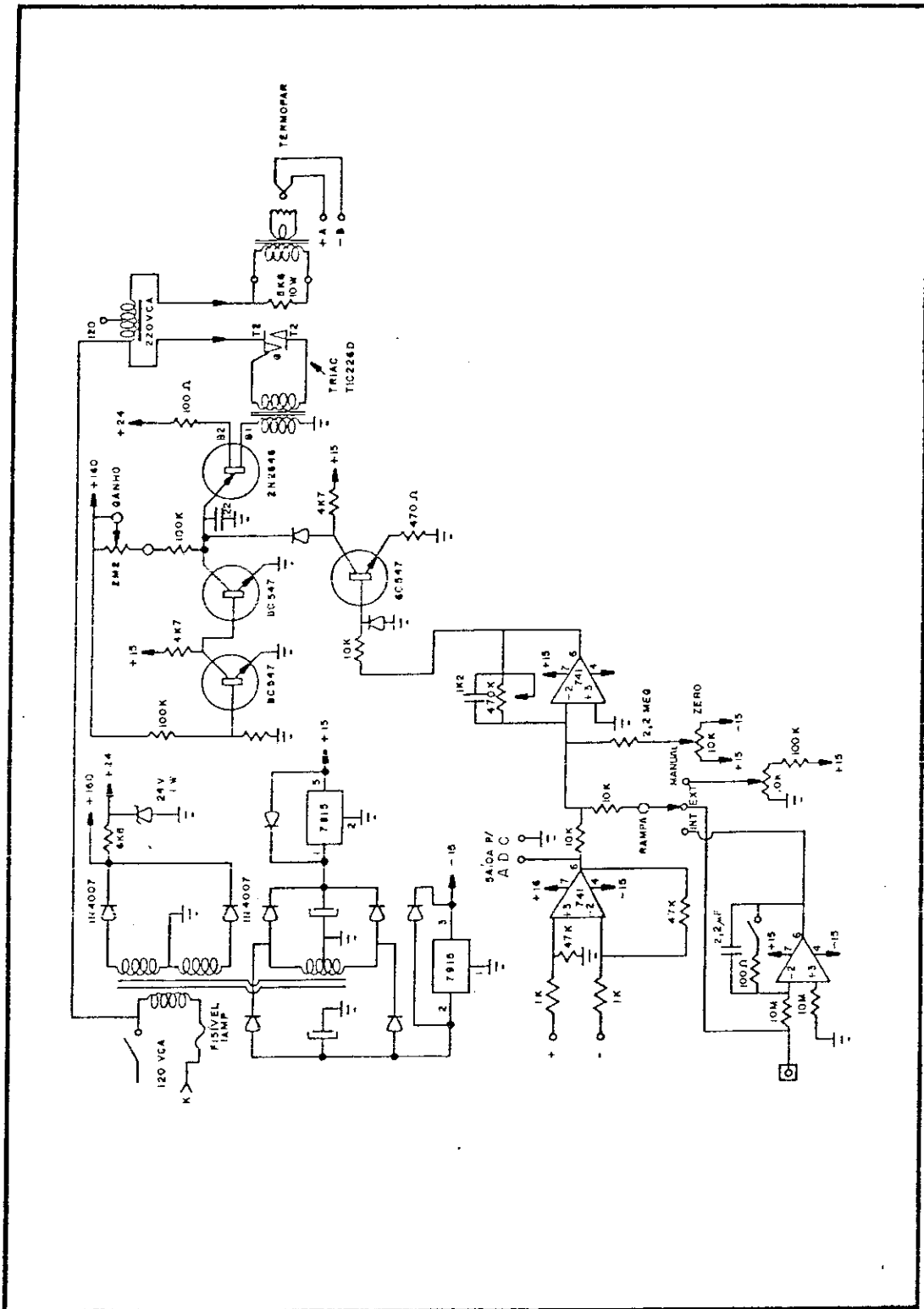


Fig.2.11 - Esquema do controlador de temperatura do aparelho de TL

rampa-pedestal que determina o ângulo de disparo do triac. Portanto, controlando-se a rampa de referência, controla-se o forno e então, tem-se duas possibilidades:

Referência Interna (INT-fig.2.11) - o momento de partida é dado pelo acionamento do relé R1 (via computador), e a velocidade de aquecimento é dada pela tensão fornecida pelo DAC (em função de β escolhido pelo operador). Neste caso o aquecimento é sempre linear.

Referência Externa (EXT-fig.2.11) - a referência é gerada externamente podendo ser uma rampa ou qualquer outra função, o que dá margem à análise TL pela técnica do aquecimento fracionado (cap.1).

A posição MANUAL na fig.2.11, ajuda na manutenção e calibração do controlador.

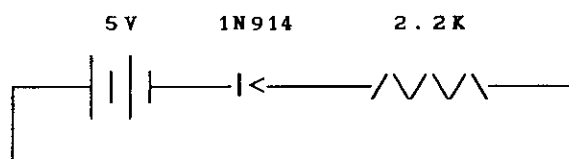
Quando polarizados diretamente e em regime de condução, os diodos apresentam uma diferença de potencial, entre seus terminais, que é função da corrente elétrica que por eles circula e também da temperatura ambiente. Para a determinação da temperatura absoluta da amostra sem que a junta fria precisasse estar constantemente mergulhada em água e gelo, utilizou-se de um sistema onde a temperatura da junta fria é lida por um diodo (1N914). Este diodo apresenta boas características para medidas de temperatura (sensibilidade e linearidade), variando a aproximadamente -2mV/C , conforme mostrado na fig.2.12. Desta forma o computador lê através do ADC: a temperatura da junta fria e a informação que vem do termopar depois de amplificada, pois a amplificação diferencial (do controlador) não permite que nenhuma das entradas esteja ligada à terra. Depois disto o computador pode fazer as devidas correções e encontrar a temperatura do forno.

2.2.3 - CALIBRAÇÃO DO APARELHO

- Calibração do diodo de leitura da temperatura da junta fria

A calibração do diodo 1N914 foi feita através de uma fonte de 5V e um resistor $2,2\text{K}\Omega$ para limitar a corrente em

aproximadamente 2mA (o valor exato não importa desde que seja mantido fixo), conforme circuito abaixo. Seu procedimento detalhado será descrito na seção 2.3.1 (ver diodo 3), mas por ora deseja-se salientar que a mesma fonte (CI 7805) e o mesmo resistor devem acompanhar o diodo quando em uso, para evitar possíveis desvios de valores nominais, devido à troca dos componentes por outros equivalentes.



Tomando-se a tensão nos terminais de um diodo e variando-se a temperatura, obteve-se a sua curva de calibração. Posteriormente este diodo foi incorporado ao aparelho de TL, juntamente com o resistor e a fonte usados na sua calibração.

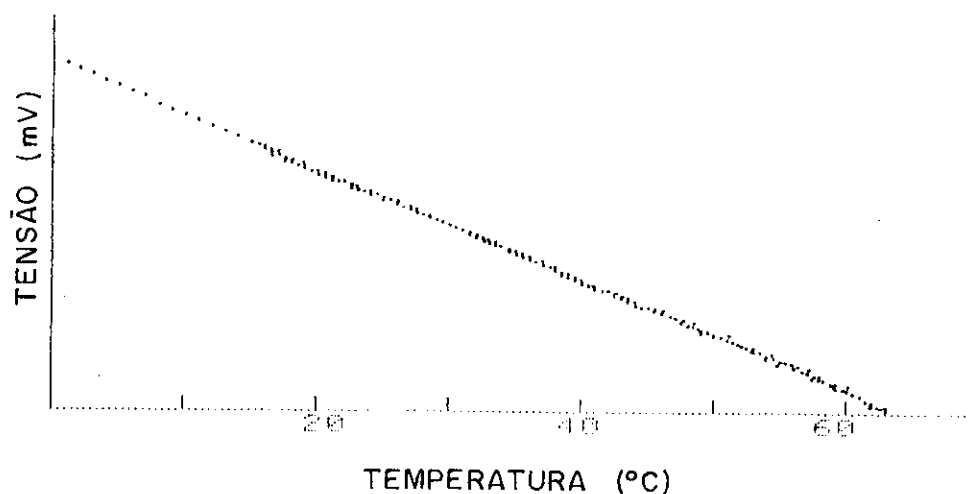


Fig.2.12 - Curva de Calibração do diodo leitor da temperatura da junta fria do termopar do aparelho de TL.

O resultado da calibração permite que se escreva a seguinte relação entre Tensão do diodo e Temperatura:

$$\text{Temp} = (631,9 - \text{Tensão(mV)}) / 2,175$$

Esta equação foi posteriormente incorporada ao programa TL de aquisição de dados (seção 2.4.1)

- Calibração do amplificador diferencial do termopar

A calibração do amplificador do termopar (fig.2.11) foi feita colocando-se o controlador na posição Manual e várias temperaturas foram selecionadas através do uso do potenciômetro. Para cada temperatura leu-se, simultaneamente, a tensão do termopar, através de um multímetro de 4,5 dígitos, e a tensão de saída do amplificador, estabelecendo-se, assim, a relação procurada entre a entrada e a saída.

- Calibração do sistema de contagem de fótons

A calibração do sistema de contagens de fótons é feita com relação a uma lâmpada padrão. Esta lâmpada é um sal de U que fluoresce a cada decaimento radioativo e por isto tem uma intensidade de luz constante em condições ambientes. Recomenda-se a calibração do aparelho antes de cada medida de TL, pois variações no ganho do amplificador espectroscópico, na definição da janela do discriminador monocanal, na alta tensão ou mesmo devido ao envelhecimento do TFM podem alterar significativamente a taxa de contagens de fótons.

Os valores observados a cada calibração são:

RUÍDO DE FUNDO - É a corrente de escuro. Seu conhecimento permite calcular o ULP (definido abaixo) e detectar pequenas anormalidades eventuais do tipo: mal acoplamento entre TFM e Chassis, temperatura ambiente muito alta (acima de 25°C), ruídos eletrônicos por problemas de terra, etc;

ULP - uma Unidade de Lâmpada Padrão. É o valor médio das contagens obtidas quando a lâmpada padrão é exposta ao TFM. Seu valor (em eventos/s) é extremamente dependente da alta tensão no TFM e das regulagens do amplificador espectroscópico e analisador monocanal.

DISPERSÃO - É o desvio quadrático médio das contagens com relação à ULP. Estabelece um termo de comparação com a estabilidade do sistema de contagem de fótons ao longo do tempo.

2.2.4 - RESULTADO E CONCLUSÕES SOBRE O DESEMPENHO DO APARELHO TL

Alguns testes preliminares puderam comprovar o bom desempenho deste aparelho. Na fig.2.13 mostra-se como se comportam as contagens ao longo de um aquecimento (2°C/s) em que o TFM esteve em sua posição de leitura, mas com o diafragma fechado. Observa-se a completa ausência de interferência entre o sistema de controle de temperatura e o sistema de contagem de fótons, o que seria de se esperar caso os disparos do triac estivessem interferindo via rede de alimentação.

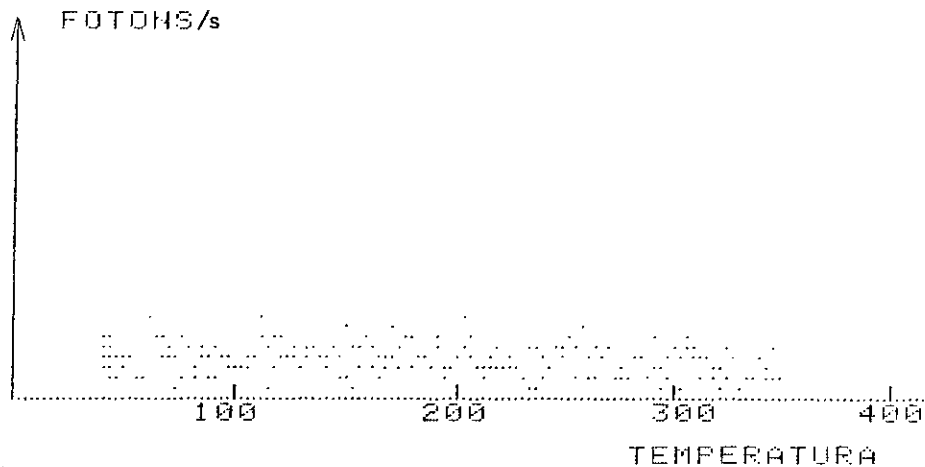


Fig.2.13 - Varredura de temperatura até 350°C com TFM fechado e em posição de leitura. A contagem constante mostra que o sistema de aquecimento não interfere com o sistema de detecção de luz.

No desenvolvimento deste trabalho, apenas aquecimentos lineares no tempo ($T=\beta \times t$) foram praticados e, assim, especial atenção foi dispensada à qualidade deste aquecimento, conforme mostrado na fig.2.14.

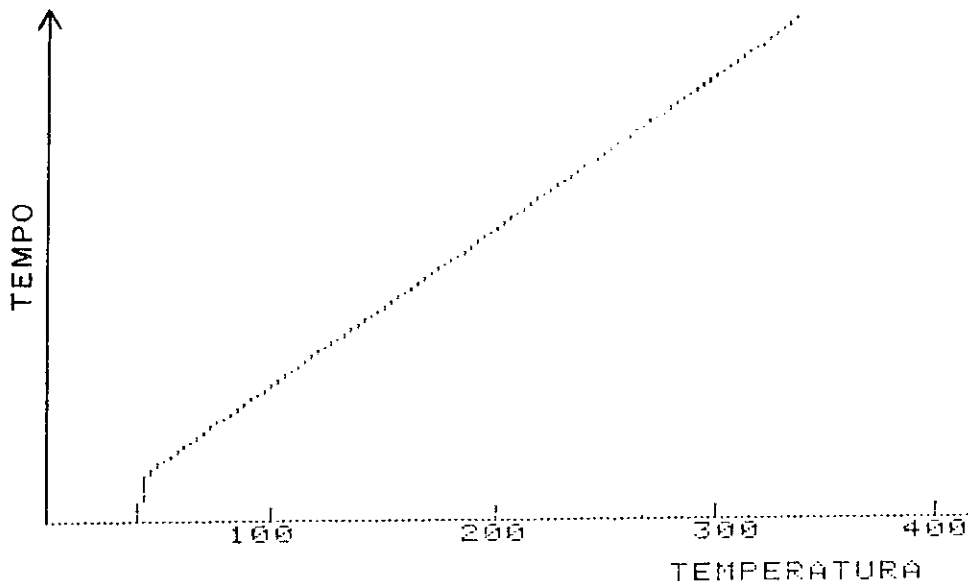


Fig.2.14 - Curva de temperatura x tempo para $\beta=2^{\circ}\text{C/s}$.

Observa-se, na fig.2.14, que o aquecimento é bastante linear. Outros estudos de linearidade, cobrindo velocidades de aquecimento (β) entre $0,1^{\circ}\text{C/s}$ e 10°C/s , apresentaram comportamentos semelhantes ao desta figura.

Para se ter uma análise muito detalhada deste aquecimento, pode-se tomar a derivada, com relação ao tempo, da figura acima, conforme mostrado na fig.2.15. Nesta figura observa-se que o aquecimento não é tão perfeito como poderia parecer através da observação da fig.2.14 somente.

Este tipo de análise pode ser útil quando se observa alguma anomalia em uma determinada temperatura, durante a análise de uma amostra e deseja-se saber, se teria havido algum problema com o aquecimento naquela temperatura.

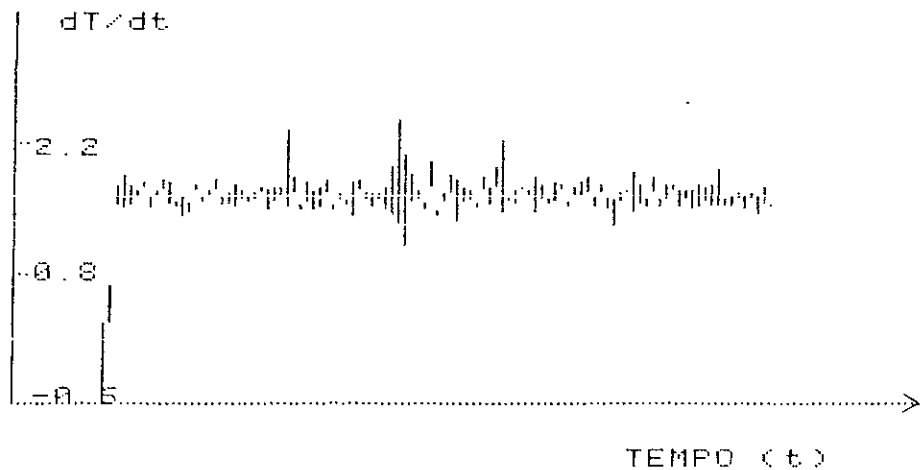


Fig.2.15 - Derivada da curva de aquecimento com relação ao tempo

Depois destes testes preliminares, este aparelho foi usado na análise de cerca de 350 amostras (200 delas serão discutidas no cap.4), num total aproximado de 700 medidas. Pôde-se, então, realmente comprovar sua robustez, reprodutibilidade e operacionalidade. Seu sistema de auto calibração e todo o software de monitoramento de experiências permitem-lhe ainda, ser transparente a qualquer problema que possa surgir, o que facilita em muito a sua manutenção.

2.3 - DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA COMPUTADORIZADO PARA MEDIDAS DE TEMPERATURA

Este sistema foi desenvolvido tendo-se em vista o trabalho pretendido para o cap.4, onde a temperatura de quatro diferentes grupos de amostras deve ser tomada em intervalos de 30 min e durante cerca de 70 dias ininterruptos.

Dado o trabalho realizado na seção anterior, onde

se utilizou um diodo para leitura de temperatura ambiente com excelente resultado, decidiu-se outra vez pelo uso de um microcomputador Apple dotado de um conversor analógico digital (ADC) com entradas multiplexadas. Devido à sua sensibilidade (da ordem de $-2\text{mV}/^{\circ}\text{C}$), estes diodos podem detectar pequenas variações na temperatura ambiente ($0,1^{\circ}\text{C}$) sem maiores problemas quando se usa o ADC AM13 (seção 2.2.3.3). Estes sensores apresentam duas grandes vantagens sobre os tradicionais termopares: 1) não requerem uma temperatura de referência, o que muitas vezes torna-se uma grande fonte de erros, principalmente quando se trabalha por dias seguidos; 2) para uma mesma variação de temperatura, apresentam sinais cerca de 50 vezes maiores.

2.3.1 CALIBRAÇÃO DOS DIODOS

A calibração de 15 diodos (1N914) foi feita simultaneamente, usando-se a montagem da fig.2.16. A referência foi dada por um termopar Cromel-Alumel com junta fria em gelo fundente. Foram utilizadas uma chapa aquecedora com agitador magnético para homogenizar a temperatura do banho. Assim, partindo-se de cerca de 10°C foi-se aquecendo lentamente o sistema (a cerca de $1,3^{\circ}\text{C/s}$) até cerca de 70°C . Durante este período foram lidos ciclicamente o termopar e os 15 diodos. O termopar, por apresentar tensões de apenas cerca de 1mV , foi lido 30 vezes mais que os diodos. Neste processo tomava-se a média entre 1500 medidas sobre o termopar antes de se passar aos diodos que eram medidos 50 vezes para fornecer um valor médio e assim por diante. Este processo, tomando cerca de 25.000 medidas/s, estendeu-se por aproximadamente 3h durante as quais a temperatura pôde subir e descer algumas vezes. As medidas assim acumuladas foram posteriormente ajustadas a retas, pelo critério dos mínimos quadrados. Desta forma, obteve-se os valores a e b (tab.2.1) que permitem que se associe a tensão apresentada por cada diodo com sua respectiva temperatura, através de relações do tipo: $\text{Temp} = a + b \times \text{Tensão}$.

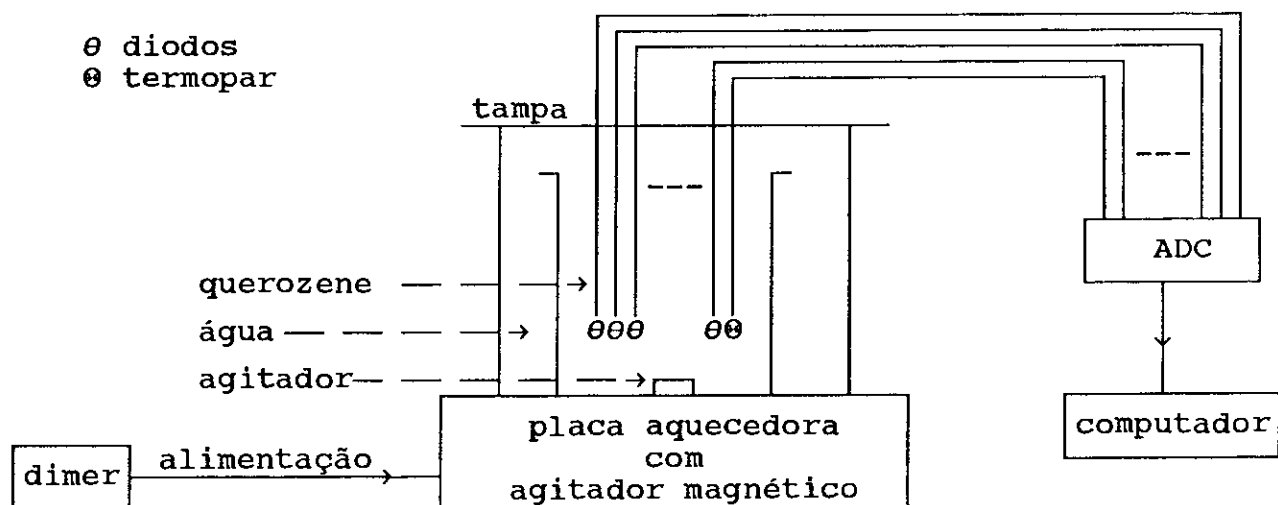


Fig.2.16 - Sistema utilizado para calibração de 15 diodos sensores de temperatura ambiente

diodo	a	b
1	620,0	2,160
2	622,0	2,070
3	631,9	2,175
4	634,0	2,240
5	625,6	2,171
6	622,9	2,132
7	628,5	2,155
8	627,6	2,166
9	638,0	2,185
10	618,8	2,155
11	620,8	2,118
12	629,0	2,190
13	618,6	2,154
14	619,3	2,137
15	623,9	2,214

Tab 2.1 - Resultado da calibração de 15 diodos (1N914), como sensores de temperatura ambiente

2.3.2 - DESEMPENHO & CONCLUSÕES

Depois de calibrados, os diodos foram mantidos ainda juntos, mas agora, em contacto com o ar, protegidos de correntes aéreas por um saco plástico. Durante 5 dias e em intervalos de meia hora, registrou-se a temperatura ambiente segundo a leitura de cada um deles. Desta forma, pôde-se observar a resultante de todas as incertezas envolvidas nestas medidas (calibração dos diodos, estabilidade dos componentes eletrônicos, etc). As leituras estiveram sempre de acordo entre si e com termopar (alguma vez lido para detectar possíveis flutuações eletrônicas - "drift"), dentro de uma precisão de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, o que foi considerado satisfatório, para o desempenho da função desejada. Neste período o microcomputador Apple entrou em pane por uma vez, mas nenhum problema surgiu com relação ao ADC ou outros componentes eletrônicos (fonte, diodos ou resistores).

2.4 - SOFTWARE DESENVOLVIDO

Neste trabalho, um grande número de funções específicas na aquisição de dados, monitoramento de experiências, simulações e tratamento de dados, foram feitas com o auxílio de vários tipos de computadores. Para o desenvolvimento de programas relativos a este trabalho, que envolveu computadores Apple, IBM-PC, IBM4381 (LNCC) e VAX (LAFEX) usaram-se as linguagens: Turbo Pascal nas suas versões 2.00A para os microcomputadores Apple e 5.5 para microcomputadores PC; FORTRAN nas suas versões PROFORT para microcomputadores PC, FORTRAN-VS para o computador IBM4381 e FORTRAN-77 para o computador VAX.

Nas próximas seções serão apresentadas as principais funções e aplicações dos programas mais importantes desenvolvidos neste trabalho.

2.4.1 - AQUISIÇÃO DE DADOS E MONITORAMENTO DE EXPERIÊNCIAS

Todos os dados experimentais deste trabalho foram

obtidos através de microcomputadores Apple que estiveram acoplados às experiências através do ADC (ANAMED AM13) e da placa de interface apresentada na seção 2.2.2.3, onde foi também apresentado o seu software básico (seção 2.2.2.3.2). Todos os programas destinados a microcomputadores Apple foram desenvolvidos em Turbo Pascal 2.00A, embora esta versão não contenha instruções gráficas. Para que o monitoramento e apresentação de resultados pudesse ser feito graficamente, usou-se o pacote gráfico de Salgado - (1986a, b, c, d e 1987). Uma peculiaridade muito interessante, própria dos microcomputadores Apple, é que quando se usa o cartão CP/M e a placa de 80 colunas, obtém-se na saída desta placa telas-texto, enquanto que na saída de monitor, do próprio aparelho, obtém-se, simultaneamente, telas-gráfico. Assim pode-se ter dois monitores onde, num deles aparece um gráfico e no outro os números relativo a este gráfico. Para tal fim a placa Softvideo SW não deve estar conectada na placa mãe do Apple.

Os programas desenvolvidos mais importantes foram:

* TL

Gerencia todo o procedimento de medida de TL em suas múltiplas funções. Pode ser compreendido, em sua essência, através dos diagramas de fluxo das fig.2.3 e 2.4.

* CAL

Calibra simultaneamente 15 diodos com referência aum termopar (tipo K) conforme discutido na seção 2.3.1. No final da tomada de medidas, retas são ajustadas para cada diodo usando o critério dos mínimos quadrados. Em seguida, são apresentados os parâmetros encontrados, o desenho da reta ajustada e os pontos experimentais (p.e.fig.2.12).

* TEMP

Mede temperaturas de 15 grupos de amostras, embora

neste trabalho tenham sido usados apenas 4 grupos, conforme será visto na seção 4.3.3. Os resultados são gravados em disco magnético de 5 1/4" e registrados por impressora. O canal 16 do ADC ficou destinado a verificar se a impressora está conectada, para evitar erros que interrompem as leituras, como por exemplo falta de energia da rede de alimentação (por economia de carga nas baterias o sistema No-Break serve apenas a CPU dos computadores). Durante o intervalo de tempo entre as medidas, escolhido pelo operador no início do processo, são apresentados, em tela-texto, o resultado da última medida (de todos os sensores) e a contagem de tempo.

2.4.2 - APRESENTAÇÃO, MANIPULAÇÃO E SIMULAÇÃO DE RESULTADOS

Uma vez realizada a medida de TL, várias possibilidades existem para se analisarem os dados. Para tal, foram desenvolvidos os seguintes programas:

* SHOWTL

Analisa dados no microcomputador Apple. Suas funções são:

- Plot : apresenta simultaneamente as figuras correspondentes a várias medidas anteriormente gravadas em disco, na escalas e cores escolhidas pelo operador.
- Média : faz a média entre várias medidas tomando sempre o intervalo de temperaturas comum a todas medidas.
- Normalização : normaliza medidas através dos valores de calibração de cada amostra ou do aparelho de TL.
- Corpo Negro : elimina a contribuição da radiação de corpo negro (RCN) devido à temperatura do forno e ruído do TFM. Para usar este programa deve-se efetuar primeiramente 2 medidas: a primeira é uma medida de TL normal e, na segunda, a amostra já usada, é reaquecida. Mede-se, então, as contribuições que não são de TL, para, em seguida, efetuar-se a subtração. Cuidado deve ser tomado com amostras que apresentam picos intensos

acima da temperatura de máximo aquecimento.

- Listagem : apresenta na tela e/ou impressora os dados numéricos relativos a uma dada medida.
- Redução : reduz um arquivo de dados a uma medida por grau (C), através do cálculo do valor médio das contagens a cada temperatura. Esta função possibilita armazenamento de maior número de espectros num só disco magnético, sendo especialmente útil para medidas realizadas a velocidades de aquecimento (β) muito pequenas. Para β grande ($\beta > 1,5^\circ\text{C/s}$), onde não se consegue uma leitura a cada grau, valores médios entre leituras subseqüentes, são interpolados.
- Diminuição : subtrai um valor constante de todo o espectro. É útil quando não se efetuou a medida da RCN (+ ruídos) e deseja-se comparar medidas obtidas em dias em que a corrente de escuro estava diferente (provavelmente devido à temperatura ambiente). Substitui a função Corpo Negro, com a vantagem da economia de tempo, quando a análise se realiza em condições em que não se observa a RCN (p.e. quando é anulada por atenuadores óticos, em medidas onde a TL é muito intensa).

* TEMPAM

Mostra no microcomputador Apple, gráficos das leituras de temperaturas ambiente obtidos pelo programa TEMP, em intervalos de tempo definidos pelo operador, escolhendo, automaticamente, a melhor escala de temperaturas.

* TLTOOLS

É uma versão melhorada do SHOWTL, destinada a microcomputador PC/IBM compatível, e escrita em Turbo Pascal 5.5. Além das funções já descritas, inclui ainda outras como:

- Integral : calcula a integral de uma curva de TL entre limites definidos pelo operador.
- Derivada : calcula a derivada de uma curva de TL, facilitando a identificação de picos menos intensos.

- Shift : desloca o espectro de TL de um certo número de graus definido pelo operador.
- DiminueA : similar ao Diminui (ver SHOWTL), calcula a média do ruído até 80°C e torna-a igual a 2 (ruído mínimo observado), subtraindo a quantidade calculada de todo o espectro. Pode ser usado nas condições experimentais deste trabalho, mas precisa sofrer revisão no caso de amostras recém irradiadas que apresentam picos importantes abaixo de 80°C.

* PARINIC

Permite comparar curvas experimentais com curvas teóricas de cinética de primeira ordem. Neste programa, cada pico é descrito pela expressão de Podgorsak et al., 1971:

$$I_1(T) = I_{m_1} \exp \left\{ 1 + \frac{\Delta T_1 E_1}{k_B T_{m_1}^2} - \exp \left(\frac{\Delta T_1 E_1}{k_B T_{m_1}^2} \right) \right\}$$

onde k_B é a constante de Boltzman

$$\Delta T = T - T_m$$

Como dados de entrada, deve-se fornecer n (número de picos), E, I_m e T_m (energia de ativação, intensidade e temperatura do máximo) de cada pico. Como resposta, apresenta um desenho onde aparecem cada um dos picos elementares, sua soma e os dados experimentais (se desejado). Calcula também os valores dos fatores de frequência (s) e a meia-vida de cada pico, na temperatura ambiente fornecida pelo operador. Escrito em Turbo Pascal 5.5. para PC/IBM compatível.

Este programa foi de fundamental importância na realização deste trabalho, pois permitiu o Ajuste Gráfico de dados experimentais, o que resultou na possibilidade de se efetuarem os ajustes numéricos que serão apresentados na próxima seção. Além disto, este programa permite a visualização de resultados, estabelecendo "os limites do possível", ou em outras palavras, descartando valores irrealistas, conforme evidenciado, por

exemplo, pela fig.4.15.

* PARINIC-G

Permite comparar curvas experimentais com curvas teóricas de qualquer ordem. Cada pico elementar é descrito pela expressão (McKeever-1985):

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

- N é o número de armadilhas
- n_0 é o número de armadilhas ocupadas no instante inicial
- b está relacionado com a ordem da cinética de tal forma que $b=1$, como veremos abaixo reproduz curvas de primeira ordem, e para $b=2$ esta expressão se transforma na expressão de cinética de segunda ordem de Garlick & Gibson-1948.
- β é a velocidade de aquecimento
- k_B é a constante de Boltzman
- s é o fator de freqüência

A partir desta expressão, consegue-se gerar curvas cuja cinética é aproximadamente de primeira ordem, tomando-se implicitamente no programa $b=1,0001$. Curvas assim geradas, quando comparadas àquelas do PARINIC, não apresentam nenhuma diferença em suas figuras.

Seus parâmetros de entrada são: β (velocidade de aquecimento), n (número de picos) e os valores de b, E e s'' para cada pico. Como saída tem-se o desenho de cada pico, sua soma e dados experimentais (caso se deseje fazer comparação). Este programa está escrito em Turbo Pascal 5.5 para computador PC/IBM compatível, e é mais lento que o programa PARINIC por conter um cálculo de integral.

2.4.3 - TRATAMENTO DE DADOS

As análises e simulações (ver PARINIC e PARINIC-G), apresentadas na seção anterior, podem dar uma idéia muito precisa a respeito da composição de uma curva de TL, segundo seus diversos picos elementares (ver aplicação no cap.4). Mas visualmente, não se pode atingir, indubitavelmente, um ponto de melhor ajuste de uma curva teórica a dados experimentais.

O cálculo dos parâmetros que melhor podem descrever um conjunto de dados experimentais (curva de TL), foi baseado na procura da menor soma dos quadrados das diferenças, entre valores teóricos e experimentais (correspondentes à mesma abscissa). Em termos matemáticos isto quer dizer que deve-se minimizar a função

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{TL_{teor.}^{(i)} - TL_{exp}^{(i)}}{TL_{teor.}^{(i)}} \right)^2 \quad (\text{Eq.2.1})$$

onde: i representa cada medida; N é o número de pontos experimentais; $TL_{teor.}^{(i)}$ é o valor previsto teoricamente e $TL_{exp.}^{(i)}$ é o valor medido, para o i -ésimo ponto.

A minimização da função f acima, recai na solução de um sistema de equações não lineares. Esta solução foi obtida através do método (tipo pesquisa de gradiente), de Powell-Zangwill (Powell - 1964 e Zangwill - 1967), implementado em FORTRAN (Kodama-1990). Foram tentados ajustes com até 33 parâmetros (11 picos) e este método mostrou-se muito satisfatório em todos eles. Devido ao fato das curvas experimentais serem compostas por muitos picos elementares, várias são as combinações de parâmetros que podem resultar num bom ajuste. Por isto, ou seja, para não se perder a realidade física das curvas que se deseja estudar, uma boa aproximação inicial é fundamental. O programa PARINIC revelou-se extremamente poderoso na escolha de parâmetros iniciais dos programas, de ajustes de cinética de primeira ordem, que são

apresentados a seguir.

* FIT

Calcula, para cada pico, os melhores valores de E , T_{\max} e I (energia de ativação, temperatura do máximo e intensidade respectivamente). Neste ajuste todos os parâmetros variam livremente, sem qualquer vínculo entre si. Resultados assim obtidos ajustam-se perfeitamente às curvas experimentais, produzindo perfeita superposição. No entanto, quando vários picos ($N_{\text{picos}} > 3$) estão sobrepostos, resultados obtidos por este programa, mostram que existem normalmente, vários mínimos para a função f (eq.2.1), dependendo da ordem em que se efetuam os ajustes dos parâmetros. Esta não é uma limitação deste programa, mas sim uma realidade onde, a variação de alguns picos (altura, largura e posição) é compensada pelos demais. Nem sempre os picos assim obtidos correspondem a alguma realidade física, por exemplo fatores de frequência $s \approx 10^{30}$ não são raros, e, por isto vínculos devem ser estabelecidos, limitando os resultados a valores plausíveis, até mesmo com relação a estudos realizados por outros autores, conforme foi feito no cap.4.

Os vários programas apresentados a seguir, impõem algum tipo de vínculo entre os parâmetros, e seu emprego depende das circunstâncias que envolvem cada passo da pesquisa.

* FITI

Permite apenas a variação dos parâmetros I . É o programa ideal para quando a estrutura de picos que compõe a curva de TL de um dado material é muito bem conhecida.

* FITIT

Permite a variação dos parâmetros I e T_{\max} . É indicado em casos onde se deseja verificar a que ponto são bons os valores de E , variando para tal os valores de s (através da

variação de T_{max}).

* FITTI

Semelhante ao FITIT porém, contrariamente a este, em cada passo do ajuste, ajusta primeiramente T_{max} e depois I.

* FITBLOCK

Permite variar os parâmetros I, enquanto mantém fixas as posições relativas dos picos que se deslocam como um bloco rígido ($\Delta T_i = cte$). Este programa é indicado para se determinar o quanto um espectro de TL apresenta-se deslocado em temperatura (devido provavelmente a maus contactos térmicos).

* BLOCK45

Semelhante ao FITBLOCK. Fixa também a relação I_4/I_5 fornecida pela aproximação inicial.

Vários outros programas foram desenvolvidos, onde combinações das funções anteriores tornaram-se necessárias, como por exemplo deixar livre, os parâmetros I e apenas um dos parâmetros E.

Estes programas foram muita utilidade no desenvolvimento deste trabalho, conforme será visto no cap.4.

C A P Í T U L O 3

CONTRIBUIÇÃO PARA DATAÇÕES GEOCRONOLÓGICAS POR TL

Neste capítulo, serão apresentados alguns aspectos das datações geocronológicas por TL, enfocando principalmente a questão do cálculo da dose de radiação ($Dose_{geoc}$) depositada, enquanto as amostras permanecem enterradas. Em seguida serão estimadas as idades de vários eventos geocronológicos envolvendo terrenos quartzosos brasileiros. Depois será feito um estudo, cujo objetivo será observar o comportamento da sensibilidade da TL (resposta TL em função da dose de radiação absorvida) de algumas amostras de quartzo, sob repetidos ciclos de irradiação UV e γ . Este estudo permitirá uma avaliação da possibilidade de se efetuarem datações de dunas de areia, através da regeneração da curva de crescimento TL x Dose, incluindo o intervalo de doses em que este crescimento não pode ser descrito por aproximação linear (região de saturação).

3.1 - FUNDAMENTO DAS DATAÇÕES POR TL

Nas próximas seções serão apresentados os princípios das datações por TL aplicadas à arqueologia e à geocronologia. Esta apresentação não tem a intenção de cobrir extensamente os vários aspectos e materiais envolvidos nestas datações, mas sim de focar alguns pontos relevantes a este trabalho que esteve voltado à datação de terrenos de sedimentação quartzosos.

3.1.1 - DATAÇÕES ARQUEOLÓGICAS POR TL

A TL é uma técnica que tem sido aplicada à datação arqueológica por inúmeros autores desde Daniels et al. (1953). Dentre eles destaca-se Martin J. Aitken, em cujo livro "Thermoluminescence Dating" (Aitken-1985) são citadas e discutidas centenas de referências bibliográficas.

Nas datações por TL temos os seguintes pontos de fundamental importância:

- ESTABILIDADE DAS ARMADILHAS

O material que se deseja datar deve apresentar armadilhas TL que são estáveis ao longo do tempo, ou seja, a fuga de portadores de carga aí armadilhados, é desprezível em temperatura ambiente e no intervalo de tempo arqueológico considerado.

- RESPOSTA TL INDEPENDENTE DA TAXA DE DEPOSIÇÃO DA DOSE

O material que se deseja datar deve ter uma resposta TL que é função apenas da dose total de radiação nele depositada, não dependendo portanto da taxa com que esta dose é depositada (dentro de certos limites práticos). Este comportamento, tem sido confirmado por inúmeros autores através da comparação de resultados de datações efetuadas por diferentes técnicas e materiais e, é fundamental para a datação, pois permite reproduzir-se em tempo hábil aquilo que demorou milhares de anos para acontecer. No entanto alguns autores, p.e. Valladas e Ferreira (1980), Kvasnicka (1983) e Chen et al. (1980), questionam a validade desta hipótese.

- MOMENTO INICIAL DE CONTAGEM DE TEMPO

O material que se deseja datar deve ter passado por um momento em que sua TL foi levada a zero ("zerada").

Em toda a natureza existem átomos radioativos (^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th e suas famílias nas séries de decaimento), que são responsáveis por uma pequena radioatividade ambiental. Neste campo radioativo, acredita-se que surgiu a vida deste planeta, e anteriormente a isto, solidificou-se a crosta terrestre. Desta forma, durante bilhões de anos, os minerais TL componentes das

rochas foram sendo irradiados até que, muito recentemente, foram manipulados pelo Homem pré-histórico.

O momento inicial das datações arqueológicas, se dá quando o material que se deseja datar é aquecido pelo fogo. É importante salientar-se, que este aquecimento deve ser levado a temperaturas suficientemente altas, para que toda a TL adquirida anteriormente seja apagada. Nas datações arqueológicas as cerâmicas ocupam lugar de destaque, pois como é sabido, este material é produzido quando se coloca a argila em fornos a altas temperaturas. Um dos principais minerais que compõem a cerâmica, por sua abundância e características TL, é o Quartzo.

- ENVELHECIMENTO ARQUEOLÓGICO

Depois de usado, quando o utensílio de cerâmica se quebra, seus cacos são abandonados no chão e, posteriormente, cobertos por outras camadas extratigráficas. Para os pequenos grãos de cristal TL que compõem a cerâmica tudo volta a acontecer; pouco a pouco vão se repopulando suas armadilhas, à medida que a radioatividade natural do solo e a da própria cerâmica, vão sendo absorvidas. Este processo continua até que, eventualmente, estes cacos venham a ser encontrados, já nos nossos dias, por equipes de arqueólogos.

- ANÁLISE

Uma vez no laboratório, este material vai ser novamente aquecido, e novamente vai emitir luz TL que será, desta vez, cuidadosamente observada e analisada.

Paralelamente a isto, analisa-se o solo onde foi encontrado o caco de cerâmica pré-histórica para se determinar quais são suas características radioativas, ou em outros termos, para se estimar qual foi a dose de radiação, anualmente depositada naquele pedaço de cerâmica. Este é um trabalho bastante complexo mas não será discutido em detalhe, por não ser o âmago deste estudo. Cabe, no entanto, dizer-se que é neste trabalho que se

concentram os maiores problemas e para onde está voltada a maior parte dos estudos. Trata-se de se estimar doses depositadas, em função dos tamanhos dos grãos, da penetração e da quantidade de cada tipo de radiação ionizante (α , β , γ , etc), da umidade e da radioatividade do terreno ao longo de milhares de anos, do equilíbrio (ou não) das séries de decaimento radioativo. Com relação a este último item, deseja-se ressaltar a importância do estudo da série de decaimento do U que, num dado estágio, se transforma em Rn, que é um gás que pode (ou não) desprender-se dos cacos de cerâmica. Este problema se agrava quando se observa que mais de 95% da radiação produzida, ao longo da série de decaimento do U, ocorre entre os filhos do Rn. É, portanto, nesta parte do trabalho que se concentram a maior parte das fontes de erro de uma datação.

Uma vez sabida qual a dose de radiação depositada anualmente numa dada amostra (Dose Anual - DA), a datação se concretiza quando se determina qual a dose arqueológica ($D_{arq.}$) recebida pela amostra, pois

$$\text{Idade} = \frac{\text{Dose Arqueológica}}{\text{Dose Anual}}$$

O cálculo da $D_{arq.}$ resume-se na determinação da dose de radiação que produziu a TLN (TL Natural = TL apresentada no momento da descoberta), devido à irradiação ambiental realizada ao longo de milhares de anos. Talvez a forma mais intuitiva de se realizar este cálculo fosse reproduzir-se este processo mais uma vez: tomar-se parte da amostra e aquecê-la para se acabar com sua TL, como foi feito pelo homem pré-histórico. Depois, pouco a pouco, doses de radiação seriam dadas em taxas muito maiores do que a da natureza, conforme exposto anteriormente, e assim a curva de TL x Dose seria rapidamente reconstruída. Bastaria tomar-se a dose que reproduziu a mesma TL das amostras arqueologicamente

irradiadas (TLN) para se ter o valor de D_{arq} .

O aquecimento de amostras, a temperaturas suficientemente altas para acabar com sua TL ($\approx 500^\circ\text{C}$), tem vários efeitos colaterais sobre a sua sensibilidade (TL x Dose). Primeiramente enquanto a temperatura está subindo, todas as tensões e defeitos de cristalização tendem a se desfazer. Depois, quando se resfria a amostra, dependendo da taxa de resfriamento maior ou menor quantidade de defeitos serão introduzidos novamente. Se estes defeitos fizerem parte de um mecanismo de produção de TL, então a sensibilidade desta amostra estará sendo alterada continuamente. Assim muitas tentativas de se reconstruírem curvas de crescimento de TL com a Dose, a partir da própria amostra, previamente aquecida, não foram bem sucedidas. Novas metodologias foram então desenvolvidas e a que mais se destacou, pela sua simplicidade e eficiência foi:

- Método das Doses Aditivas

Este método permite o cálculo de D_{arq} de uma forma bastante simples:

- 1- Separa-se a amostra em duas partes
- 2- Lê-se a TLN = TL (D_{arq}) da primeira parte
- 3- Irradia-se a segunda parte com uma dose conhecida D_{ad} .
- 4- Lê-se a TL($D_{arq} + D_{ad}$) desta parte recém irradiada
- 5- Extrapolam-se D_{arq} conforme mostrado na fig.3.1

Na fig.3.1 o eixo TL representa a intensidade da TL medida em uma dada temperatura, onde se sabe que as respectivas armadilhas são estáveis (ver seção 3.3 de Aitken-1985).

