

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DE SILICATOS E CARBONATOS DE CÁLCIO
APLICADOS À DOSIMETRIA DE DOSES ALTAS**

Gustavo Barretto Vila

**Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora

Dra. Linda V. E. Caldas

Versão Corrigida

Versão Original encontra-se disponível no IPEN

São Paulo

2012

Dedico este trabalho ao meu pai, a minha mãe
e aos meus irmãos que sempre
contribuíram para meu crescimento
pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram diretamente para realização deste trabalho, pois sem a ajuda deles terminar esta tese seria impossível.

À Prof^a. Dra. Linda Caldas, pela dedicação ao longo destes anos, pelas críticas e sugestões relevantes feitas durante a orientação deste trabalho e acima de tudo pela sua paciência.

À Eng^a. Elizabeth Somessari Ribeiro e ao Eng^o. Carlos Gaia de Silveira do CTR-IPEN, pelas irradiações das amostras.

Ao Prof. Dr. Orlando Rodrigues Jr., pelas sugestões e sua colaboração na obtenção dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica.

A Prof^a Dr^a. Letícia Campos pelas sugestões e sua colaboração.

Ao Marcos Xavier, pela paciência ao me ensinar a operar o sistema TSEE.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais - CCTM/ IPEN, pelas medidas de difração de raios X.

Ao Dr. Marcos Antonio Scapin do Centro de Lasers e Aplicações - CLA/IPEN, pelas medidas de fluorescência de raios X.

À Dr^a. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos do Centro de Reator de Pesquisas - CRPq/IPEN, pelas análises por ativação neutrônica.

Ao Prof. Dr. Leandro R. S. Barbosa do Instituto de Física da USP - IFUSP, pelas análises de ressonância paramagnética eletrônica.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante uma parte do desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal técnico e administrativo e da Comissão de Pós-Graduação do IPEN.

Aos colegas da Gerência de Metrologia das Radiações - GMR, pela excelente relação pessoal e profissional que criamos, a qual espero que não se perca: Jonas, Patrícia, Fernanda, Maíra, Lucio, Ana, Daniela, Tallyson, Felipe, Eduardo e aos demais não menos importantes que não citei aqui.

Aos meus grandes amigos: Eric Brito, Fabio Manochi, Maria Inês Teixeira, Elaine Santos, Nivaldo Santos e Irineu Franco.

A minha família, pelo estímulo e apoio incondicional desde o início, pela paciência, compreensão e companheirismo com que sempre me assistiram.

CARACTERIZAÇÃO DE SILICATOS E CARBONATOS DE CÁLCIO APLICADOS À DOSIMETRIA DE DOSES ALTAS

Gustavo Barretto Vila

RESUMO

A forma isomórfica predominante nos biominerais (casca de ostra, coral, madrepérola e concha) estudados foi a aragonita. Contudo, o surgimento da fase calcita deu-se à temperatura de 500°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/s para todas as amostras; e para a amostra de coral, à temperatura de 400°C, independente da taxa de aquecimento. O elemento mais abundante nas amostras de biominerais foi o Ca na forma de CaO e para os silicatos (tremolita, diopsídio e rodonita), o Si na forma de SiO. O elemento traço mais presente nas amostras de biominerais foi o Fe. A análise de ressonância paramagnética eletrônica mostrou as linhas de Mn²⁺ nas amostras de coral e madrepérola, antes da irradiação. Para amostras irradiadas, os defeitos encontrados foram os radicais CO₂⁻, CO₃³⁻, CO₃⁻, SO₂⁻ e SO₃⁻ num intervalo de g entre 2,0010 e 2,0062. Na análise por absorção óptica dos biominerais foram encontradas transições devido à presença de Mn nas amostras. Foi observado um pico termoluminescente (TL) em aproximadamente 140°C para os biominerais e em 180°C para os silicatos, cuja intensidade depende diretamente da dose. Para amostras expostas a diferentes tipos de radiações, o pico TL ocorre em temperaturas mais baixas. Para as curvas dose-resposta obtidas para esses materiais, foi possível determinar um intervalo de linearidade para o qual a sua aplicação em dosimetria de doses altas se torna possível. Levando-se em consideração o tipo de radiação, dentre os biominerais e os silicatos, obteve-se a menor dose detectável (40mGy), para a radiação gama em amostra de casca de ostra utilizando-se a técnica de medição de luminescência opticamente estimulada (LOE). Para radiação beta, as amostras de tremolita e diopsídio obtiveram a menor dose detectável (60mGy). No geral, obteve-se uma boa reprodutibilidade para as amostras, utilizando-se as técnicas TL, LOE e emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) para as radiações alfa, beta e gama. Portanto, pode-se concluir que as amostras caracterizadas neste trabalho podem ser utilizadas como detectores/dosímetros de doses altas.