O crescimento linear para o quartzo vem muitas vezes precedido por um crescimento supralinear (ver Aitken 1985). Este comportamento não será discutido aqui por limitar-se a pequenos valores de TL, menores que a TL_{res} , conforme será apresentado na seção 3.1.2.

Outros métodos foram também propostos (ver Aitken

1985), mas não serão discutidos por não serem também relevantes à discussão deste capítulo.

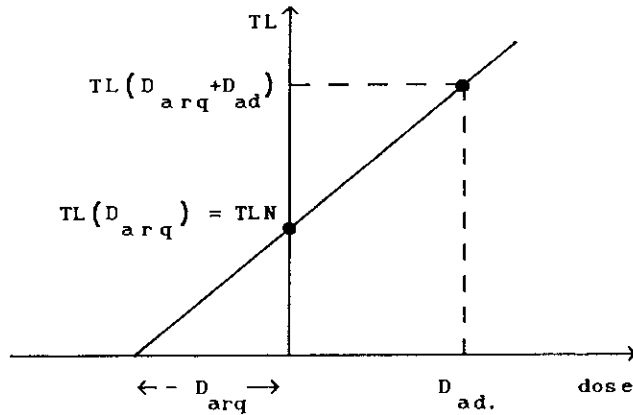


Fig.3.1 - Método das doses aditivas. O cálculo da $D_{arq.}$ é feito por extrapolação linear (sob a hipótese do crescimento ser linear).

3.1.2 - DATAÇÕES GEOCRONOLÓGICAS POR TL

A TL é uma técnica que tem sido aplicada à datação geocronológica por muitos autores desde que sua possibilidade foi reconhecida pela primeira vez em Kiev, em 1965, por Shelkopyas V.N. e Morozov G.V (Mejdahl-1986). Vários trabalhos foram apresentados por diversos autores, e os mais relevantes são referenciados no recente trabalho de revisão de Berger (1988).

As datações geocronológicas são muito semelhantes às datações arqueológicas, de onde herdaram parte de sua metodologia. Pressupõe-se também estabilidade dos portadores de carga em determinadas armadilhas e independência da taxa de irradiação (dentro de alguns limites práticos). Trabalha-se também com o Quartzo e outros minerais, dentre os quais se destaca uma poeira vulcânica polimineral chamada Loess, muito comum em contextos geológicos europeus, e por isto, alvo da grande maioria

dos estudos de datação de sedimentos. No entanto, diferenciando esta datação arqueológica, o momento inicial para contagem de tempo não é mais dado pela ação do homem através do fogo, mas, sim, pela ação da radiação Ultra Violeta (UV) solar.

- MOMENTO INICIAL PARA CONTAGEM DE TEMPO

O momento inicial da contagem de tempo é dado pela exposição do material TL à radiação UV do Sol, que consegue arrancar os portadores de carga para fora das armadilhas TL. Então, os pequenos grãos produzidos pela desagregação de rochas devido à ação do tempo, ao serem transportados pelos ventos e pela chuva, são também expostos à radiação UV. Neste processo sua TL é reduzida a um pequeno nível chamado TL residual (TL_{res}). É importante salientar-se que estes grãos devem estar devidamente "zerados" para que se possa efetuar a datação, senão idades maiores serão encontradas. Resultados de vários autores (p.e. Singvi et al-1980) e deste trabalho indicam que, para grãos de quartzo (areia), a situação de mínima $TL = TL_{res}$ é atingida dentro de 2 semanas de dias ensolarados. Outros autores como p.e. Rendell et al (1983) e Prescott (1983) e Huntley (1985) reportaram no entanto, dificuldades em se estabelecer o valor da TL_{res} .

- ENVELHECIMENTO

Depois de transportados em presença da luz solar, estes grãos serão finalmente depositados e posteriormente cobertos por outras camadas extratigráficas. A partir deste instante, quando a luz solar não mais irradia os materiais TL, começam a se popular novamente as armadilhas TL. Este processo dá-se também, conforme apresentado anteriormente para o caso das datações arqueológicas, devido à radioatividade natural. Desta forma, as armadilhas deste material vão se tornando, então, cada vez mais populadas até que, eventualmente, este material venha a ser coletado e analisado. Desde que não se tenha atingido a saturação, a população das armadilhas estará, em princípio, relacionada com o

tempo decorrido desde a última exposição à luz solar. Alguns autores, como p.e. Durrani et al.(1977), trabalhando com quartzo a elevadas doses de radiação γ (da ordem de 500 krad) observaram que o esperado nível de saturação nunca é atingido, evidenciando-se a possibilidade de criação de novas armadilhas e, conseqüente alteração da sensibilidade da TL.

- ANÁLISE

Analogamente ao caso das datações arqueológicas por TL, o método mais intuitivo para o cálculo da Dose Geocronológica (D_{geoc}) é o de se regenerar a curva de crescimento de TL x Dose.

- Método da Regeneração

Neste método a TL é reduzida ao seu mínimo nível TL_{res} , através de longa exposição à luz solar. Depois a curva de crescimento de TL x Dose é regenerada por doses crescentes de irradiação aplicadas à parte da amostra que teve sua TL reduzida à TL_{res} , até que se atinja novamente o valor de TLN, desta forma pode-se escrever: $D = D_{geoc}$ se $TL(D) + TL_{res} = TLN$.

Este método tem as seguintes características:

- 1- pode ser usado para amostras mais velhas, onde a TLN apresenta-se na região de saturação, onde o crescimento (de TL x Dose) não é linear.
- 2- pode ser usado para amostras que não apresentam crescimento linear nem mesmo para pequenas doses, por não apresentarem cinética de primeira ordem (ver seção 1.2). Este é um ponto importante, pois é na região de baixas doses que ocorrem os maiores efeitos do rearmadilhamento, caracterizado pelo deslocamento dos picos (ver, p.e., fig.3.5 deste trabalho e fig.2 de Wintle e Huntley - 1980).
- 3- as alturas de TL podem ser tomadas ou na temperatura correspondente à posição de um pico, ou em qualquer valor fixo de temperatura, respeitando-se, obviamente, a condição de estabilidade das armadilhas envolvidas. Isto em alguns casos

viabiliza o próximo item.

4- segundo Prószyńska (1985) seria possível datar-se eventos onde a exposição solar não foi suficiente para levar a TL ao seu valor mínimo TL_{res} (desvanecimento solar parcial). Este valor é encontrado por tentativas onde se varia o valor inicial de TL_{res} , observando-se se a curva regenerada resulta num mesmo valor de TL_{geoc} (plateau), no intervalo de temperaturas onde a TL é estável.

A exemplo das datações arqueológicas, a regeneração só é possível se a irradiação solar não produzir mudança na sensibilidade da TL do material que se deseja datar.

Curiosamente este método de regeneração não foi inicialmente explorado visando-se as características enumeradas acima. Nos trabalhos de Wintle e Huntley (1979 e 1980) observa-se que suas atenções estavam voltadas principalmente para a determinação de TL_{res} através de extrapolações lineares. Isto poderia ser talvez entendido, em termos da forte influência que o método das dose aditivas representa para as datações, onde o crescimento da TL é linear com a dose. Nestes trabalhos são propostos 3 métodos para cálculo de D_{geoc} que são muito semelhantes, por basearem-se nos mesmos princípios:

- 1- a sensibilidade da TL não se altera devido à exposição UV.
- 2- o crescimento da TL x Dose é linear.
- 3- uma exposição padrão (pequena) à radiação UV (não suficiente para se atingir TL_{res}) produz uma mesma redução porcentual para diferentes valores de $TL(D_{geoc})$.

Método (a)

Elimina-se apenas uma fração f da $TL(D_{geoc})$, por exposição à radiação UV. Depois regenera-se este desvanecimento parcial, através de uma dose D_{reg} e calcula-se D_{geoc} por regra de 3, a partir dos valores de D_{reg} e f que é dado por comparação à TL_{res} , obtida através de longa exposição à radiação solar.

Método (b) (mantendo a nomenclatura usada por Wintle e Huntley)

É uma combinação dos métodos a e c.

Método (c)

Também conhecido como Método do Bleaching Parcial (bleaching = desvanecimento da TL por mecanismo ótico). Este método permite o cálculo de TL_{res} de forma rápida, mas limita-se a amostras que apresentam TLN na região de crescimento linear da TL x Dose. Trata-se, conforme mostrado na fig.3.2, de:

- 1- medir-se $TLN = TL(D_{geoc}) + TL_{res}$, $TL(D_{geoc} + D_{ad}) + TL_{res}$ e extrapolar-se a reta (a) de crescimento (como no método das doses aditivas).
- 2- idem acima, mas intercalando entre a irradiação e leitura uma pequena exposição à luz UV. Obtem-se a reta (b).
- 3- a intersecção das retas (a) e (b) dá os valores de TL_{res} e D_{geoc} .

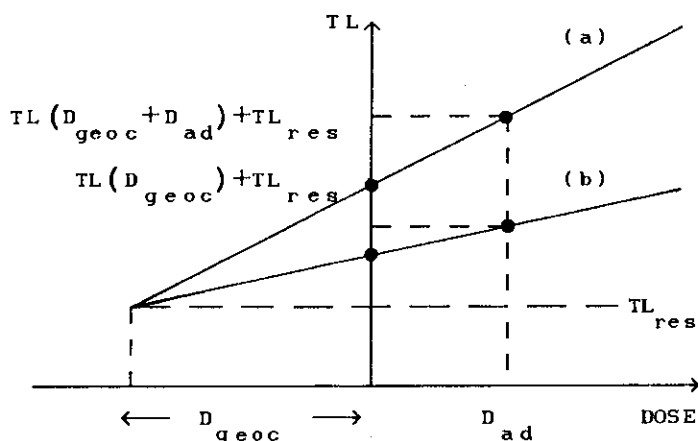


Fig.3.2 - Método do Bleaching Parcial de Wintle e Huntley (1980) para o cálculo de TL_{res} por extrapolação linear.

Vários trabalhos foram realizados, através da regeneração de curvas de crescimento de TL, envolvendo como principal sedimento o Loess. Nestes trabalhos constatou-se que para algumas amostras a sensibilidade da TL se altera, enquanto

que para outras não (p.e Rendell et.al.-1983, Wintle e Prószyńska - 1983, Debenham - 1985). Uma análise mais detalhada do que realmente se possa torna-se difícil devido ao fato deste material ser um composto polimineral de composição variável.

Singhvi et al.(1982), propuzeram uma versão simplificada dos métodos (c)+(a) apresentados acima. Neste método (fig.3.3) a extrapolação da curva de crescimento, segundo método das doses aditivas, ao interceptar a reta $TL = TL_{res}$ fornece o valor de D_{geoc} . O valor da TL_{res} foi determinado, por Singhvi et al., como no método (a) acima, expondo-se diretamente os grãos de areia (quartzo) ao Sol, e à luz solar artificial provida pela Lâmpada Solar Ultra Vitalux da WOTAN (300W). Observou-se que dentro de uma margem de erro de 20% o resultado obtido depois de 250h de exposição ao Sol era equivalente a aproximadamente 17h de exposição à lâmpada solar.

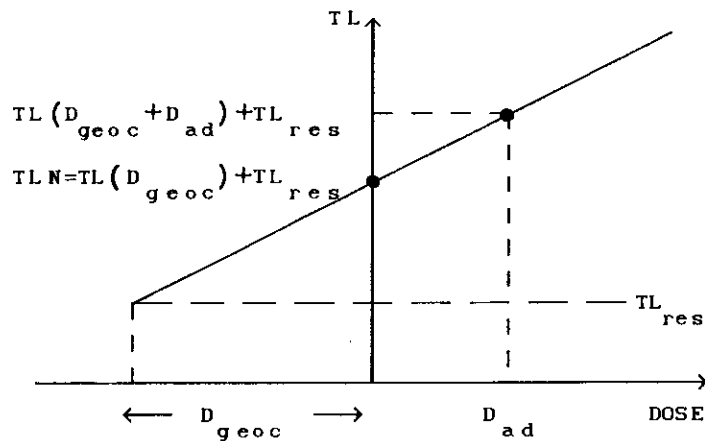


Fig.3.3 - Método das doses aditivas adaptado à Geocronologia. A TL_{res} , já existente no começo da contagem de tempo é subtraída da TLN para o cálculo de D_{geoc} .

3.2 - DATAÇÕES DE VÁRIOS CONTEXTOS GEOLÓGICOS BRASILEIROS

No presente trabalho, partindo-se da experiência de Singhvi et al.(1982), realizou-se uma série de estudos sobre terrenos quartzosos de vários contextos geológicos brasileiros. Estes trabalhos tiveram um acentuado cunho geológico, mas, aqui, serão apresentados somente os seus aspectos físicos.

3.2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na preparação das amostras procurou-se isolar o quartzo dos demais minerais presentes. Esta não foi uma tarefa difícil porque a grande maioria dos terrenos estudados, dunas de areia, era muito rica em quartzo, de tal forma que o tratamento abaixo descrito foi bastante satisfatório.

1-separação por granulometria. Neste processo eliminam-se os grãos muito finos, onde se concentram a maioria dos minerais não quartzosos. Desta granulometria tomam-se, preferencialmente, os grãos com cerca de 100 μm .

2-ataque por ácido fluorídrico (HF) concentrado a 40% durante cerca de 60 min., seguido por lavagem em água desionizada abundante.

3-nova separação granulométrica para eliminar material com diferentes sensibilidades ao ataque do HF, seguida de nova lavagem com água.

Em algumas amostras usou-se da separação por densidade e quando a presença de feldspatos era importante tentou-se a separação por flotação (Miallier et al), pois a densidade deste mineral é muito próxima da do quartzo. Estes métodos mostraram-se bastante trabalhosos e os resultados não foram muito encorajadores.

Para as irradiações "solares" artificiais, usou-se uma lâmpada solar General Electric de 275W. Sua distância até a amostra foi escolhida visando o equilíbrio entre: máximo aproveitamento do ângulo sólido de irradiação e; cuidado para que a temperatura da amostra não ultrapassasse 45°C, visando uma certa

proximidade com as reais condições ambientais. Caso contrário, talvez fosse necessário introduzirem-se correções devido ao desvanecimento térmico da TL. A distância adotada foi de 30 cm acima da amostra que esteve apoiada e em contacto térmico com uma placa metálica. Este contacto térmico contribuiu para que a temperatura se mantivesse dentro dos limites desejados.

3.2.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As amostras foram lidas pelo aparelho de TL descrito na seção 2.1.2. Para diminuir-se a contribuição da radiação de corpo negro, usou-se um filtro ótico MTO H325c (banda larga - $\Delta\lambda/\lambda > 30\%$ e centrada em $\lambda = 325\text{nm}$). Várias velocidades de aquecimento (β) foram tentadas mas a que se mostrou mais conveniente, considerando-se a quantidade de amostra, as doses de radiação normalmente envolvidas, e a atenuação do filtro ótico, foi $\beta = 5^\circ\text{C/s}$. Irradiações β foram feitas por fonte se ^{90}Sr à taxa de 600 rad/min.

O cálculo da D_{geoc} foi feito pelo método das doses aditivas, através de irradiações β , conforme procedimentos exemplificados pelas fig.3.2 e 3.3, onde o valor de TL_{res} foi dado tanto por irradiações artificiais como por exposições diretas à luz do Sol, conforme apresentado (ver apêndice E) por Poupeau e Souza (1984 a, b), Poupeau et al (1983, 1984a, b, c, d, e, e 1986).

Num breve resumo dentro do espírito mencionado anteriormente, onde se considera apenas o lado físico deste trabalho, pode-se dizer que até este ponto todos os esforços estiveram voltados para se colocar o laboratório, seus aparelhos e suas técnicas, em nível de competitividade internacional.

Conforme verificado neste trabalho e também por vários outros autores, o quartzo se satura para doses relativamente baixas de radiação. Em termos de datação geocronológica, isto quer dizer que para idades relativamente pequenas (da ordem de 15.000 anos) a curva de crescimento da TL x Dose deixa de ser linear. Na datação de eventos mais antigos

tem-se portanto, o problema da não linearidade do crescimento da TL x Dose, o que inviabiliza a aplicação do método das doses aditivas e do bleaching parcial (fig.3.2 e 3.3). Cabe observar-se aqui, que o erro no cálculo das idades, devido à incorreta determinação do nível de TL_{res} diminui à medida que TLN aumenta. Para que se pudessem datar eventos cuja TLN não estava contida na região de crescimento linear, passou-se ao estudo apresentado a seguir.

3.3 - ESTUDO DO CRESCIMENTO DA TL DO QUARTZO, EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO ABSORVIDA, INCLUINDO A REGIÃO DE CRESCIMENTO NÃO LINEAR

Estudando a datação de dunas, Prescott (1983) propôs um método em que a regeneração da curva de crescimento da TL com a Dose seria possível, desde que se introduzissem correções devido a possíveis mudanças de sensibilidade, provenientes do aquecimento requerido pelo processo de eliminação da TL das amostras, tendo dito "This method of joining curves assumes that there has been no change in the shape of the growth curve on heating". Fazendo-se um breve intervalo para reflexão, é impressionante observar-se a inércia que os métodos científicos podem algumas vezes apresentar, neste caso materializada no procedimento do campo das datações arqueológicas por TL, onde a regeneração de curvas de crescimento só podia ser pensada em termos de um prévio aquecimento, conforme apresentado anteriormente. Em outras palavras, é surpreendente que embora trabalhando-se com datações onde o mecanismo "de zero" sejam as irradiações UV, e depois de trabalhos como os de A. Wintle, onde se discutiu a regeneração por radiação UV, limitada no entanto, à região de crescimento linear, pense-se em calor para se reconstruir uma curva de TL x Dose. No entanto, o trabalho de Prescott foi bastante importante para o desenvolvimento deste, por levantar a possibilidade de se fazer regressões exponenciais.

Dentro da filosofia do trabalho de extrapolações não lineares (exponenciais e série de potências) de Prescott (1983), tentou-se extrapolações baseadas tão somente nos dados de

TLN e várias TL(D_{ad}). Este trabalho foi inconclusivo por permitir uma infinidade de soluções, cada qual com um diferente valor para D_{geoc} . Apesar disto este trabalho foi útil, pois durante seu desenvolvimento foram feitas muitas reflexões sobre os processos direto/inverso de crescimento da curvas de TL x Dose, que produziram considerações como as apresentadas abaixo.

Considerando-se que a radiação UV, principalmente a fração de baixa energia que consegue passar através da atmosfera terrestre, representa um mecanismo de esvaziamento de armadilhas, que pode ser dito, muito suave, em termos de criação/aniquilação de defeitos, quando comparado aos tratamentos térmicos, pareceu pouco provável que qualquer mudança de sensibilidade pudesse surgir devido a este processo de esvaziamento de armadilhas. Reforçando esta idéia, supondo que houvesse alteração na sensibilidade, defeitos de cristalização deveriam estar sendo criados durante a irradiação UV. Caberia então a pergunta: Por que a irradiação UV pode deslocar átomos no mesmo cristal onde radiações bem mais energéticas (α , β e γ) são sabidas não fazê-lo nas taxas de deposição de doses usadas nas datações (senão não haveria o crescimento linear, básico para o método das dose aditivas)?

Para verificar se a sensibilidade (TL x Dose) do quartzo se altera devido a exposições ao Sol e a fontes radioativas de baixa intensidade, procurou-se ao máximo reproduzirem-se as condições naturais, onde os grão de quartzo se desagregam das rochas origem, são transportados e depositados em presença do UV solar e finalmente podem envelhecer, cobertos por outras camadas extratigráficas. Isto foi feito através dos seguintes passos (ver apêndice F, Souza-1985):

- 1 - escolheram-se amostras que já haviam sido bastante expostas ao sol: areia da praia de Copacabana (Rio de Janeiro), conforme verificado através de posteriores irradiações sob UV solar e artificial (lâmpada solar). Nestas amostras $TLN = TL_{res}$.
- 2 - prepararam-se estas amostras através de limpeza por ataque com HF, conforme descrito anteriormente.
- 3 - dividiu-se a parte de grãos com aproximadamente $100\mu m$ em dois

grupos: A e B. Nos próximos passos serão indicadas as procedências (A ou B) através dos respectivos sufixos após o número do passo.

4B- com material do grupo B, simulou-se um único envelhecimento através de uma dose de aproximadamente 9 krad de radiação γ (escolhida para melhor homogeneidade), fornecida por uma fonte de ^{60}Co e depositada à taxa de cerca de 20 rad/min. Amostras assim irradiadas permitiram um ensaio para escolha de filtro ótico (fig.3.4) que mostrou uma forte dependência entre a posição do máximo dos picos de TL e o comprimento de onda passante, ou, em outras palavras, a composição policromática desta luz, com picos de emissão em diferentes temperaturas.

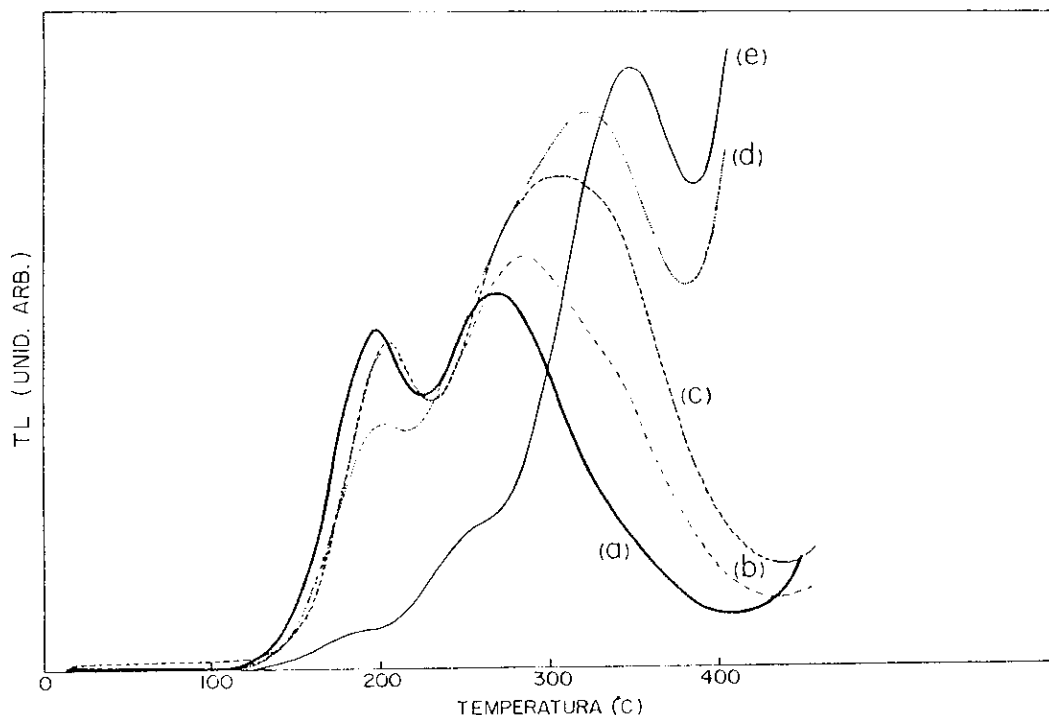


Fig.3.4 - TL ($\beta=5\text{C/s}$) da areia de Copacabana medida através de vários filtros óticos com bandas passantes centradas em: (a) 325 nm, (b) 380 nm, (c) 431 nm, (d) 531 nm e (e) 539 nm.

5A- com material do grupo A, simularam-se vários envelhecimentos, através da irradiação das amostras com várias doses de radiação β , cobrindo um intervalo de 0 a 15 Krad. A fonte utilizada foi de Sr^{90} e a taxa de irradiação foi de 600rad/min. As curvas de TL para algumas doses até 9 Krad estão na fig.3.5 onde se nota claramente o deslocamento da posição do pico em função das doses absorvidas. Este deslocamento onde T_{max} diminui enquanto dose depositada aumenta, sugere fortemente que a cinetica de recombinação não é de primeira ordem (Levy-1983). Resultados semelhantes, para quartzo extraído de sedimentos, foram reportados por Hutt e Smirnov (1983).

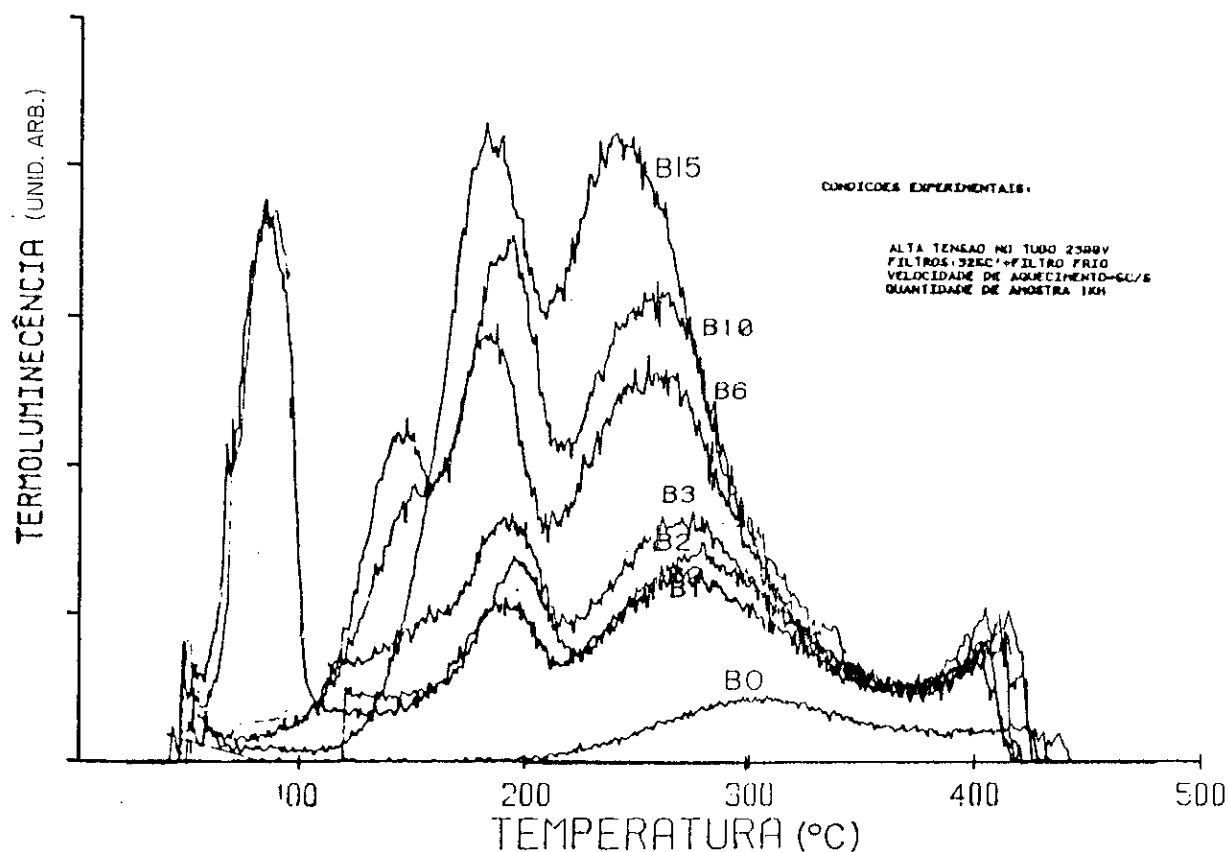


Fig.3.5 - TL ($\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{s}$) das areias de Copacabana submetidas a diferentes doses: B0 = 0 rad (TLN), B1 = 600 rad, B2 = 1200 rad, B3 = 1800 rad, B6 = 3.6 krad, B10 = 6 krad, B15 = 9 krad. Filtro ótico: MTO 325c'

6A- Tomando-se as intensidades de TL à 280°C, obteve-se a curva A da fig.3.6, que mostra o crescimento da TL, tal como teria acontecido em milhares de anos, com quaisquer outros grãos de quartzo (da mesma origem) no interior de uma duna.

REGENERAÇÃO DA CURVA DE TL QUARTZO DE COPACABANA (areia)

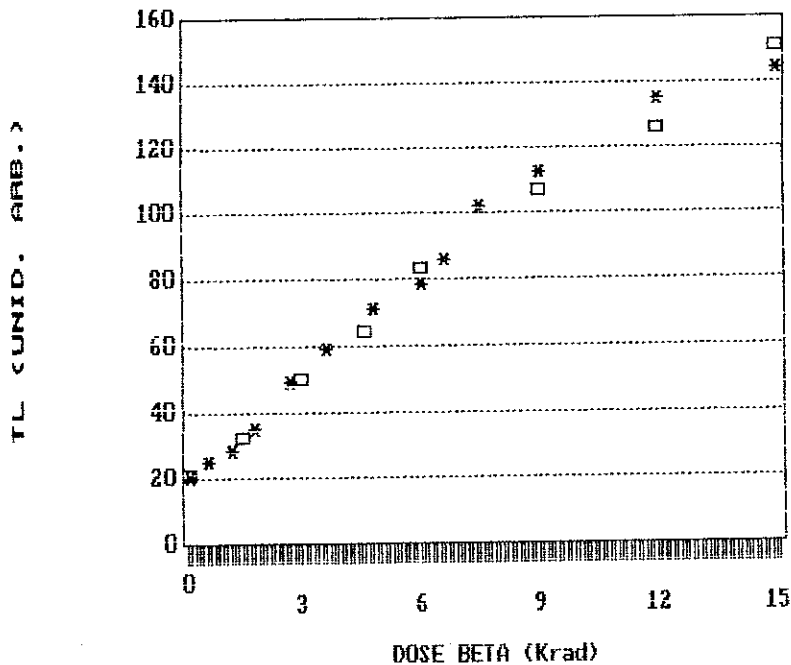


Fig.3.6 - Curvas de crescimento de TL x Dose para as areias de Copacabana

$$A = \square = TL_{res} + doses(\beta)$$

$$B = * = TL_{res} + 9 \text{ Krad}(\gamma) + 2 \text{ semanas UV solar} + doses(\beta)$$

- 7B - as amostras irradiadas pela radiação γ tiveram sua TL apagada por exposição direta ao Sol durante 2 semanas. Após este período a TL voltou ao seu valor inicial de TL_{res} (o mesmo valor apresentado pelas amostras encontradas na praia),
- 8B - com as amostras zeradas (passo 7B), simularam-se vários envelhecimentos, exatamente como no passo 5A.
- 9B - Tomando-se as intensidades de TL à $280^{\circ}C$, obteve-se a curva B da fig.3.6.
- 10AB- comparou-se as curvas de crescimento de TL do grupo A e B e observou-se que elas coincidem.
- 11AB- comparou-se curvas das séries A e B que receberam a mesma dose de radiação β . Esta comparação foi feita dividindo-se a curva de TL da série B pela correspondente na série A e os resultados para doses de 6, 9 e 12 krad estão representados na fig.3.7. Observa-se que estas curvas, de antes e após a irradiação UV são praticamente iguais, com exceção de uma região de baixa temperatura onde o desvanecimento térmico é importante para amostras conservadas à temperatura ambiente. A comparação de curvas (formato e intensidade), quando envolvendo armadilhas pouco estáveis, requer rígido controle de tempo entre irradiação e leitura, o que não foi feito neste trabalho por estar-se interessado apenas na região de TL estável ao longo do tempo.

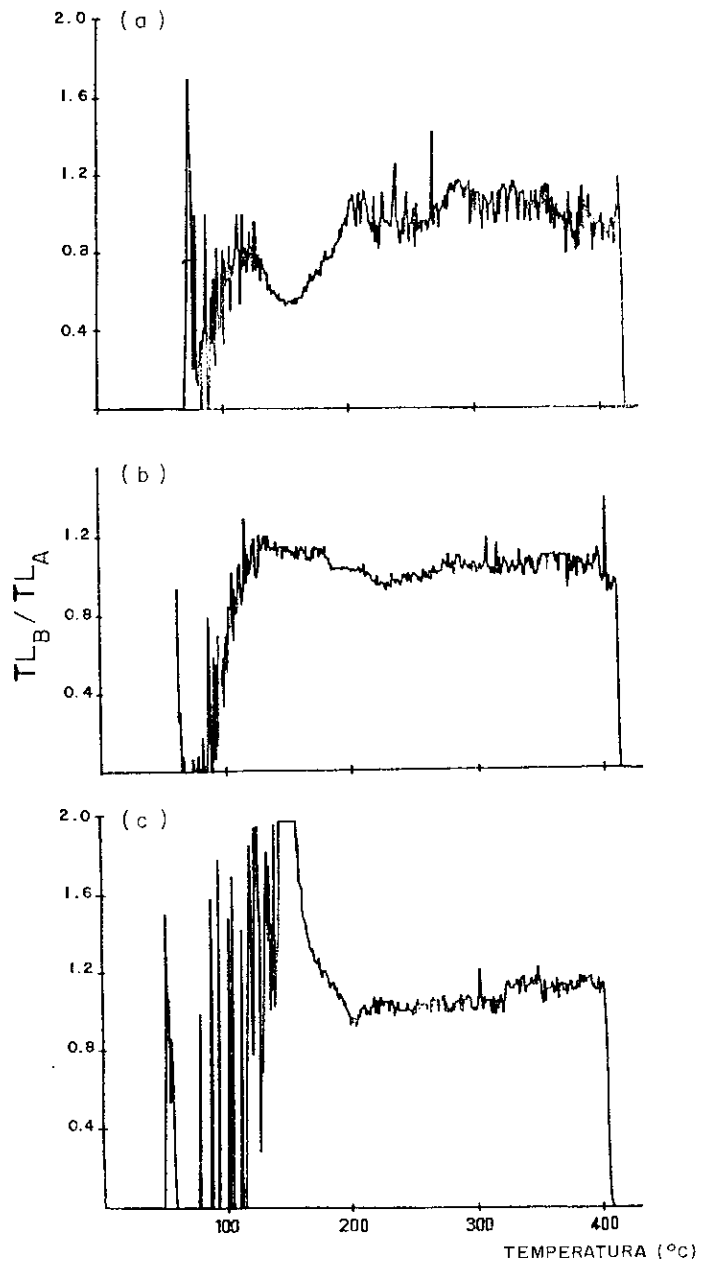


Fig.3.7 - Comparação entre curvas de TL de amostras que receberam a mesma dose de radiação β . a) TL_B/TL_A para dose = 6 krad, b) TL_B/TL_A para dose = 9 krad e c) TL_B/TL_A para dose = 12 krad.

3.4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Quando se tomaram as intensidades a 280°C, não se supôs implicitamente que as curvas de TL do quartzo apresentam cinética de primeira ordem. O que se procurava era que a série B reproduzisse a série A, qualquer que fosse a relação TL x Dose e indiferente da intensidade da TL ser (ou não) proporcional à dose de radiação β . Os resultados apresentados na fig.3.7. mostram que em qualquer outra temperatura, onde as armadilhas são estáveis (região de plateau), a curva regenerada (B) seria a mesma da curva do primeiro crescimento (A).

Os resultados da fig.3.6 mostram que o quartzo analisado pôde se regenerar após ter recebido uma dose de 9 krad, conforme verificado para doses de até 15 krad. Daí conclui-se que as datações poderiam ser estendidas até a região de saturação parcial (crescimento não linear). Estimativas de idade, para grão de areia no interior de uma duna, poderiam ser feitas, sem grande rigor, tomando-se um valor representativo de Dose Anual (DA) de 100 a 200 mrad/ano. Este valor é bem mais baixo que aquele de solos onde o U pode se encontrar em maior quantidade, por estar contido numa matriz argilosa. Assim, grosseiramente, pode-se estimar, a partir do resultado da fig.3.6, que dunas de até aproximadamente 60.000 anos podem ser datadas. Medidas posteriores não concluídas, parecem indicar que a curva de crescimento de TL x Dose seria regenerável até doses equivalentes a cerca de 1.000.000 de anos. Esta estimativa está de acordo com Vlasov e Kulikov (1989) que concluíram através de pesquisas teóricas e experimentais, que o quartzo natural pode ser usado como um "paleodosímetro" para um intervalo de idades de 10.000 anos até 1 a 2 milhões de anos.

Efeitos de supralinearidade, muito importantes nas datações arqueológicas por TL, podem ser desprezados nas datações geocronológicas por TL, pois o nível de TL_{res} situa-se acima da região de crescimento supralinear do quartzo.

Resultados semelhantes aos da fig.3.6 foram obtidos, para outras amostras onde $TLN > TL_{res}$, na região de TL >

TLN. Estes resultados não são tão convincentes, por permitirem apenas que se faça a razoável hipótese de que o comportamento seria o mesmo para a região onde $TL < TLN$, mas podem ser considerados, sem muito rigor, uma confirmação da constância da sensibilidade do quartzo nas condições acima descritas.

É curioso notar-se que até o trabalho de Souza (1985) (ver apêndice F), não se tenha tido notícias de outro estudo visando mostrar que a sensibilidade do quartzo não se altera devido ao UV solar. Na opinião de A. Wintle isto ocorreu porque o quartzo (areia) não tem a mesma participação nos contextos geológicos europeus e, por isto, os estudos de TL lá desenvolvidos concentraram-se em outros minerais, principalmente o Loess.

Num trabalho mais recente, Lu Yanchou et al. (1987), utilizaram a regeneração da TL do quartzo, para datações de solos de Loess. Neste trabalho, conseguiu-se concentrar o quartzo, à aproximadamente 95%, eliminando-se os outros minerais. Os resultados obtidos por estes autores confirmam, apenas em parte, a constância da sensibilidade do quartzo após as irradiações UV e β , pois em uma de suas amostras, houve mudança de sensibilidade. No entanto, tal mudança, poderia ter ocorrido devido ao fato destas amostras incluírem uma quantidade razoável (5%) de outros minerais.

Gardner et al. (1987), usando da mesma metodologia proposta por Souza (1985) - fig.3.8, estudaram dunas de areia da Austrália e verificaram, também, que todas suas amostras de quartzo (mais de 20) não tiveram a sua sensibilidade alterada, no processo de regeneração por radiação UV + doses β .

Estes resultados confirmam a proposta de Souza (1985) (apêndice F), onde acredita-se que a metodologia do cálculo da Dose Geocronológica (D_{geoc}) do quartzo (em dunas de areia) poderia ser simplificada através do simples levantamento da curva de crescimento de TL regenerada a partir de tratamento ótico por radiação UV solar. Este procedimento tem a vantagem, sobre os de Wintle e Huntley (1980), de não depender da ordem da cinética de recombinação dos portadores de carga (Levy-1979) e, de poder se

estender a regiões onde o crescimento da TL x Dose apresenta sinais de saturação (a população das armadilhas não é linearmente dependente da dose de radiação absorvida). Convém, ainda, lembrar-se que é nesta região de saturação que se minimizam os erros devido ao cálculo de TL_{res} . ($TLN \gg TL_{res}$), mas que, por outro lado, se maximizam os erros devidos à incerteza da D_{geoc} , pois $\left(\frac{dTL}{dD} \rightarrow 0\right)$.

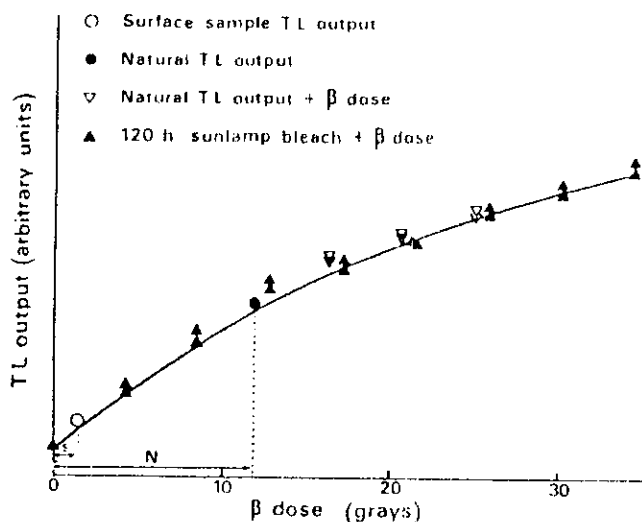


Fig.3.8 - Regeneração da curva de TL, e verificação da constância de sua sensibilidade, para amostras quartzosas de Murray Mallee - Austrália (Gardner et al.-1987).

C A P Í T U L O 4

TLD - TERMÔMETROS COM MEMÓRIA ?

ESTUDO DA VIABILIDADE DO EMPREGO DE TLDs COMO SENSORES DE TEMPERATURA COM MEMÓRIA

Neste capítulo discutiremos a viabilidade de uma nova aplicação para a TL (e para dosímetros TL - TLD). Diferentemente das datações (cap 2) e dosimetria, onde as armadilhas de interesse são estáveis e, portanto, capazes de reter os portadores de carga por longos intervalos de tempo (muito maiores que aqueles envolvidos nos estudos em questão), estaremos agora interessados em trabalhar com armadilhas menos estáveis e, portanto, muito mais sensíveis à temperatura (e ao tempo). A idéia básica resume-se em se calcular o ciclo térmico mais simples que possa fazer com que um conjunto de armadilhas parta de uma dada configuração inicial de populações e chegue a uma dada configuração final, num dado intervalo de tempo. Em outras palavras, vamos estudar a possibilidade de se elaborar uma história térmica capaz de reproduzir uma evolução na configuração das populações de armadilhas TL conhecendo-se: a) as populações iniciais e finais das armadilhas (através de medidas de TL) b) suas respectivas estabilidades a várias temperaturas e, c) o tempo decorrido entre estas configurações (inicial e final).

4.1- A HISTÓRIA TÉRMICA

Trataremos na realidade, de duas histórias térmicas: a História Térmica Real, que é aquela que a amostra realmente vive e que chamaremos de processo direto, e a História Térmica Reconstruída, que é a história térmica mais simples, capaz de satisfazer as condições de contorno de nosso problema, o que chamaremos de processo inverso.

4.1.1- O PROCESSO DIRETO.

Conforme visto no capítulo.1, o número de portadores de carga armadilhados em uma dada armadilha pode ser descrito por uma função do tipo:

$$n = n_0 f(s, E, T, t) \quad (4.1)$$

onde n_0 é a população inicial, s e E caracterizam a armadilha, T é a temperatura e t é o tempo.

Se o processo de recombinação se dá através de cinética de primeira ordem então

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -n_0 s \exp(-E/kT) && \text{e, portanto} \\ n &= n_0 \exp[-s t \exp(-E/kT)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Introduzindo-se agora o conceito de meia-vida, como sendo o tempo τ após o qual a população de uma armadilha reduz-se à metade $\Rightarrow n(\tau) = n_0/2$ temos:

$$\tau = \ln(2) s^{-1} \exp(E/kT) \quad (4.3)$$

Esta função explicita as diferentes estabilidades dos portadores de carga para as diferentes armadilhas (caracterizadas por E e s) e para diferentes temperaturas. A eq. 4.2 pode também ser escrita em termos de τ como:

$$n = n_0 \exp(-\ln(2) t/\tau) \quad (4.4)$$

Para descrever a população n de um determinado tipo de armadilha, enquanto a temperatura varia de forma aleatória ao longo do tempo, convém lembrar que $\tau = \tau(T)$ e assim, depois de m passos com durações t_i e temperaturas T_i onde $\tau = \tau_i$ temos:

$$n = n_0 \exp \left\{ -\ln(2) \left[(t_1/\tau_1) + (t_2/\tau_2) + \dots + (t_m/\tau_m) \right] \right\} \quad (4.5)$$

Para nossos propósitos as propriedades mais relevantes deste processo são:

- 1) Conhecida a função $T(t)$ (assim como E, s), parte-se de uma configuração inicial de populações das diversas armadilhas e chega-se a uma única configuração final (ver seção 4.5.4).
- 2) Cada armadilha fornece um vínculo do tipo 4.1 (ou eq. 4.5 se a cinética for de primeira ordem) que relaciona a população final à população inicial através de $T(t)$.
- 3) Este é um processo comutativo, ou seja, a forma de evolução da temperatura não altera a população resultante desde que o tempo permanecido em cada temperatura seja o mesmo histograma de temperatura.

4.1.2- O PROCESSO INVERSO E MEMÓRIA

Neste processo tentamos reconstituir, à medida do possível, o processo direto e, então, surgem as seguintes imposições:

- 1) Devido ao fato do processo direto ser comutativo, não se pode determinar uma evolução de temperaturas que seja única no seu produto, pois sempre haveria a possibilidade de se trocar a ordem dos fatos (ordem em que aparecem as temperaturas) sem alterar o resultado. Assim sendo, uma forma bastante clara para se tratar do estudo do processo inverso se dá através de um histograma de temperaturas, que em outras palavras seria um espectro de temperaturas ao qual o processo direto deve ser necessariamente redutível.
- 2) Entendendo-se por "resolver o problema do processo inverso", encontrar o espectro de temperaturas que satisfaz as condições de contorno deste problema, observa-se que os vínculos deste sistema se evidenciam quando levamos em consideração que:

- Para se resolver o problema do processo inverso a um único nível de temperatura, o que significa resumir toda a História Real em termos de uma temperatura média (T_m na figura 4.1), o problema se resumiria em se resolver um sistema de apenas uma equação (do tipo 4.1) com uma incógnita. Uma única armadilha faz-se então necessária

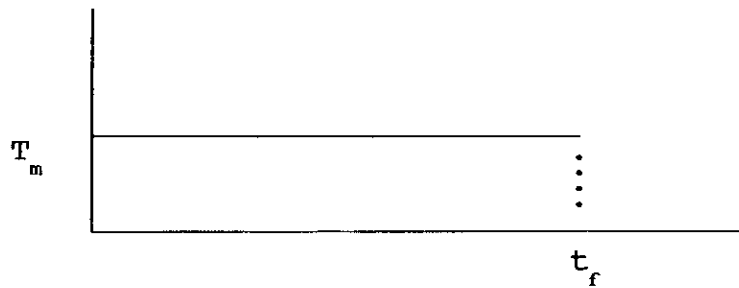


Fig 4.1 - História reconstruída com um único nível de temperatura

- Para se resolver o problema do processo inverso a dois níveis de temperatura (fig.4.2) temos 3 incógnitas (T_1 , T_2 e t_1) e, portanto, a condição de solução única impõe um sistema de 3 equações e, conseqüentemente 3 armadilhas de TL são necessárias.

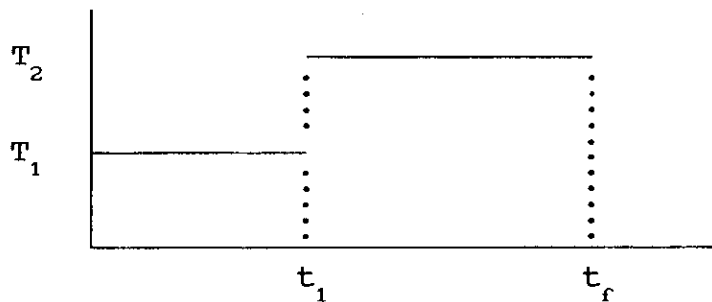


Fig.4.2 - História reconstruída a 2 níveis de temperatura

- Para se descrever o processo inverso a 3 níveis (fig.4.3), analogamente aos anteriores, teríamos 5 incógnitas (T_1 , T_2 , T_3 , t_1 , t_2) e, portanto, precisaríamos de 5 armadilhas de TL.

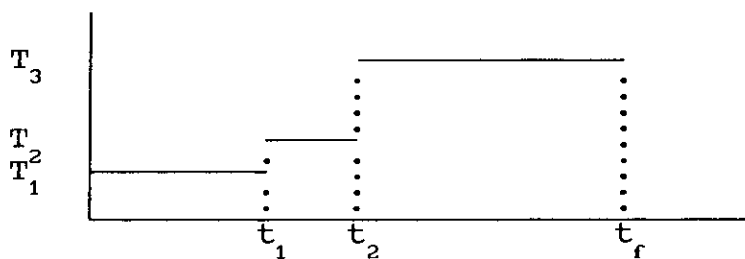


Fig.4.3 - História reconstruída a 3 níveis de temperatura

- Da análise acima induz-se que em geral, para se resolver o problema do processo inverso a n níveis de temperatura precisa-se de $2n-1$ armadilhas de TL. Este resultado poderia ser obtido de forma análoga pela análise da eq.4.5, mas a forma usada acima parece ser mais clara.

Para que fique mais claro como os vínculos deste problema podem estabelecer uma relação de memória, é bom reconsiderar -se por exemplo, o caso em que uma única temperatura (média) descreve a evolução de um pico. Caso outro pico esteja também presente, sua evolução não poderia ser descrita pela mesma temperatura, pois as meia-vidas de cada pico dependem fortemente da temperatura (ver também seção 4.5.4). Torna-se obrigatória uma história reconstruída mais complexa, com dois níveis que seriam calculados em função da relação t_1/t_r , que entraria neste exemplo como hipótese (ou seria dada, em outro exemplo, por um terceiro pico).

Hipóteses plausíveis sobre as temperaturas (T_1) e intervalos de tempo (t_1) em que se permaneceu em cada temperatura, podem resultar numa espectroscopia de temperaturas muito mais

completa. Por exemplo, se pudermos resumir as oscilações de temperaturas em termos de uma senóide, uma vez conhecido o período (possivelmente 24h), bastariam, apenas, dois parâmetros (dois picos), tais como amplitude e valor médio, para se descrever a História Térmica Reconstruída pelo processo inverso.

4.2. A ESCOLHA DAS AMOSTRAS

Conforme visto neste e no capítulo 1, o tipo de armadilhas mais convenientes para este estudo são aquelas que apresentam uma cinética de recombinação de primeira ordem, porque os seus picos tem as seguintes características: a) seus máximos ocorrem sempre nas mesmas temperaturas; b) suas alturas são proporcionais às respectivas populações e; c) seus formatos não se alteram, mantendo completa proporcionalidade, cujo fator é função da relação entre populações. Por esta razão ao se escolherem as amostras, grande importância foi dada a estas propriedades. Outros fatores foram também ponderados tais como: reprodutibilidade, sensibilidade e a própria disponibilidade do material. Ao escolherem-se as amostras, deu-se também muita importância àquelas com vasta bibliografia, pois normalmente, a evolução das populações das armadilhas pode ser prevista pela eq.4.5 desde que seus respectivos valores de E e s sejam conhecidos.

4.2.1 - Fluoreto de Lítio Dosimétrico - TLD-100.

O Fluoreto de Lítio (LiF) tem sido estudado em centenas de publicações, e em praticamente todas elas (p.e. Lilley e McKeever -1983) tem sido reconhecido como um caso de cinética de recombinação de primeira ordem. Excessão a estas conclusões é manifestada por Sunta e Kathuria (1983). Uma excelente fonte de referências sobre estes trabalhos é dada por S.W.S.McKeever (1985).

A curva de TL do LiF é composta por vários picos, cuja existência e posição tem sido objeto de estudo de muitos

autores (ver seção 4.2.2). Apesar de não se ter uma conclusão precisa sobre o número e posição destes picos, o pico dosimétrico (o mais alto) é chamado, normalmente, de pico 5, conforme mostrado na fig.4.4 (Sunta e Watanabe - 1976). Dentro desta idéia, os picos mais proeminentes, em ordem inversa de temperatura, recebem, respectivamente, os nomes de pico 4, 3, 2 e 1. Alguns autores tem relatado a presença de outros picos, situados neste intervalo de temperatura, e por isto, estes picos tem recebido nomes que evidenciam sua posição intermediária, como por exemplo, pico 3a (Fairchild et al - 1978).

Este dosímetro é também o mais utilizado na radioproteção devido à sua sensibilidade e equivalência com o tecido humano. Por ser produzido comercialmente com massa, forma e composição padronizados, o que facilita muito a questão da calibração de cada unidade individualmente, este material parece reunir, de forma única dentre os demais, as qualidades desejadas para o presente estudo.

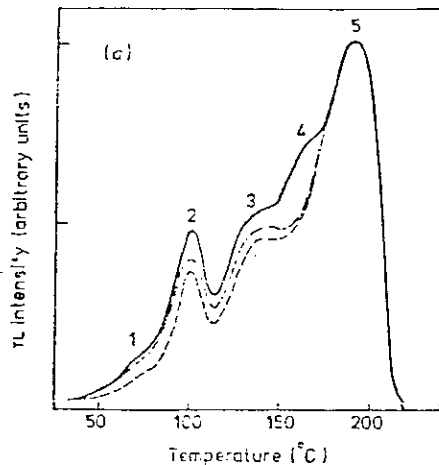


Fig.4.4 Picos do LiF segundo sua nomenclatura usual - Sunta e Watanabe(1976)

Os dosímetros de LiF estudados neste trabalho são produzidos pela Harshaw onde recebem o nome comercial de TLD-100 (TLD = dosímetros TL). Apresentam-se em pequenos blocos com as seguintes características:

TLD-100

composição (Taylor e Lilley-1978): LiF + 170ppm Mg²⁺ + 7ppm Ti⁴⁺

dimensões : 3,25mm x 3,25mm x 0,9mm

4.2.2 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE E e s do LiF

Os parâmetros das armadilhas do LiF têm sido objeto de estudo de vários autores, através de vários métodos. Na tabela tab.4.1 (Taylor e Lilley - 1978) estão resumidos os principais resultados até 1978. Foram acrescentados aos dados desta tabela, resultados de cálculos que preveem, a partir dos valores de E e s, a posição de cada pico para a velocidade de aquecimento $\beta=1,5^\circ\text{C/s}$ usada neste trabalho (ver seção 4.3.2). Estes resultados serão muito importantes nas seções 4.5.(1 e 2) quando os dados obtidos neste trabalho (seção 4.4) serão comparados com resultados obtidos por outros autores.

Resultados mais recentes obtidos por McKeever(1980) confirmam os resultados de Taylor e Lilley (1978), enquanto que resultados obtidos por Sagastibelza e Rivas (1981) levantam novas dúvidas sobre a questão, propondo novos valores para E e s, assim como a presença de novos picos (tab.4.2).

Na tab.4.2, T_{max} e T^* representam, a exemplo da tab.4.1, temperaturas em que ocorrem os picos lidos na velocidade citada pelo autor e a $1,5^\circ\text{C/s}$ respectivamente. Foram incluídos, nesta tabela, os resultados de Fairchild et al. (1978) que não foram citados por Taylor e Lilley (tab.4.1). Ainda nesta tabela, a nomenclatura dos picos de Sagastibelza foi adaptada à nomenclatura usual por questões práticas.

Autor	Taylor Lilley				McKeever				Sagastibelza Rivas			
β (°C/s)	0.4				1				0.27			
	E	S	T _{max}	T*	E	S	T _{max}	T*	E	S	T _{max}	T*
pico 1											52	
pico 2	1.13	5E13		117	1.13	6E13	110	115	0.69	1E07	104	152
	1.11	3E13		116					1.08	1E12	123	147
	1.06	6E12		117								
pico 3	1.17	4E12		162	1.23	4E13	148	154	0.96	1E09	152	205
	1.27	9E13		157								
	1.22	2E13		159								
pico 4	1.63	5E16		194	1.54	7E15	184	191	0.63	1E05	184	227
	1.60	3E16		192								
	1.57	1E16		195								
pico 5	2.12	1E21		217	2.17	4E21	210	215	0.87	1E07	215	257
	2.06	2E20		219								
	2.06	2E20		219								
FAIRCHILD et al. ($\beta=0.17^\circ\text{C/s}$)												
pico 5a					1.61	1E15	210	235				248
pico 6					1.70	1E15	235	263	0.70	1E04	270	366
pico 7					1.79	1E15	260	291	0.80	1E04	320	450
pico 8					1.96	5E15	285	318			345	
pico 9					2.10	1E16	315	349	1.06	1E06	365	445

Tab.4.2 - Resultados relativos aos parâmetros dos picos do LiF obtidos por: Taylor e Lilley(1978), McKeever(1980), Sagastibelza e Rivas(1981) e Fairchild et al.(1978) (continuação da tab.4.1)

Outros autores que estudaram os diversos picos que compõem a curva de TL do LiF foram Moscovitch et al. (1984) e Moscovitch (1986), mas, curiosamente, nenhuma menção foi feita quanto aos parâmetros dos picos por eles encontrados. No entanto, estes trabalhos foram bastante úteis no desenvolvimento do presente estudo (ver seção 4.5.1).

4.2.3 - DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS BIBLIOGRÁFICOS

Devido à grande importância que o LiF tem no âmbito da dosimetria, grande parte dos trabalhos que tratam deste material são realizados sob condições favoráveis à própria dosimetria, que dentre outras características (linearidade, sensibilidade a diferentes energias do foton ionizante etc), busca melhorar a reprodutibilidade e os limites de sensibilidade destes dosímetros. Tratamentos térmicos podem aumentar a sensibilidade do pico dosimétrico abaixando, simultaneamente, a sensibilidade dos picos de mais baixas temperaturas (fig.4.5). Para fins de dosimetria estes efeitos são muito desejáveis, pois no trabalho de rotina, a dose depositada é geralmente calculada a partir da integral da curva de TL, com limite mínimo de integração na temperatura ambiente. Portanto, considerando-se que os picos de baixa temperatura são menos estáveis termicamente, conclui-se que esta mudança de sensibilidades é duplamente conveniente. Por estas razões, ou seja, para aumentar a sensibilidade do pico dosimétrico, diminuir a sensibilidade dos picos de mais baixas temperaturas e aumentar a reprodutibilidade, na grande maioria destes trabalhos, as amostras sofrem algum tipo de tratamento térmico que impõe um resfriamento rápido às amostra. Estes tratamentos serão vistos em maior detalhe na seção 4.3.1, mas por ora deseja-se salientar que as medidas de TL apresentadas em muitos destes artigos podem incluir efeitos devido à migração (ou alteração) de defeitos (Sagastibelza et al.-1981) durante o tempo em que os dosímetros estão armazenados, ou até mesmo durante a leitura da TL. Em outras palavras, o armazenamento de amostras

congeladas fora de equilíbrio termodinâmico poderia oferecer tempo suficiente para que parte das armadilhas deixasse de existir (ou se modificasse) e assim, quando se monitora a população de cada armadilha para se determinar o desvanecimento correspondente, meia-vidas que não podem ser previstas por equações do tipo da eq-4.3 poderiam ser encontradas, conforme observado e comentado por Julius H.W. e de Planque G. (1984).

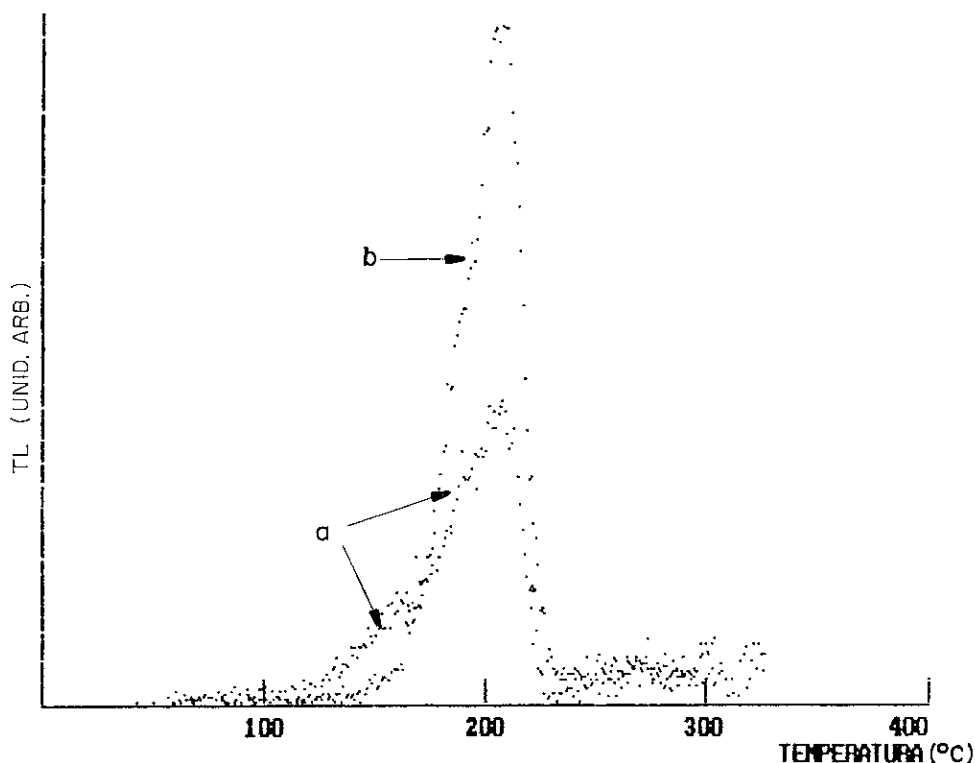


Fig.4.5 - Efeitos de diferentes tratamentos térmicos no TLD-100. Curvas de TL ($\beta=1,5^{\circ}\text{C/s}$) para amostras irradiadas a 20 rad nos casos de: a) resfriamento a $10,3^{\circ}\text{C/h}$ e b) Tratamento térmico da Harshaw (ver seção 4.3.1).

Na seção 4.5, resultados obtidos por vários autores aqui mencionados serão retomados e analisados mais detalhadamente por comparação a resultados experimentais obtidos neste trabalho.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para que a TL possa vir a ser uma técnica aplicável a medidas de temperatura, é preciso conhecerem-se as características de desvanecimento ("fading") dos materiais em questão. A variação das populações das armadilhas TL pode ser prevista através da eq-4.3 desde que outros mecanismos, tais como a migração de impurezas e/ou alteração dos defeitos, conforme visto no parágrafo anterior, não estejam presentes, pois, senão, outros parâmetros e modificações, na fenomenologia desta equação, deveriam também ser considerados. Numa tentativa de se evitar qualquer efeito que não o do desvanecimento térmico, decidiu-se trabalhar com amostras em situação de máximo equilíbrio termodinâmico possível. Para tal, as amostras foram aquecidas e resfriadas muito lentamente até a temperatura ambiente.

As amostras estudadas neste trabalho estiveram sempre protegidas da luz do dia e lâmpadas fluorescentes. Seu manuseio foi feito sob iluminação de lâmpada incandescente vermelha de 15W.

4.3.1 - CALIBRAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DO LiF DOSIMÉTRICO

As 200 amostras de LiF (TLD-100) estudadas neste capítulo receberam inicialmente uma dose de radiação γ de 5,34rad e depois foram lidas até a temperatura de 300°C à velocidade de 5°C/s. Assim pôde-se calibrá-las individualmente através do cálculo de seus respectivos fatores de correção f_1 , capazes de normalizar cada medida para o valor médio de todas as medidas.

O tratamento térmico padrão para o TLD-100 é de 400°C por 1h seguido de 80°C por 24h. Variações deste procedimento são admissíveis na dosimetria de rotina por serem mais práticas. Algumas delas são: 15min a 400°C seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Depois usa-se ou a) aquecer os dosímetros por 15 min a 80°C ou b) expor-se o dosímetro às situações normais de trabalho seguido de um aquecimento a 100°C

por 10min, o que também resulta, por razões óbvias, numa menor população para os picos de baixa temperatura.

No tratamento térmico das amostras usadas neste trabalho, não se preocupou com a otimização de suas sensibilidades, pois havia a possibilidade do uso de doses, tão grande quanto necessárias, para garantir boa estatística e pequena dispersão na contagem de ftons. Reforçando esta decisão desejava-se ainda:

- 1) muitos picos, desde que separáveis por alguma técnica, para que houvessem, conseqüentemente, mais vínculos que resultassem em maior memória, no estabelecimento do Processo Inverso (seção 4.1.2).
- 2) equilíbrio termodinâmico, para evitar qualquer tendência de reorganização interna durante o processo de envelhecimento da amostra, ou seja, enquanto a amostra, depois de irradiada, estivesse despopulando suas armadilhas em função da temperatura ambiente.

Depois da calibração as amostras foram divididas em dois grupos que foram aquecidos a 400°C por 1h e depois resfriados à 15,3°C/h e 10,8°C/h. Este processo foi realizado por um forno programável e monitorado por um sistema de medidas de temperatura microcomputadorizado que pode verificar a linearidade, a continuidade e a real taxa de resfriamento, através de leituras de temperaturas tomadas a cada 5 min. Este sistema foi desenvolvido especificamente para este monitoramento, embora possa ser aplicado a qualquer caso onde se utilize de termopares para a leitura de temperatura. Seu Hardware é basicamente composto por um microcomputador Apple e um conversor analógico-digital e seu Software escrito em Turbo-Pascal.

4.3.2 - CONDIÇÕES DE EXCITAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Como ponto de partida todas as amostras receberam uma dose de 1krad de radiação γ . Ficaram durante 5 dias à temperatura de aproximadamente 0°C, dentro de uma geladeira e depois, permaneceram ainda todas juntas, por mais 5 dias, à

temperatura ambiente de uma sala com ar condicionado. Este procedimento teve por objetivo simular condições reais no caso destes sensores virem a ser empregados como termômetros.

Depois da calibração, a leitura da amostras passou a ser feita à velocidade de $1,5^{\circ}\text{C/s}$. Esta velocidade foi escolhida porque representa uma ponderação razoável entre as velocidades de cerca de 10°C/s normalmente empregada na dosimetria e as velocidades de cerca de $0,5^{\circ}\text{C/s}$ empregadas nos estudos mais detalhados de parâmetros de TL, onde se desejam os menores gradientes térmicos possíveis. Nesta ponderação levou-se em conta o quanto deste trabalho seria dirigido à pesquisa básica e o quanto deveria ser destinado ao desenvolvimento de uma metodologia prática para esta nova aplicação da TL. Reforçando a decisão, estava claro que a metodologia deveria vir precedida de um bom conhecimento básico que seria, em grande parte, fornecido pelas centenas de publicações, mencionadas na seção 4.2 (1 e 2), sobre o LiF.

4.3.3 - REGIMES TÉRMICOS - PROCESSOS DIRETOS

As 200 amostras de TLD-100, depois de calibradas, tratadas termicamente (ver 4.3.1) e irradiadas a 1Krad de radiação γ , ficaram 5 dias em geladeira e outros 5 dias mais à temperatura ambiente. Depois, foram divididas em 4 grupos, bem protegidos de qualquer fonte de luz, que foram submetidos a 4 diferentes histórias térmicas. O grupo G1 foi colocado exteriormente ao laboratório, mas à sombra. O grupo G2 ficou sob o aquecimento direto do Sol, dentro de uma caixa plástica preta. O grupo 3 foi colocado junto à saída do ar condicionado central do laboratório de TL, cujo funcionamento é normalmente de cerca de 9h/dia. O grupo 4 foi colocado no dissipador de calor do sistema de "no break" de alimentação dos computadores que esteve ligado ininterruptamente, desempenhando papel de sistema de aquecimento. Ao longo de 69 dias estas amostras foram sendo retiradas para leitura de suas TL, enquanto a temperatura das demais era, durante

24 horas por dia e em intervalos de 30 min, registradas por um sistema computadorizado para leitura de temperaturas também desenvolvido neste trabalho e apresentado no cap.3.

4.3.4 - NOMENCLATURA DAS MEDIDAS

Por uma questão de clareza, nesta seção explicita-se como estão organizados os nomes de amostras e respectivas medidas, embora esforço tenha sido feito, no sentido de que este trabalho seja compreensível, a partir do próprio texto e figuras, sem maiores considerações sobre esta nomenclatura.

As 200 amostras de LiF dosimétrico que discutiremos neste capítulo, receberam números de 101 a 300 (amostras de numeração entre 0 e 100 foram reservadas para testes paralelos a esta experiência). Assim amostras com números compreendidos entre:

- 101 e 200 receberam tratamento térmico pré-irradiação com taxa de resfriamento de 15,3C/h.
- 201 e 300 receberam tratamento térmico pré-irradiação com taxa de resfriamento de 10,8C/h.

Considerando-se agora apenas as dezenas dos números das amostras, estas foram divididas nos quatro grupos discutidos na seção 4.3.3 seguindo o seguinte critério. Dezenas compreendidas entre:

- 01 e 25 formaram o grupo G1 - Sombra
- 26 e 50 formaram o grupo G2 - Sol
- 51 e 75 formaram o grupo G3 - Ar Condicionado
- 76 e 100 formaram o grupo G4 - Aquecedor

Devido ao grande número de medidas de TL efetuadas neste trabalho e principalmente à quantidade de dados secundários gerados a partir destas medidas, foi necessário desenvolver-se uma nomenclatura que facilitasse o reconhecimento de cada medida a partir de seu próprio nome. Esta nomenclatura está apresentada em detalhes no apêndice G.

4.4 - RESULTADOS - UMA PRIMEIRA ANÁLISE

Ao longo de 69 dias as 200 amostras de TLD-100 foram sendo coletadas, sempre protegidas da luz, e suas TL lidas logo em seguida. Durante este tempo as temperaturas dos 4 conjuntos de amostras foram medidas e armazenadas em um banco de dados. Antes de cada medida de TL o sistema foi calibrado pela lâmpada padrão do Aparelho TL (ver cap.3). Os resultados numéricos das medidas de TL foram gravados em disco flexível de 5 1/4" e os respectivos gráficos impressos segundo sistema descrito no cap.3. Nas próximas seções os resultados obtidos serão apresentados, comparados e discutidos.

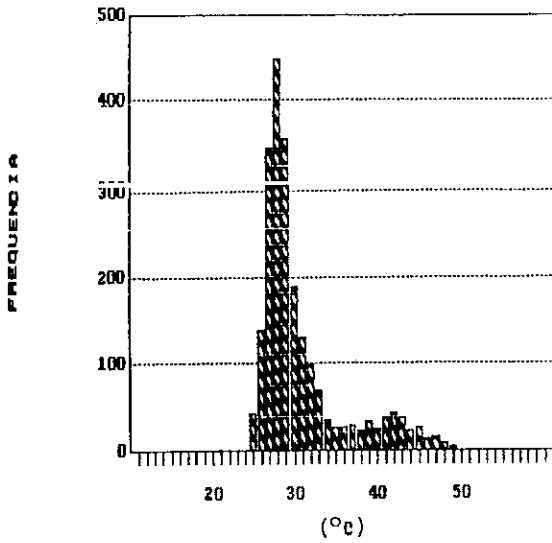
4.4.1 - HISTOGRAMAS DE TEMPERATURAS E TEMPERATURAS MÉDIAS

Durante o tempo (69 dias) em que as amostras estiveram envelhecendo nos 4 diferentes regimes térmicos (Sombra, Sol, Ar Condicionado e Aquecedor) suas temperaturas foram ininterruptamente lidas e registradas (seção 3.2) a cada 30 min. Os valores médios de temperatura (\bar{T}) calculados foram:

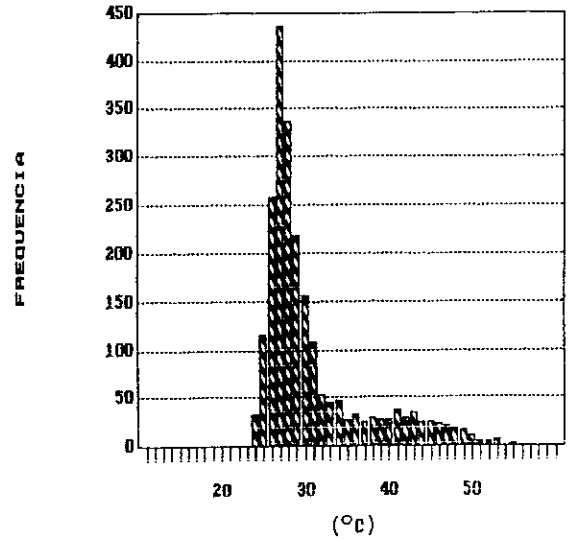
Sombra	$\bar{T} = 30,3^{\circ}\text{C}$
Sol	$\bar{T} = 30,3^{\circ}\text{C}$
Ar Condic.	$\bar{T} = 27,0^{\circ}\text{C}$
Aquecedor	$\bar{T} = 46,4^{\circ}\text{C}$

Com os dados adquiridos, pôde-se construir histogramas de temperaturas (fig.4.6) onde a frequência com que cada temperatura foi observada é apresentada a intervalos de 1°C .

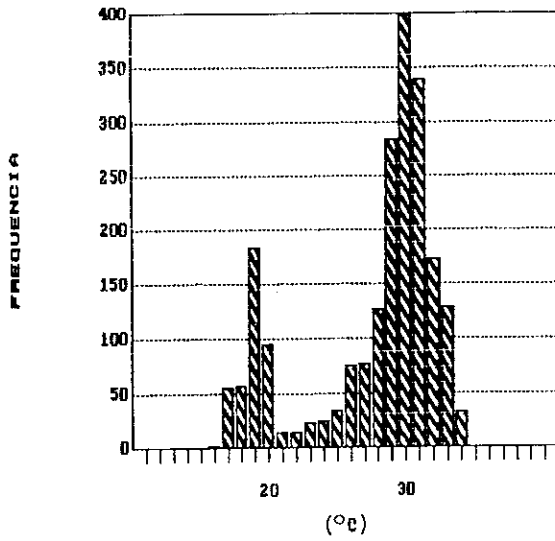
HISTOGRAMA DE TEMPERATURAS



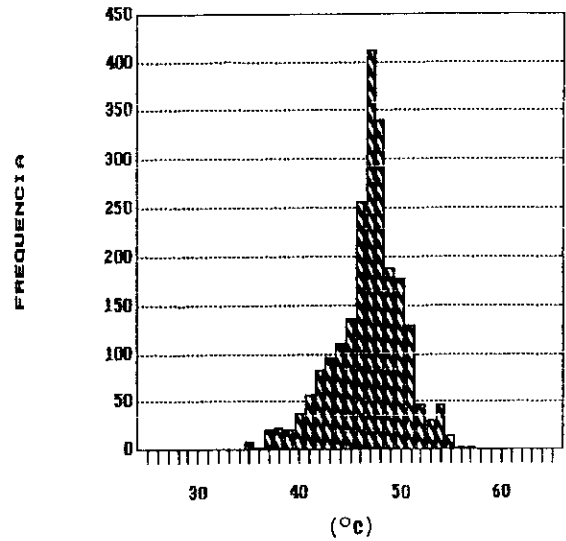
SOMBRA



SOL



AR COND.



AQUECEDOR

Fig.4.6 Histogramas de temperaturas para os 4 regimes térmicos estudados: a) Sombra, b) Sol, c) Ar Condicionado e d) Aquecedor.

4.4.2 - SUPERPOSIÇÃO DE ESPECTROS TLxT

As leituras de cada amostra, depois de corrigidas pelo seu fator individual de calibração e pelo fator de calibração do aparelho de TL no momento da análise, foram agrupadas segundo seus tratamentos térmicos pré- e pós-irradiação. A evolução da TL de cada grupo de amostras está apresentada nas fig.4.7-10.

GRUPO G1 - SOMBRA

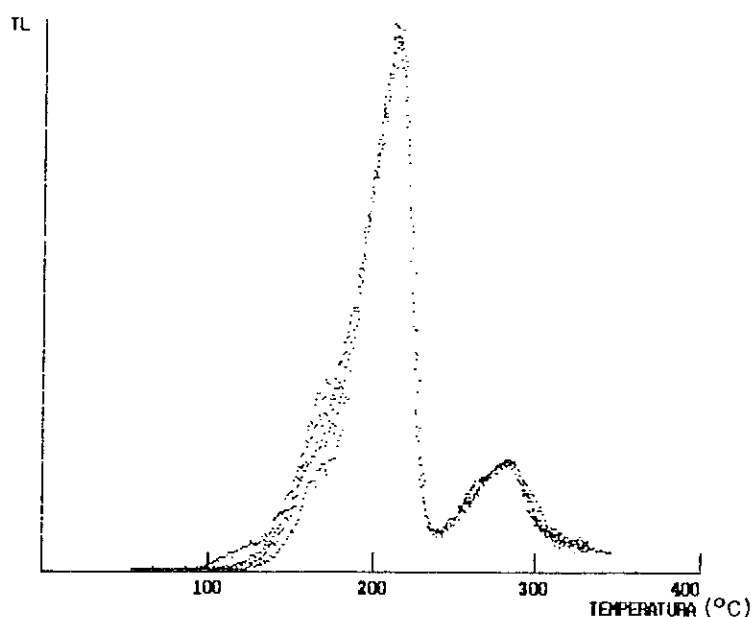


Fig.4.7 - Evolução das curvas de TL para o grupo G1 (SOMBRA) Medidas: LiF-2bn.102, LiF-2bn.104, LiF-2bn.106 e LiF-2bn.125 em ordem crescente de envelhecimento e decrescente de intensidade.

Observa-se que nestas condições, e após 69 dias, a região que precede o pico dosimétrico apresenta uma razoável redução de TL ("fading"). Quando a TL é medida à 170°C, observa-se uma redução de intensidade de aproximadamente 43% ou seja,

$$TL_{FINAL} \approx 0.57 TL_{INICIAL}$$

A temperatura de 170°C foi escolhida por estar centrada na região onde mais se pronunciam as alterações nas curvas de TL (fig.4.7-11), e por ser esta a posição de um máximo local da curva de TL, o que facilita a tomada das medidas.

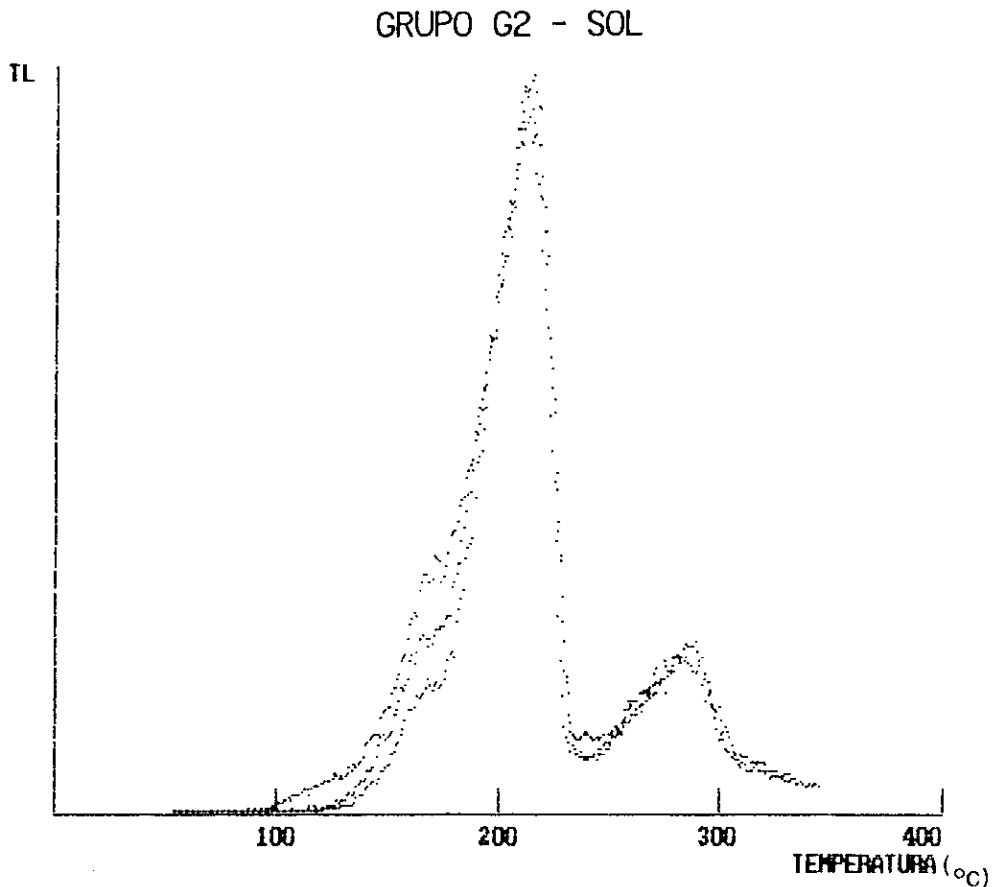


Fig.4.8 - Evolução das curvas de TL para o grupo G2 (Sol)
Medidas: LiF-2bn.127, LiF-2bn.130 e LiF-2bn.150, em ordem crescente de envelhecimento e decrescente de intensidade.

Esta série apresenta um comportamento muito semelhante àquele do grupo G1, mas parece haver uma pequena diferença quantitativa quando se compara as TL inicial e final, na temperatura de 170°C. Observa-se aqui

$$TL_{FINAL} \approx 0.51 TL_{INICIAL}$$

GRUPO G3 - AR CONDICIONADO

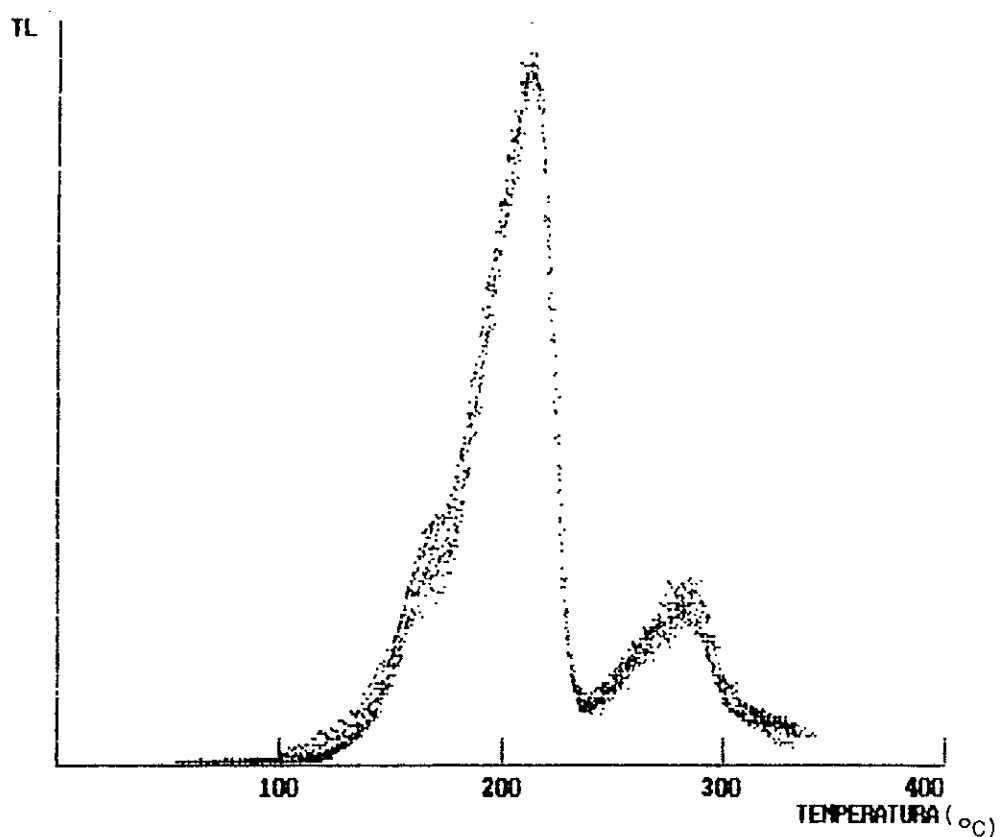


Fig.4.9-Evolução das curvas de TL para o grupo G3 (AR COND.)
Medidas: LiF-2bn.152, LiF-2bn.154, LiF-2bn.155 e LiF-2bn.175, em
ordem crescente de envelhecimento e decrescente de intensidade.

Analogamente aos casos anteriores onde as amostras estiveram submetidas aos regimes térmicos de: Sombra e Sol, medidas tomadas à 170°C, para amostras submetidas ao regime térmico do Ar Condicionado, resultam em :

$$TL_{FINAL} \approx 0,72 TL_{INICIAL}$$

GRUPO G4 - AQUECEDOR

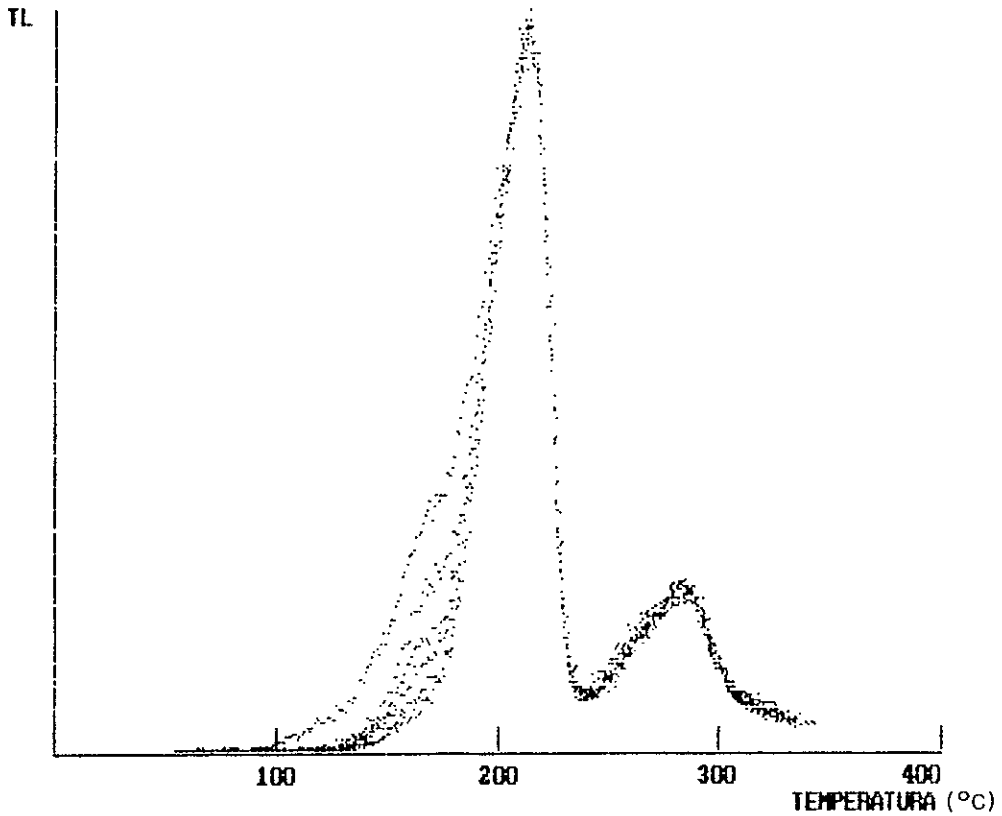


Fig.4.10 - Evolução das curvas de TL para o grupo G4 (AQUECEDOR)
Medidas: LiF-2bn.177, LiF-2bn.179, LiF-2bn.180, LiF-2bn.183,
LiF-2bn.190 e LiF-2bn.199, em ordem crescente de envelhecimento e
decrecente de intensidade.

Analogamente aos casos anteriores onde as amostras estiveram expostas aos regimes térmicos de: Sombra , Sol e Ar Condicionado, medidas tomadas à 170°C, para amostras submetidas ao regime térmico do aquecedor, resultam em:

$$TL_{FINAL} \approx 0,20 TL_{INICIAL}$$

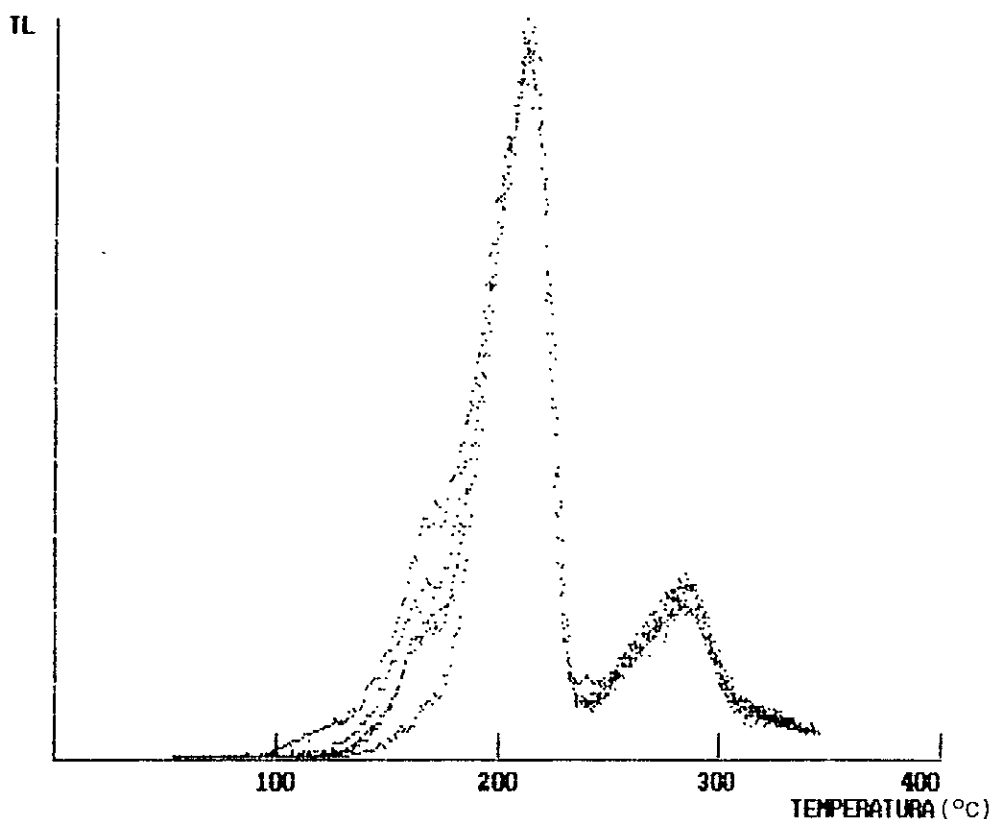


Fig.4.11 - Comparação entre os resultados das 4 séries. (a) TL inicial para as 4 séries, (b), (c), (d) e (e) TL finais para os grupos G3, G1, G2 e G4 respectivamente.