CHARACTERIZATION OF SILICATES AND CALCIUM CARBONATES APPLIED TO HIGH-DOSE DOSIMETRY

Gustavo Barretto Vila

ABSTRACT

The predominant isomorphous form in the biominerals studied in this work (oyster shell, coral, mother of pearl and shell) was aragonite. The appearance of the calcite phase occurred at 500°C at a heating rate of 10°C/s for all samples except for the coral sample, which was 400°C, independent of the heating rate. The most abundant element in the biominerals samples was Ca in the CaO form, and in the silicates (tremolite, diopside and rhodonite) Si in the SiO form. The most common trace element observed in the biominerals samples was Fe. The analyses of electron paramagnetic resonance showed lines of Mn^{2+} in the coral and mother-of-pearl samples before irradiation. In the case of the irradiated samples, the defects found were CO_2^- , CO_3^{3-} , CO_3^- and SO_2^- in the g range between 2.0010 and 2.0062. In the analyses by optical absorption of biominerals, transitions due to the presence of Mn in the samples were found. A thermoluminescent (TL) peak at approximately 140°C was found for the biominerals and at 180°C for silicates, which intensity depends directly on the dose. For samples exposed to different types of radiation, the TL peak occurred at lower temperatures. From the dose-response curves obtained for these materials, it was possible to determine a linear range for which their application in high dose dosimetry becomes possible. Taking into account the radiation type, among biominerals and silicates, the lowest detectable dose (40mGy) to gamma radiation was achieved for oyster shell samples using the measuring technique of optically stimulated luminescence (OSL). Using beta radiation, for diopside and tremolite samples the lowest detectable dose of 60mGy was obtained. For all samples, using the TL, OSL and thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) techniques in alpha, beta and gamma radiation beams a good response reproducibility was obtained. Therefore, the samples characterized in this work are suitable to be used as high dose detectors/dosimeters.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	III
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos do trabalho	4
2 CONCEITOS BÁSICOS	6
2.1 Estrutura cristalina, tipos de defeitos e de impurezas	6
2.2 Estrutura eletrônica	12
2.3 Interação da radiação com a matéria.....	15
2.4 Difração de raios X (DRX)	17
2.5 Fluorescência de raios X (FRX).....	18
2.6 Análise por ativação neutrônica (AAN)	19
2.7 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	21
2.8 Absorção óptica (AO)	24
2.9 Luminescência	27
2.9.1 Termoluminescência (TL).....	29
2.9.1.1 Método de ajuste da curva	35
2.9.1.2 Método da forma do pico	35
2.9.1.3 Método da subida inicial	37
2.9.2 Luminescência opticamente estimulada (LOE)	40
2.10 Emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE).....	42
2.11 Dosimetria das radiações.....	44

3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	Preparação das amostras.....	47
3.2	Irradiação	48
3.3	Medições de difração de raios X	50
3.4	Análise por fluorescência de raios X	51
3.5	Análise por ativação neutrônica	52
3.6	Medições de ressonância paramagnética eletrônica	53
3.7	Análise por espectrofotometria (absorção óptica)	53
3.8	Medições de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada	54
3.9	Medições de emissão exoeletrônica termicamente estimulada	55
4	RESULTADOS.....	57
4.1	Difração de raios X	57
4.2	Fluorescência de raios X.....	63
4.3	Análise por ativação neutrônica	65
4.4	Ressonância paramagnética eletrônica	67
4.5	Absorção óptica	73
4.6	Termoluminescência	77
4.6.1	Reprodutibilidade.....	82
4.6.2	Sinal residual.....	86
4.6.3	Dose Mínima Detectável.....	86
4.6.4	Curvas de dose-resposta.....	87
4.6.5	Desvanecimento	92
4.6.6	Determinação das energias de ativação	96
4.6.7	Deconvolução das curvas de emissão TL (GCD)	100