Nesta figura estão as últimas medidas de cada série: Sombra (LiF-2bn.125), Sol (LiF-2bn.150), Ar Condicionado (LiF-2bn.175), Aquecedor (LiF-2bn.200) e a média das medidas iniciais TL_{INIC} de cada série, dada por:

$$TL_{INIC} = \frac{LiF-2bn.102+LiF-2bn.127+LiF-2bn.152+LiF-2bn.177}{4}$$

Este cálculo, onde curvas de TL são somadas e seu resultado dividido por uma constante, foi realizado pelo programa TL-TOOLS, apresentado no cap.2.

4.4.3 - MEDIDAS DE INTENSIDADE TL A UMA ÚNICA TEMPERATURA

Na fig.4.12 são apresentados as intensidades de TL medidas à temperatura de 170°C, para os 4 grupos de amostras.

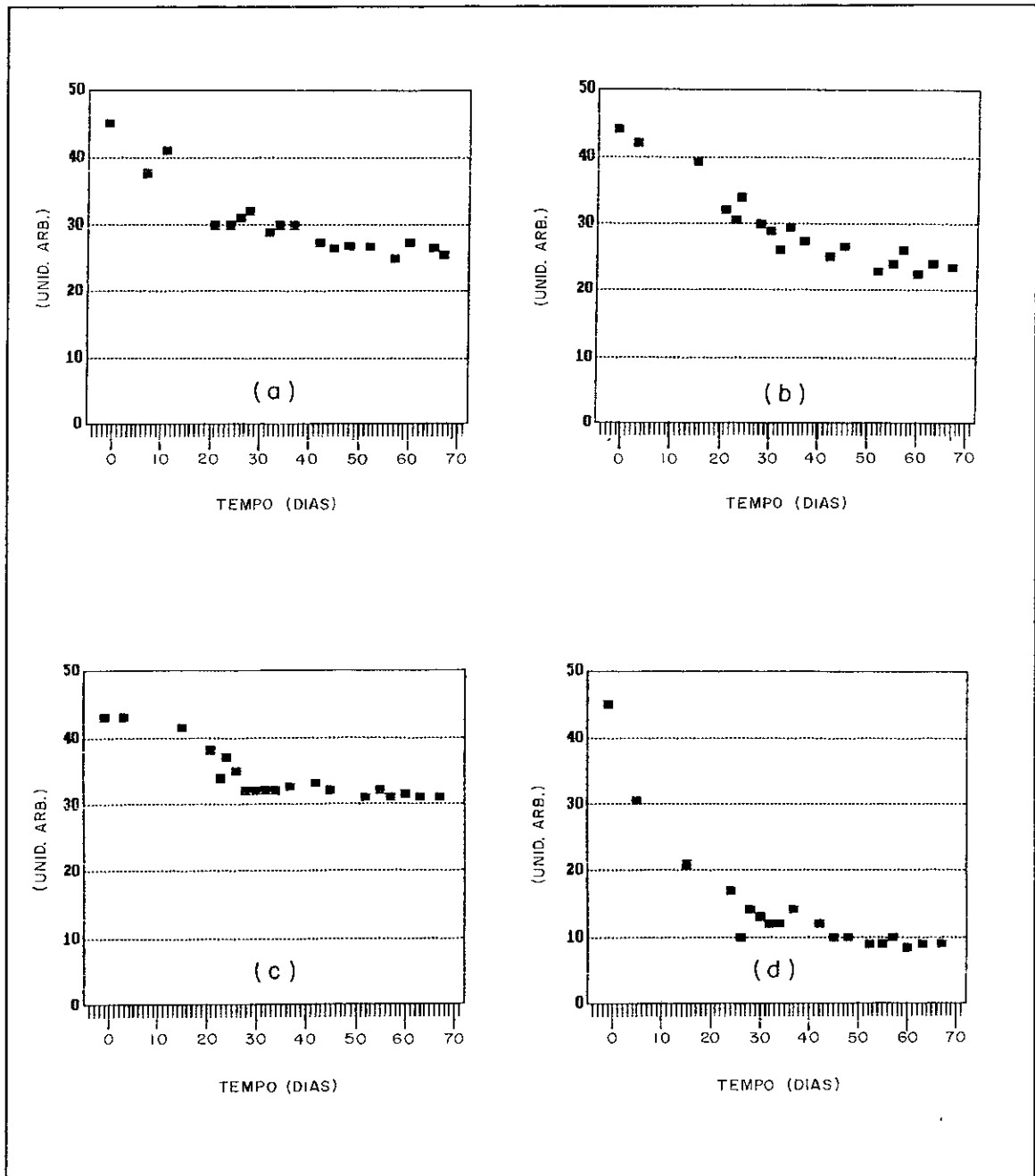


Fig.4.12 Evolução da intensidade de TL medida a 170°C em 69 dias para amostras em a) Sombra, b) Sol, c) Ar Condicionado e d) Aquecedor

4.4.4 - MEDIDAS DE INTEGRAL

Outra forma de se analisar a evolução da TL é através da integral sob a sua curva. Esta forma difere da anterior por considerar a variação de todos os picos até uma dada temperatura e não somente aqueles presentes na temperatura analisada. Na fig.4.13 são apresentados os valores das integrais ao longo das quatro séries de medidas.

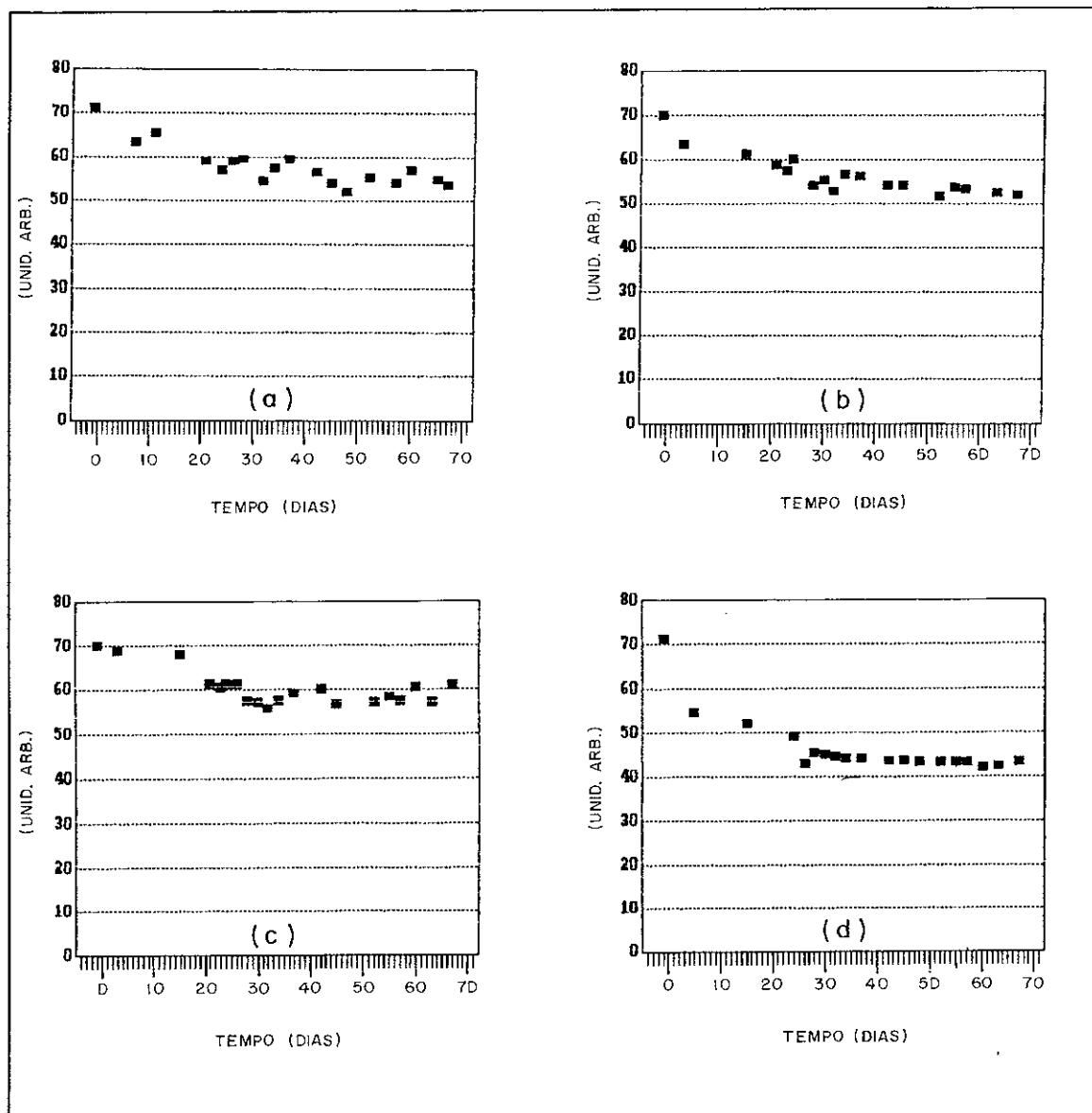


Fig.4.13 - Evolução das integrais das curvas de TL de 80°C a 215°C para amostras submetidas aos regimes térmicos de a) Sombra, b) Sol, c) Ar Condicionado e d) Aquecedor.

4.4.5 - CONCLUSÕES

- Dentro dos intervalos de tempo e temperaturas em que se observou o pico dosimétrico, não foi possível medir qualquer variação de sua intensidade. Esta observação será particularmente útil nas seções 4.5, quando as intensidades dos picos que compõem as curvas de TL do LiF, serão renormalizadas com relação ao pico 5. Além disto, uma vez sabido que, nas condições mencionadas, este pico não apresenta desvanecimento, não teriam sido necessárias as calibrações do aparelho de TL e as calibrações individuais de cada dosímetro (seção 4.3.1), pois estas calibrações estariam implícitas em cada medida ao longo do envelhecimento.
- Para todas as quatro diferentes histórias térmicas, a região que precede o pico dosimétrico, centrada em aproximadamente 170°C , apresenta um razoável desvanecimento ao longo do período de observação. Este desvanecimento depende, como esperado, de cada história térmica em questão sendo maior para as amostras que estiveram mais expostas ao calor (tempo x temperatura) e menor para aquelas menos expostas ao calor.
- O TLD-100 é muito sensível aos diferentes regimes térmicos a que foi submetido. Esta sensibilidade é particularmente notória quando se compara os resultados dos grupos G1 e G2, pois embora suas temperaturas médias tenham sido iguais ($30,3^{\circ}\text{C}$), pode-se observar uma pequena diferença na evolução de suas curvas de TL (ver fig.4.11, 4.12 (a) e (b) e 4.13).
- A queda de intensidade (e integral) das curvas de TL, em todas as séries, apresenta um comportamento típico de uma exponencial, pois observa-se que diferença ($TL_{\text{FINAL}} - TL_{\text{INICIAL}}$) aumenta à medida em que se aumenta o tempo de envelhecimento, e que muito aproximadamente falando, cerca de 90% da variação observada aconteceu na primeira metade do período de observação ($\cong 30$ dias).

- O tempo mínimo de observação, que permite distinguir um caso de outro, depende dos casos em questão ou seja, o grupo G4 distingue-se claramente dos demais em apenas 6 dias enquanto que a diferença entre G1 e G2 começa apenas a aparecer após cerca de 2 meses. Por sua vez, o grupo G3 distingue-se dos grupos G1/G2 em, aproximadamente, 20 dias.
- Análises semelhantes àquelas apresentadas nas seções 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4, realizadas com o grupo resfriado (tratamento térmico pré-irradiação) a $10,8^{\circ}\text{C/h}$ reproduziram basicamente os mesmos resultados encontrados para a série resfriada a $15,3^{\circ}\text{C/h}$. Por isto, na continuação destes estudos, apenas estas últimas amostras, refrigeradas a $15,3^{\circ}\text{C/h}$, serão analisadas.

Uma possível aplicação para este tipo de termômetro seria no controle individual de consumo de energia, onde se tem uma central produtora de frio ou calor e vários consumidores independentes. Assim seria, em princípio, possível estabelecer-se o consumo de cada um dos usuário do sistema de refrigeração ou do sistema de aquecimento, através de sensores, colocados de forma a registrarem gradientes de temperaturas ambientais, característicos de um bom ou mau isolamento térmico assim como, do tempo de uso do sistema.

4.5 - ANÁLISE NUMÉRICA DOS DADOS POR DECONVOLUÇÃO DE PICOS

Uma vez que estes dosímetros TLD-100 se mostraram sensíveis a diferentes regimes térmicos, torna-se necessário um conhecimento detalhado a respeito dos picos que, individualmente, compõem as curvas experimentais de TL, para que se possa fazer previsões sobre a evolução das curvas de TL sob diferentes histórias térmicas, permitindo, então, sua reconstrução pelo processo inverso, dentro dos limites discutidos na seção 4.1.2. Talvez assim, o termo TLD possa finalmente dar lugar ao termo TLT (Termômetros TL).

As características individuais (E e s) de cada pico do LiF tem sido objeto de estudo por muitos autores utilizando-se de diversos métodos de análise, conforme apresentado no cap.1. A maioria destes estudos tem como base a expressão de Randall e Willkins (eq.1.6), doravante referida apenas por expressão de Randall e Willkins, de onde se podem prever decaimentos isotérmicos, mudanças da posição dos máximos (T_{max}) com a velocidade de leitura (β), formatos de curva e etc. Usando também a mesma expressão, vamos buscar parâmetros que nos permitam descrever, através da soma de picos elementares, os resultados experimentais apresentados nas seções anteriores.

Excluindo-se β , cada pico é descrito por 3 parâmetros: Intensidade (I), Energia de Ativação (E) e Fator de Frequência (s). Estas curvas podem também ser escritas em termos de I , E e T_{max} (Moscovitch et al - 1984), desta forma E passa a representar a largura do pico: o pico será tanto mais largo quanto menor for E (ver seção 4.5.1).

As curvas de TL do LiF compõe-se de mais de 10 picos (Fairchild et al.- 1978) (Sagastibelza e Rivas - 1981). Desta forma, pelo menos 30 parâmetros serão necessários para se descrever uma curva de TL. Considerações puramente matemáticas possibilitam a existência de inúmeras combinações de parâmetros capazes de reproduzir, dentro de boa aproximação, uma mesma curva experimental de TL. Por isso, para a deconvolução das curvas

Willkins. Embora esta referência tenha sido bastante útil no processo de desenvolvimento do software do presente trabalho, cabe notar que nenhuma menção é feita quanto aos parâmetros encontrados. Estes parâmetros seriam exatamente os valores que se procura nesta parte deste trabalho: E_i e T_{mi} , que juntamente com β (também não mencionado) revelariam s_i . Tentou-se então seguir os passos de Moscovitch et al. e para tal, tomou-se como comparação a medida LiF-2bn.189. O resultado encontrado, tomando-se a mesma estrutura de picos que aquela usada por estes autores, está representado na fig.4.14.

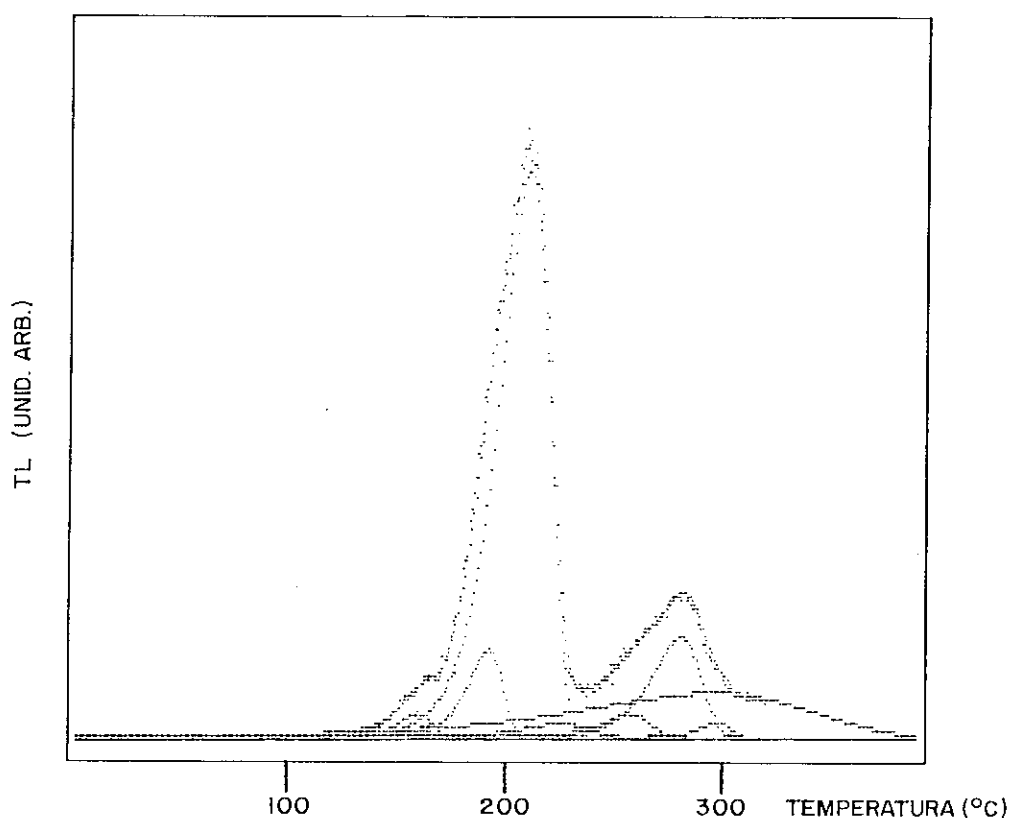


Fig.4.14 - Ajuste da medida LiF-2bn.189 segundo a estrutura de picos de Moscovitch et al.,1984

Os resultados encontrados, tomando-se os picos em ordem crescente de temperatura, foram:

pico	E(eV)	T _m (°C)
1	2,26	161
2	2,38	193
3	1,80	211
4	1,49	226
5	2,36	257
6	2,36	280
7	0,54	295
8	4,78	297

Quando se calculam os valores dos parâmetros s , a partir dos dados da tabela acima, encontram-se alguns valores exageradamente altos, além disto, o pico 7 ($E=0,54\text{eV}$), nas condições das experiências da seção 4.4, apresentaria uma meia-vida de cerca de 6 dias apenas. Devido à presença deste pico na região do pico dosimétrico, um razoável desvanecimento deveria ali ocorrer, fato este que merece especial atenção. Para se verificar a validade deste resultado, outros trabalhos foram tomados para consulta.

O próximo trabalho estudado foi o de Sagastibelza e Rivas (1981). Este trabalho é muito interessante por tratar de amostras lentamente resfriadas no tratamento térmico pré-irradiação. No entanto, quando os parâmetros do pico dosimétrico ($E=0.87\text{eV}$ e $s=10^7\text{s}^{-1}$), encontrados por estes autores, são substituídos na expressão de Randall e Willkins, resultam numa curva de TL que apresenta grande discrepância com valores experimentais obtidos neste trabalho. Um exemplo é dado na fig.4.15 onde o pico VI destes autores é comparado com a medida LiF-2bn.200. A medida LiF-2bn.200 foi escolhida por ser a última da série envelhecida sob o regime térmico mais quente estudado e por isto, nesta medida, o pico dosimétrico está mais isolado daqueles de menor temperatura.

Na fig.4.15 observa-se que, quando se tomam os

parâmetros de Sagastibelza e Rivas, a curva (a) de TL aparece deslocada para temperaturas mais altas ($T_{MAX} \approx 245^{\circ}C$). Para que esta curva resultasse em temperaturas mais baixas seria necessário ou 1) diminuir a energia de excitação E ou, 2) aumentar o fator de frequência s ou, 3) uma combinação das possibilidades 1 e 2 ou, 4) aumentar adequadamente E e s. A curva b na fig.4.15 é um pico de TL de cinética de primeira ordem com máximo na mesma temperatura que a curva experimental ($215^{\circ}C$) e $E=0,87eV$, o que implica em $s=6,6 \times 10^7 s^{-1}$. Isto mostra que uma diminuição de E seria totalmente absurda pois resultaria numa curva mais larga ainda, donde se excluem as hipóteses 1 e 3. Para que haja uma maior identificação entre curvas teoricamente calculadas e experimentais seria necessário diminuir a largura do pico, o que significa aumentar E e s (hipótese 4).

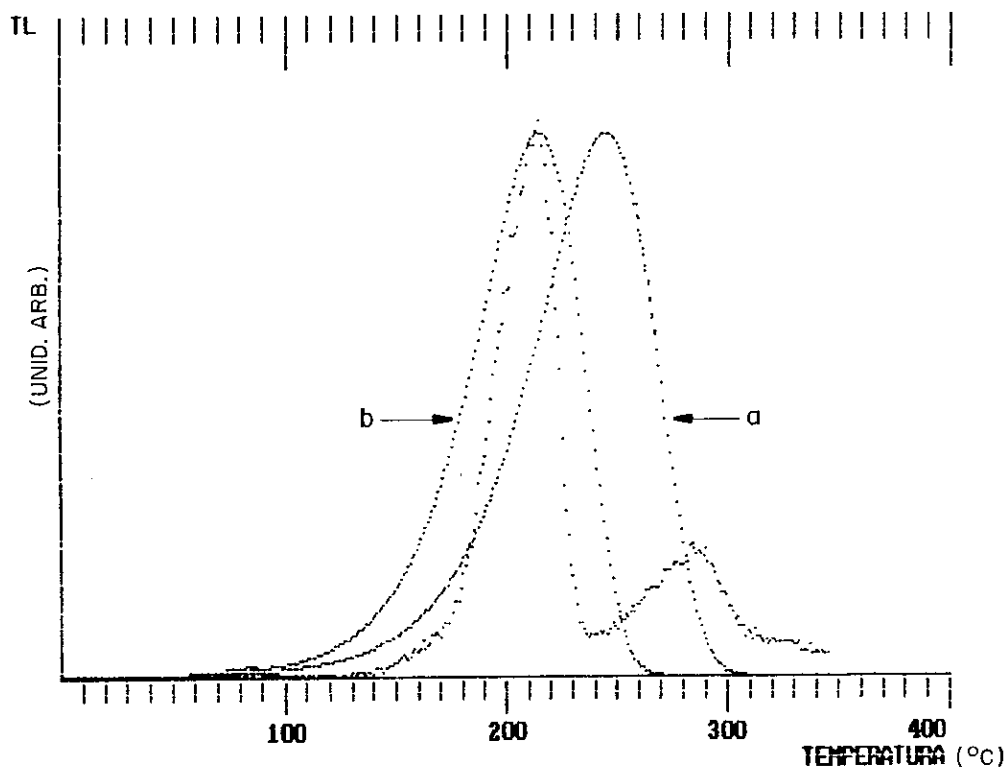


Fig.4.15 - Comparação entre resultado experimental LiF-2bn.200 e curva de TL de primeira ordem para: a) parâmetros de Sagastibelza e Rivas(1981): $E=0.87eV$ e $s=10^7 s^{-1}$; b) $E=0.87eV$ e $s=6,6 \cdot 10^7 s^{-1}$

Maiores valores de E e s são previstos por todos os outros autores (ver 4.2.2) e, por isto, continuaremos a análise tomando o próximo trabalho: McKeever - 1980a onde:

pico	E (eV)	s (s ⁻¹)
4	1,54	7,3x10 ¹⁵
5	2,17	4,0x10 ²¹

A fig.4.16 permite uma comparação entre os resultados previstos por McKeever e os da medida LiF-2bn.200.

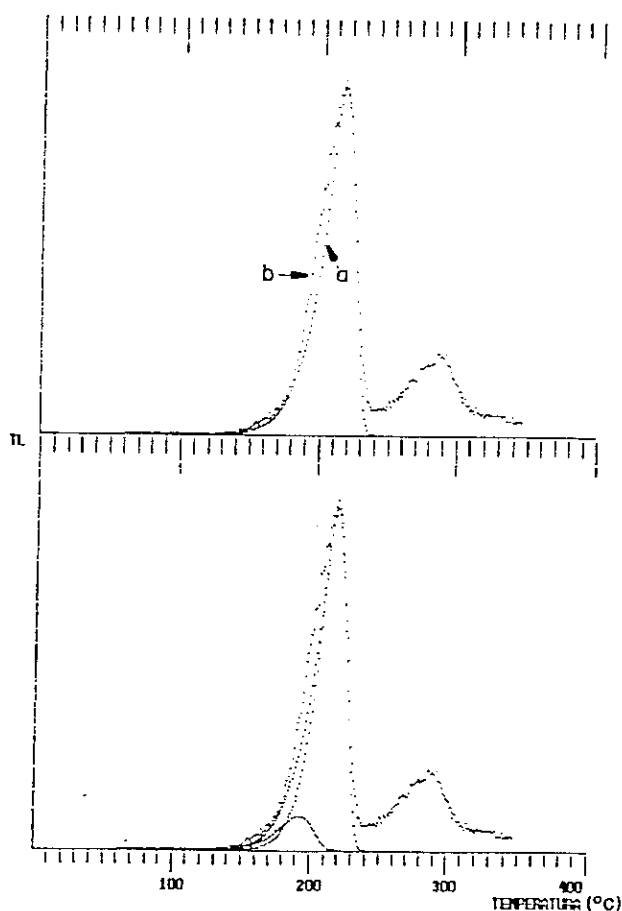


Fig.4.16 - Comparação entre a) TL segundo parâmetros de McKeever-1980a; b) LiF-2bn.200

Na parte superior da fig.4.16 estão presentes apenas a) a resultante da soma dos picos 4 e 5 de McKeever e b) o resultado experimental LiF-2bn.200. Na parte inferior desta figura, além do que está mostrado na parte superior, aparecem também os picos 4 e 5 separadamente. Estes parâmetros estão em razoável acordo com os resultados experimentais, no entanto, é evidente que deixam a desejar, durante a subida do pico dosimétrico, por permitirem um grande afastamento sistemático entre a curva prevista e a curva experimental. Quando se permitem ajustar os fatores de frequência s , mantendo-se fixos os valores de E , variam-se implicitamente as temperaturas em que ocorrem os máximos (T_{max}) e o resultado torna-se quantitativamente melhor, mas o problema apontado acima continua claramente presente.

Para se ter uma referência da direção a seguir, neste ponto do processo de escolha de parâmetros, foi feito um ajuste onde os parâmetros de McKeever foram tomados como ponto de partida. Neste ajuste os pontos experimentais utilizados foram aqueles da medida LiF-2bn.200 compreendidos entre 177 e 230°C e permitiu-se que as intensidades I , as energias de ativação E e os fatores de frequência s dos picos 4 e 5 variassem livremente. Os resultados encontrados foram:

pico	$E(eV)$	$s(s^{-1})$
4	2,34	$2,1 \times 10^{24}$
5	1,84	$1,3 \times 10^{18}$

Na fig.4.17 são apresentados os picos 4 e 5 separadamente, sua soma (pico4 + pico5) e, os dados experimentais LiF-2b.200. Observa-se o perfeito ajuste entre a curva experimental e a curva gerada segundo os parâmetros da tabela acima.

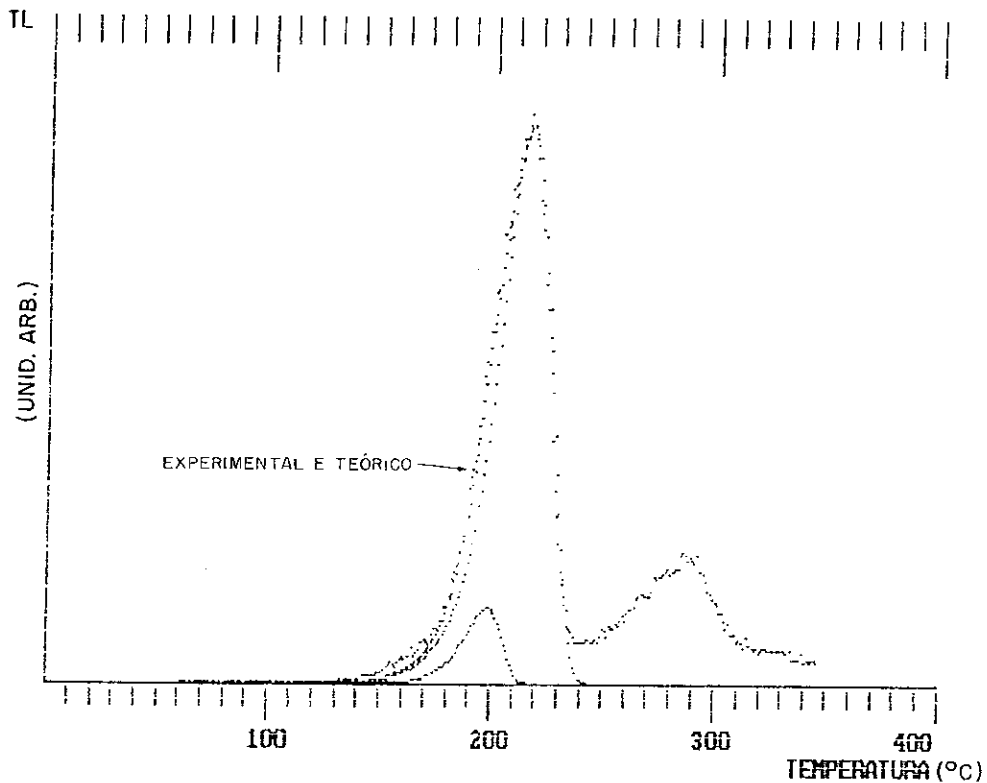


Fig.4.17 - Resultado do ajuste, no intervalo de temperatura compreendido entre 177 e 230°C, com todos os parâmetros livres

Embora estes resultados se reproduzam para medidas vizinhas à LiF-2b.200, tais como LiF-2b.199, 198 e 197, dentro de uma pequena margem de erro, preferiu-se continuar pesquisando as referências bibliográficas devido à grande variedade de métodos empregados e em respeito também às baixas velocidades de aquecimento (β) ali utilizadas.

Os resultados encontrados acima apontam para um E_4 maior e um E_5 menor que os de McKeever, assim seriam os de Taylor e Lilley os mais adequados. No entanto, resolveu-se tentar uma combinação de resultados onde E_5 mantém-se praticamente inalterado, de acordo com Fairchild et al. e em bom acordo com

McKeever e E_4 é dado por Taylor e Lilley, seguindo a direção apontada pelo ajuste que resultou na fig.4.17.

O resultado desta combinação é bastante razoável conforme mostrado na fig.4.18. Nesta figura estão presentes também os picos 5a, 6, 7, 8 e 9 de Fairchild et al. (1978) (tab.4.2). A razão da inclusão destes picos se deve, principalmente, ao pico 5a que atuando também na região do pico dosimétrico, iria prejudicar a relação I_5/I_4 que a partir daqui será tratada com maior atenção, dado o seu importante papel nas seções seguintes.

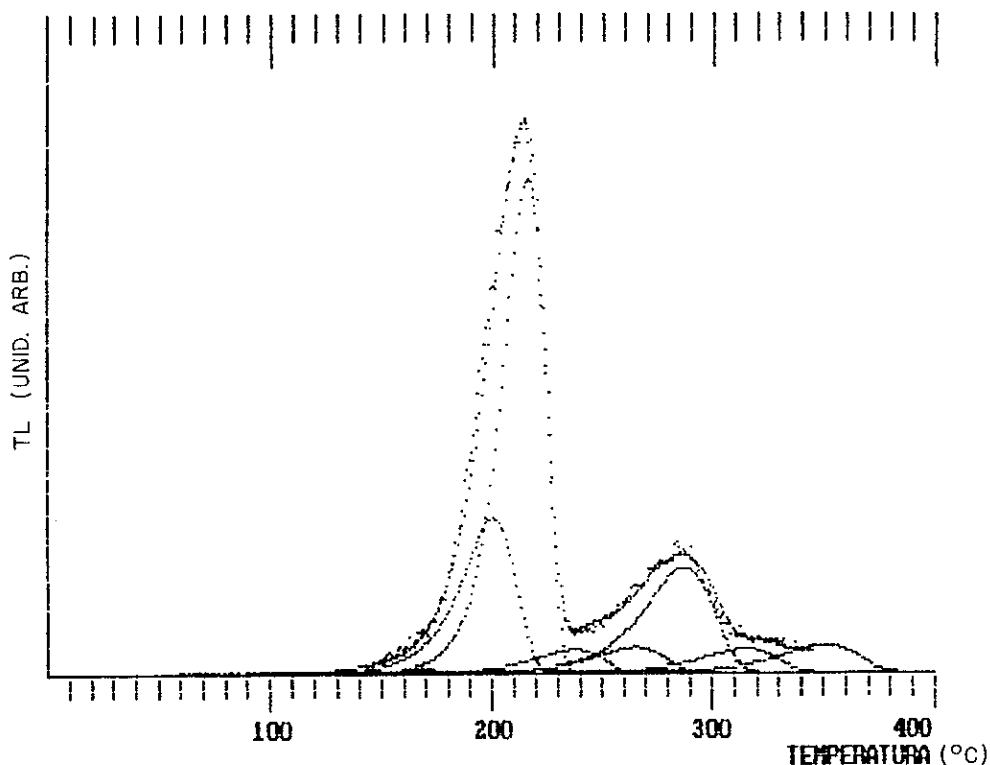


Fig.4.18 - Resultado da combinação de parâmetros de McKeever, Fairchild et al. e Taylor e Lilley, comparada à medida LiF-2bn.200

Os parâmetros da figura 4.18 resultaram de um ajuste onde primeiramente os parâmetros E_1 e s_1 foram mantidos

fixos, segundo os valores encontrados por seus respectivos autores, e depois no ajuste final, os parâmetros s_i foram liberados juntamente com os I_i que estiveram sempre livres. Os parâmetros s_i encontrados estão na tab.4.3.

pico	E(eV)	$s(s^{-1})$	autores-valores iniciais
4	1,63	$3,0 \cdot 10^{16}$	Taylor e Lilley (1978)
5	2,20	$7,9 \cdot 10^{21}$	McKeever*, Fairchild**
5a	1,61	$8,5 \cdot 10^{14}$	Fairchild et al. (1978)
6	1,70	$8,6 \cdot 10^{14}$	Fairchild et al. (1978)
7	1,79	$1,3 \cdot 10^{15}$	Fairchild et al. (1978)
8	1,96	$6,2 \cdot 10^{15}$	Fairchild et al. (1978)
9	2,10	$8,7 \cdot 10^{15}$	Fairchild et al. (1978)

McKeever* = McKeever(1980)
 Fairchild** = Fairchild et al (1978)

Tab.4.3 - Fatores de freqüência calculados de forma a ajustarem valores de E dos vários autores à medida LiF-2bn.200.

Ajustes tomados sobre as medidas LiF-2bn.200, 199, 198 e 197 resultam em um valor médio de 3,19 para I_5/I_4 (relação entre as intensidades dos picos 5 e 4). Esta relação será tomada como uma constante ao longo deste estudo, porque quando forem feitos ajustes relativos a amostras menos envelhecidas, outros picos estarão presentes, e então haveriam inúmeras possibilidades de ajustes, onde alguns picos poderiam ganhar altura em detrimento de seus vizinhos. Em outras palavras, quando não se estabelecem vínculos, ora encontra-se um pico 4 maior, ora menor, sem que se siga a lógica do desvanecimento onde se espera que as intensidades sejam sempre decrescentes. Assim torna-se obrigatório o estabelecimento de algum tipo de vínculo e, o que mais parece razoável, devido ao conhecimento que se tem sobre a meia-vida destes picos e à viabilidade prática da questão, é que a relação

I_5/I_4 deva ser constante.

Num breve resumo do que foi apresentado até aqui, deseja-se ressaltar a importância da escolha de E_4 , E_5 e seus respectivos T_{max} (através de seus respectivos fatores de frequência s) cujas condições de contorno foram ditadas por curvas de TL onde picos menores que o pico 4 (em temperatura) estavam praticamente ausentes.

4.5.2 - CARACTERIZAÇÃO DO PICO DE 162°C ($\beta=1,5^\circ\text{C/s}$)

À partir dos valores anteriormente encontrados, passaremos a estudar amostras cada vez mais jovens, onde outros picos começam a se pronunciar. Para tal vamos considerar agora a medida LiF-2bn.190, apresentada na fig.4.19 juntamente com os resultados do ajuste da amostra LiF-2bn.200 (fig.4.18). Nesta figura observa-se o surgimento de um pequeno pico em aproximadamente 165°C.

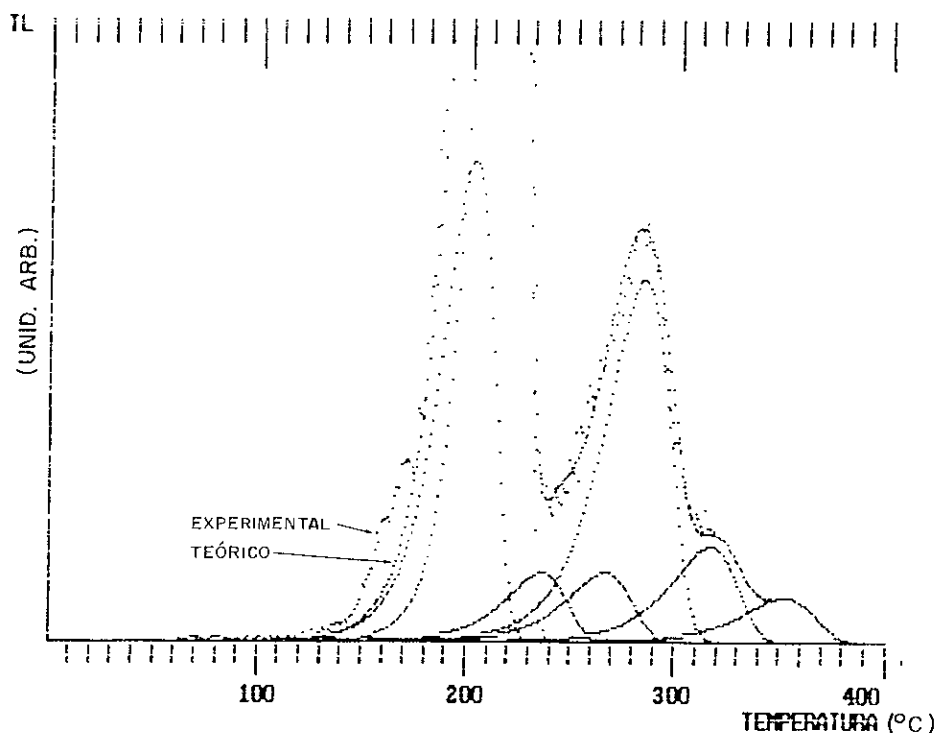


Fig.4.19 - Medida LiF-2bn.190 e resultados de ajuste da medida LiF-2bn.200.

Na escala da fig.4.19, o pico dosimétrico aparece truncado, para melhor visualização da necessidade de inclusão de outro pico. Neste ajuste o pico dosimétrico teórico ajustou-se perfeitamente aos dados experimentais.

Nesta figura, assim como nas próximas, os parâmetros usados para os picos 6, 7, 8 e 9 são os da tab.4.3 onde os fatores E são literalmente aqueles de Fairchild et al. (tab.4.2). Observa-se que melhores resultados poderiam ser conseguidos se as posições dos máximos fossem ajustadas, resultando em novos valores dos parâmetros s_1 . Valores que permitem melhores ajustes não parecem ser muito diferentes, mas este seria também um longo estudo que não se pretende desenvolver no presente trabalho.

Várias tentativas foram feitas, no sentido de se encontrar um pico previamente reportado por outros autores que pudesse preencher o espaço da fig.4.19. Primeiramente o pico 3 de Fairchild previsto para 167°C ($\beta=1,5^\circ\text{C/s}$) mostrou-se muito achatado ($E_3=1,05\text{eV}$). Mesmo o maior dos valores encontrados por Taylor e Lilley ($E_3=1,27\text{eV}$) também se mostrou muito pequeno conforme mostrado na fig.4.20.

Nesta figura os pontos experimentais, na subida do pico dosimétrico, foram reforçados para facilitar a sua identificação. Nota-se que o pico 3 cruza com a curva experimental na tentativa de produzir uma curva resultante com a intensidade dos valores experimentais. Depois devido à sua largura, o pico 3 cai sem conseguir produzir o pico que se observa nos dados experimentais.

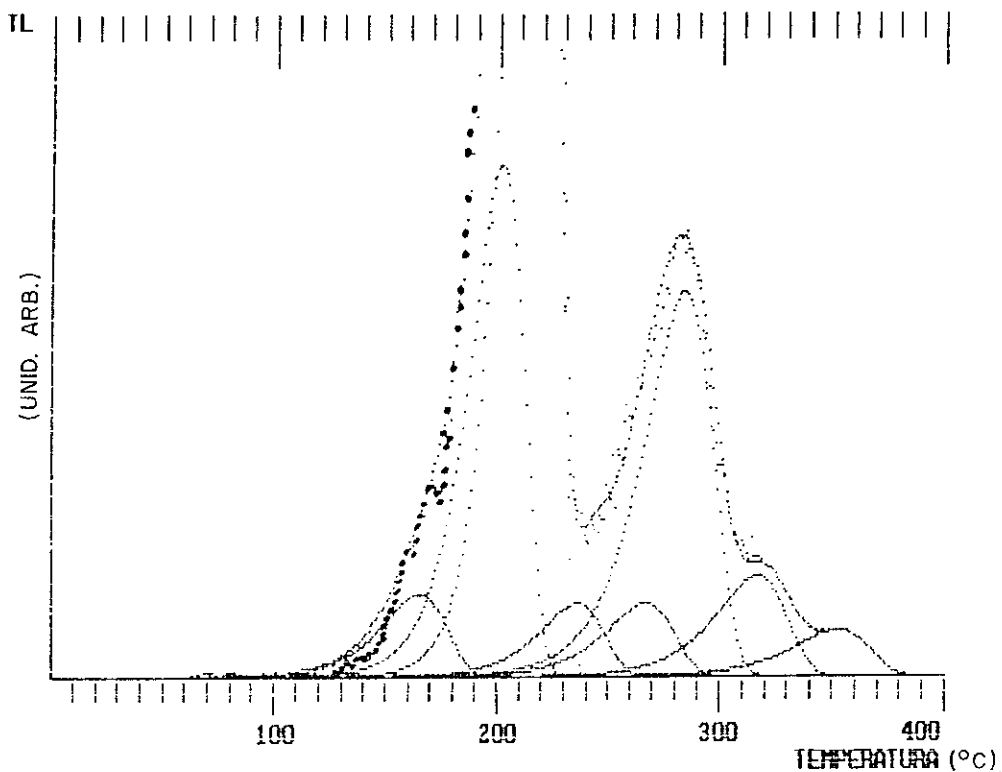


Fig.4.20 - Medida LiF-2bn.190 comparada aos picos da tab.4.3 e o pico 3 ($E=1,27\text{eV}$) de Taylor e Lilley

Novamente recorreu-se a ajustes em que E pôde variar, desta vez sobre a medida LiF-2bn.190 e vizinhas a esta (LiF-2bn.188, 189, 191 e 192). Devido à pouca altura deste pico, o que torna o levantamento de seus parâmetros uma tarefa mais difícil, valores de $2,0$ a $2,2\text{eV}$ foram encontrados. Posteriormente, através de comparações com medidas de amostras menos envelhecidas, pôde-se definir com mais exatidão a correta posição de T_{max} e assim, de volta à medida LiF-2bn.190 encontrar $E_3 = 2,0\text{eV}$, $T_{\text{max}_3} = 162^\circ\text{C}$ e, conseqüentemente, ($s_3 = 2,7 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$) como os melhores valores. Este resultado está mostrado na fig.4.21.