4.7	Luminescência opticamente estimulada.....	104
4.7.1	Reprodutibilidade.....	108
4.7.2	Sinal residual.....	112
4.7.3	Dose Mínima Detectável.....	112
4.7.4	Curvas de dose-resposta.....	113
4.7.5	Desvanecimento	117
4.8	Emissão exoeletrônica termicamente estimulada.....	122
4.8.1	Reprodutibilidade.....	126
4.8.2	Sinal residual.....	130
4.8.3	Dose mínima detectável	130
4.8.4	Curvas de dose-resposta.....	131
4.8.5	Desvanecimento	136
5	CONCLUSÕES	140
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades estruturais de três tipos de carbonatos de cálcio encontrados na literatura. As letras a, b, c, α , β e γ representam os parâmetros da célula unitária.	8
TABELA 2 - Classificação dos silicatos (Klein e Dana, 2002).	10
TABELA 3 – Parâmetros da célula unitária da rodonita	12
TABELA 4 – Banda proibida para os três tipos de carbonatos de cálcio, supondo uma banda proibida do tipo direto, ou seja, aquela em que o topo d	15
TABELA 5 - Posições de bandas de absorção observadas e calculadas correspondentes a transições dos ions de Mn^{2+} .	26
TABELA 6 - Constantes c_{α} e b_{α} da Eq.(2.13), calculados por meio das Eq. (2.14) para o caso de primeira e segunda ordens.	37
TABELA 7 - Amostras de carbonato de cálcio e silicatos utilizados nesse trabalho.	47
TABELA 8 – Comparação entre os picos de dois polimorfos de carbonato de cálcio (dados obtidos em http://rruff.info/ . Acesso em 20/10/2012).	58
TABELA 9 - Resultados da análise de FRX dos biominerais.	64
TABELA 10 - Resultados da análise de FRX dos silicatos.	64
TABELA 11 - Resultados da análise por ativação neutrônica de pó dos biominerais (Carbonatos de Cálcio).	66
TABELA 12 – Resultados da análise por ativação neutrônica de pó dos silicatos da família do jade (Melo, 2007).	66
TABELA 13 - Temperatura do máximo de emissão TL para amostras de carbonato de cálcio e silicatos.	78
TABELA 14 – Valores dos coeficientes de variação (%) para radiações gama, beta e alfa, para as amostras de biominerais e silicatos utilizando a técnica de medição TL.	82
TABELA 15 – Sinal residual na resposta das amostras realizando-se medições subsequentes, utilizando a técnica de TL.	86

TABELA 16 – Doses mínimas detectáveis de amostras de biominerais e silicatos, utilizando a técnica TL.	87
TABELA 17 – Comportamento das curvas TL de dose-resposta dos biominerais e silicatos (SUP significa supralinear e SUB significa sublinear).	88
TABELA 18 - Valores do desvanecimento da resposta TL das amostras dos carbonatos de cálcio e dos silicatos expostos às radiações gama e beta.	92
TABELA 19 - Energia de ativação e fator de frequência dos biominerais e silicatos	96
TABELA 20 – Valores dos coeficientes de variação (%) para radiações gama, beta e alfa, para as amostras de biominerais e silicatos, utilizando a técnica de medição LOE.	108
TABELA 21 – Sinal residual na resposta das amostras realizando-se medições subsequentes, utilizando a técnica LOE.	112
TABELA 22 – Doses mínimas detectáveis para amostras de biominerais e silicatos (LOE).	113
TABELA 23 – Comportamento das curvas LOE de dose-resposta dos biominerais e silicatos (SUB significa sublinear).	117
TABELA 24 - Valores do desvanecimento da resposta LOE das amostras dos carbonatos de cálcio e dos silicatos expostos às radiações gama e beta.	121
TABELA 25 - Valores dos coeficientes de variação (%) para radiações gama, beta e alfa, para as amostras de biominerais e silicatos utilizando a técnica de medição TSEE.	126
TABELA 26 - Sinal residual na resposta das amostras realizando-se medições subsequentes, utilizando a técnica TSEE.	130
TABELA 27 - Dose mínima detectável para as amostras de biominerais e silicatos, utilizando a técnica de medição TSEE.	131
TABELA 28 - Comportamento das curvas de dose resposta das amostras expostas às radiações gama e beta, utilizando a técnica de medição TSEE (SUB significa sublinear).	132
TABELA 29 - Valores do desvanecimento da resposta TSEE dos carbonatos de cálcio e dos silicatos expostos às radiações gama e beta.	136