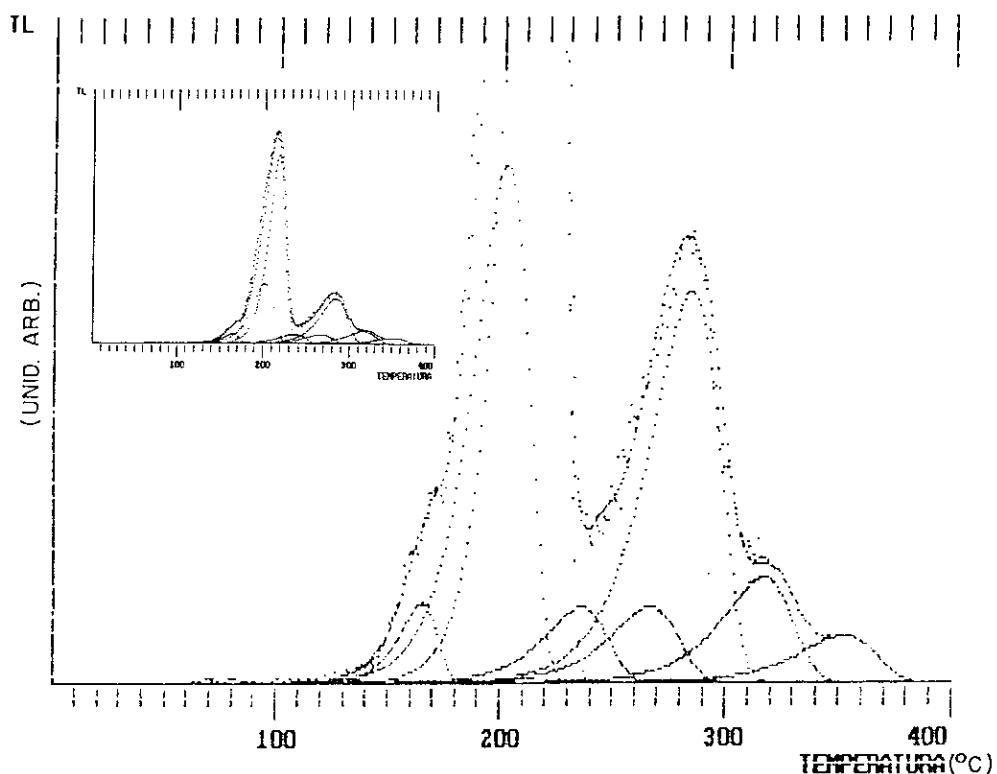


Fig.4.21 - Valores experimentais de LiF-2bn.190 e curva de TL resultantes dos parâmetros da tab.4.3 mais o pico caracterizado por $E=2,0\text{eV}$ e $s=2,7 \cdot 10^{22}$.

Chegamos a um importante ponto deste trabalho de configuração de picos elementares, capazes de compor as curvas experimentais de TL, pois deve-se aqui assumir um novo valor para $E_3 = 2,0 \text{ eV}$ (pico de 162°C), cujas implicações evidenciar-se-ão logo a seguir.

4.5.3 - UM NOVO PICO A 183°C ($\beta=1,5^\circ\text{C}$)

Continuando o estudo que envolve a análise de amostras cada vez mais jovens, tomaremos agora a medida LiF-2bn.180. Quando se tenta um ajuste, onde os picos elementares

são aqueles da tab.4.3 mais o pico 3 acima descrito, depara-se com a situação mostrada na fig.4.22. Esta figura é interessante por mostrar que um trabalho que tivesse esta medida, como a última da série de envelhecimento, poderia aceitar valores menores tanto para E_4 como para E_3 . Talvez este tenha sido o caminho seguido por vários autores que não esperaram o envelhecimento de suas amostras, mas usaram de lavagens térmicas (pré aquecimentos) para evidenciar os diversos picos. Este ponto será discutido mais adiante, mas por ora é bom ter-se em mente as diferenças que podem haver entre um lento envelhecimento (69 dias) a 50°C e os rápidos aquecimentos usados por outros autores.

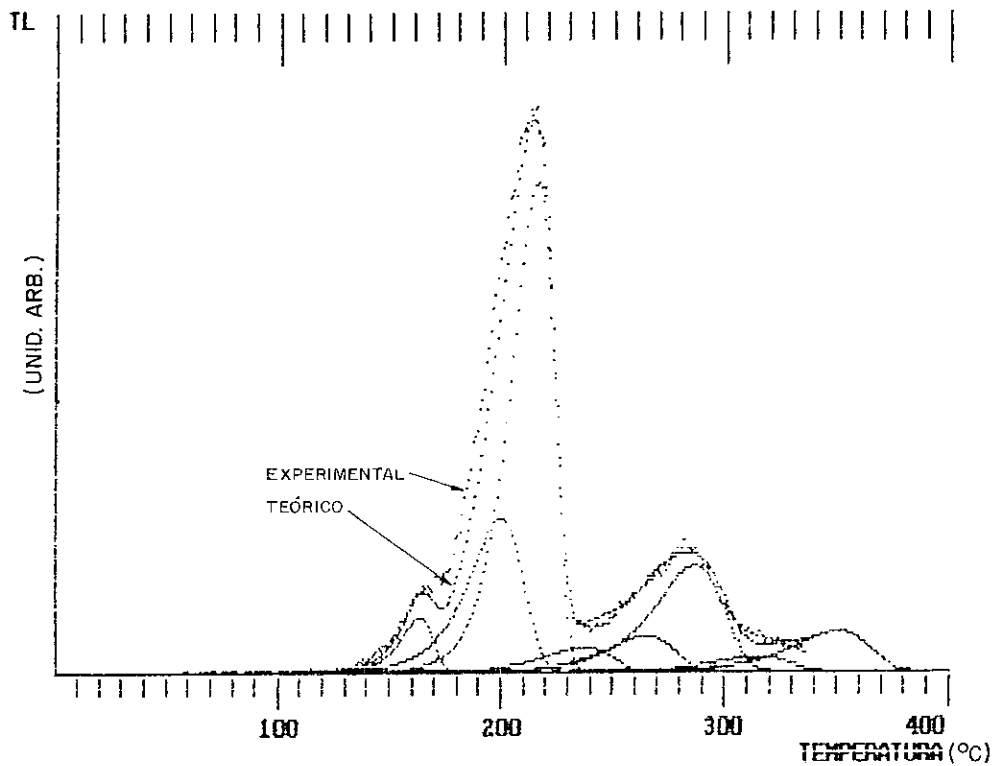


Fig.4.22 - Tentativa de se desenhar a medida LiF-2bn.180 através dos parâmetros da fig.4.21.

A medida LiF-2bn.180 poderia ser descrita (até o pico dosimétrico inclusive) pelos picos 3, 4 e 5 apenas, somente no caso de se adotarem para estes picos novos valores de E que, conforme foi mostrado, não poderiam descrever leituras de amostras mais velhas. Assim, evidencia-se a necessidade de se incluir um pico entre os picos 3 e 4 para preencher o vazio formado na região entre 170 e 200°C. Em homenagem à nomenclatura de Fairchild et al. este será chamado pico 3b. Analisando-se a fig.4.22, conclui-se que este pico deve posicionar-se em torno dos 185°C e assim, novos ajustes foram feitos tomando-se medidas com envelhecimentos próximos ao da amostra 180. Nestes ajustes variou-se somente os parâmetros deste pico (todos os 3). O resultado encontrado foi $E_{3b} = 1.17\text{eV}$ com $T_{\text{max}_{3b}} = 183^\circ\text{C}$ conforme mostrado na fig.4.23.

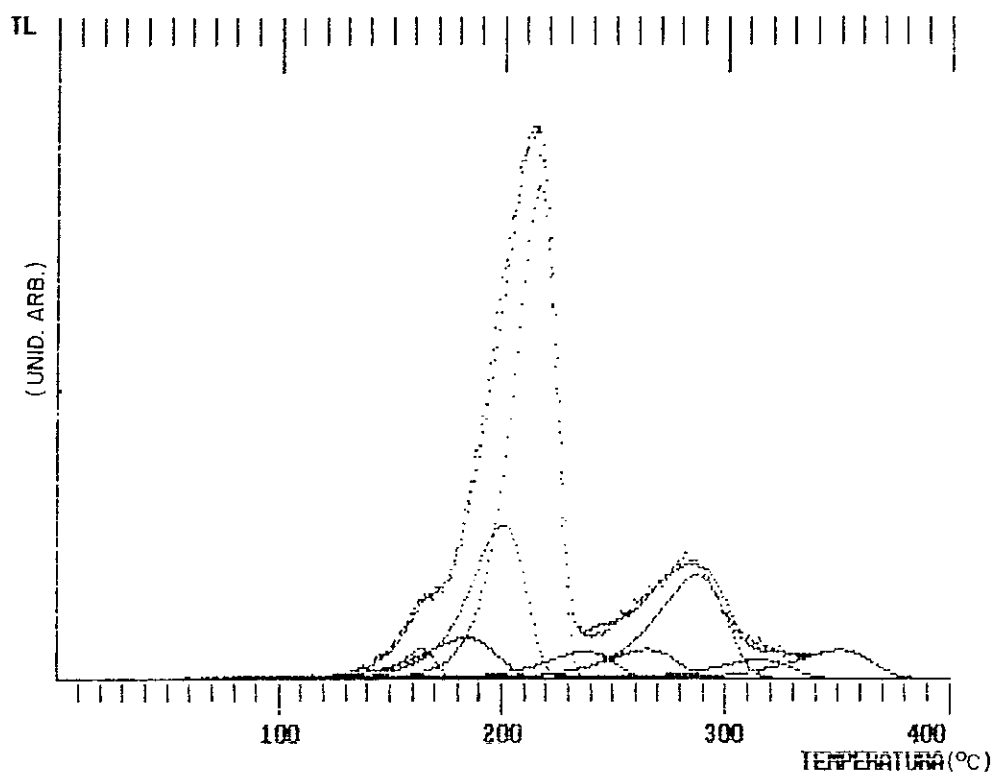


Fig.4.23 - Comparação entre a medida LiF-2bn.180 e previsão segundo parâmetros da tab.4.3 incluindo-se os picos 3 e 3b com parâmetros $E_3 = 2,0\text{eV}$, $s_3 = 2,7 \cdot 10^{22}$; $E_{3b} = 1,17\text{eV}$ e $s_{3b} = 8,3 \cdot 10^{11}$

Continuando este estudo, onde se tomam amostras cada vez mais jovens, chegamos finalmente à primeira medida da série que mais se altera ao longo do tempo, o grupo G4. Vamos tomar agora a amostra LiF-2sn.177. Uma análise preliminar, através de software desenvolvido neste trabalho - PARINIC (cap.2), revela a necessidade da inclusão de um pico a, aproximadamente, 140°C. Assim, depois de consulta aos dados da seção 4.2.2, decidiu-se testar o pico 3a de Fairchild et al onde $E=0,99\text{eV}$ e $s=10^{11}$. Ajuste, onde se permitiu a variação de T_{max} e que revela que a melhor posição para este pico é a 144°C, muito próximo ao valor esperados por aqueles autores: 143°C.

O resultado obtido com a inclusão deste último pico (fig.4.24) é bastante bom para que se possa descrever, em termos destes parâmetros (tab.4.4), a variação de todas as medidas efetuadas neste trabalho, pois todas as séries partem de um mesmo ponto inicial e, conforme foi mostrado anteriormente, esta é a série (G4) que mais apresenta desvanecimento.

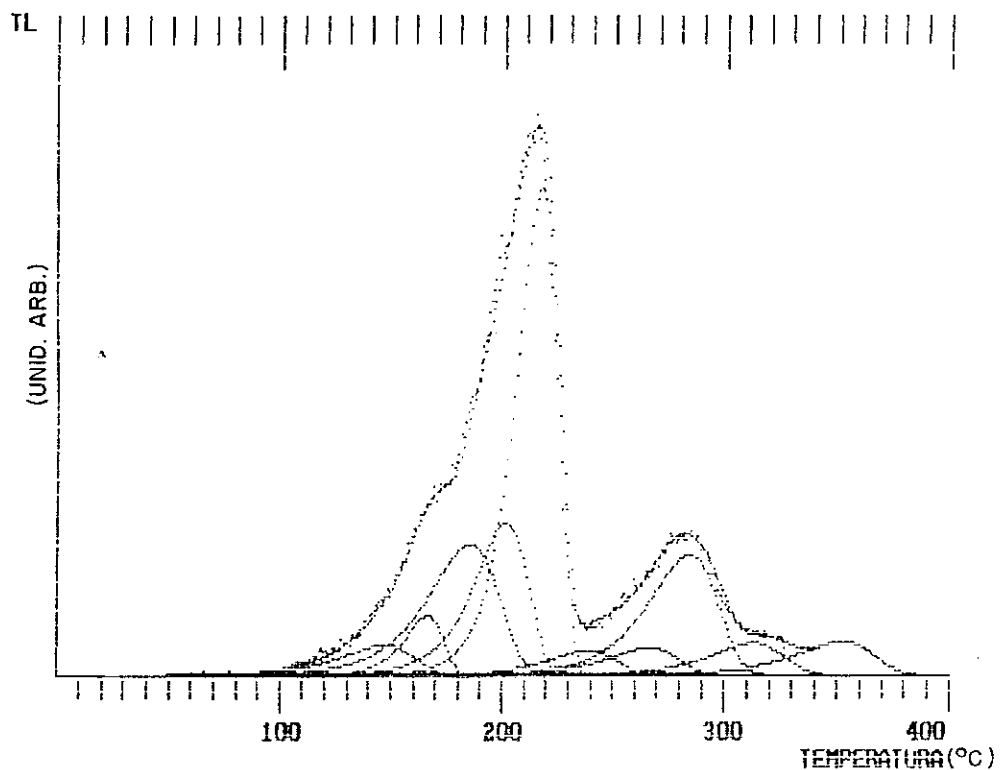


Fig.4.24 - LiF-2bn.177 descrita pelos parâmetros da tab.4.4

Na tabela 4.4 estão reunidos os fatores que melhor podem descrever as curvas experimentais da seção 4.4. Sua escolha foi baseada, em grande parte, nos resultados de outros autores, (tab.4.3) mas novos valores foram também introduzidos.

pico	E(eV)	s(s ⁻¹)	T _{max}
3a	0,99	8,2x10 ¹⁰	144
3	2,00	2,7x10 ²²	162
3b	1,17	8,3x10 ¹¹	183
4	1,63	3,0x10 ¹⁶	199
5	2,20	7,9x10 ²¹	215
5a	1,61	8,5x10 ¹⁴	236
6	1,70	8,6x10 ¹⁴	264
7	1,79	1,3x10 ¹⁵	283
8	1,96	6,2x10 ¹⁵	314
9	2,10	8,7x10 ¹⁵	350

Tab.4.4 Conjunto de parâmetros que permitem bom ajuste para todas as medidas da seção 4.4. Por exemplo fig.4.24

4.5.4 - RESULTADOS ESPERADOS (meia-vidas x T)

Uma vez conhecidos os parâmetros E e s de um dado pico de cinética de primeira ordem, pode-se, em princípio, prever a meia-vida deste pico através da relação de Randall e Willkins (ver seção 4.1.1). Assim vamos analisar quais seriam as meia-vidas dos 3 picos que mais se mostraram sensíveis aos diferentes regimes térmicos descritos na seção 4.3.3. A fig.4.25 mostra as meia-vidas dos pico 3a, 3 e 3b em condições de temperatura ambiente comparáveis às deste trabalho.

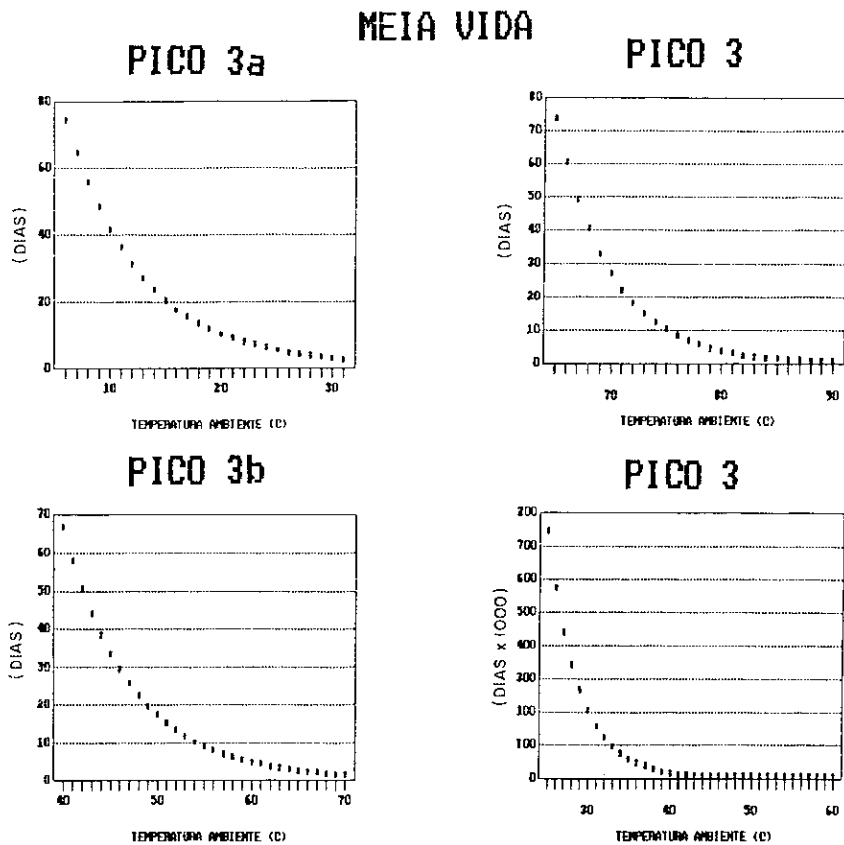
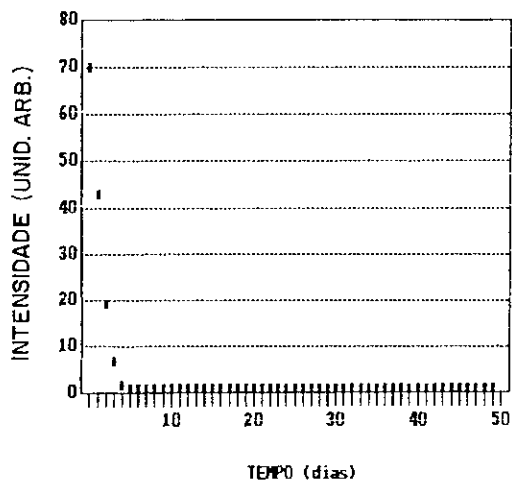


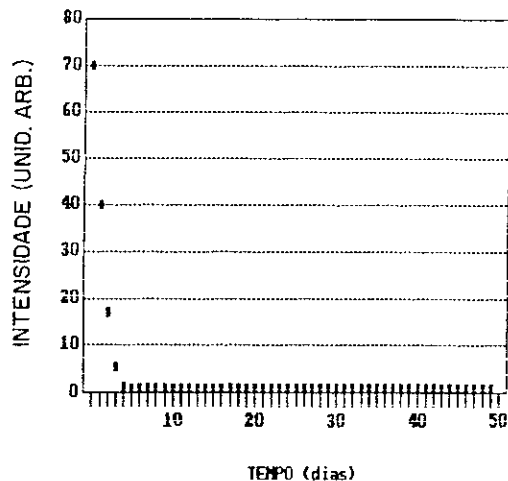
Fig.4.25 - Meia-vidas previstas pela relação de Randall e Willkins, para os picos 3a, 3 e 3b da Tab.4.3 em função da temperatura ambiente.

A fig.4.26 mostra a evolução do pico 3a, prevista pelo modelo de Randall e Willkins através da substituição dos registros de temperatura dos primeiros 50 dias (tomados a cada 30 min) e dos parâmetros deste pico (tab.4.4), enquanto as fig.4.27 e 4.28 mostram a evolução dos picos 3 e 3b respectivamente.

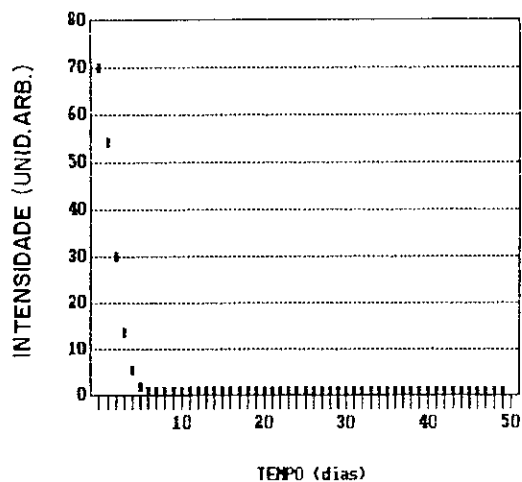
sombra



sol



ar condicionado



aquecedor

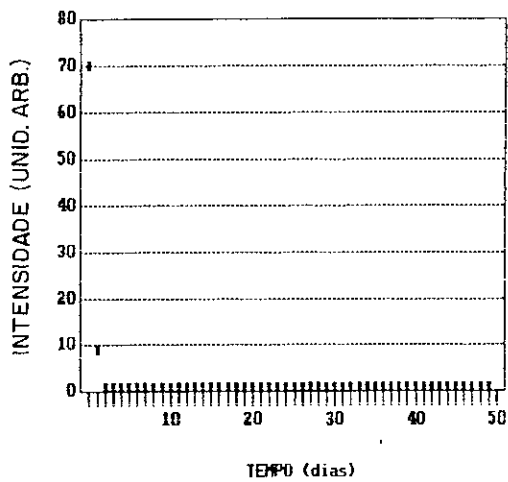
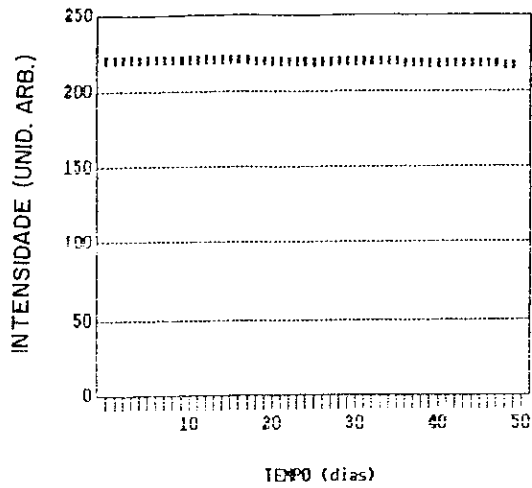


Fig.4.26 - Evolução do pico 3a segundo modelo de Randall e Willkins, para amostras submetidas aos regimes térmicos do Sol, Sombra, Ar Condicionado e Aquecedor (ver seção 4.3.3)

SOMBRA - SOL - AR COND.



aquecedor

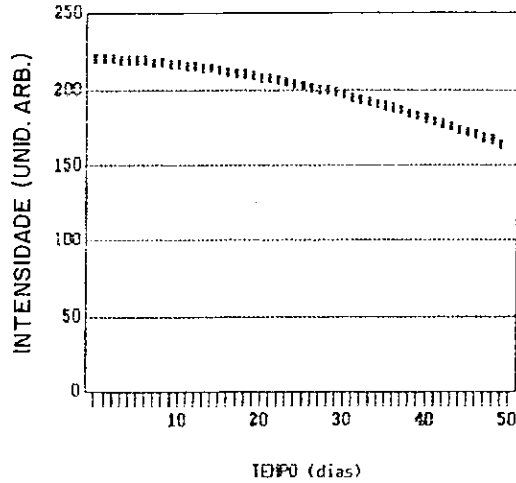
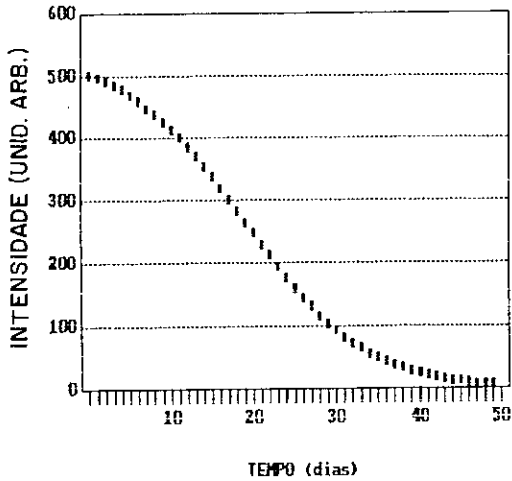
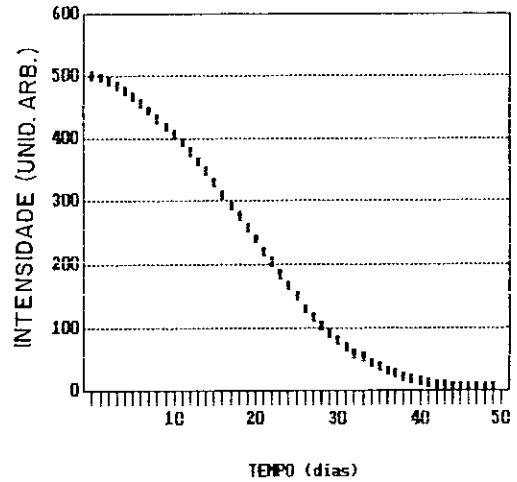


Fig.4.27 - Evolução do pico 3 segundo modelo de Randall e Willkins, para amostras submetidas aos regimes térmicos do Sol, Sombra, Ar Condicionado e Aquecedor (seção 4.3.3)

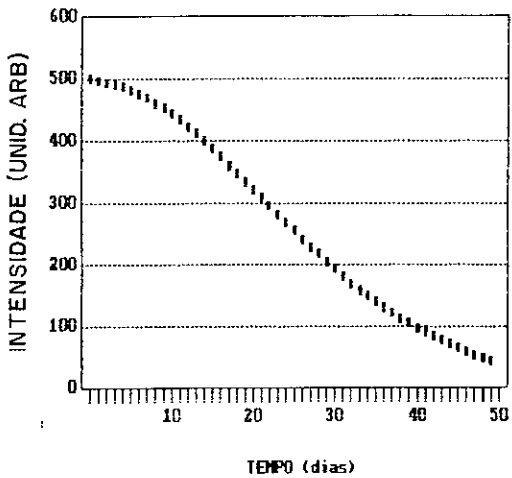
sombra



sol



ar condicionado



aquecedor

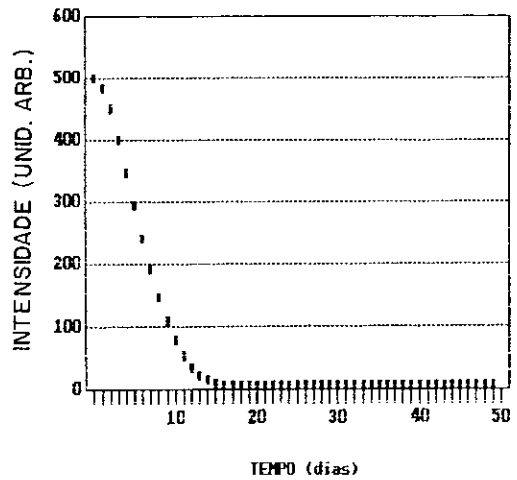


Fig.4.28 - Evolução do pico 3b segundo modelo de Randall e Willkins, para amostras submetidas aos regimes térmicos do Sol, Sombra, Ar Condicionado e Aquecedor (seção 4.3.3)

4.5.5 - EVOLUÇÃO INDIVIDUAL DOS PICOS DE 144, 162 e 183 °C

Depois de encontrados os parâmetros capazes de descrever os resultados experimentais da seção 4.4 (tab.4.4), estamos aptos a observar a evolução de cada um dos picos que compõe cada curva de TL ao longo das quatro séries de medidas onde as amostras foram submetidas a diferentes regimes térmicos: Sol, Sombra, Ar Condicionado e Aquecedor.

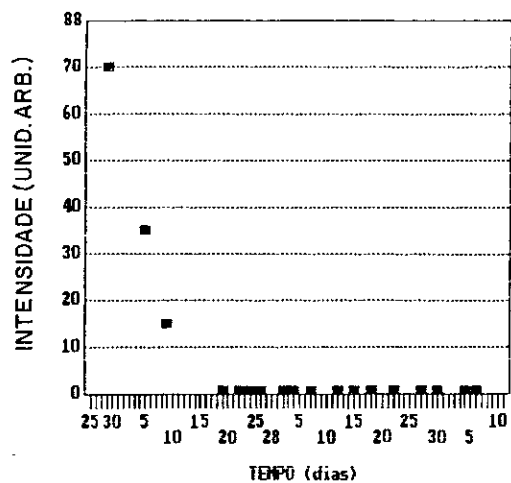
As deconvoluções foram feitas, em sua maioria, seguindo-se as séries por ordem crescente de tempo de envelhecimento. Assim, o resultado do cálculo da n-ésima medida servia como valor inicial no ajuste da n+1-ésima medida. Este procedimento economiza muito tempo de computação quando as medidas se comportam bem, mas medidas problemáticas podem tornar este procedimento pior que a tomada de um único ponto de partida para todas as medidas.

Com os resultados das deconvoluções, torna-se possível renormalizar os resultados através do cálculo da intensidade de cada pico com relação ao pico 5, que não apresentou nenhum desvanecimento apreciável ao longo dos 69 dias de observação. Desta forma, tornam-se desnecessárias todas as normalizações efetuadas na seção 4.3.1 que teriam ainda assim realizado a importante tarefa de verificar que, nas condições em que foram feitas estas experiências, não existe desvanecimento para o pico 5.

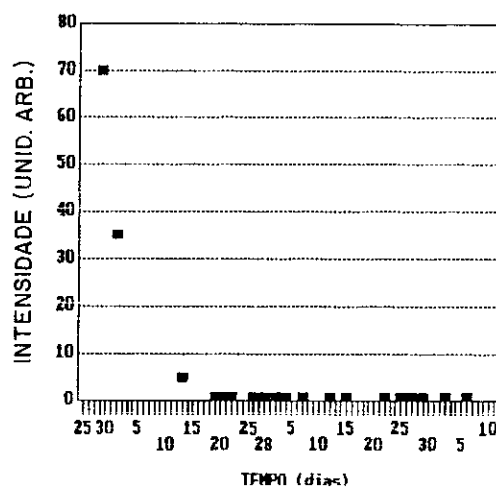
Tomando-se medidas renormalizadas por comparação ao pico 5, obtiveram-se as curvas de evolução da intensidade dos 3a, 3 e 3b que são apresentados nas fig.4.29, 30 e 31 respectivamente.

PICO 3a

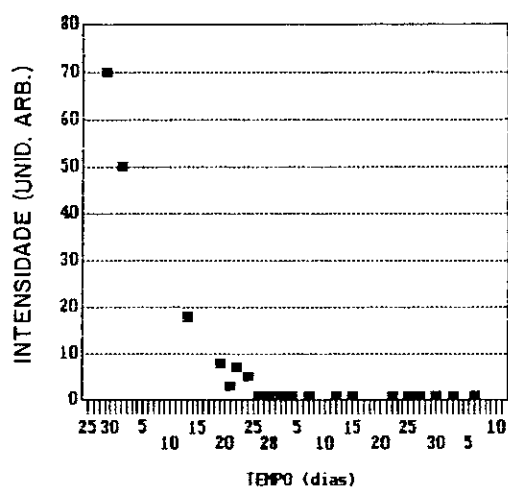
sombra



sol



ar condicionado



aquecedor

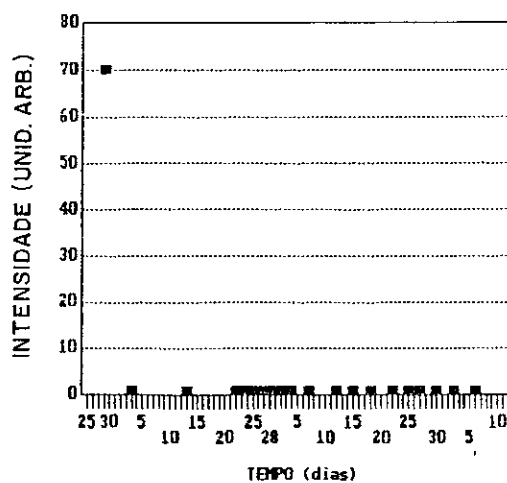
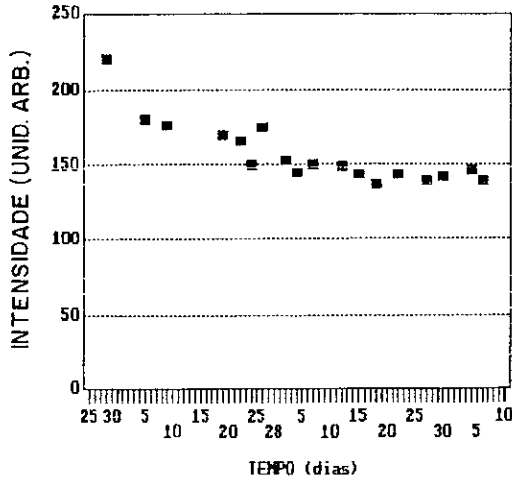


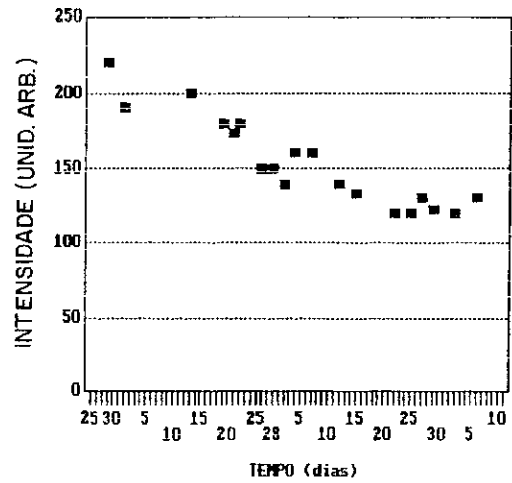
Fig.4.29 - Evolução do pico 3a resultante da deconvolução das curvas experimentais segundo parâmetros da tab.4.4

PICO 3

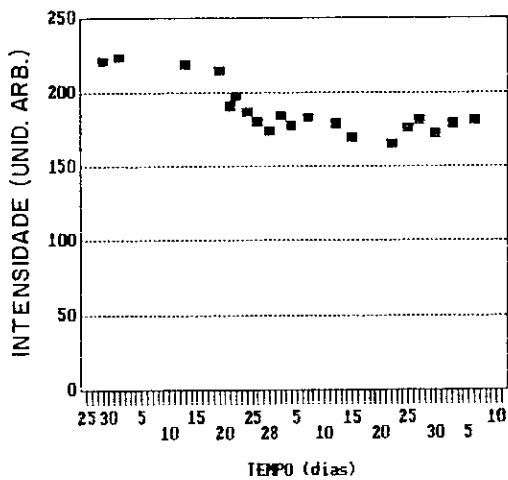
sombra



sol



ar condicionado



aquecedor

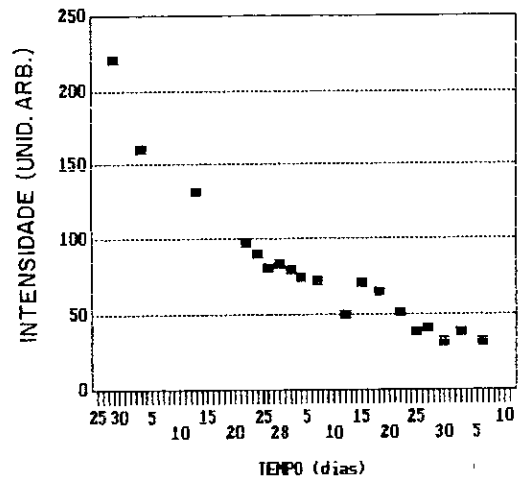
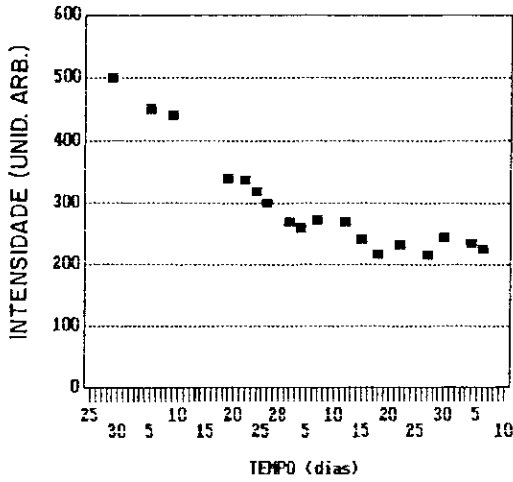


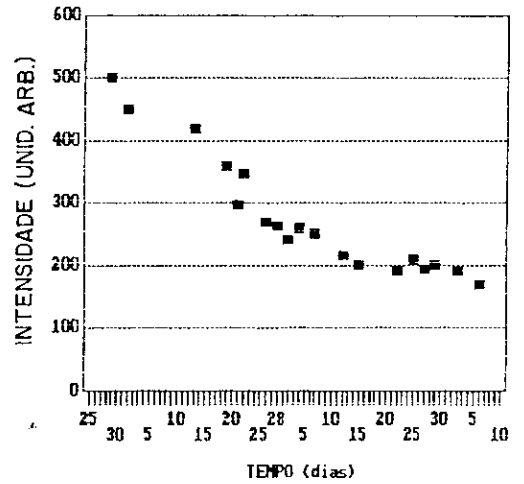
Fig.4.30 - Evolução do pico 3 resultante da deconvolução das curvas experimentais segundo parâmetros da tab.4.4

PICO 3b

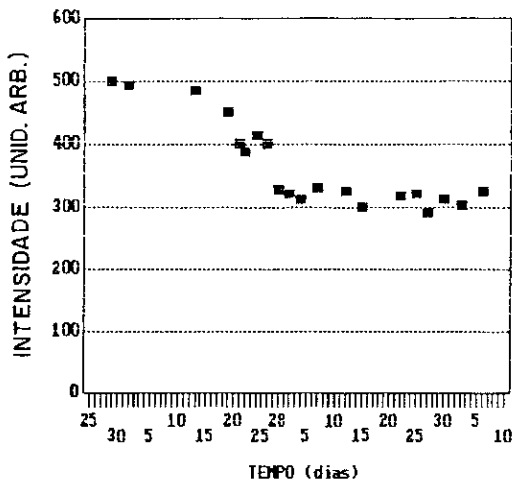
sonbra



sol



ar condicionado



aquecedor

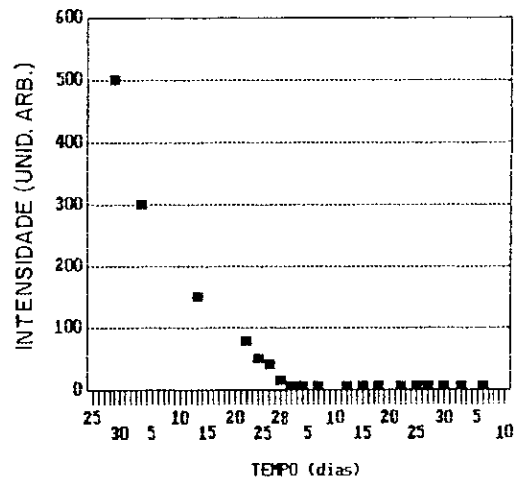


Fig.4.31 - Evolução do pico 3b resultante da deconvolução das curvas experimentais segundo parâmetros da tab.4.4

Quando se comparam os resultados teoricamente previstos, a partir das meia-vidas dos picos (fig.4.26-28), com os resultados experimentais obtidos a partir da deconvolução de picos, observa-se que:

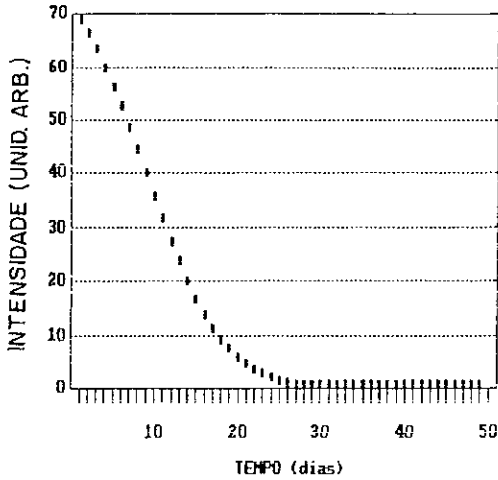
- O pico 3a, nos quatro regimes térmicos, apresenta na realidade uma queda mais lenta do que aquela prevista teoricamente ou, em outras palavras, conclui-se que o pico 3a deveria ter um valor de E um pouco maior do que aquele calculado por Fairchild et al. e usado neste trabalho.

- O pico 3, nos quatro regimes térmicos, apresenta uma queda muito maior do que aquela prevista teoricamente (a partir de E e s). A grande diferença entre estes resultados parece indicar que, a exemplo do pico 5 (McKeever-1986), este pico não tem uma meia-vida puramente dependente de E e s , mas deve incluir fenômenos de alteração das características das armadilhas dos portadores de carga.

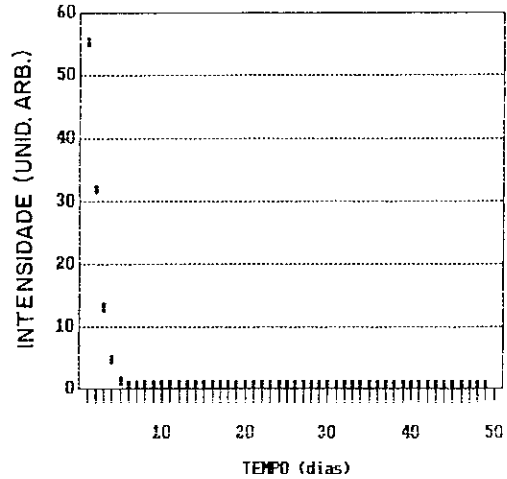
- O pico 3b, muito semelhantemente ao pico 3a, deveria ter um valor de E um pouco maior que o calculado neste trabalho.

Na fig.4.32 faz-se um breve estudo, sem a procura do melhor ajuste, mas buscando-se simplesmente dimensionar o quanto os parâmetros (E e s) dos picos 3a e 3b deveriam ser alterados para apresentarem desvanecimentos parecidos com os experimentalmente obtidos e apresentados nas fig.4.29-31. Por questão de espaço serão apresentados somente os resultados dos regimes térmicos extremos (em termos de temperaturas médias): Ar Condicionado e Aquecedor. Os resultados para as séries dos regimes térmicos da Sombra e do Sol mostraram-se igualmente próximos.

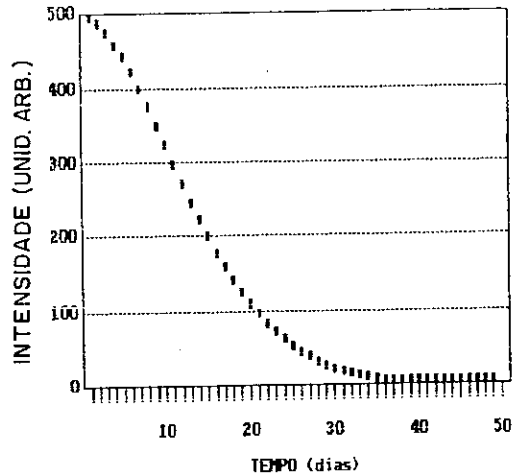
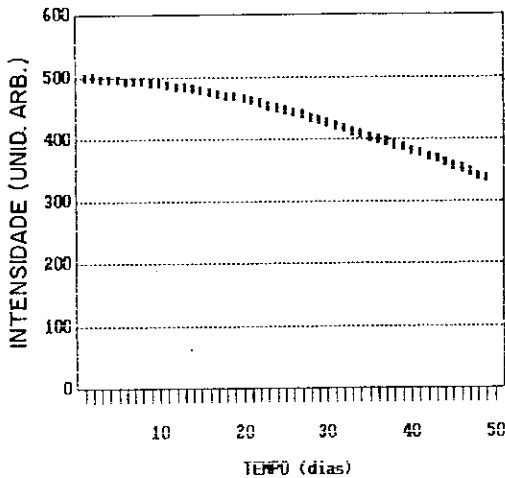
PICO 3a
 $E=1.30\text{eV}$ $T_{\text{max}}=144$



AR COND.



AQUEC.



PICO 3b
 $E=1.32\text{eV}$ $T_{\text{max}}=183$

Fig.4.32 - Previsão do desvanecimento dos picos 3a e 3b, nas condições experimentais deste trabalho (histogramas das fig.4.6), caso seus T_{max} se mantivessem inalterados e seus valores de E fossem alterados para 1,30 e 1,32 eV respectivamente

4.6 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As fig.4.25(a, b, c e d) mostram que as meia-vidas dos 3 picos (3a, 3 e 3b), previstas a partir da expressão fenomenológica de Randall e Willkins, podem ser muito sensíveis à temperatura ambiente desde que se escolham picos adequados para cada intervalo de tempo e temperaturas que se deseja monitorar. As figuras (a, b e c) mostram as temperaturas ideais de trabalho de cada pico para intervalos de envelhecimento de aproximadamente 2 meses. A figura (d) mostra a meia-vida do pico 3 tomada num intervalo que abrange menores temperaturas.

É interessante observar-se que picos, como por exemplo o pico 3, possam apresentar uma meia-vida da ordem de 750.000 dias (\approx 2000 anos) a 25°C e que sua meia-vida seja apenas 75 dias a 65°C . Observa-se aí uma variação de um fator 10^4 na meia-vida para uma variação de apenas 40°C . Esta observação tem uma dupla consequência:

- 1) Evidencia a sensibilidade dos TLT (termômetros TL) que podem ser muito sensíveis a variações de temperatura, desde que se trabalhe com picos (E e s), intervalos de tempo e temperatura adequados.
- 2) Talvez seja uma pista para compreender-se porque o pico 3b não havia sido detectado por outros autores. Como vimos nas seções 4.5.2 e 4.5.3 a origem do pico 3b deveu-se à necessidade de se ter um pico 3 muito mais estreito dos que os anteriormente reportados. Então a questão seria: Por que o pico 3 não se apresentou tão agudo para esses autores? Raciocinando-se em termos de meia-vidas é fácil perceber que o pico 3 foi aniquilado durante os tratamentos térmicos que visavam eliminar gradativamente picos de baixa temperatura, por exemplo McKeever-1980b. Por outro lado, o tratamento prolongado (69 dias) à temperatura média de 46°C (melhor descrita pelo histograma da fig.4.6) deu tempo suficiente para que o pico 3b desaparecesse enquanto que o pico 3, muito mais estável a esta temperatura, pôde permanecer visível. Então o que estaria sendo medido nestes trabalhos que envolvem rápidos

aquecimentos não seria exatamente o pico 3, mas, sim, a soma deste com o pico 3b que resultam realmente num pico bem mais largo.

Conforme mostrado nas fig.4.32, podem-se introduzir correções nos parâmetros dos picos 3a e 3b, tornando suas meia-vidas teóricas mais próximas dos valores experimentais das fig.4.29-31. Mas novos (E e s) implicariam em novas formas de pico elementares e, então, novos ajustes deveriam ser feitos, tomando-se simultaneamente, todos os picos, os novos e velhos, conforme feito nas seções 4.5, para que se pudesse chegar a novas comparações. Este processo parece muito longo mas, desde que devidamente equacionado, poderia ser objeto de um programa de computador que envolveria os pequenos programas desenvolvidos para este trabalho. Assim talvez fosse possível otimizar o cálculo de parâmetros (E e s) por um método que envolveria simultaneamente estudos de decaimento e de formato de curvas de TL.

Antes de se empregar grande esforço no desenvolvimento das idéias do parágrafo anterior, convém lembrar que, se o objeto do estudo vier a ser cálculos refinados dos parâmetros (E e s), então torna-se importante que as leituras de TL venham a ser feitas em velocidades bem mais baixas ($\beta \approx 0,1^\circ\text{C/s}$). E desde que se pensa em picos que não seguem estritamente o comportamento do modelo de Randall e Willkins, seria bom que os envelhecimentos ocorressem a temperaturas constantes, pois assim talvez fosse possível estabelecer-se um modelo para o desvanecimento destes picos.

Embora tudo indique que os picos 3a e 3b possam ser descritos pela expressão de Randall e Willkins, seria necessário que se estudasse mais detalhadamente, conforme discutido acima, a forma como se dão os seus desvanecimentos, assim como a do pico 3, para que se possa estabelecer com precisão as meia-vidas destes picos.

Cabe ainda ressaltar aqui, que um bom conhecimento das características de desvanecimento destes picos poderia por outro lado, fornecer importante contribuição no campo da dosimetria: no cálculo do tempo decorrido entre a irradiação e a

leitura do dosímetro (Moscovitch - 1986).

Finalmente, depois de tudo que se viu neste capítulo, parece que a potencialidade deste TLD, como TLT, é evidente! Por isto vale a pena salientar-se que a memória desses termômetros (ver seção 4.1.2) é aditiva, ou seja, juntando-se diferentes materiais TL num mesmo pacote térmico, obtém-se mais informações, provenientes de um número maior de picos sensíveis à temperatura que se deseja medir. Em outras palavras, os TLT permitem também expansão de memória!

CONCLUSÕES FINAIS, PERSPECTIVAS E NOVOS TRABALHOS

Nesta excursão pelo mundo da TL vários tópicos foram abordados, contribuições foram trazidas a alguns deles e novas propostas de trabalho surgiram.

No estudo teórico sobre o fenômeno da TL (cap.1), observou-se a possibilidade de um novo método, que pode se somar aos métodos de limpeza térmica (McKeever-1985), para auxiliar a deconvolução de picos TL. Este método baseia-se no movimento relativo que os picos de TL podem apresentar, em consequência do uso de diferentes velocidades de aquecimento. Embora não se tenha demonstrado, através de um estudo mais detalhado, parece que, como regra mnemônica (para cinética de primeira ordem), pode-se afirmar que "o pico gordo é mais ágil". Em outros termos, acredita-se que sempre que houverem dois picos próximos, aquele de menor E (e conseqüentemente de maior s) será o que apresentará maior sensibilidade (em termos de T_{\max}) a variações de β :

$$\text{se } \begin{cases} T_{\max,1} \cong T_{\max,2} \\ E_1 > E_2 \end{cases}, \quad \text{então} \quad \frac{\partial T_{\max,2}}{\partial \beta} > \frac{\partial T_{\max,1}}{\partial \beta}$$

Desta forma, quando o pico de menor energia estiver abaixo (em temperatura) do pico de maior energia, aumentando-se a velocidade de aquecimento haverá a possibilidade de encontro de seus máximos e até mesmo da inversão de posição. Analogamente, quando o pico de menor energia estiver acima, mediante a diminuição da velocidade de aquecimento, o valor absoluto da diferença entre seus máximos vai diminuir até que sua posição se inverta. Esta inversão da posição relativa entre dois picos de TL, caracteriza, então, um efeito relacionado com a velocidade β . Pelo fato de nunca ter sido mencionado na literatura da TL e por depender da velocidade β , propõe-se que seja chamado de: Efeito Turbo-TL.

Para futuros trabalhos, onde se deseja estudar uma estrutura de armadilhas que resulta em picos de TL sobrepostos, o que é, aliás, a grande maioria dos casos, propõe-se que se desenvolvam estudos baseados nos conhecimentos discutidos acima, em complemento aos métodos de limpeza térmica, que também tem suas limitações, p.e., ser eficiente apenas para os picos mais proeminentes, conforme discutidos por McKeever (1985).

No desenvolvimento de instrumentação (cap.2). construiu-se um aparelho comparável, apenas, aos mais modernos produzidos pela indústria internacional. Este aparelho reúne ainda características de pesquisa científicas não encontradas nos aparelhos comerciais, como por exemplo a análise espectral da luz, através de filtros óticos, e aquecimento fracionado, para análise através do método de Gobrecht (1966).

Por instrumentação, pode-se também entender todos os computadores e programação (software) que desempenharam papel de importantes e sofisticadas ferramentas. Foi desenvolvido um vasto software, cobrindo todo o procedimento que vai desde o gerenciamento da experiência até o processamento de seus resultados, que permitiu análises através de ajustes gráficos e, posteriormente, usando estes resultados como aproximação inicial, ajustes numéricos. Tanto o aparelho de TL em si, como a infraestrutura proporcionada pelos computadores e programas, foram de grande utilidade para o desenvolvimento deste trabalho como um todo.

Possíveis melhorias poderiam ser introduzidas se o aquecimento da amostra viesse a ser feito através de Laser pulsado de CO_2 . Dentro desta idéia, os disparos, e conseqüentemente o controle da temperatura, seriam comandados por um sistema quase que completamente lógico, tendo como hardware, apenas um ADC e uma saída, com apenas um bit de controle, para o momento de disparo do Laser. No entanto, para o sucesso deste novo projeto, maiores estudos devem ainda ser desenvolvidos, principalmente com relação ao do contato térmico sensor-amostra. Com este novo sistema, capaz de aquecimentos mais rápidos, se propiciaria a prática da

espectroscopia de armadilhas, através do método do aquecimento fracionado, e o estudo da composição das curvas de TL, através do efeito Turbo-TL (ver cap.1).

Nas datações para geocronologia (cap.3), mostrou-se que algumas amostras de quartzo são regeneráveis, mesmo depois de atingida a região de saturação (crescimento não linear), através de tratamento ótico por radiação UV solar (Souza-1985). Até então, Wintle e Huntley (1979 e 1980) haviam trabalhado com a regeneração por UV, limitada à região de crescimento linear de TL, e Prescott (1983) havia proposto correções para a problemática regeneração térmica, estendida à região de saturação. Mais recentemente, Gardner et al. (1987), num procedimento análogo ao de Souza (1985) (ver apêndice F), confirmaram a viabilidade desta regeneração, usando o quartzo das dunas do deserto Australiano. A possibilidade de datação, além dos limites de linearidade, significa uma grande expansão de aplicabilidade das datações por TL, quando comparado aos limites estabelecidos com base em extrapolações lineares.

A técnica das datações de eventos geocronológicos pela TL tem-se mostrado bastante promissora e, portanto, maiores estudos a respeito dos limites de reversibilidade do processo de regeneração se fazem necessários, uma vez que vários autores já reportaram a criação de defeitos no quartzo, para elevadas doses de radiação ionizante.

No estudo da viabilidade do emprego de dosímetro TL (TLD) como termômetros TL (TLT), empregou-se o TLD-100, e observou-se que alguns de seus picos são sensíveis a variações da temperatura ambiente. Isto evidenciou o potencial que estes dosímetros apresentam como TLT.

A exata caracterização de cada um dos picos elementares, depende, antes de tudo, de se identificar seu número exato. Dos estudos realizados no cap.4 evidenciou-se a necessidade de se incluir um pico, até então não mencionado na literatura do LiF (pico 3b). O fato deste pico não ter sido observado por outros autores não causa surpresa, quando se leva em conta que a limpeza

térmica, por eles empregada, foi feita de uma forma rápida. A limpeza térmica lenta (neste trabalho \approx 70 dias) possibilita a diferenciação de picos através de suas diferentes meia-vidas. Assim, um pico que está à temperatura mais alta que outro, pode desaparecer antes deste outro, dependendo de suas intensidades, e da meia-vida de cada um, para uma dada temperatura ambiente.

Em alguns dos picos estudados, a presença de outros mecanismos de produção de TL, como por exemplo a mudança do estado de agregação do Mg nos compostos com o Ti , dentro da matriz de LiF , impede que se estabeleçam as relações básicas da TL entre: forma, posição e meia-vida. Seriam então necessários novos estudos que visassem, separadamente, a identificação (forma e posição) destes picos, e suas respectivas meia-vidas. Para tal seriam recomendáveis envelhecimentos isotérmicos, novas e lentas limpezas térmicas e o emprego do efeito Turbo-TL, que poderia atuar de forma previsível, pelo menos, no caso dos picos "normais" de TL (produzidos segundo mecanismo de fuga de poço de potencial - eq.1.1).

Conforme apresentado no cap.4, os TLT tem memória que se traduz em termos de histogramas de freqüências de temperaturas. Esta memória pode ser facilmente expansível através da inclusão de outros materiais TL, no mesmo banho térmico. Assim, como perspectiva de ampliação de memória, tem-se o estudo de todos os materiais que apresentem picos sensíveis a temperatura ambiente.

Termômetros assim constituídos poderiam se tornar uma forma viável, no sentido econômico, de monitoramento de temperaturas em diversas situações, onde se deseja, ainda que sob forma de histograma, leituras contínuas de temperatura, por longos intervalos de tempo. Dentre muitas possibilidades de aplicação do TLT, uma que é especialmente interessante, seria o seu emprego no monitoramento de consumo de energia, onde se tem uma central produtora de frio (ar condicionado), ou calor (aquecimento), e vários consumidores que dividem entre si os custos operacionais (principalmente energia). O controle de consumo de energia, em sistemas de ar condicionado central, para países quentes, tem o seu análogo, no controle de consumo de energia, em calefação de

ambientes, para países frios. Em ambos os casos, uma vez que as despesas são igualmente divididas entre os usuários, não existe grande motivação para a economia. Assim, menores investimentos são feitos em isolamentos térmicos, menores precauções são tomadas para evitar o escape do ar refrigerado/aquecido, etc. Disto resulta um maior consumo de energia para a sociedade como um todo. É fascinante pensar na possibilidade de se reverter este processo, a custo tão baixo, através dos TLTs.

A instrumentação (equipamento + software), desenvolvida para este trabalho, representa um potencial muito grande para o desenvolvimento de novos estudos em qualquer área da TL. Desta forma, conforme apresentado abaixo, englobou-se o estudo dos 3 pilares básicos da TL, ao incluírem-se medidas de doses de radiação (dosimetria) aos estudos anteriores, que envolveram o tempo (datações) e temperatura (TLT).

Empregando todo o potencial apresentado neste trabalho, iniciou-se uma série de estudos dirigidos à dosimetria, através do $MgB_4O_7:Dy$. Este TLD, quando preparado em mistura com grafite, permite reproduzir-se os efeitos de absorção superficiais da pele humana, o que o torna particularmente interessante para a dosimetria de radioproteção. Estes estudos tem possibilitado um levantamento, pioneiro, da estrutura de picos elementares que compõem o pico dosimétrico deste dosímetro (Souza et al - 1990). Neste trabalho (ver apêndice H), e em outro ora em andamento, evidenciou-se que o pico dosimétrico deste TLD é composto por vários picos, provavelmente, de cinética de primeira ordem.

APÊNDICE A

RADIAÇÕES IONIZANTES

As radiações capazes de produzir ionização da matéria são divisíveis em três grupos:

-Radiações Eletromagnéticas

A interação das radiações eletromagnéticas (UV, X e γ) se dá essencialmente com os elétrons atômicos, apesar de haver uma pequena seção de choque para o processo de deslocamento de átomos, por choque direto. Na região do UV ($E \approx 10$ eV), o efeito da interação é, salvo no caso de materiais especiais (materiais fotoelétricos - ver seção 2.1.1.2.1), a produção de excitons que podem ser tratados como um par elétron-buraco ligado, que se desloca pela rede cristalina. Para energias gradativamente mais altas predominam, respectivamente, os processos: a) choque fotoelétrico, b) a espalhamento Compton e c) a criação de pares elétrons-pósitron.

- a) Efeito Fotoelétrico. Neste processo, toda energia do fóton ($E = h\nu$) é transferida para um elétron ligado a uma camada qualquer de um átomo. A probabilidade para um evento desta natureza, é maior para fótons de baixas energias. Para uma dada camada eletrônica ela decresce com o aumento de sua energia, mas seu valor será tanto maior, quanto maior for o número atômico do átomo atingido.
- b) Efeito Compton. A medida que se aumenta a energia do fóton incidente sobre a matéria, diminui-se a seção de choque para uma interação fotoelétrica e aumenta-se a seção de choque para uma interação Compton. Esta interação é um choque elástico entre um fóton e um elétron. A energia do fóton não é absorvida completamente, o que resulta na difusão de um fóton de menor energia. O elétron adquire uma energia cinética muito próxima à diferença entre a energia final e inicial dos fótons, devido ao fato do elétron ser praticamente livre, tendo sua energia de ligação, com os átomos, muito pequena, quando comparada a

energia do fóton incidente.

- c) Produção de Pares Elétron-Pósitron. Este é o mais importante processo, para interação de fótons de alta energia com a matéria. A presença do campo Coulombiano de uma partícula com carga faz com que um fóton- γ se materialize, criando um elétron e um pósitron, cuja energia total é igual a energia do raio- γ incidente. Tem-se então a relação $T = h\nu - 2m_0c^2$, onde T é a soma das energias cinéticas (do elétron e do pósitron) e $2m_0c^2$ é a energia de repouso do par elétron-pósitron.

-Neutrons

A interação dos neutrons com a matéria se dá essencialmente por colisões elásticas com os núcleos atômicos. Esta interação se dá em dois passos: (1) captura do neutron pelo núcleo; (2) desexcitação do núcleo com a possibilidade de emissão de radiação- γ , $-\beta^+$, $-\beta^-$ e $-\alpha$ que poderá, por sua vez, excitar a matéria conforme discutido nesta seção.

-Partículas carregadas

A interação de partículas carregadas com a matéria resulta numa troca em que mais de 99% da energia das partículas é cedida aos elétrons atômicos, que passam a ocupar níveis de energia mais altos. Na busca do equilíbrio termodinâmico, estes novos estados excitados de energia evoluirão, na sua maior parte, para estados menos excitados liberando, neste processo, energia sob a forma de fótons e/ou fonons. Menos que 1% da energia absorvida pela matéria distribui-se entre outros mecanismos como: deslocamentos de átomos; formação de núcleos instáveis e; irradiação de fótons e neutrons. Mais detalhadamente, as partículas carregadas podem interagir com a matéria através de:

- a) Choque Elástico com Átomos. Este mecanismo é muito pouco eficaz para radiação- β com energia $E > 100$ eV ou para outras partículas, em geral, com $E > 1$ KeV.
- b) Choque Inelástico com Elétrons Atômicos. Este é o mais importante mecanismo de transferência de energia. Elétrons devem ter, no entanto, $E < 10$ MeV, enquanto que outras

partículas não impõem tal limite.

- c) Choque Elástico com Núcleos. Para elétrons, a transferência de energia é desprezível, mas ocorre um enfraquecimento da intensidade do feixe na direção inicial, por difusão de grande ângulo, que chega até a retrodifusão. Para outras partículas leves, a transferência de energia é desprezível com relação àquela do choque inelástico com elétrons atômicos, salvo o fim do percurso. Para partículas pesadas, este mecanismo de transferência de energia se torna mais importante no final do percurso.
- d) Choque Inelástico com o Núcleo. Esta interação é muito pouco provável tanto para elétrons como para qualquer outra partícula carregada.
- e) Radiação de Cerenkov. A transferência de energia, neste caso, para qualquer partícula, é desprezível.
- f) Desmaterialização. Ídem caso e.
- g) Irradiação de Freiamento. Para elétrons é importante quando $E > 10\text{KeV}$, e mesmo preponderante, para $E > 50\text{ KeV}$. Estes valores dependem dos materiais em questão, e no caso de outras partículas, a transferência de energia é desprezível para $E > 1\text{ GeV}$.

Em resumo, os elétrons (raios- β) interagem, com a matéria, principalmente, por choques inelásticos com os elétrons atômicos e por radiação de freiamento, enquanto que partículas pesadas interagem por choques inelásticos com elétrons atômicos.

APÊNDICE B

FONTES DE CORRENTE DE ESCURO EM TUBOS FOTOMULTIPLICADORES

- Emissão Termoiônica e de Campo Elétrico

Estes são dois processos que estão intimamente ligados por dependerem da função de trabalho do material do fotocatodo e dos dinodos, da temperatura e do campo elétrico. O sinal de escuro diminui quando se esfria o TFM mas a eficiência quântica do fotocatodo também diminui (Budde et al. 1971), não sendo, portanto, óbvia a condição em que se tem a melhor relação sinal/ruído. Harker et al. (1969) mostraram, por exemplo, que um TFM não resfriado pode, dentro de certas condições, dar uma melhor relação sinal ruído que um tubo resfriado. Pulsos de ruído gerados por este processo, se forem provenientes do fotocatodo serão idênticos àqueles gerados por fótons, mas se sua origem se der nos dinodos, principalmente nos últimos, sua pequena intensidade torna-os de fácil reconhecimento.

- Interação com Radiações Ionizantes

A desintegração do K (Potássio), presente nas paredes de vidro dos TFM, produz partículas β que, juntamente com a radiação γ de origem cósmica ou ambiental, vão produzir corrente de escuro ao atingirem diretamente o fotocatodo ou os dinodos, ou indiretamente, e este é o mecanismo mais importante (Zagorites & Lee - 1964), gerando luz de Cerenkov, cintilações ou fosforescência nas paredes de vidro (Jerde et al. 1967). A emissão de luz de Cerenkov ocorre enquanto uma partícula carregada é desacelerada e portanto se dá num intervalo de tempo tão pequeno que os diferentes fótons Cerenkov não podem ser resolvidos, gerando, pulsos que, em média, são maiores que aqueles, devido a um único fóton.

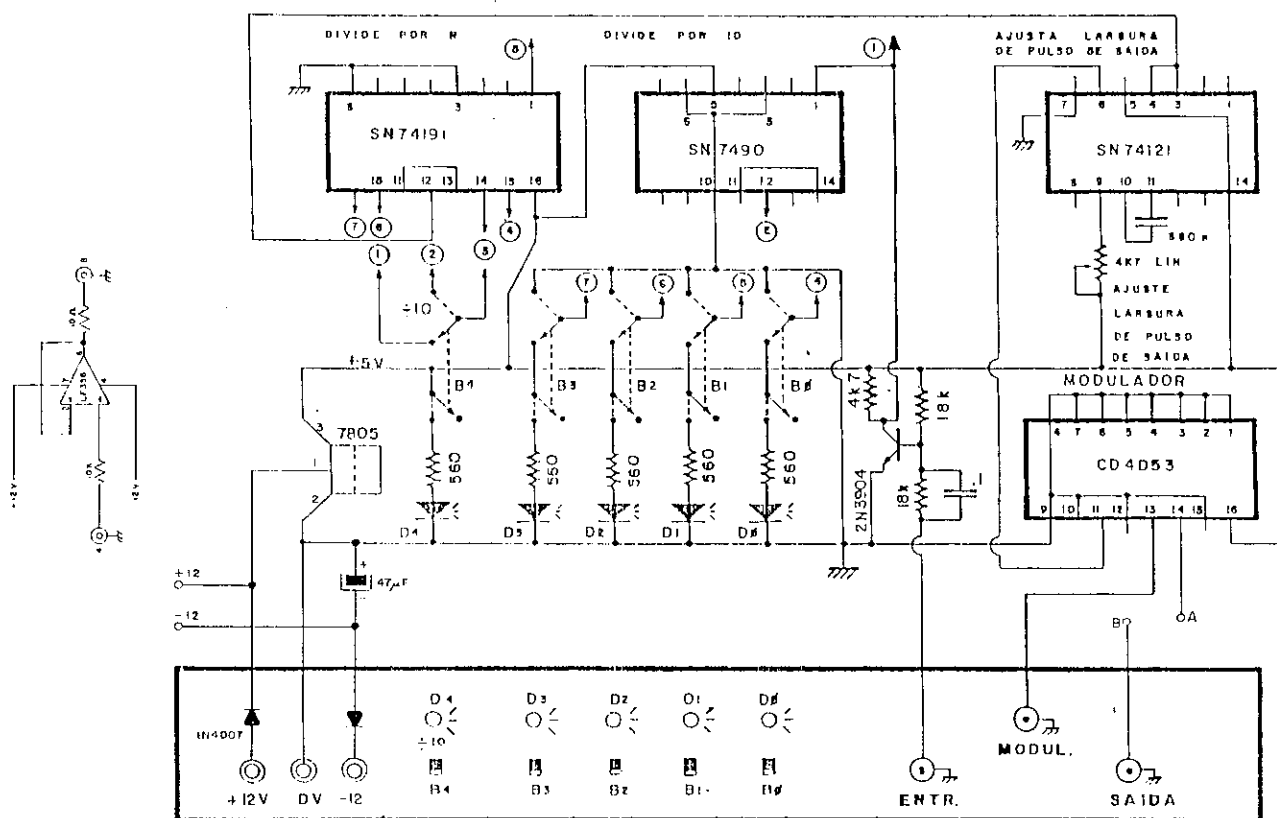
- Pulsos Iônicos

Os elétrons, ao se propagarem no interior do TFM, podem se chocar com átomos de gás produzindo íons. E, finalmente, estes íons podem por sua vez, produzir corrente de escuro ao atingirem o fotocatodo ou os dinodos (Coates 1973).

APÊNDICE C

MODULADOR DE AMPLITUDES USADO NA SEÇÃO 2.1.2

Este modulador de amplitude, possui duas entradas: uma para tensão contínua (DC) e outra para pulsos. Para cada n pulsos de entrada, produz n/k pulsos de saída com amplitudes proporcionais à tensão DC do termopar. Este fator k é ajustável através de chaves lógicas, monitoradas no painel, por LEDs que facilitam a conversão binário-decimal. Foi introduzido porque o multicanal disponível só podia aceitar até 3000 cps (valor limite encontrado para pulsos em fase), ficando cerca de duas ordens de grandeza abaixo do valor obtido para medidas usuais de TL. O fator de proporcionalidade, entre tensão do termopar e altura dos pulsos na saída, foi escolhido de forma a fazer com que cada canal estivesse associado a um grau de temperatura.



Esquema eletrônico do Modulador de Amplitudes de Pulsos

APÊNDICE D

SOFTWARE DA INTERFACE DESENVOLVIDA

rotina de Controle do DAC

```
procedure dac(v:integer);
const
  LSB_DAC=$E0A4;
  MSB_DAC=$E0A8;
begin
  mem[MSB_DAC]:= v div 256; { 4 bits mais significativos }
  mem[LSB_DAC]:= v mod 256; { 8 bits menos significativos }
end;
```

rotina de Controle do Motor de Passo e Relés

```
Procedure Motor (Giros : Integer);           {sentido e no. de passos}
Const
  EndMotor=$E0AC;                            {enderêço alocado para o motor}
  PassoH:Array[1..4] of Byte=(18,24,12,6);    {sequência de movimentação - sentido horário}
  PassoA:Array[1..4] of Byte=(18,6,12,24);    {sequência de movimentação - sentido anti-horário}
  Retardo = 10;                               {intervalo de tempo entre passos do motor}
  Posicao:Byte = 18;                           {guarda posição atual do motor}
  MascaraMotor = 225;                         {máscara para motor}
Var
  Passo : Array [0..3] of Byte;
  Inicio,Final,i : Integer;
Begin
  If Giros>0 then                             {transfere p/ Passo sequência real}
    For Inicio := 0 to 3 do Passo [Inicio] := PassoH [Inicio]
  Else
    For Inicio := 0 to 3 do Passo [Inicio] := PassoA [Inicio];
  Inicio := 0;                                {localiza índice inicial}
  While Posicao <> Passo [Inicio] do Inicio := Inicio + 1;
  Final := Inicio + Abs(Giros);
  For i:= Inicio to Final do
  begin
    Mem[EndMotor]:=Mem[EndMotor] And MascaraMotor +Passo[iMod4];
```

```

    Delay(Retardo)
end;
Posicao:=Passo[Final Mod 4]           {posição final}
End;

```

rotina de Acionamento de Relés

```

Procedure Rele (n:Integer);           {aciona o n-ésimo relé}
Const
    EndRele = $E0AC;                 {enderêço alocado p/ os relés}
    Rele:Array[1..4] of Byte=(1,32,64,128); {máscaras p/ relés}
Begin
    Mem[EndRele]:=Mem[EndRele] XOR Rele[n]
End;

```

rotina de Inicialização dos Contadores em Linguagem do 6502

```

Procedure Load6502 (Com1,EndCont,LSB,MSB:Byte);
Const
    A6502 : Array[0..15] of Byte = ($A9,0,$8D,$A3,$C0,$A9,0,$8D,0,
                                     $C0,$A9,0,$8D,0,$C0,$60);
Var
    i : Integer;
Begin
    For i := 0 to 15 do Mem[$9200+i] := A6502[i];
    Mem[$9201] := Com1;
    Mem[$9206] := LSB;
    Mem[$9208] := EndCont;
    Mem[$920B] := MSB;
    Mem[$920D] := EndCont;
End;

```

rotina de Leitura dos Contadores em Linguagem do 6502

Procedure LoadCont;

Const

B6502:Array[0..17] of Byte=(\$A9,\$80,\$8D,\$A3,\$C0,\$AD,\$A2,\$C0,
\$8D,\$00,\$A3,\$AD,\$A2,\$C0,\$8D,\$01,\$A3,\$60);

Var

i : Integer;

Begin

For i:=0 to 17 do Mem[\$9210+i] := B6502[i]

End;

rotinas para Ativar o 6502 via CP/M

- INICIALIZA OS CONTADORES

Procedure Inicia8253;

Begin

InLine(\$21/\$00/\$A2/\$22/\$D0/\$F3/\$2A/\$DE/\$F3/\$77)

End;

- LE E ACIONA OS CONTADORES

Procedure LeContador;

Begin

InLine(\$21/\$10/\$A2/\$22/\$D0/\$F3/\$2A/\$DE/\$F3/\$77)

End;

APÊNDICE E

ANAIIS DO XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, RIO DE JANEIRO, 1984

DATAÇÃO DE SEDIMENTOS PLEISTOCÊNICOS POR TERMOLUMINESCÊNCIA

G. Poupeau
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas — Rio de Janeiro
CNRS e ORSTOM — Paris
J. H. Gouza
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas — Rio de Janeiro

ABSTRACT

After a short introduction on recent trends in quaternary geochronology, this article focuses on the thermoluminescence (TL) dating of sediments, whose principles, present limits and prospects are discussed. Results are presented for TL behaviour of sands from various geological contexts in Brazil. They show that the coarse ($\approx 100-200 \mu\text{m}$ quartz fraction) of coastal and intracontinental, eolian and fluvial-type deposits, might be datable by TL from the upper Holocene to at least the basis of the upper Pleistocene, with a precision of $\pm 10-15\%$. This article is a condensed version of a review paper to appear elsewhere (Poupeau et al, 1984).

INTRODUÇÃO

Aos poucos, vem-se percebendo que as mudanças climáticas vem-se processando de uma maneira muito mais complexa do que se pensava. Mudanças drásticas no clima podem ocorrer numa escala de tempo da ordem de milhares ou mesmo centenas de anos. Estas variações influenciam tanto o processo de erosão como o de deposição. Poderíamos então reconstruir a história recente das variações climáticas com o auxílio do estudo geológico das séries de sedimentação. Para isto, é preciso que se possa datar numericamente (ou seja, em anos) os estratos geológicos portadores de informações paleoclimáticas.

Em muitos casos, a única forma de se correlacionar unidades litoestratigráficas distantes é através da geocronologia. A datação absoluta de sedimentos quaternários com menos que 30.000 anos baseia-se quase que inteiramente na datação do ^{14}C . Os métodos que se baseiam em nos ritmos naturais (varvito, contagem dos anéis das árvores etc.) ou na termoluminescência de cerâmicas arqueológicas (Fleming, 1979), embora importantes, tem sido menos empregados, mas de qualquer forma estariam ainda limitados aos últimos 10.000 anos. A cronologia do ^{210}Pb , para as geleiras ou sedimentos dos lagos está limitada aos últimos 100 ou 200 anos. Os únicos métodos de datação clássicos que se estendem significativamente mais para trás no tempo que o ^{14}C são baseados na medida do desequilíbrio da série do U (Ku, 1976). Eles incluem o método $^{231}\text{Pa} - ^{235}\text{U}$, datando de ≈ 10.000 a 180.000 anos, o método $^{230}\text{Th} - ^{238}\text{U}$, datando de 10.000 a 350.000 anos, e o método $^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}$, datando de ≈ 100.000 a 1.200.000 anos. Estes métodos foram usados até agora essencialmente para datar os geleotens e corais (Ku, 1976) e estão sendo agora estendidos à datação de vários tipos de depósitos de carbonatos superficiais com uma razoável precisão para um intervalo de tempo que vai de aproximadamente 4.000 a 700.000 anos (Szabo e Rosholt, 1982). As camadas de sedimentação podem também ser indiretamente datadas quando nelas se encontram também detritos vulcânicos que (dependendo da sua idade, constituição química, mineralógica, etc.) poderiam ser datados por um ou mais métodos: desequilíbrio da série do U (Condomines, 1978), traços de fissão do U (Poupeau, 1982) ou K-Ar, sendo que os dois últimos métodos só seriam circunstancialmente aplicáveis a eventos com menos 10^6 anos. O método de datação

da rochas vulcânicas baseado na radioluminescência aprimorada e parece que agora ela é capaz de fornecer resultados interessantes para o Pleistoceno (Michels et al, 1983). O método da Ressonância Eletrônica Paramagnética poderia, em princípios, datar carbonatos e ossos dos últimos milhões de anos e o seu uso poderia ser estendido também à datação de quartzo em movimentos de falhas recentes (Ikeya et al, 1981), que poderia ser de grande interesse nos estudos neotectônicos.

No princípio dos anos setenta, a datação pelo método da termoluminescência era restrita à determinação de idades de cerâmicas arqueológicas (Aitken, 1974), mas agora sua aplicação se estendeu a outras matérias (Wintle, 1980, Poupeau, 1983), como artefatos arqueológicos queimados (Wintle e Aitken, 1977, Beltrão et al, 1982, entre outros), carbonatos (Wintle, 1978a), lavas vulcânicas (Gillot et al, 1979), vidros vulcânicos (Ichikawa et al, 1982) e sedimentos eólicos (Wintle e Huntley, 1982). Entre os últimos, testes conclusivos foram feitos com depósitos oceânicos, loesses continental e mais recentemente com formações de areia (Singhvi et al, 1982).

Formações Quaternárias de areia e silte são relativamente frequentes nos continentes, ou como sedimentos flúvio-lacustres ou como sistemas de dunas eólicas, sendo ainda o tipo mais comum de depósito costeiro. Suas datações diretas poderiam portanto ajudar muito a se estabelecer cronologias climáticas para os continentes assim como idades para as flutuações do nível do mar.

DATAÇÃO DE SEDIMENTOS POR TERMO-LUMINESCÊNCIA

A TERMO-LUMINESCÊNCIA (TL)

A TL é a luz emitida quando se aquece um material que foi previamente exposto a radiações ionizantes. Contudo, nem todos os materiais são termoluminescentes. Na natureza, todos os minerais são constantemente expostos a um fluxo de radiações ionizantes sendo a maior parte proveniente de radiações ambientais α , β e γ , com uma pequena contribuição dos Raios Cósmicos. Estas radiações ao interagirem com a matéria por ionização arrancam elétrons dos átomos, que passam a se deslocar pela rede cristalina até que encontrem um átomo com a falta de elétron ou um defeito cristalino (armadilha). Cada armadilha se caracteriza pela sua profundidade e um elétron só poderá sair dela caso tenha suficiente energia térmica ou por "efeito túnel"*. À temperatura ambiente, as armadilhas mais rasas ficarão então vazias e por isto nos detivemos a estudar, apenas as armadilhas mais profundas onde os elétrons, para os materiais termoluminescentes que se encontram na superfície da terra, tem uma permanência de 10^6 a 10^8 anos. Estes minerais podem então atuar como dosímetros de radiação natural, onde o número de elétrons armadilhados é uma função do tempo.

Em um dado mineral, o número de elétrons armadilhados inicialmente cresce linearmente** com a dose de radiação nela depositada, até um nível em que começa a se saturar. De acordo com o tipo de mineral e da radioatividade local, o nível de saturação é atingido em $\approx 10^5$ anos para o caso do quartzo ou em 10^6 anos para o caso dos carbonatos. É essencialmente a parte onde se encontra o crescimento linear que é usado na datação por TL (Fleming, 1979, Aitken, 1981, Wagner, 1981, Popeau, 1983).

Na datação por TL, as amostras são geralmente aquecidas linearmente, a $\approx 10^\circ\text{C/s}$ até aproximadamente 500°C e a medida que vai se atingindo temperaturas mais altas, os elétrons das armadilhas mais profundas podem se recombinar com centros luminosos emitindo então luz que terá intensidade proporcional ao número de elétrons que se recombinam em cada instante (Fig. 1).

TL COMO MÉTODO PARA DATAÇÃO DE SEDIMENTOS DETRÍTICOS

Em geral, sedimentos detritícos são produzidos a partir de minerais formados há muito mais que 10^5 ou 10^6 anos e sua TL no final da sedimentação deverá ter então atingido a saturação. Contudo, existem pos

* Amostras que apresentam este segundo tipo de mecanismo para fuga de elétrons são consideradas não datáveis.

** Podem haver exceções devidas ou à supra-linearidade para minerais recentemente formados, ou ao equilíbrio progressivo das séries do U (Aitken, 1974, Wintle, 1978).

sibilidades de se datar esses sedimentos por TL desde que no momento em que ocorra a deposição o cronômetro TL seja reajustado à zero. Dois mecanismos poderiam realizar este ajuste: um é o aquecimento até 500°C pelo fogo (natural ou arqueológico) ou pelo contato com materiais vulcânicos quentes; e o segundo é pela exposição à luz solar. Em qualquer caso, a datação TL se baseia na comparação entre a dose recebida pelo sedimento desde a sua deposição e a dose anual fornecida pelo meio ambiente; o tempo (t) que se passou desde que o cronômetro foi "zerado" é dado pela relação:

$$t \text{ (anos)} = \frac{\text{Dose Acumulada}}{\text{Dose Anual}}$$

Na datação TL de sedimentos aquecidos, que é geralmente o caso de solos que foram recobertos por materiais vulcânicos com temperaturas de várias centenas de graus, toda a TL pré-existente é apagada, e a dose acumulada é calculada por uma regressão linear, encontrada a partir dos valores de TL associados a diferentes doses β ou γ dadas no laboratório (Fig. 2).

Na datação de sedimentos expostos à luz solar é preciso se levar em conta uma pequena TL residual (TL_R), que pode ser obtida ou diretamente pela exposição ao sol por um tempo suficiente para se chegar a um mínimo de TL (Fig. 3-1), ou mais facilmente por um método (Wintle, 1982, Wintle e Huntley, 1982) que consiste em se determinar duas regressões lineares (Fig. 3-2) cuja interseção dá diretamente TL_R .

Uma das retas é obtida a partir dos valores de TL encontrados após diferentes doses adicionais que são dadas à amostra e a outra da mesma forma que a primeira seguida porém de uma exposição por um tempo arbitrário a luz solar. Uma vez encontrada TL_R , a dose acumulada se faz-se imediata (Fig. 3).

Por questões práticas ainda, trabalhamos com lâmpadas solares que emitem radiação UV a partir dos 300 nanômetros em substituição ao sol.

ESTUDOS DE FORMAÇÕES ARENOSAS PLEISTOCÊNICAS NO BRASIL POR TL

Para se evitar alguns problemas ligados a composição multi-mineral do material a ser analisado, trabalhamos com grãos de areia da ordem de 100 μm . Antes de qualquer medida de TL, as amostras são penetradas para se separar a parte conveniente e depois atacadas durante 1 hora por HF 40% a 25°C, lavadas em água destilada e finalmente secas à temperatura ambiente. Estes procedimentos geralmente nos permite separar o quartzo puro, conforme verificado por difração de raios-X. As irradiações no laboratório foram realizadas com uma fonte β de ^{90}Sr de 50 milicuries, que depositam nas amostras doses à taxas de ordem de 610 rads/min. As leituras de TL foram feitas com um aquecimento linear à taxa de 100°C/s em alíquotas de 4 mg, usando-se ainda filtros ópticos com máxima coeficiente de transmissão centrados em 380 nm e 430 nm.

A exposição ao UV foi feita com uma lâmpada solar de 275 W da General Electric, a uma distância de 30 cm que permite uma geometria capaz de irradiar homogeneamente cerca de 25 amostras.

AREIAS DE FORMAÇÕES COSTEIRAS

A origem e a dinâmica das dunas costeiras são controladas por fatores geológicos, oceanográficos e climáticos (Pye, 1983). Em um dado sistema de dunas costeiras, não é sempre fácil de se decifrar as contribuições relativas destes três fatores, principalmente quando os sistemas de dunas ocupam extensas áreas onde os métodos geológicos não podem resolver todos eventos em sua evolução, podendo ainda haver dificuldades na correlação da estratigrafia local. Este tipo de situação caracteriza a Planície Costeira que se estende por mais de 500 km, abrangendo do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e também o Uruguai (Jost e Soliani, 1973). Esta Planície Costeira, na maior parte de sua extensão, apresenta uma largura de cerca de 200 km e é parcialmente dividida parcialmente à costa, por um sistema de lagos dominados pelo lago aberto da Ponta Alegre e pela Lagoa Mirim.

Este vasto território de formações, principalmente arenosas, são testemunho dos repetidos ciclos de transgressões e regressões marítimas e portanto de sequências múltiplas de erosões e sedimentações, localmente moduladas pelas influências do clima (ventos, chuvas, etc.). Embora os estudos geomorfológicos e de sedimentação mostrem alguns eventos

sobre grandes áreas, não são suficientes para se reconstituir precisamente a história desta formação. Diferentes indícios sugerem que a Planície Costeira poderia ter se formado nos últimos 300.000 anos. Esta área portanto, parece de grande interesse para um programa-teste do compostamento TL nas formações costeiras tanto pelo intervalo de idades envolvidas como pela diversidade de sedimentos presentes, desde os depósitos de águas rasas até as dunas eólicas.

Um grupo de 10 amostras, representando diversas idades de deposição e diferentes ambientes de sedimentação, foi selecionado. Efetuamos então o Teste de Plateau (Fig. 4), que mostra a proporcionalidade entre uma curva recém-irradiada e uma arqueologicamente irradiada (TLN). A região, onde a relação se mantém constante, está livre do problema de armadilhas que se esvaziam por agitação térmica (Fading Térmico). Depois passamos a um estudo que nos permitiu excluir amostras que mesmo tendo passado pelo teste de Plateau poderiam ainda ter um esvaziamento de armadilhas, que se processaria de forma constante para as várias profundidades de armadilhas (Fading Anômalo). Este estudo consiste em estabelecer a relação de insensibilização TL tomada a uma temperatura, que esteja dentro do Plateau entre uma amostra recém-irradiada e outra irradiada com a mesma dose e com cerca de 15 dias de antecedência. Normalmente, no caso do quartzo, esta relação é unitária e a amostra é considerada boa para datação. Para algumas amostras a paleodose foi determinada pelo método 1 da Figura 2 (Foupeau et al, 1983) enquanto a paleodose de outras amostras foi determinada pelo método 2. Estas paleodoses mostradas na tabela 1 foram todas obtidas a partir do máximo do pico de 280°C. Medidas de radiatividade, das amostras não foram ainda completadas e então a dose anual não pode ainda ser precisamente determinada. No entanto, considerando que a média de taxas de deposição de dose para areias é de cerca de 0,7 rads/ano, nossos resultados estão então em razoável acordo com as expectativas geológicas (Tabela 1, Coluna 4). No momento os resultados mais importantes deste estudo são: (i) todas amostras da Planície Costeira do Rio Grande do Sul (incluindo algumas que não estão na tabela 1 cujas medidas estão ainda incompletas) tem uma TL insaturada, o que implica em que todas amostras devem ter sido submetidas a um processo para "zerá-las", sendo que apenas uma foi rejeitada para a análise TL por apresentar baixa reprodutibilidade; (ii) devido ao erro envolvido para a correção da TL, amostras com idade inferior a 1.000 anos dificilmente seriam datáveis com uma precisão melhor que 50%; (iii) a partir do compostamento linear dos dados TL encontrados para doses aditivas, poderíamos então datar amostras de até pelo menos 100.000 anos.

A hipótese básica que se faz nesses cálculos é que as areias costeiras foram eficientemente "zeradas" pelo sol antes da sua deposição final. Como um teste, nós medimos a TL da areia superficial da praia de Copacabana no Rio de Janeiro, assim como as de outras praias da região, e verificamos que efetivamente a sua TLN não se alterava para exposições mais prolongadas ao sol ou a lâmpada solar. Nós consideramos este resultado consistente com a rápida taxa de "zeramento" solar previamente observada (Fig. 5).

AREIAS DE FORMAÇÕES INTRA-CONTINENTAIS

A primeira tentativa de se fazer uma datação TL de areias intra-continetais foi feita nas dunas eólicas do deserto de Rajasthan na Índia (Singhvi et al, 1982). Nós estamos atualmente trabalhando em uma série de depósitos de areia resultantes de um transporte pela água.

Um sítio em questão é um terraço de areia situado do lado interno de um meandro do Rio da Cabeça, perto da cidade de Rio Claro (Estado de São Paulo). O Rio da Cabeça é um dos numerosos riachos que promove a drenagem da água natural da área. A escolha deste local, dentro do sítio arqueológico de Alice Boer, foi devido a sua importância para a arqueologia brasileira (Beltrão, 1974). De uma forma breve, este sítio pode ser descrito como um terraço arenoso recente sobre depósitos fluviais de alta energia mais velhos. Recentemente, após novos estudos (Foupeau, 1984), observou-se que as areias deste sítio não estavam saturadas e mais, apresentavam um crescimento linear de TL com a dose. As paleodoses das primeiras amostras já analisadas mostraram um crescimento de um fator 5 do sítio da camada cultural arenosa até o fundo. A partir do conhecimento da taxa de radiação anual deste sítio de 10,2 rads/ano (Beltrão et al, 1983) e de considerações sobre a abundância relativa de U, Th e K

nas areias, pudemos deduzir idades "modelos" que estão de acordo com dados previamente publicados.

Um outro tipo de depósito arenoso sob estudo no nosso laboratório é o colúvio e depósitos em leque. A formação investigada é constituída de bancos de areia depositadas ao longo de um cinturão quartzítico perto da cidade de Central (Bahia). Sob o ponto de vista geomorfológico, estes depósitos são considerados "recentes" embora tenha idade desconhecida. Várias amostras foram tomadas a diferentes profundidades dentro de uma coluna estratigráfica elevada de aproximadamente 5 m em um único banco de areia. Lá também, todas amostras não apresentavam uma TLN saturada (crescimento linear com a dose). A paleodose de uma destas amostras foi calculada tanto pelas doses aditivas β e exposição à lâmpada solar, como por doses γ e exposição ao sol (Fig. 6), que resultou no mesmo valor, demonstrando assim a equivalência de nossa lâmpada solar ao sol.

Tornou-se claro, então, a partir de nossa presente experiência em formações de areia, tanto intra-continental como costeira, que muito provavelmente é a componente UV da luz do sol que tem "zerado" a TL destes sedimentos que já analisamos.