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Estrutura hexagonal da calcita (Maslen et al., 1993) 7
- FIGURA 2- Célula unitária ortorrômbica da aragonita (Medeiros et al., 2006). 7
- FIGURA 3 – Estrutura ortorrômbica da vaterita (Medeiros et al., 2007a) 8
- FIGURA 4 – Tetraedro de SiO_4 regular inscrito em um cubo (raio iônico $\text{Si}=0,42\text{Å}$ e $\text{O}=1,40\text{Å}$ (Mamani, 2007) 9
- FIGURA 5 – Estrutura idealizada do diopsídio, mostrando as posições das cadeias A, B, C, D e as coordenadas atômicas: (a) observada ao longo do eixo z, (b) ao longo do eixo y. Em (a) alguns átomos de oxigênio sobrepõem-se a outros átomos de oxigênio que foram ligeiramente deslocados. Em (b) os átomos de Ca e Mg deveriam estar perfeitamente sobrepostos, mas foram ligeiramente deslocados (Mamani, 2007). 11
- FIGURA 6 – Estrutura da rodonita (Paião, 2005) 12
- FIGURA 7 - Níveis e bandas de energias de estados quânticos de um sólido de sódio, variando-se a distância interatômica de 0 a 15Å . À direita, estão mostradas esquematicamente as bandas de energia correspondentes aos níveis de energia para separações, d , próximas de $3,67\text{Å}$, 10Å e ∞ (Eisberg e Resnick, 1985) 13
- FIGURA 8 - Estruturas de bandas. (a) – Isolantes e semicondutores; (b) – Metais e semi-metais. Em cada caso são mostradas duas representações: energia em função do vetor de onda k e em função da coordenada espacial, z . O sombreado nas bandas representa a ocupação eletrônica (Rezende, 2004) 14
- FIGURA 9 – Probabilidade de ocorrência dos efeitos resultantes da interação da radiação eletromagnética com a matéria levando-se em consideração o número atômico do meio absorvedor e a energia do fóton incidente. Adaptado de Yoshimura (2009). 16
- FIGURA 10 – Representação esquemática do caminho óptico de raios X ao longo de planos (hkl) em meio cristalino. Adaptado de WARREN (1969). 17
- FIGURA 11 – (a) Spins orientados aleatoriamente devido à ausência de campo magnético; (b) na presença de um campo magnético H os spins se orientam pelo efeito Zeeman; (c) inversão dos spins devido à presença de uma microonda apropriada (Ikeya, 1993) 22

FIGURA 12 – Modelo de banda descrevendo a geração de exoeletrons e luminescência em materiais de intervalo largo. A absorção de fótons (setas cheias) e fônons (setas pontilhadas) permite que o elétron escape da armadilha dosimétrica de profundidade E , para a banda de condução, processo (i). Logo após, o elétron sofrerá recombinação em centros luminescente (processo (ii) ou recebe mais energia óptica ou térmica (W) para vencer a função trabalho (χ) da superfície e escapa do cristal. Se o centro luminescente tem um estado excitado, haverá emissão de luz (luminescência) seguida de uma desexcitação desse estado para o estado fundamental (processo (iii)). O mecanismo de ejeção do exoeletron da armadilha é (1) emissão foto-termoestimulada, (2) fotoemissão não estacionária, (3) emissão foto-fotoestimulada, (4) emissão termo-fotoestimulada e (5) emissão termo-termoestimulada (Tsukamoto et al., 2010)

28

FIGURA 13 - Modelo de Jablonski para (a) fluorescência e (b) fosforescência. As letras e , m e f significam estado excitado, estado metaestável e estado fundamental, respectivamente.

Adaptado de Vij (1998).

29

FIGURA 14 - Representação esquemática dos dois primeiros estágios do processo de termoluminescência. O primeiro envolve o armazenamento da energia da radiação induzindo o estado metaestável. O segundo envolve o retorno do sistema ao equilíbrio por meio do estímulo térmico. Durante esse estágio ocorre a emissão de luminescência, dependente de quanta energia foi inicialmente absorvida. (Adaptado de McKeever, 1985).