PROBLEMAS E PERSPECTIVAS

De uma forma arbitrária poderíamos classificar os problemas associados à datação TL em 3 categorias relacionados com: a paleodose, a medida da dose anual e a acuracidade geológica ou o significado de tais datações TL.

A primeira série de problemas está ligada à medida da paleodose, devido à não linearidade de TL com a dose. Quando a amostra apresenta uma TLN próxima do nível de saturação, uma extrapolação não é possível e infelizmente até o momento não exista um consenso quanto à melhor função de ajuste para diferentes materiais (Wintle e Huntley, 1982).

Outro efeito de não linearidade que pode ser importante na determinação de paleodose é o efeito da supra-linearidade, no qual o crescimento para fracas doses não acompanha o crescimento linear que aparece para doses um pouco maiores. Este efeito, sob condições favoráveis, pode ser levado em conta no cálculo da paleodose (Aitken, 1974; Poupeau, 1983). No entanto sua importância é muito pequena para amostras com idades de 5.000 anos.

Outra categoria de problemas está vinculada à correta determinação da dose anual, pois devemos fazer hipóteses quanto à constância de (i) U, Th e seus filhos, e a presença de K com o tempo, (ii) a umidade do material que pode alterar a retenção ou perda de produtos radioativos.

Finalmente quanto ao significado geológico de uma datação TL, não temos certeza, por exemplo, se o mecanismo de "zeramento" não se alteraria depois de um ou vários episódios de esforços e ressedimentação sob a água.

A complexidade do processo de crescimento de TL em sedimentos "zerados" transcendem a previsão teórica de amostras individuais. A melhor forma para se abordar esta problema seria tratar de amostras cuja datação já é conhecida por outros métodos.

SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Muito progresso tem sido feito nesta última década na geocronologia do Quaternário. Novos métodos foram propostos, novos materiais e eventos passaram a ser datáveis em um intervalo de tempo ainda maior.

Um dos mais significantes progressos está ligado à datação de rochas sedimentares. Nossa própria investigação por TL de areias de vários contextos geológicos brasileiros revelam uma forte potencialidade para a geocronologia do Pleistoceno Superior.

Nosso propósito para os próximos anos é de se fazer uma avaliação séria destes métodos, usando uma série de amostras-teses com idades conhecidas, assim como aprimorar nosso conhecimento teórico destes sistemas TL. Melhoras na instrumentação também aumentarão, sem dúvida, nossas possibilidades de análises.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi possível graças ao interesse e encorajamento dos professores M.C.M. Beltrão, J. Danon e J.M. Flexor. Os projetos

que mencionamos, Alice Boer e Central, são coordenados e parcialmente financiados pelo Museu Nacional. O projeto do Rio Grande do Sul é um trabalho de cooperação organizado com o Centro de Estudos de Geologia Costeira da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em Porto Alegre.

REFERÊNCIAS

- AITKEN, M.J. (1974) *Physics and Archaeology*. Clarendon Press, Oxford, pp. 291.
- _____ (1981) TL dating: techniques and problems in Applied thermoluminescence dosimetry, ECCC, Brussels, Belgium, 361-381.
- BELTRÃO, M.C.M. (1974) Datações arqueológicas mais antigas do Brasil. *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, 46, 211-251.
- BELTRÃO, M.C.M., DANON, J., ENRIQUEZ, C.R., POUPEAU, G. & ZULETA, E. (1982) Sur l'arrivée de l'homme en Amérique: datation par thermoluminescence du site archéologique Alice Boer (Brésil). *C.R. Acad. Sci. Paris, série 2*, 295, 529-532.
- BELTRÃO, M.C.M., ENRIQUEZ, C.R., DANON, J., ZULETA, E. & POUPEAU, G. (1983) Thermoluminescence Dating of Burnt Cherts Iron Alice Boer Site (Brazil). *Notas de Física CBPF-NF-004/83*.
- CONDOMINES, M. (1978) Age of Olby-Laschamp geomagnetic polarity event. *Nature*, 276, 257-258.
- FLEMING, S. (1979) Thermoluminescence techniques in archaeology. Clarendon Press, Oxford, pp. 233.
- GILLOT, P.Y., LABEYRIE, J., LEE, C., VALLADAS, G., GUERIN, Y., POUPEAU, G. & DELIBRIAS, G. (1979) The age of the Laschamp paleomagnetic excursion revisited. *Earth Planet. Sci. Letters*, 42, 444-450.
- ICHIMAWA, Y., HAGIHARA, N. & NAGAMOTO, T. (1982) Dating of pyroclastic flow deposits by mean of the quartz inclusion method. *FACT*, 6, 409-417.
- IKEDA, M., MIKI, T. & TSUKA, K. (1981) Dating of faults by Electron Spin Resonance on intrafault material. *Science*, 215, 1392-1393.
- JOST, H. & SOLIANI Jr., E. (1976) Plano integrado para o desenvolvimento do litoral norte do Rio Grande do Sul. Adequação de uso do solo. Mapeamento geológico. Fundação de Economia e Estatística da Secretaria de Coordenação e Planejamento do Governo do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pp. 131.
- KH, T.L. (1976) The uranium-series methods of age determination. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 4, 347-379.
- MICHELIS, J.W., TSONG, I.S.T. & SMITH, G.A. (1983) Experimentally derived hydration rates in obsidian dating. *Archaeometry*, 25, 107-118.
- POUPEAU, G. (1982) Precision, accuracy and meaning of fission-track ages, in Nuclear Tracks, J. Goswami Ed., Indian Academy of Sciences, Bangalore, 67-100.
- _____ (1983) Les datations archeologiques par thermoluminescence: une revue *Revista de Arqueologia*, 1, 53-70.
- POUPEAU, G., SOUZA, J.H., SOLIANI Jr., E. & LOSS, E.L. (1983) Dating Pleistocene Fossil Coastal Sand Dunes by Thermoluminescence? *Revista do Departamento de Geociências da UFRGS*, a ser publicado e *Notas de Física do CBPF-NF-006/83*.
- POUPEAU, G. (1984) Une révision géologique-géochronologique du site archéologique Alice Boer (Rio Claro, SP, Brésil) - Rapport d'une mission de terrain. *Monografia CBPF-MO-001/84*, pp. 45.
- POUPEAU, G., SOUZA, J.H. & RIVERA, A. (1984) Thermoluminescence Dating of Pleistocene Sediments. A Review and Some Preliminary Results on Sand Formation from Brazil, a ser publicado e *Notas de Física do CBPF-NF-016/84*.
- PYE, K. (1983) Early post-depositional modification of aeolian dune sands, in Eolian Sediments and Processes, M.E. Brookfield and T.S. Ahlbrandt Ed., Elsevier (Amsterdam), 197-221.

- SINSHVI, A.K., SHARMA, Y.P. & ACRAWAL, D.P. (1982) Thermoluminescence dating of sand dunes. Nature, 295, 313-315.
- SZABO, B.J. & ROSHOLT, J.N. (1982) Surficial Continental Sediments in Uranium series disequilibrium. Applications to environmental problems, M. Ivanovitch and R.S. Harmon Eds., Clarendon Press, Oxford, pp. 571.
- WAGNER, G.A. (1981) Application of TLD for dating: a review. Applied thermoluminescence dosimetry, ESCS, Brussels, Belgium, 347-360.
- WINTLE, A.G. (1978) A thermoluminescence dating study of some quaternary calcites: potentials and problems. Can. J. Earth Sci., 15, 1977-1986.
- _____ (1978) Anomalous fading. PACT, 2, 240-243.
- _____ (1980) Thermoluminescence dating: a review of recent applications to non-pottery materials. Archaeometry, 22, 113-112.
- _____ (1982) Thermoluminescence dating of loess. PACT, 3, 486-494.
- WINTLE, A.G. & AITKEN, M.J. (1977) Thermoluminescence dating of burnt flint: Application to a lower palaeolithic site: Terra Amata. Archaeometry, 19, 111-130.
- WINTLE, A.G. & HUNTLEY, D.J. (1982) Thermoluminescence dating of sediments. Quaternary Sci. Rev., 1, 31-53.

TABELA 1

DADOS DE TERMO-LUMINESCÊNCIA PARA AREIAS DO PLEISTOCENO
SUPERIOR DA PLANÍCIE COSTEIRA DO RIO GRANDE DO SUL

AMOSTRA	MÉTODO DE PALEODOSE	IDADE CALCULADA (ANOS)	IDADE ESPERADA	Ref.*
RMG 03B	2 0.23	332	Amostra encontrada no mesmo nível que cerâmicas arqueológicas dentro de uma duna fixada. A presença destas cerâmicas faz com que a idade da deposição seja menor de 1.300 anos.	(2)
RMG 04A	1 38	54000	Amostras 04B repousa diretamente sobre a 04A. A partir de evidências fósseis supõe-se que esta última tenha sido recoberta pela 04B na época do abaixamento do nível do mar. Ambas então, devem ter idades próximas (Pleistoceno Superior).	(1)
RMG 04B	2 36	51000		(2)
RMG 05A	2 30	43000	Amostra RMG 05B é uma areia branca que recobre a 05A. A partir da posição estratigráfica e do alinhamento da duna, estima-se que 05B pertença ao mais baixo Holoceno; 05A é avermelhada e endurecida estimada, a partir de sua posição geomorfológica e topográfica, ser tão velha quanto 05B.	(1)
RMG 05B	1 5.1	8000		(2)
RMG 07	2 0.11	152	Apresença sambaqui e cerâmicas arqueológicas limitam sua idade a 1.300 anos.	(2)

§ As idades foram calculadas usando uma dose anual de 0.7 rads que deve ser a dose real dentro de uma tolerância de 50% (Poupeau et al, 1983). Medidas da dose real para estas amostras estão em andamento.

*Referências: (1) Poupeau et al (1983); (2) Poupeau, Souza, Rivera, Faria e Soliani, dados não publicados.

† Métodos 1 e 2 da figura 3; DE = dose equivalente.

TABELA 1

DADOS DE TERMO-LUMINESCÊNCIA PARA AREIAS DO PLEISTOCENO
SUPERIOR DA PLANÍCIE COSTEIRA DO RIO GRANDE DO SUL

AMOSTRA	MÉTODO DE PALEODOSE	IDADE CALCULADA (ANOS)	IDADE ESPERADA	Ref.*
RMG 03B	2 0.23	332	Amostra encontrada no mesmo nível que cerâmicas arqueológicas dentro de uma duna fixada. A presença destas cerâmicas faz com que a idade da deposição seja menor de 1.300 anos.	(2)
RMG 04A	1 38	54000	Amostras 04B repousa diretamente sobre a 04A. A partir de evidências fósseis supõe-se que esta última tenha sido recoberta pela 04B na época do abaixamento do nível do mar. Ambas então, devem ter idades próximas (Pleistoceno Superior).	(1)
RMG 04B	2 36	51000		(2)
RMG 05A	2 30	43000	Amostra RMG 05B é uma areia branca que recobre a 05A. A partir da posição estratigráfica e do alinhamento da duna, estima-se que 05B pertença ao mais baixo Holoceno; 05A é avermelhada e endurecida estimada, a partir de sua posição geomorfológica e topográfica, ser tão velha quanto 05B.	(1)
RMG 05B	1 5.1	8000		(2)
RMG 07	2 0.11	152	Presença sambaqui e cerâmicas arqueológicas limitam sua idade a 1.300 anos.	(2)

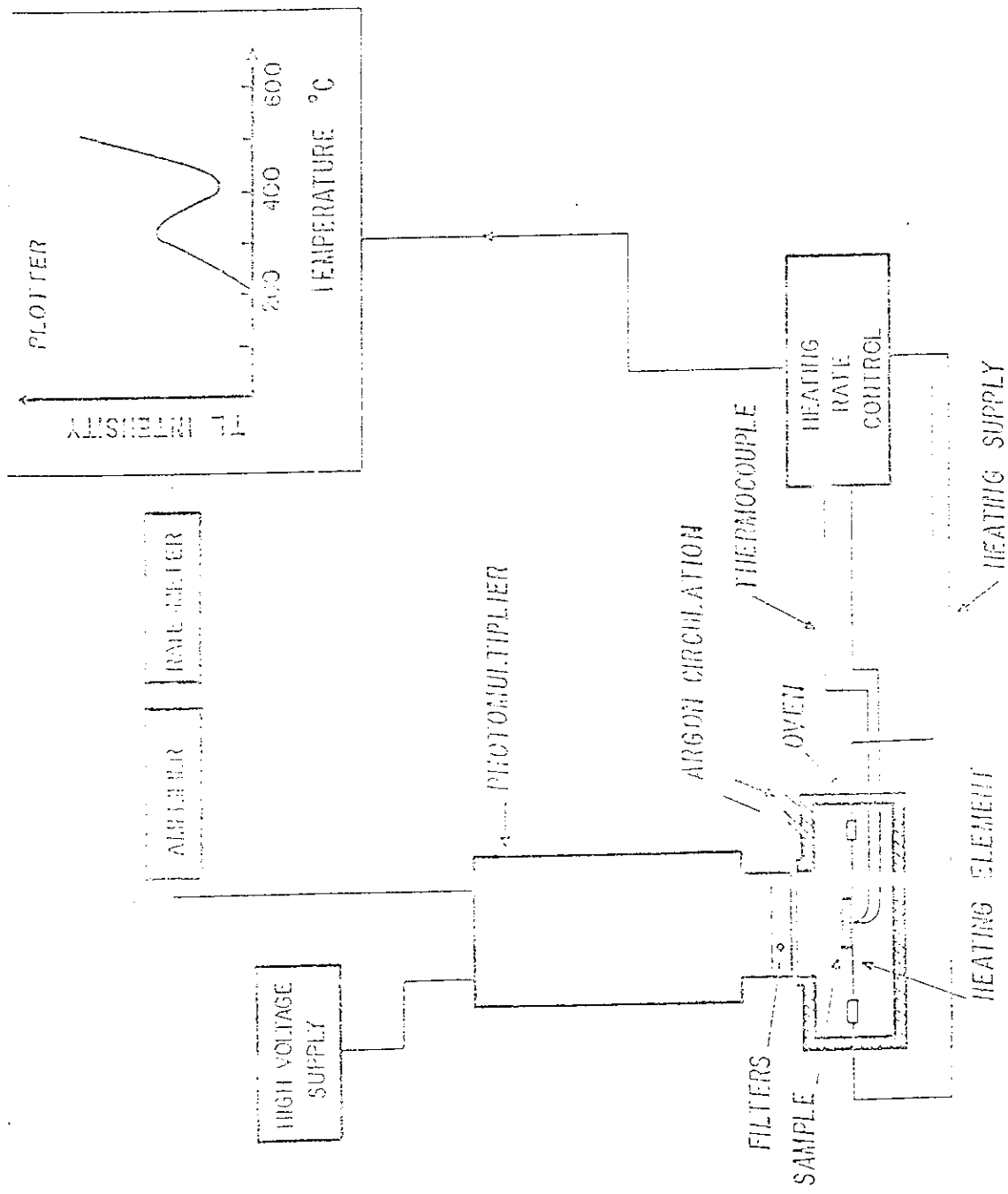
§ As idades foram calculadas usando uma dose anual de 0,7 rads que deve ser a dose real dentro de uma tolerância de 50% (Poupeau et al, 1983). Medidas da dose real para estas amostras estão em andamento.

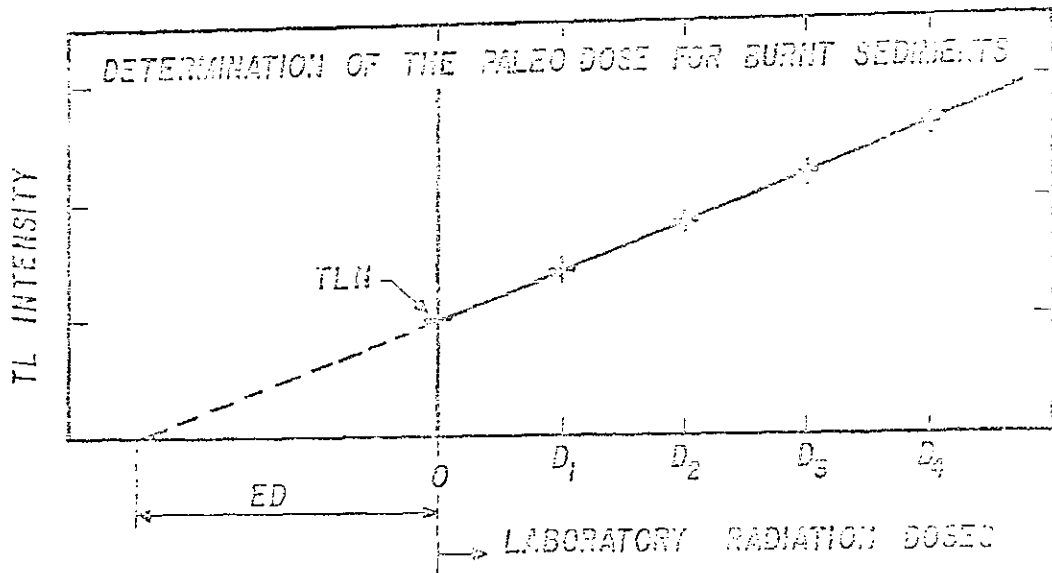
*Referências: (1) Poupeau et al (1983); (2) Poupeau, Souza, Rivera, Faria e Soliani, dados não publicados.

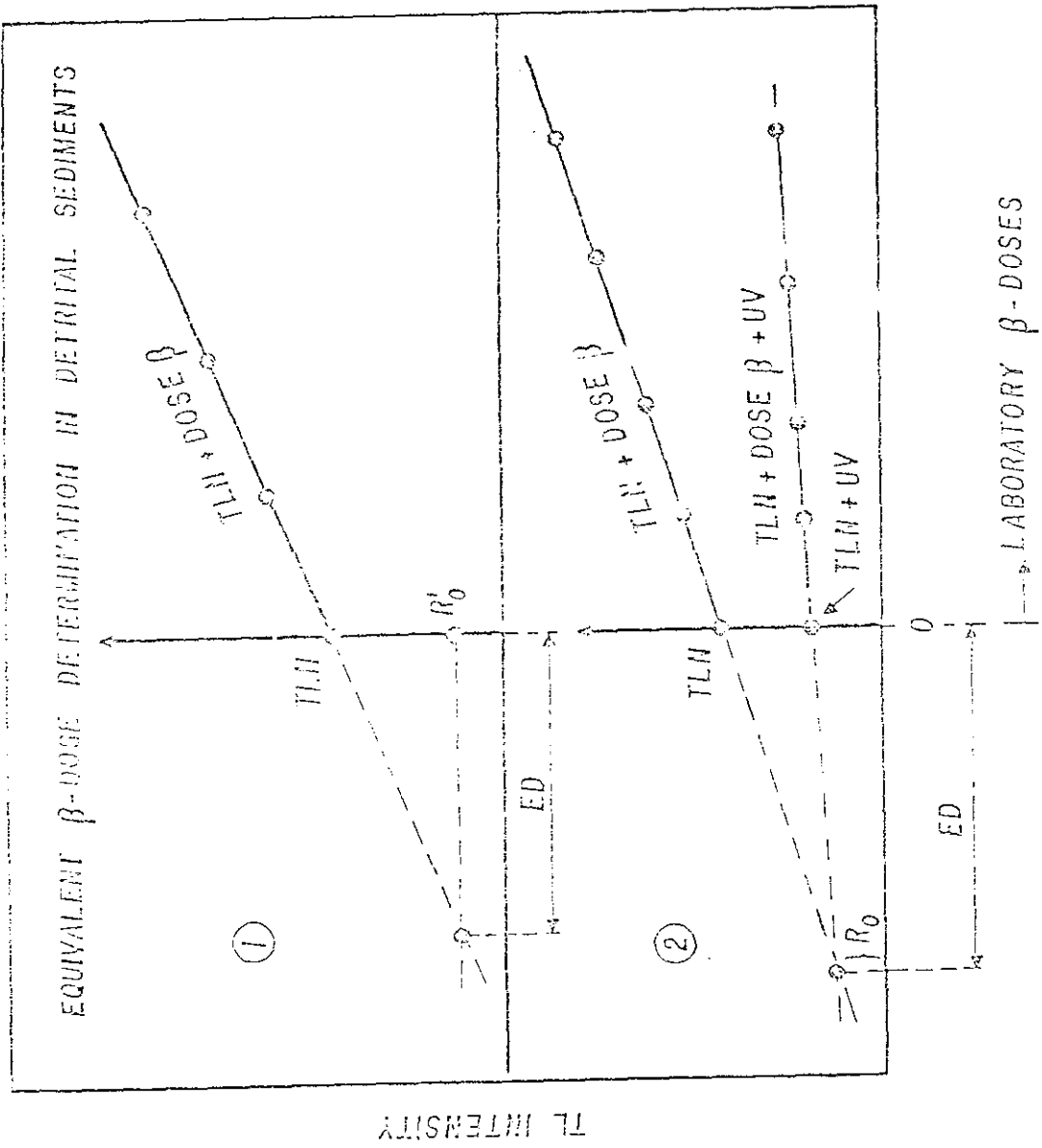
* Métodos 1 e 2 da figura 3; DE = dose equivalente.

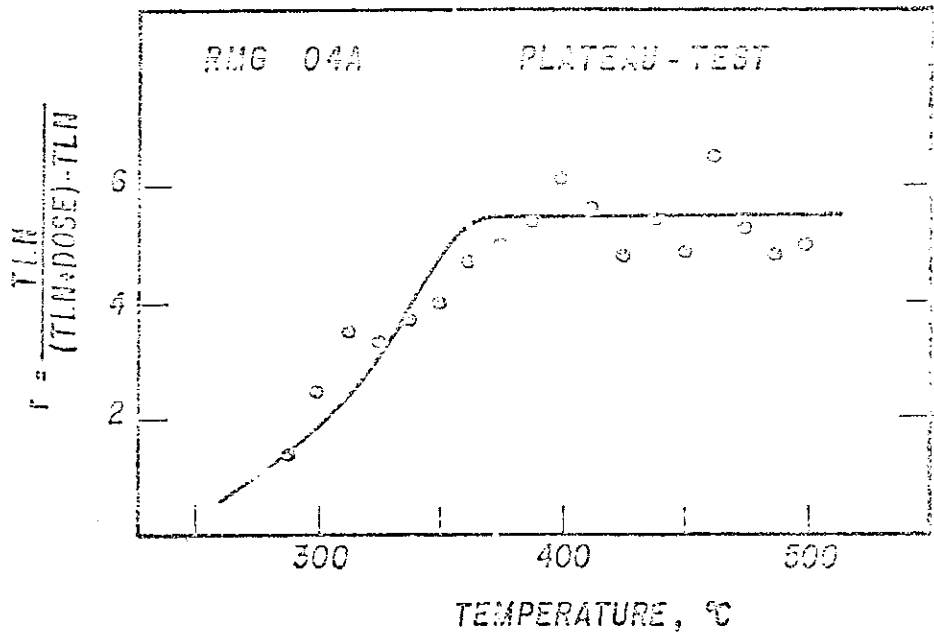
LEGENDAS

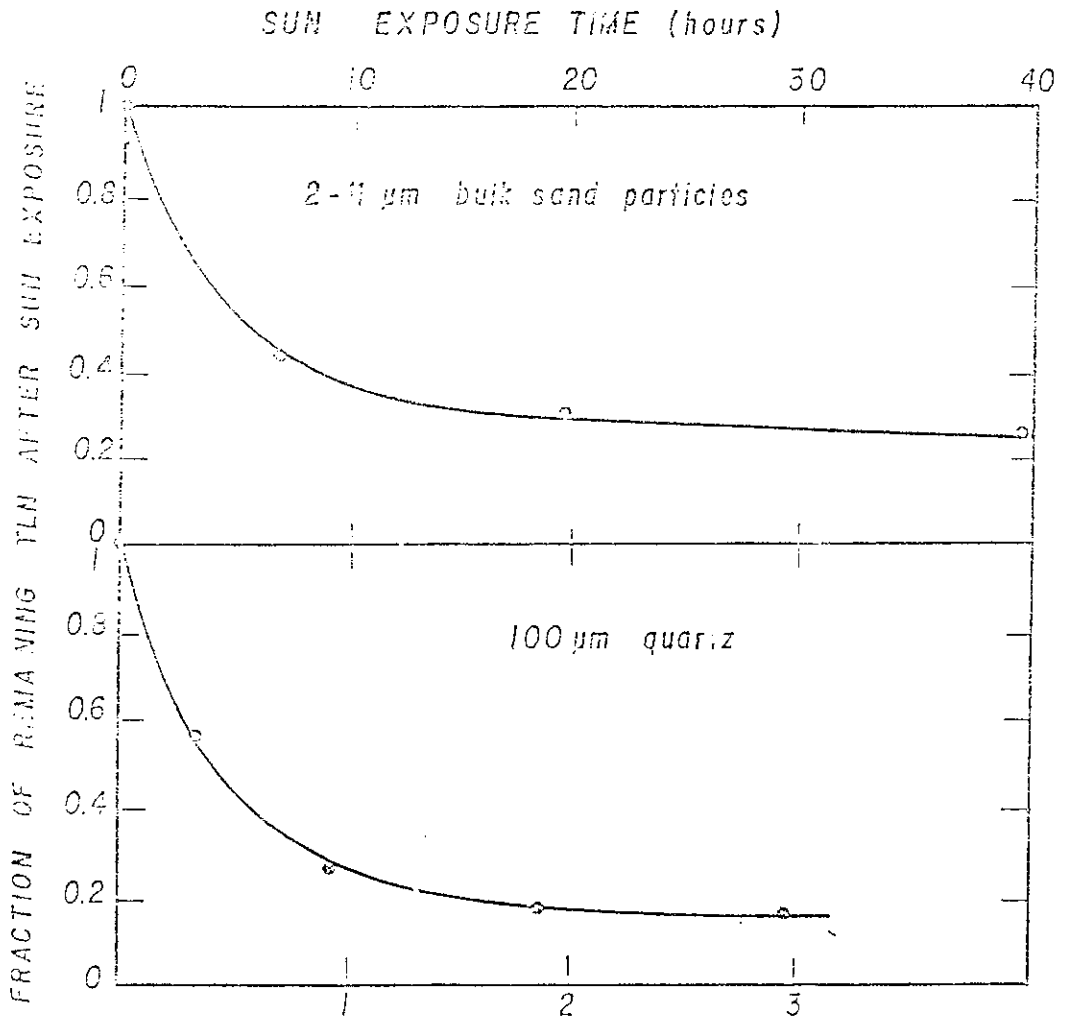
- Fig. 1 - Aparelho leitor de TL: A amostra é colocada sobre o elemento aquecedor. Para se evitar qualquer luz espúria, o forno é fechado à luz ambiente e opera com atmosfera neutra. A luz emitida pela amostra passa através de filtros ópticos e é detectada pelo tubo fotomultiplicador. A taxa de aquecimento e a temperatura são controladas por um termo-par. O número de fótons emitidos em cada temperatura é finalmente graficado em um registrador x-y (As figuras são extraídas de Poupeau et al, 1984).
- Fig. 2 - Método das doses adicionais para a determinação da paleodose de sedimentos aquecidos. Neste método, são dadas várias doses de radiação β ou γ em adição à dose natural, se a intensidade TL cresce linearmente com a dose então podemos fazer uma extrapolação para trás até o nível de intensidade zero. Todos os pontos experimentais são medidos na curva de TL versus Temperatura sempre numa mesma temperatura.
- Fig. 3 - Determinação da paleodose para sedimentos detríticos. Em ambos os métodos determinamos a curva TLN + dose como na Fig. 2. Para calcular a TL residual TL_R nós podemos ou 1) fazer uma exposição longa (nós usamos 15h) da amostra à lâmpada solar, ou 2) expor alíquotas da amostra que receberam diferentes doses de radiação, por um determinado tempo (cerca de 1 hora), e então medir antes da leitura de TL. A intersecção da reta TLN + dose com a reta TLN + dose = 0V dá então a TL_R como a Dose Equivalente (DE) que é a dose arqueologicamente depositada.
- Fig. 4 - Teste de Plateau (Aurken, 1974) para a amostra KMC 042.
- Fig. 5 - Efeitos da exposição a luz solar sobre a TL de minerais claros: silitite de D-11 em das dunas do Reservar de Rajacuban, Índia (Sinha et al, 1982); grãos de quartzo de 100-300 em das dunas costeiras do Brasil. Note que a escala de tempo para se reduzir a TL é cerca de dez vezes mais curta para os grãos de quartzo que para o silitite.
- Fig. 6 - Comparação entre exposições à lâmpada solar e ao sol da Terra amostra quartzítica de Central (Bahia). Em um caso são dadas doses de radiação β de uma fonte de ^{90}Sr e no outro, as doses são de radiação γ do ^{60}Co . Note que a Dose de Radiação Equivalente e a TL residual (TL_R) são as mesmas para os dois métodos de irradiação e apagamento de TL.

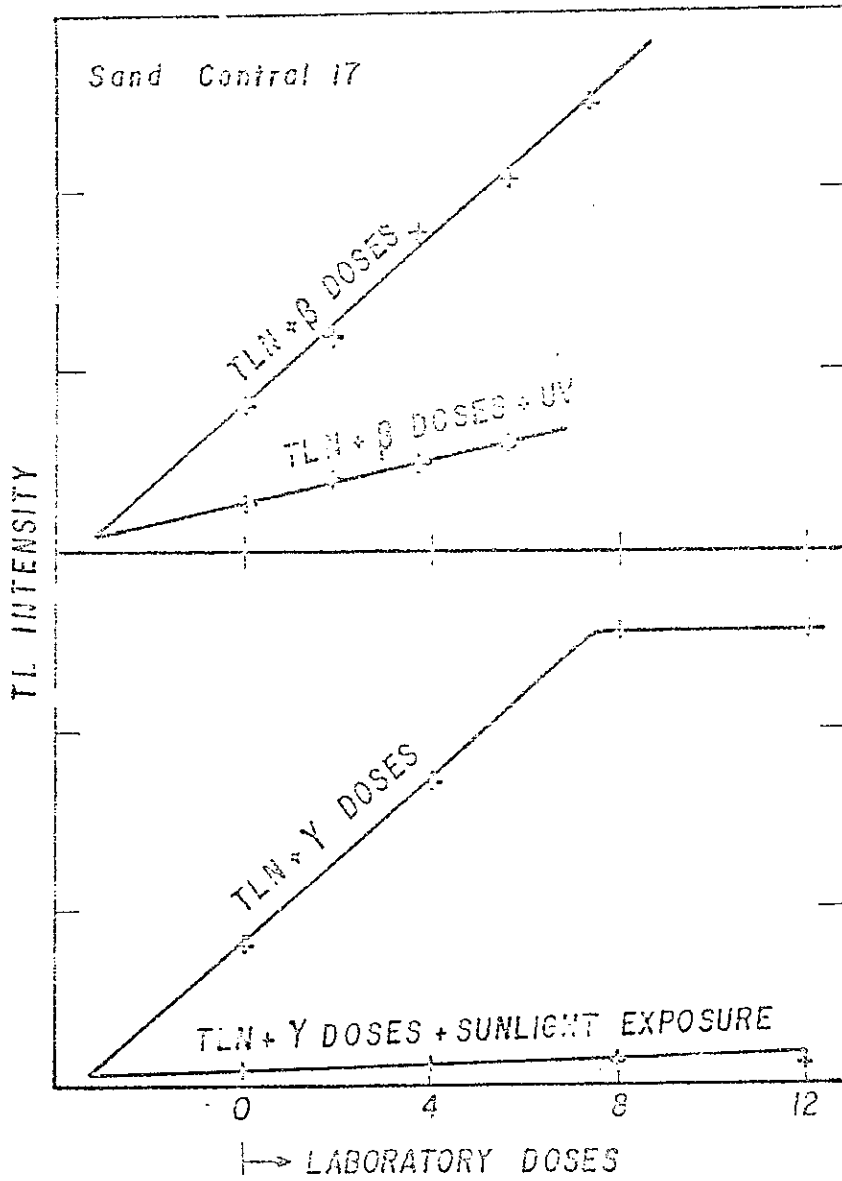












APÊNDICE F

CBPF-NF-073/85

TL SENSITIVITY CONSTANCY OF QUARTZ UPON UV + (β, γ) IRRADIATION CYCLE: AN IMPROVEMENT ON DATING METHODOLOGY

by

J. H. Souza

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ

ABSTRACT

Thermoluminescence (TL) sensitivity of natural quartz (beaches, paleobeaches and fixed dunes) to Beta and Gamma rays has been studied in a temperature range between 250-400°C, before and after bleaching by solar irradiation. A first TL glow growth curve was obtained through Beta irradiation of "as found" samples and a second glow growth curve was obtained by bleaching through solar irradiation the TL acquired either through an excitation Gamma dose or through environmental radiation to finally re-irradiate the samples under Beta rays. Experimental results showing the constancy of sensitivity, for doses of until about 10krais, are the basis for a proposal to improve TL dating methodology expanding its present limits.

Key-words: Thermoluminescence; Dating quartz; Solar bleaching.

1 INTRODUCTION

TL dating techniques applied to quartz specimens have been widely used for archaeological and geological purposes¹⁻⁶. In TL dating, minerals are treated as dosimeters. One of the problems is to determine the dose of radiation, which we will call natural dose, received by the sample during its burial time. A number of TL methods have been proposed; among them, that of Additive Doses⁷ is the most diffused one. In this method, known doses of radiation are added to the natural dose, archaeologically deposited in the sample, to construct a plot of TL growth versus dose. Assuming a simple form for the curve usually a straight line, extrapolation to lower values of TL will show the natural dose responsible for the natural TL found (TLN). In geochronological studies, when one has old samples with ages superior to about 30.000 years, linear fitting is not appropriate and extrapolations become unfeasible since a general analytical expression is still not established. A reconstruction of TL growth becomes then very important to find natural doses in samples where linear extrapolation is not possible.

To reconstruct the TL growth it is, first of all, necessary to bleach the TL already existing in the sample (TLN). Thermal bleaching is known to change the TL sensitivity; to account for this, one has to resort to plausible assumptions, like for instance assuming no change in the shape of the growth curve on heating⁸ to finally calculate the natural dose through a fitting process.

Solar irradiation is also a bleaching mechanism for quartz. It sets the zero time at the moment of the sample burial, opening in this way the possibility of dating that will determine the time interval between the last exposition to sunlight and today's. Taking into account the "softness" of solar UV interaction with matter compared with heat treatments that can destroy (annealing) or create (quenching) lattice defects, it has been possible to verify the invariability of sensitivity of quartz samples after solar bleaching. In this work we propose a method in quartz TL dating, by bleaching the sample TL through solar irradiation to reconstruct the glow growth curves until the TLN value. In the next section we will describe the experiments done to verify the TL sensitivity constancy of quartz after solar bleaching.

2 EXPERIMENTAL MEASUREMENTS AND ANALYSIS

Natural detrital quartz from different geological contexts (beaches, paleo-beaches and fixed dunes) has been purified by: 1) sieving to grain size about 100 μ m; 2) chemical treatment by HF at 40% in concentration during 40-60 min; 3) new sieving to separate minerals that were not completely eliminated by the acid.

In a first series of measurements, samples found at the surface and bleached by sun light to their residual level (TLR) as verified through ulterior solar irradiation were taken. For each sample two glow growth curves were constructed (e.g. fig 1). The first one represents, in

analogy to the natural process, the TL growth through centuries of sample burial and the second one depicts the growth that we could observe today after a new solar bleaching. In order to obtain these curves, samples were divided into two equal parts after the chemical treatment; one of these parts has received several different beta doses in order to construct the first glow growth curve while the other part has received a single gamma dose, in order to simulate sample aging. Afterwards a solar bleaching during 2 weeks was able to bring TL of this second part back to TLR. Finally from that part which had been solar-gamma treated it was possible to construct a second growth curve from different beta doses. To construct the growth curves in fig.1, measurements from glow curves were taken at 230°C. The heating rate was 50/5 and a ND 3250 optical filter was placed between sample and the photomultiplier tube (XP22,0-PHILLIPS). Comparison between curves' shapes is shown in fig.2 where two curves obtained from the same radiation dose, given before and after solar bleaching, present a plateau in the 250-400°C temperature range. Comparison between glow curves' shapes at lower temperatures should consider the relatively quick thermal bleaching and this was not done in this work. Note that this plateau is related to curves' shapes comparison and should not be confused with TL fading determination plateaus often presented in dating literature. Interpolation between points from first and second glow growth curves in fig.1 and plateaus in fig.2 shows the constancy of TL

sensitivity in a wide temperature range ($\Delta T=150C$).

Beta irradiations were performed by a ^{90}Sr source at about 600 rad/min and Gamma irradiations by a ^{60}Co source at about 20 rad/min. Solar bleaching in the next set of experiments, was performed by a 275W General Electric solar lamp placed 30 cm above the samples.

To investigate a possible influence due to dose absorption rate, a second series of measurements on "natural" samples (naturally irradiated at about 109mrads/year during their burial time) was undertaken. In this case Gamma irradiations were not necessary since TLN were already present in the samples. The two above mentioned glow growth curves were obtained by exposing the sample to Beta rays (fig. 3-4); the first one was constructed from TLN and the second one from TLR resulting from the bleaching of TLN by solar lamp irradiation during 13h (e.g. fig. 5). Finally displacing the first growth curve to compensate its natural dose (fig. 3a-4a), points from the first and second growth curves interpolate smoothly (fig. 6). For sample RMG07B this interpolation can be seen even before the displacement (fig. 4) due to its small natural dose. In this way it was verified, also in the case of natural irradiation, that there was no change in the quartz sensitivity, in other words, that in applying the proposed method we are, to an excellent approximation, reconstructing TL glow growth curves as it was done by natural processes.

-5-

3 DISCUSSION: POTENTIALITY AND LIMITATIONS

In the present work it was shown that until doses of about 10krads no irreversible radiation damage is caused to the sample. Assuming 100mrad/year as annual dose rate at the burial site and 600rad/min our laboratory dose rate, one have 100.000 years as a first approximation of practical time limitations on dating. This limit represents an improvement of about a factor 3 over the Additive Doses Method's limit. Fig 3 shows that this limit can be above 1 million years if no permanent radiation damage is caused to the sample, but this assumption is not obvious and so a study of this limit is in progress in our laboratory. On the other hand fig 4 shows that the lower limit can be set at least about 1500 years. The displacement one must make in order to find natural dose can be optimized by fitting analytical expressions to experimental measurements. Until 12krads doses it was possible to fit the results to a simple $TL=f(D)$ curve¹², which should represent one trap filling, given by

$$TL/TL_{sat} = 1 - \exp(-(D+DN)/Ds_{at})^{\alpha} \quad \text{where:}$$

DN is the natural dose

TL_{sat} and Ds_{at} are constants linked to saturation values

$\alpha \neq 1$ makes explicit the interdependence between different traps.

To fit the curve at higher doses it seems that one should consider a model with several traps with : different saturation levels; different electron capture cross sections and almost the same or even the same temperature peak

position in a TL glow curve. On the other hand, apart from phenomenological interpretations, good fitting to any analytical function could be helpful on natural dose calculations.

Apart from annual dose determination, the main source of errors in sediments dating, for which the zero time is set by the solar bleaching, is the appropriate evaluation of the residual TL (TLR) which was already present in the sample at the moment of its burial. Sample C09A has attained its original TLR after 2 weeks of solar irradiation and also after 13h of solar lamp irradiation while KMG04B (fig 5) showed that upon longer irradiation times, TLR can still decrease to about 50% of this value. This difference has almost no importance in dating older samples (fig 3a) but for more recent ones (fig 4a), TLR has a greater importance.

Recent sample dating must give the same results when done by Additive Doses Method⁷, employed by Singhvi et al¹¹ to date recent sand dunes, or by the procedure described in this work due to TL almost linear growth at low radiation doses, but for older samples (fig 6), linear extrapolation at the TLR point can lead to false results.

Since all the samples studied during this work (coastal sand from different geological contexts representing also a significant range of ages between zero and about 100.000 years) have yielded good results, namely constancy of sensitivity under the described conditions, we believe that the presented methodology can be extended also to other samples.

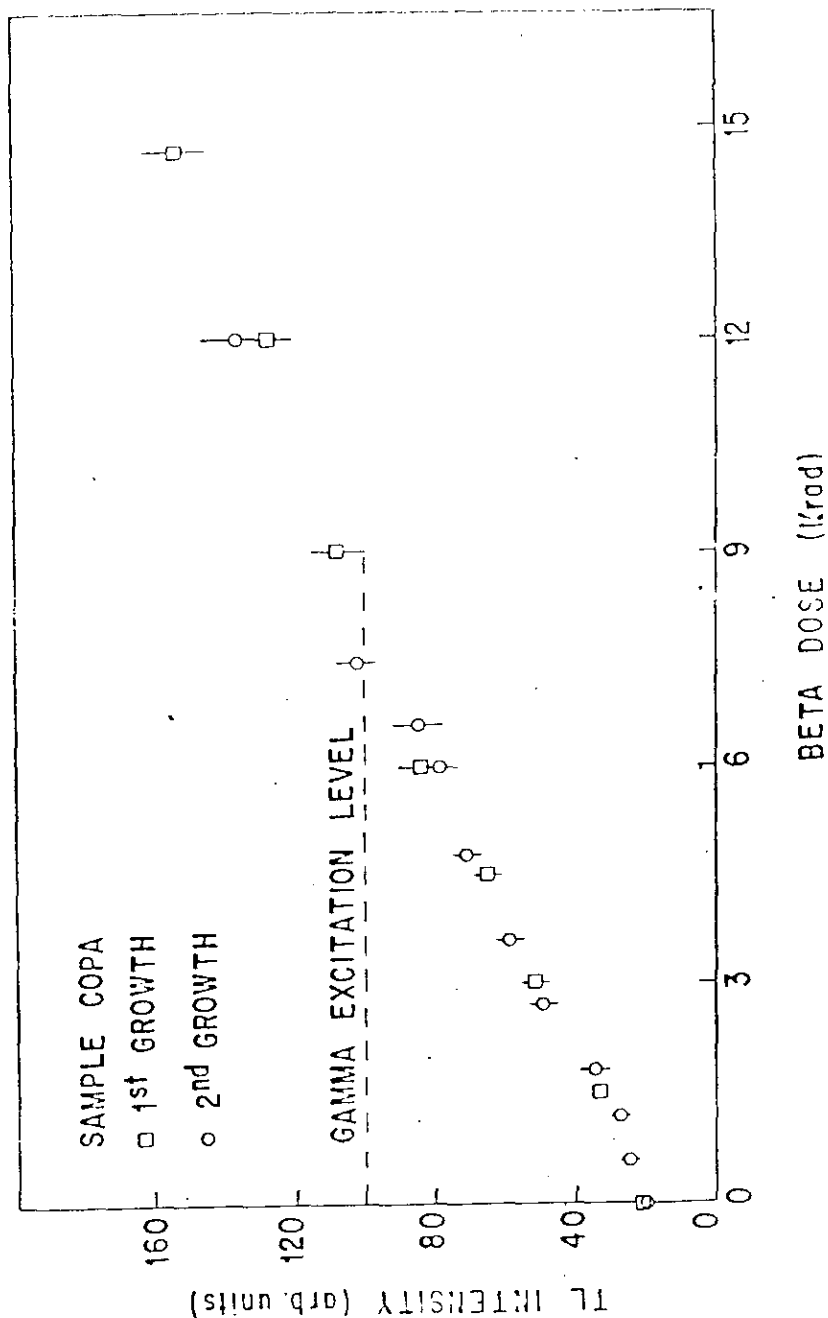


FIGURE 1 TL glow growth versus dose curves from a present-day beach, measured at 230C; heating rate=5C/s; optical filter with passing band at about 325nm. Dashed line, Gamma Excitation Level, shows the aging dose taken before solar bleaching.

-11-

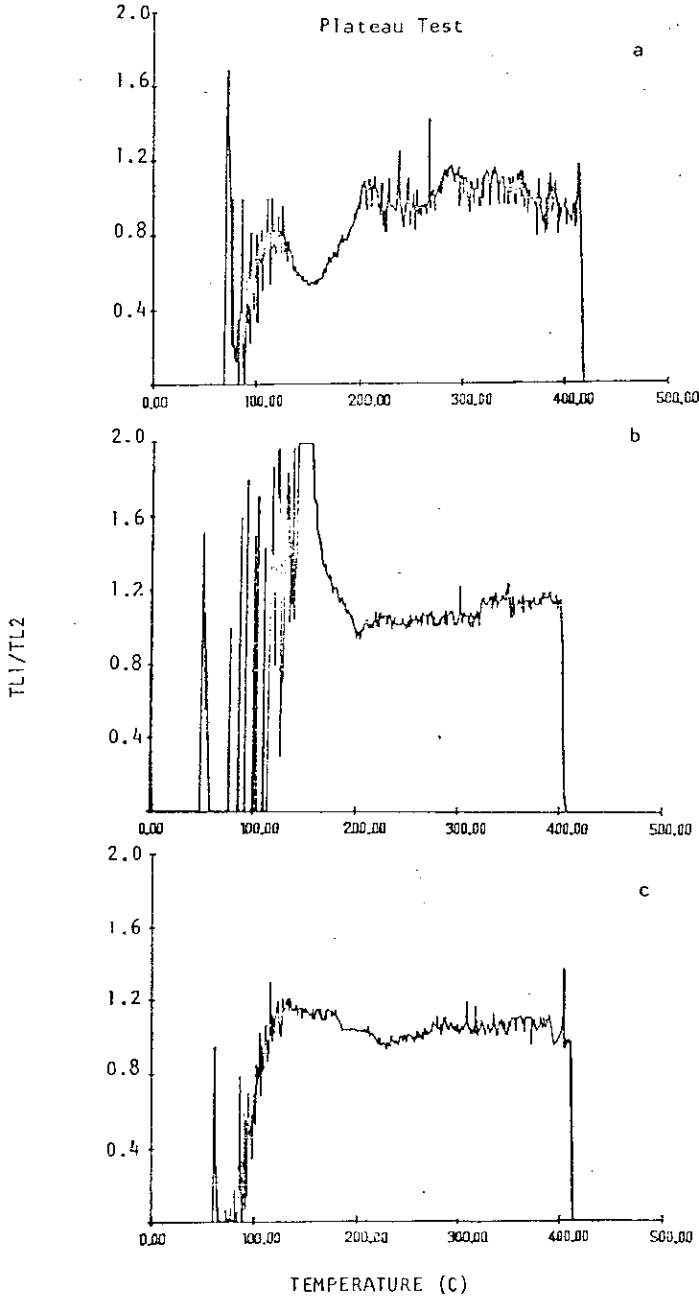


FIGURE 2 Comparison between glow curves' shapes obtained before and after solar bleaching.

Fig. 2a $TL1=TL(R-Y+UV+6Krad\beta)$ and $TL2=TL(R+6Krad\beta)$

Fig. 2b $TL1=TL(R-Y+UV+12Krad\beta)$ and $TL2=TL(R+12Krad\beta)$

Fig. 2c $TL1=TL(R-Y)$ and $TL2=TL(Y+UV+9Krad\beta)$ where:

β means unbleached residual dose

UV is solar bleaching and

Y is an Gamma using dose of about 9Krad.

Black body radiation from heating plate is not included in

TL1 or TL2.

FIG. 2

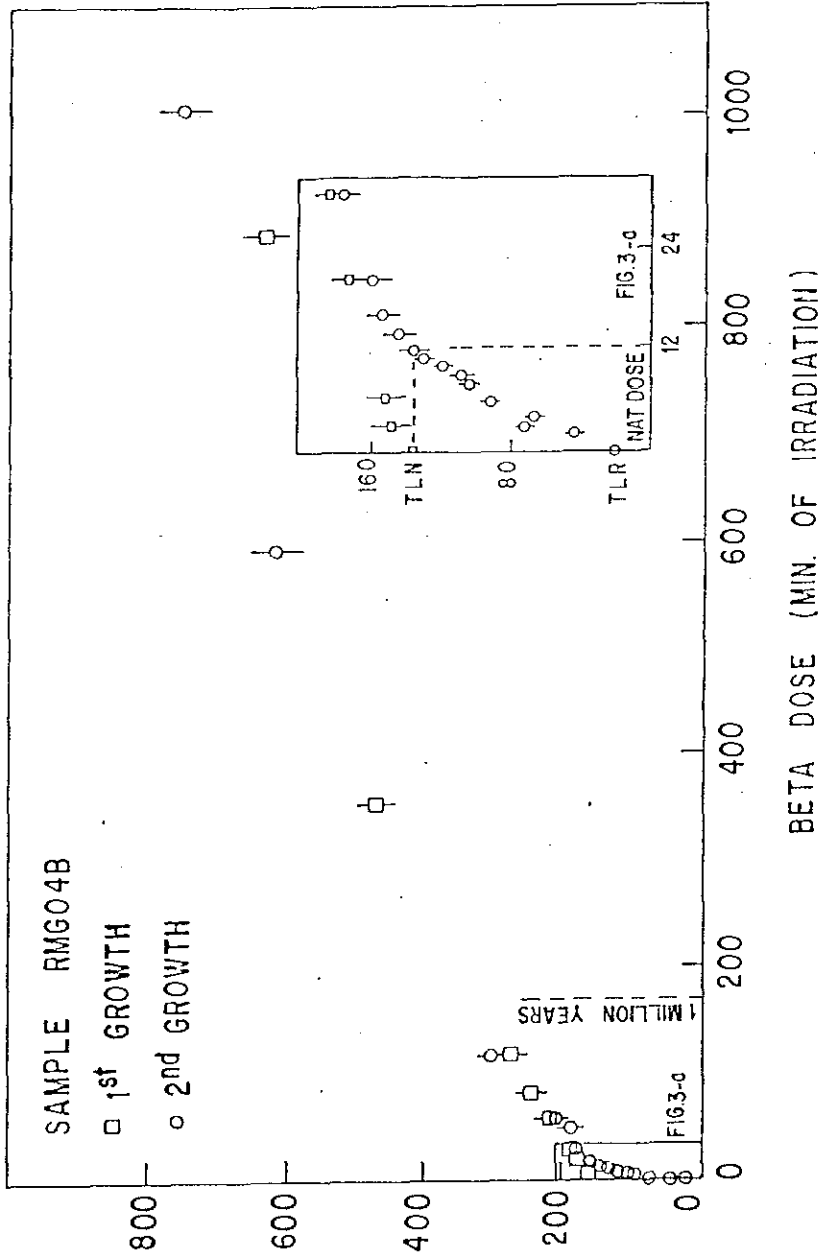


FIGURE 3 TL glow growth curves versus dose, reported in irradiation time during which β dose was absorbed at about 600rad/min. Sample RMG04B is quartz from a fixed dune. Measurements were taken at 330C; heating rate=5C/s, optical filter with passing band at about 380nm. Fig 3a shows the natural dose that this sample must have received in order to present TLN today. Dashed line indicates the dose which would be absorbed by the sample from environment radiation in 1 million years assuming 100mrads/year as annual dose rate.

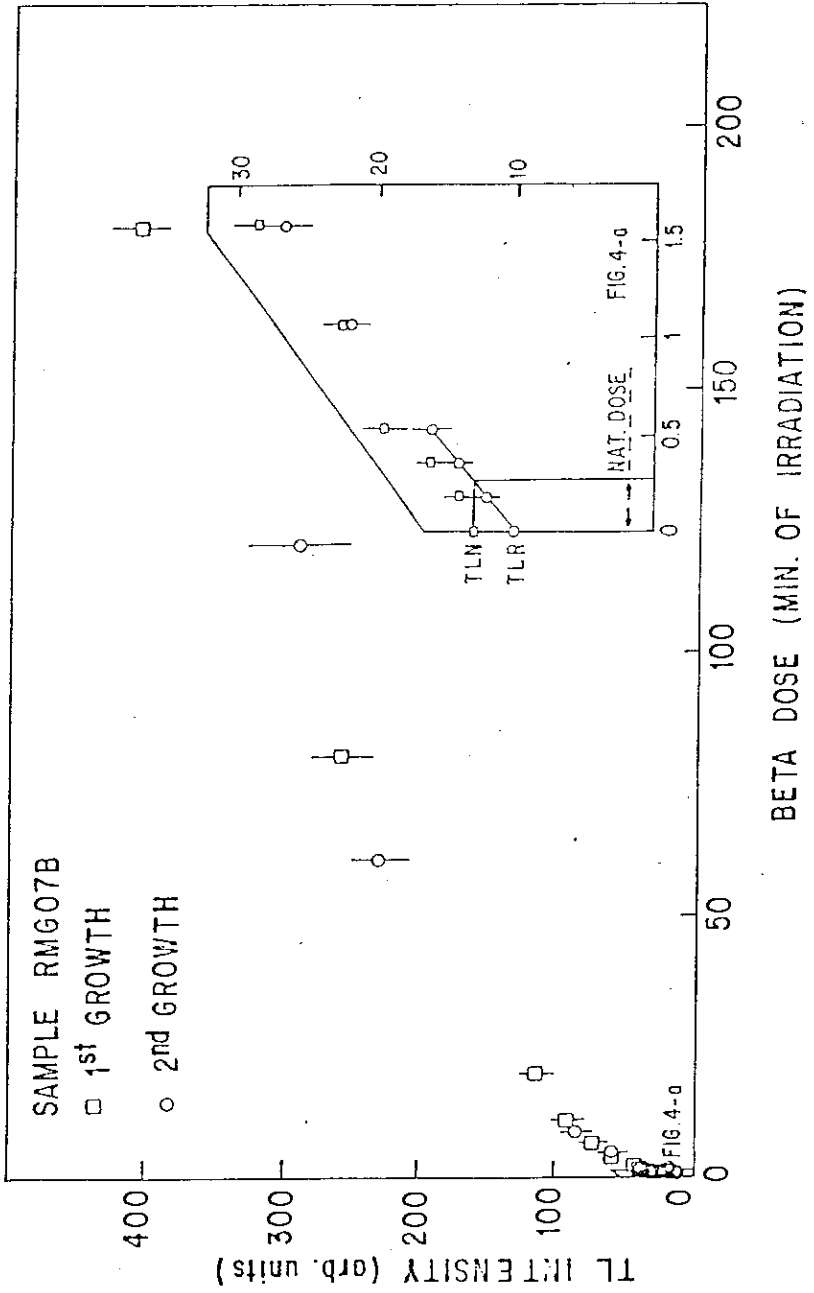


FIGURE 4 Idem as in figure 3, but in this case sample RMG07B comes from a recent paleobeach. Fig 4a shows the importance of an appropriate TLR determination.

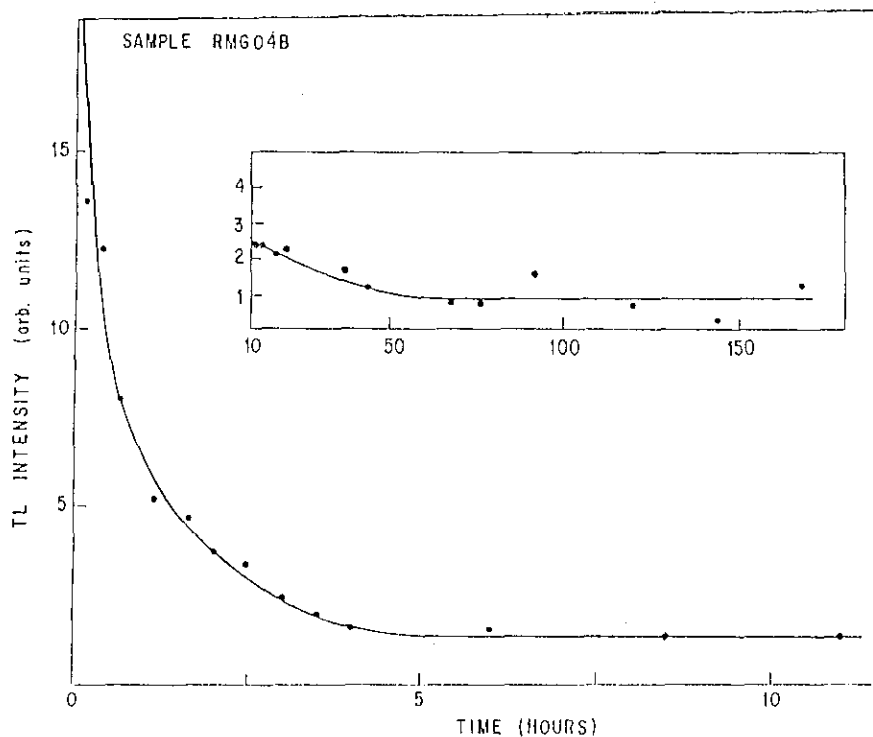


FIGURE 5 TL versus bleaching time.

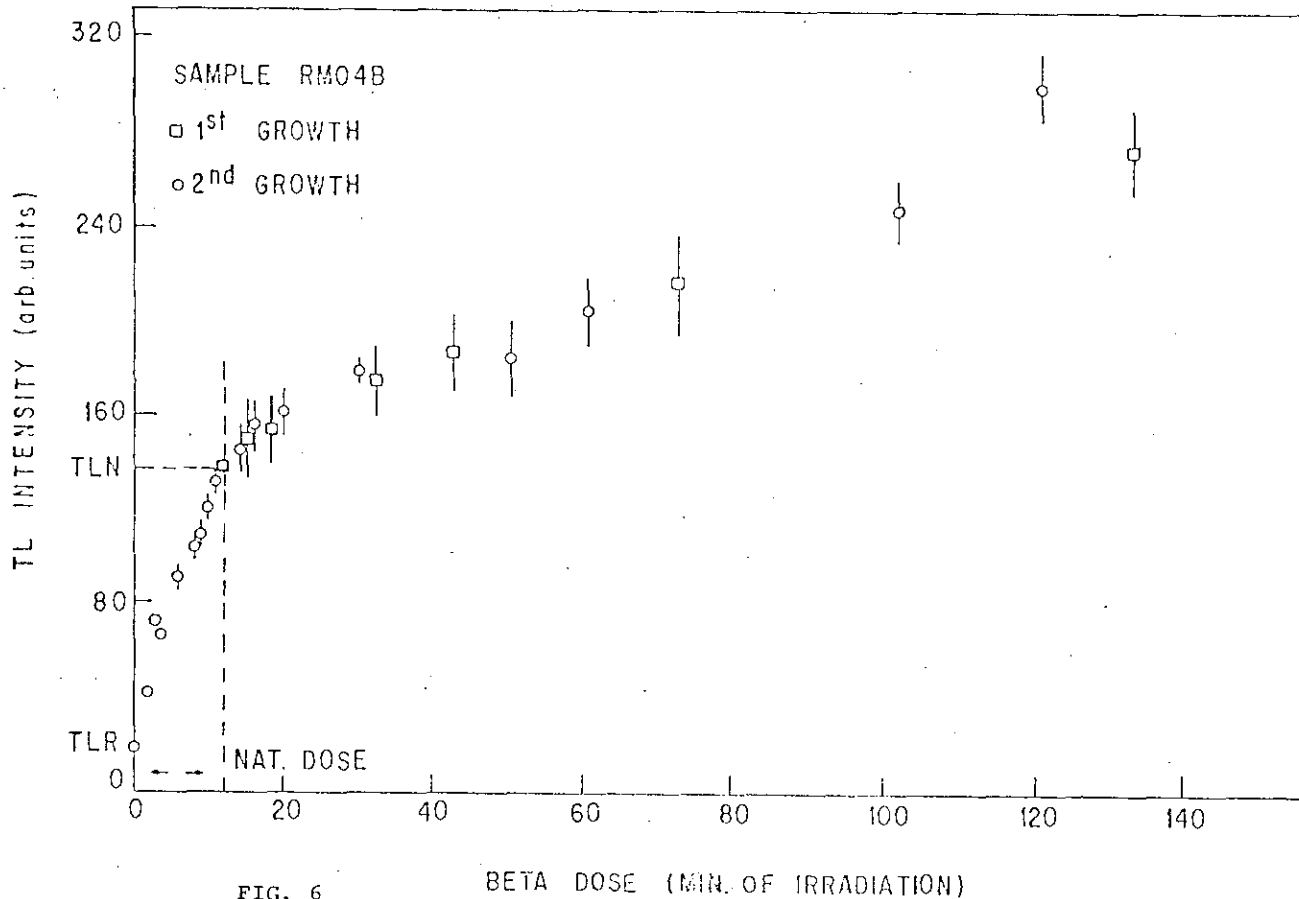


FIG. 6

BETA DOSE (MIN. OF IRRADIATION)

REFERENCES

1. F. Daniels, C.A. Boyd and D.F. Saunders, Science **117**, 343 (1953).
2. E.J. Zeller Nuclear Geology, (Ed. H. Paul), John Wiley & Sons, Inc, New York (1954).
3. F.G. Houtermans and H.S. Stauffer Helv. Phys. Acta., **30**, 274 (1957).
4. S. Tito and A. Veida Archaeometry, **2**, 33 (1962).
5. H.J. Aitken, Y.S. Tito and J. Reid, Nature, **202**, 1032 (1964).
6. J. Poupeau, J.M. Souza and A. Rivera, Quaternary of South America and Antarctic Peninsula, (A.A. Balkema Publishers, Rotterdam), in press.
7. H.J. Aitken Physics and Archaeology, (Clarendon Press, Oxford 1974).
8. J.R. Prescott PACT, **2**, 505 (1983).
9. Y. David and C.M. Sunda Ind. J. Of Pure & Appl. Phys., **12**, 1041 (1981).
10. A.G. Wintle and D.J. Huntley, Can. J. Earth Sci., **17**, 348 (1980).
11. A.K. Singhvi, Y.P. Sharma and D.P. Agrawal, Nature, **292**, 315 (1982).
12. G. Guerin PACT, **6**, 417 (1982).

APÊNDICE G

NOMENCLATURA DAS MEDIDAS EFETUADAS NO CAPÍTULO 4

Neste trabalho, a forma genérica do nome de cada medida foi dada da seguinte forma:

<tipo amostra>-<n><IO>.<nome amostra> ,

onde:

<tipo amostra> é sua fórmula química simplificada, por exemplo:

LiF, CaSO e MgBO que são simplificações de:

LiF, CaSO₄ e MgB₄O₇ + respectivas impurezas

<n> é o número de ciclos de irradiação+leitura sofridos pela amostra. Assim, medidas de calibração tiveram n = 1, pois as amostras eram virgens. Este indicador foi de grande valia nos testes com as amostras 0-100 e em estudos com MgB₄O₇:Dy onde as amostras foram recicladas muitas vezes.

<IO> são indicadores de operações realizadas sobre os dados experimentais.

B :indica a subtração da radiação de corpo negro (Black Body)

N :indica que o espectro foi Normalizado

<nome amostra> é o número de cada amostra

Por exemplo: Quando a amostra 205 de LiF foi lida para calibração, sua medida recebeu o nome LiF-1.205. Depois, quando se subtraiu a radiação de corpo negro + ruídos do TFM gerou-se a medida LiF-1b.205. Quando esta amostra foi lida novamente, depois de re-irradiada e ter permanecido algum tempo à sombra, o resultado recebeu o nome LiF-2.205 e quando subtraiu-se o corpo negro + ruídos recebeu o nome de LiF-2b.205. Posteriormente ao ser normalizada recebeu, o nome de LiF-2bn.205.

APÊNDICE H

aceito para publicação em:

Annals of the Fifth Latin American Conference on Medical Physics and First Workshop on Medical Physics and Biomedical Engineering - Ribeirão Preto, SP, 7 a 12.10.90

ANALYSIS OF THE DOSIMETRIC PEAK OF GRAPHITE MIXED $MgB_4O_7:Dy$ TLD

J.H. Souza¹, L.C. de Freitas² e V.A. Ferrari^{2,3}

ABSTRACT—Magnesium borate $MgB_4O_7:Dy$ has been used as beta dosimeter quite successfully when mixed with graphite. Literature quotes different temperatures for the dosimetric peak at the same heating rate. This work shows that, for the same heating rate of $1^\circ C.s^{-1}$, the use or not of a pre-reading heat treatment of $100^\circ C$ for 10 minutes, affects the peak temperature, indicating that it is composed of more than one peak and/or it has kinetics of order different from 1. The parameters of two peaks, one at $133^\circ C$ (Order 1) and another at $156^\circ C$ (Order 2), which adjusted a experimental glow curve are presented.

INTRODUCTION

Magnesium borate $MgB_4O_7:Dy$ has been used as a beta dosimeter quite successfully when mixed with graphite (Prokic, 1982; 1985; 1989). The carbon absorbs most of the light generated below the surface of the thermoluminescent dosimeter (TLD) making the layer which effectively contributes to the TL reading quite thin and, therefore, adequate for beta dosimetry. Before using the chips of $MgB_4O_7:Dy$ mixed with graphite in the dosimetry of beta applicators used in therapy, we decided to investigate their TL characteristics, specially because literature quotes the temperature of the dosimetric peak at various values from $158^\circ C$ to $217^\circ C$, as shown in table 1. Such temperatures were obtained from TLDs either mixed with graphite or not, irradiated with beta- or gamma-radiation. The glow curves were generated at different heating rates, which, however, do not explain the discrepancies observed. In this work the behaviour of the dosimetric peak and its kinetics were investigated.

- 1 Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CNPq, Rio de Janeiro, RJ
- 2 Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, RJ
- 3 Coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia, Programa de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, RJ

MATERIAL AND METHOD

The chips of Magnesium borate mixed with graphite used in this work were manufactured at the Boris Kidric Institute of Nuclear Sciences, Yugoslavia, and have a diameter of 4.2mm and a thickness of 1.0mm. No special pre-irradiation treatment is necessary since the reading process is sufficient for annealing the TLDs (Prokic & Christensen, 1984). Furthermore, it has been reported that repeated annealing at 300°C changes the TLDs' sensitivity (Ranogajec-Komor et al., 1984). The chips were irradiated with gamma-radiation from Co-60, under electronic equilibrium conditions, at the National Laboratory of Ionising Radiation Metrology (LIMBRI) at dose levels of 0,25Gy and 2,5Gy. They were read at the Brazilian Centre for Physical Research (CEPPF) in a computerized photocoounting system designed and built by one of the authors (Souza). The reading process, sampling and data acquisition are all controlled by computer. In the case of the heating system, the actual heating rate is measured and registered at every 0.5s during reading time. The acquired data are recorded in floppy discs.

Table 1 - Temperature of the dosimetric peak of $MgB_4O_7:Dy$

Reference	Temperature (°C)	Heating rate (°C s ⁻¹)
Prokic, 1980	210	
Driscoll, Mundy & Elliot, 1981	200	10
Barbina et al., 1982	190	
Prokic, 1982	217	
Oduko et al., 1984	170	1
Prokic, 1985	190	11
Ogunleye, Richmond & Cash, 1985	190	8
Prokic, 1986	200	
Uchirin, 1986	158	5
Ranogajec-Komor & Osvay, 1986	173	10
Campos & Fernandes, 1990	180	9,7

RESULTS

Tab-1 shows that, for the same heating rate (around 10°Cs⁻¹), four groups reported different values for the temperature of the dosimetric peak: 173°C, 180°C, 190°C and 200°C. This could be due to the dosimeters' opacity which only enables detection of the

light emitted near the surface. This emphasizes the importance of the difference between the temperatures of the top and the bottom surfaces of the TLD, which depend on its thickness and thermal conductivity. Another important influence on the peak temperature is the heating rate, although its effect should decrease for lower rates. Another reason for differences in the dosimetric peak temperature could be the fading induced by a pre-reading heat treatment or due to the time elapsed between irradiating and reading the TLDs. In this case, it should be expected that the dosimetric peak has kinetics of order different from 1 or it is the sum of several peaks of different stability at room temperature.

Table 2 summarises our findings with different dose, heating rate and the use or not of a pre-reading heat treatment of 10 minutes at 100°C. It can be observed that the total dose does not affect the peak temperature, which was 177°C for a heating rate of 5°C.s⁻¹. For all samples, treated or not, the peak temperature increased with increasing heating rate, while, for samples read at the same heating rate, it is shown that the heat treatment changes the peak temperature (Figure 1). However, further work is necessary since, for some conditions, only one sample was analysed.

Table 2-Temperature of the dosimetric peak at different conditions

Dose (Gy)	Heat treatment (100°C, 10 min)	Heating rate (°C s ⁻¹)	T _{peak} * (°C)	n **
0,08	yes	5	177 ± 1	5
0,25	yes	5	177 ± 2	20
2,5	yes	1	164	1
2,5	yes	0,5	161	1
0,25	no	2	164 ± 1	5
2,5	no	1	160 ± 1	5

* T is accompanied of $\pm \sigma n^{-1/2}$

** n is the number of samples analysed

In order to study the kinetics of the dosimetric peak, a fit of one of the experimental glow curves, which was obtained at a heating rate of 1°C s⁻¹, was tried with the use of the Randall and

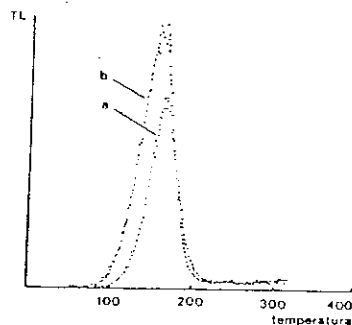


Fig.1 - Glow curves of magnesium borate submitted (a) and not submitted (b) to pre-reading rate treatment, corrected for the individual calibration factors of the samples analysed.

Wilkins (1945a & b) equation for first order kinetics, through software specially developed by one of us (Souza). Figure 2 shows the experimental curve and the best fit that could be achieved without change in peak height and crossover of the curves. Lower values of the activation energy, associated with lower frequency factors, would cause the peak to remain at the same temperature but to become much wider thus producing crossover of the experimental and fitted curves. The figure indicates that neither branches are described by a first order curve, although the left branch could be further adjusted by the introduction of the peak around 120°C reported in the literature (Barbina et al., 1982; Prokic, 1985; 1986; Campos & Fernandes, 1990). However, the right branch of the curve remains without a good fit, as shown in Fig.3.

If the equation of Garlick and Gibson (1948) for kinetics of order 2 is used, a good fit is obtained for the right branch as can be seen in figure 4. If a peak of first order kinetics is added at 133°C, a very good fit of the whole experimental curve is obtained as shown in figure 5. Table 3 presents the parameters used in the fitting of these two peaks, although the frequency factor obtained for peak 1 is greater than what is considered reasonable, i.e., 10^{12}s^{-1} to 10^{14}s^{-1} , which is related to the lattice vibration frequency.

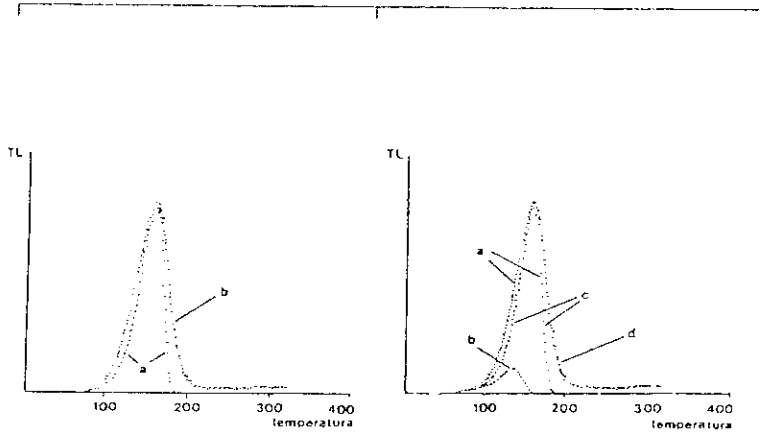


Fig. 2 - Peak of first order kinetics (a) fitted to experimental glow curve (b)

Fig. 3 - The sum (a) of two peaks of first order kinetics (b) and (c) fitted to experimental glow curve (d)

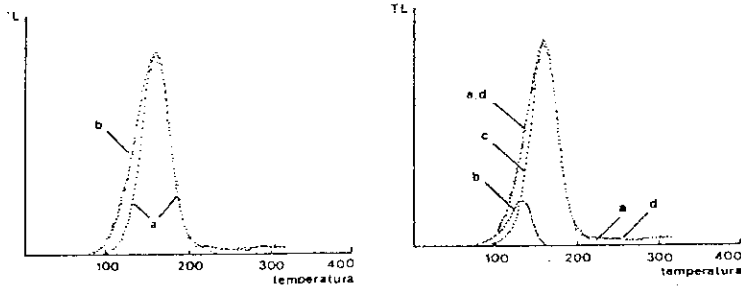


Fig. 4 - Peak of kinetics of order 2 (a) fitted to experimental glow curve (b)

Fig. 5 - The sum (a) of peak of kinetics order 1 (b) and peak of kinetics order 2 (c) fitted to experimental glow curve (d).

Table 3 - Parameters of the dosimetric peak (heating rate of 1°Cs^{-1})

Parameters	Peak 1	Peak 2
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	133	156
Kinetics order	1	2
Activation energy (eV)	1.05	1.45
Frequency factor (s^{-1})	8×10^{15}	$* 8 \times 10^{12}$

* for peak 2, the value presented is s^* and not s , the frequency factor

$$s^* = s n_0^{2-N}, \quad \text{where } n_0 \text{ is the initial population}$$

N is the number of traps

CONCLUSION

This work has shown that the pre-reading heat treatment affects the temperature of the dosimetric peak, suggesting that it is either composed of more than one peak and/or it has kinetics of order different from 1. A good fit of the experimental glow curves was obtained with the combination of two peaks, of kinetics of order 1 and 2 respectively (Table 3). However, further experimental work is necessary to confirm the kinetics order of both peaks.

ACKNOWLEDGMENT

We thank Drs. J. Boehm and P. Ambrosi from PTB, Germany, for providing us with the graphite mixed magnesium borate TLDs.

REFERENCES

- Barbina, V.; Contento, G.; Furetta, C.; Padovani, R. & Prokic, M., 1982 - Main properties of a new TL phosphor compared to other widely used phosphors - Proc. 3 Int. Symp. Soc. Radiol. Prot., Inverness, vol. 2:618-624.
- Campos, L.L. & Fernandes Filho, O.O., 1990 - Thermoluminescent characteristics of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ sintered pellets - Personal communication.
- Driscoll, C.M.H.; Mundy, S.J. & Elliott, J.M., 1981 - Sensitivity and fading characteristics of thermoluminescent

- Magnesium borate - Radiat. Prot. Dosim. 1:135-137.
- Garlick, G.F.J. & Gibson, A.F., 1948 - Proc. Royal Soc. 80:574
- Oduko, J.M.; Harris, S.J. & Stewart, J.C., 1984 - Magnesium borate: some advantages and disadvantages for practical dosimetry - Radiat. Prot. Dosim. 8:257-260.
- Ogunleye, O.T.; Richmond, R.G. & Cash, B.L., 1985 - Use of sintered Magnesium borate thermoluminescent dosimeters for low dose measurements - Health Phys. 49:527-532.
- Prokic, M., 1980 - Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ sintered thermoluminescent dosimeters - Nucl. Instrum. Methods 175: 83-86.
- Prokic, M., 1982 - New sintered thermoluminescent dosimeters for personnel and environment dosimetry - Health Phys. 42:849-855.
- Prokic, M., 1985 - Beta dosimetry with newly developed graphite mixed TL detectors - Phys. Med. Biol. 30:323-329.
- Prokic, M., 1988 - Magnesium borate in TL dosimetry - Radiat. Prot. Dosim. 17:393-396.
- Prokic, M. & Christensen, P., 1984 - Grafite mixed magnesium borate TL dosimeters for beta-ray dosimetry - Rad. Prot. Dos. 6:133-136.
- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F., 1945a - Proc. Royal Soc. 184:385
- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F., 1945b - Proc. Royal Soc. 184:390
- Ranogajec-Komor, M.; Vekic, B.; Dvornik, I. & Szabs, P.P., 1984 - Characteristics of some TLDs for low dose measurement - Proc. 11th Regional Congress of the Int. Radiol. Prot. Association, Vienna, Vol. 1:183-188.
- Ranogajec-Komor, M. & Osvay, M., 1985 - Dosimetric characteristics of different TL phosphors - Radiat. Prot. Dosim. 17:379-384.

BIBLIOGRAFIA

- Aitken M.J. (1985) Thermoluminescence Dating - Academic Press.
- Berger G.W. (1988) Dating Quaternary Events by Luminescence - Geol. Soc. of Amer., Special Paper 227, 13-50.
- Budde H.J.J. e Kelly P.(1971): Variations of the spectral sensitivity of RCA6217 and 5819 photomultipliers at low temperatures. Appl. Optics 10, 2612
- Chen R., McKeever S.W.S. e Durrani S.A. (1980) Dose-Rate Dependence of Thermoluminescence: Possibility of Different Behaviours of Different Peaks - *Pact* 6, 295-301.
- Chen R. e Kirsh Y. (1981) Analysis of Thermally Stimulated Processes. Pergamon Press, Oxford.
- Coates P.B. (1973): The origem of after pulses in photomultipliers. J.Phys. D: Appl. Phys., 6, 1159.
- Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. (1953) Thermoluminescence as Research Toll - *Science* 117, 343-9.
- Debenham N.C.(1985) Use of UV emissions in TL Dating Sediments - *Nucl.Tracks*, 10, 717-24.
- Delayne C.F. e Walton P.W (1964): Single electron spectra in photomultipliers. *Nucl. Instr. Methods* 25, 353.
- Durrani S.A., Khazal K.A.R., McKeever S.W.S., e Riley R.J. (1977) Studies of Chance in the Thermoluminescence Sensitivity in Quartz Induced by Proton and Gamma Irradiations - *Rad. Effects* 33, 237-44.
- Fairchild R.G., Mattern P.L., Lengweiler K. e Levy P.W. (1978) Thermoluminescence of LIF TLD-100: Glow Curve Kinetics - *J.Appl.Phys.* 49(8), 4523-33.
- Gardner G.J., Mortlock A.J., Price D.M., Readhead M.L. e Wasson R.J. (1987) Thermoluminescence and Radiocarbon Dating of Australian Desert Dunes - *Australian J. Of Earth Sci.* 34, 343-57.
- Gobrecht H., & Hofmann D. (1966) Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique - *J.Phys.Chem. of Sol.* 27, 509-22.

- Harker Y.D., Masso J.D. e Edwards D.F.(1969): Merits of photomultiplier cooling for photon experiments. Appl. Optics 8, 2563
- Horowitz Y. S. (1984) Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry -volumes 1, 2, e 3, CRC Press.
- Huntley D.J. (1985) On the Zeroing of the Thermoluminescence of Sediments - Phys. and Chem. of Minerals, 12, 122-7.
- Hutt G. e Smirnov A. (1983) Thermoluminescence Dating of Sediments by Means of the Quartz and Feldspar Inclusion Methods - PACT, 2, 463-71.
- Jerde R.L., Petersen L.E. e Stein W.(1967): Effects of high energy radiations on pulses from photomultiplier tubes. Rev. Sci. Instrum., 38, 1387
- Julius H.W. e de Planque G. (1984) Influence of Annealing and Readout Procedures on Fading and Sensitivity Changes in LiF for Temperatures and Humidities Typical for Environmental and Personnel Dosimetry - Rad. Prot. Dosim. 6, 1-4, 253-6.
- Kittel C. (1978) Introduction to Solid State Physics - John Wiley & Sons, Inc.
- Kodama T. (1990) Notas pessoais.
- Kvasnicka J. (1983) TL Response Dependence on the Dose Rate and its Consequences - Int.J.Appl.Radiat.Isot, 34, 4, 713-5.
- Levy P.W. (1979) Thermoluminescence Studies having Applications to Geology and Archaeometry - PACT, 3, 466-79.
- Levy P.W. (1983) Thermoluminescence in Systems Not Subject to the Usual Approximations for First and Second Order Kinetics - Rad. Effects, 72, 259-64.
- Lu Yanchou, Mortlock A.J., Price D.M. e Readhead M.L (1987) Thermoluminescence Dating of Coarse-Grain Quartz from Malan Loess at Zhaitang Section, China - Quaternary. Research 28, 356-63.
- Lilley E. e McKeever S.W.S. (1983) On the Order of Kinetics for Thermoluminescence in LiF (TLD-100) - J.Phys.D, 16, L139-44.
- Mejdahl V. (1986) Thermoluminescence Dating of Sediments - Rad. Prot.Dosim. 17, 219-27.

- Miallier D., Sanzelle S. e Fain - Lab. Phys. Corpusculaire, Aubiere, France - notas pessoais.
- Mohan & Chen (1970): Numerical Curve Fitting for Calculating Glow Curve Parameters. J.Phys.D: Appl.Phys.,3,243.
- McKeever S.W.S. (1980a) Thermoluminescence in LiF: Analysis of Glow-Curves - Nucl. Instrum. Meth. 175, 19-20.
- McKeever S.W.S. (1980b) On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks - Phys. Stat. Sol.(a) 62, 331-40.
- McKeever (1985) Thermoluminescence of Solids - Cambridge University Press.
- McKeever S.W.S. (1986) Mechanisms of Thermoluminescence Production in Materials for Radiation Dosimetry - Rad. Prot. Dosim. 17, 431-5.
- Moscovitch M., Horowitz Y.S. e Oduko J. (1984) LiF Thermoluminescence Dosimetry Via Computerised First Order Kintics Glow Curve Analysis - J. Rad. Prot. Dosimetry 6, 1-4, 157-8.
- Moscovitch M. (1986) Automatic Method for Evaluating Elapsed Time Between Irradiation and Readout in LiF-TLD - Rad. Prot. Dosim. 17, 165-9.
- Podgorsak, E.k., Moran, P.R. e Cameron J.R. (1971) Interpretation of Resolved Glow Curve Shapes in LiF (TLD-100) from 100K to 500K, Proc 3rd Int. Conf. Lumin. Dosimetry, Riso Report 249, Denmark.
- Poupeau G. e Souza J.H. (1984a) Datação de Sedimentos Pleistocenicos pela Termoluminescencia - Anais do XXXIII Cong. da Sociedade Brasileira de Geologia.
- Poupeau G. e Souza J.H. (1984b) Towards the Dating of the Upper Pleistocene Sands with the Coarse Grain Method - 4th Int. Special. Sem. on TL and ESR Dating, Heildelgerg, resumo.
- Poupeau G.,River A., Souza J.H., Faria M.A e Soliani E. (1984a) Thermoluminescence Studies of Sand from the Coastal Plain of Rio Grande do Sul - 36 Reunião da SBPC, resumo.

- Poupeau G. Souza J.H. e Rivera A. (1984b) On the Thermoluminescence Dating of Upper Pleistocene Quartzitic Detrital Sediments - 36 Reunião da SBPC, resumo.
- Poupeau G., Zuleta E., Souza J.H., Rivera A., Cunha L. Danon J. e Beltrão M. (1984c) Further Geochronologic Studies at Alice Boer Site - Brazil - 36 Reunião da SBPC, resumo.
- Poupeau G., Souza J.H e Soliani Jr.E. (1984d) Thermoluminescence Studies of Pleistocene Coastal Sand in Brazil - 9th Cong. of Geol. Soc. of Argentina, resumo
- Poupeau G., Souza J.H., Soliani Jr. E. e Loss E.L. (1984e) Dating Pleistocene Fossil Coastal Sand Dunes by Thermoluminescence? - Pesquisas, Rev. do Dep. Geol. UFRGS, 16, 250-68.
- Poupeau G., Souza J.H. e Rivera A. (1986) Thermoluminescence Dating of Pleistocene Sediments. A review and some Preliminary Results on Sand Formations from Brazil - Quaternary of South America and Antarctic Peninsula, 3, 9-42, A.A.Balkema, Rotterdam.
- Powell M.J.D. (1964): An Efficient Method for Finding the Minimum of a Function of Several Variables without Calculating Derivatives - Computer J. 7, 155-62.
- Prescott J.R.(1966): An statistical model for photomultiplier single electron statistics. Nucl. Instr. Methods 39, 173
- Prescott J.R. (1983) Thermoluminescence Dating of Sand Dunes at Roonka, South Australia - PACT 9, 2, 505-12.
- Prószynska H. (1985) TL Dating of Loess and Fossil Soils from the last Interglacial-Glacial Cycle - Nucl. Tracks 10, 737-42.
- Randall J.T. e Willkins M.H.F. (1945) Phosphorescence and Electron Traps - Proc.of Royal Soc. of London - A 184, 366-407.
- Rendell H.M, Gamble I.J.A. e Townsend P.D. (1983) Thermoluminescence Dating of Loess from the Potwar Plateau, Northern Pakintan - PACT, 9, 255-62.
- Sagastibelza F. e Rivas J.L.A.(1981) Thermoluminescence in LiF (TLD-100) and LiF Crystals Irradiated at Room Temperature - J.Phys.C 14, 1873-89.
- Salgado A.C. (1986a): Gráficos no Turbo Pascal I. Micro Sistemas junho, 62-5

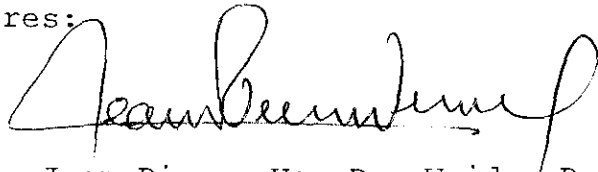
- Salgado A.C. (1986b): Gráficos no Turbo Pascal II. Micro Sistema, 60-1, julho, 60-1.
- Salgado A.C. (1986c): Gráficos no Turbo Pascal III. Micro Sistemas, agosto, 72-4.
- Salgado A.C. (1986d): Gráficos no Turbo Pascal IV. Micro Sistemas, setembro, 62-5.
- Salgado A.C. (1987): Melhorias no Pacote Gráfico de Alta Resolução. Micro Sistemas, abril, 62-3.
- Singhvi A.K., Sharma Y.P. e Agrawal D.P. (1982) Thermoluminescence Dating of Sand Dunes in Rajasthan, India - Nature 295, 313-5.
- Souza J.H. (1985) TL Sensitivity Constancy of Quartz Upon UV+(β, γ) Irradiation Cycle: An Improvement on Dating Methodology - Notas de Física CBPF, 73, 16p.
- Souza J.H., Cernicchiaro G.R.C. e Cavalcante J.T. (1989) Interface Apple para Instrumentação e Controle de Experiências - Notas Técnicas do CBPF 12p.
- Souza J.H., Freitas L.C. e Ferrari V.A. (1990) Analysis of the Dosimetric Peak of Graphite Mixed $MgB_4O_7:Dy$ TLD - Proceedings of the 5th Latin American Conference on Medical Physics/ 1st Workshop on Medical Physics and Biomedical Engineering - Ribeirão Preto, october 7-12. (aceito para publicação).
- Sunta C.M. e Watanabe S. (1976) Thermoluminescence of LiF (TLD-100) by Phototransfer - J.Phys.D 9, 1271-8.
- Sunta C.M. e Kathuria S.P. (1983) Order of Kinetics for Thermoluminescence in LiF (TLD-100) - J.Phys.D 16, L163-4.
- Taylor G.C. e Lilley E. (1978) The Analysis of Thermoluminescent Glow Peaks in LiF (TLD-100) - J. Phys.D, 11, 567-81.
- Trzesniak P. (1985) Dosímetros Termoluminescentes Sólidos a Base de Fluorita Brasileira - Tese de Mestrado do IF da USP.
- Valladas G. e Ferreira J. (1980) On the Dose-Rate Dependence of the Thermoluminescence of Quartz - Nucl. Instrum. Meth. 175, 216-8.
- Visocekas R. (1979) La Luminescence de la Calcite apres Irradiation Cathodique: Thermoluminescence et Luminescence par Effet Tunnel - Tese de Doutorado da Universidade Pierre et Marie Curie - Paris 6, 259p.

- Vlasov V.K. e Kulikov O.A.(1989) Radiothermoluminescence Dating and Applications to Pleistocene Sediments - Phys.Chem. Minerals, 16, 551-8.
- Zagorites H.A. e Lee Y.D.(1964): Gamma and X-rays Effects in Multiplier Phototubes. IEEE Trans. Nucl. Sci. NS- 12, 343.
- Zangwill W.I. (1967) Minimizing a Function without Calculating Derivatives - Computer J., 10, 293-6.
- Wintle A.G. e Huntley D.J. (1979) Thermoluminescence Dating of Deep-sea Sediment Core - Nature 279, 710-2.
- Wintle A.G. e Huntley D.J. (1980) Thermoluminescence Dating of Ocean Sediments - Can. J. Earth Sci, 17, 348-60.
- Wintle A.G. e Prószyńska H. (1983) TL Dating of Loess in Germany and Poland - PACT, 2, 547-54.

"TERMOLUMINESCÊNCIA: INSTRUMENTAÇÃO E APLICAÇÕES"

JOSÉ HEITOR CONCEIÇÃO DE SOUZA

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Jean Pierre Van Der Weid - Presidente



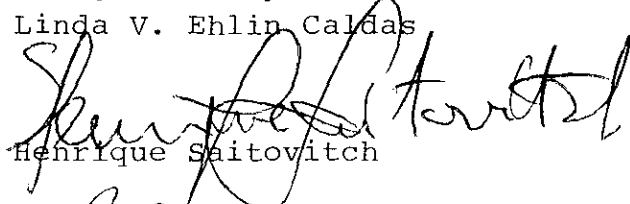
Paulo Mascarello Bisch - Co-orientador



Shiguo Watanabe



Linda V. Ehlin Caldas



Henrique Saitovitch



Ramiro de Porto Alegre Muniz

Rio de Janeiro, 17 de outubro de 1990