30

FIGURA 15 - Modelo fenomenológico da liberação termoestimulada de elétrons armadilhados em níveis localizados para níveis de energia E_c - E_v . Os elétrons livres podem ser rearmadilhados ou recombinar-se com buracos armadilhados. Se a recombinação for radiativa, resulta a emissão TL. AR = armadilhas rasas; AA = armadilhas profundas; APE=armadilhas profundas de elétrons; APB = armadilhas profundas de buracos; E_c e E_v definem as bandas de condução e valência respectivamente e E_f é a energia de Fermi. Adaptado de McKeever et. al (1995).

30

FIGURA 16 - Modelo simples para termoluminescência. Os processos numerados de 1, 2 e 3 são: 1, excitação do elétron para banda de condução; 2, o elétron "livre" caminha pela banda de condução até se recombinar com um buraco (3). (Kirsh, 1992).

31

FIGURA 17 - Curva de emissão TL de $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ após uma irradiação com fonte de ^{60}Co (Sunta, 1984).

32

FIGURA 18 - Diagrama representativo dos diferentes valores curva TL para se determinar a energia, E, das armadilhas pelo método da forma do pico. Adaptado de Pagonis et al, (2006).	35
FIGURA 19 - (A) Curvas TL. (B) Perfil T_m versus T_{stop} com cinética de primeira ordem e (C) com uma cinética de ordem diferente de 1. (a) somente um pico, (b) superposição de picos e (c) distribuição de energias. Adaptado de McKeever (1985).	39
FIGURA 20 - Amostras de casca de ostra, coral, madrepérola e concha nas formas: (a) como adquiridas, (b) em pastilhas e (c) em pó.	46
FIGURA 21 - Amostras dos inossilicatos estudados.	47
FIGURA 22 - Fonte de ^{60}Co do CTR/IPEN.	49
FIGURA 23 - Irradiador do tipo panorâmico da marca Yoshizawa Kiko [®] , modelo FIS 60-04, de radiação de ^{60}Co , do CTR/IPEN.	49
FIGURA 24 - Difratorômetro de raios X da Rigaku RINT, modelo Multiflex, do CCTM/IPEN.	50
FIGURA 25 - Espectrômetro de FRX, da Rigaku Co., modelo RIX 3000, do CLA/IPEN.	51
FIGURA 26 - Espectrômetro modelo GX 2020 da Canberra, do CRPq/IPEN.	52
FIGURA 27 - Espectrômetro BRUKER EMX de cavidade retangular (ER4102 ST): a) painel de controle; b) controle do campo magnético; c) eletroímãs; d) cavidade; e) computador para aquisição de dados, do IFUSP.	53
FIGURA 28 - Espectrofotômetro da SHIMADZU [®] , modelo UV-2120PC, da GMR/IPEN.	54
FIGURA 29 - Sistema leitor TL/LOE Risö, modelo TL/LOE-DA-20, da GMR/IPEN.	55
FIGURA 30 - Sistema de medição TSEE desenvolvido na GMR/IPEN.	56
FIGURA 31 - Difratoogramas de raios X das amostras de OST, COR, MAD e CON. A letra A em cada um dos gráficos indica a fase aragonita como a predominante nas amostras.	57
FIGURA 32 - Difratoogramas das amostras de OST. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento.	59

- FIGURA 33 - Difractogramas das amostras de COR. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento. 60
- FIGURA 34 - Difractogramas das amostras de MAD. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento. 61
- FIGURA 35 - Difractogramas das amostras de CON. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento. 62
- FIGURA 36 - Espectros RPE dos biominerais: OST, COR, MAD e CON. 67
- FIGURA 37 - Espectros RPE de amostras de OST (a) e COR (b) expostas à radiação gama com doses entre 10 Gy e 5 kGy. 68
- FIGURA 38 - Espectros RPE de amostras de MAD (a) e CON (b) expostas à radiação gama com doses entre 10 Gy e 5 kGy. 69
- FIGURA 39 - Curvas de dose-resposta RPE para amostras de OST (a) e COR (b), expostas à radiação gama, com fatores g efetivos de $2,0135 \pm 0,0021$ e $2,0148 \pm 0,0019$, respectivamente. A incerteza das medições não é visível devido a sua baixa intensidade. 71
- FIGURA 40 - Curvas de dose-resposta RPE para amostras de MAD (a) e CON (b), expostas à radiação gama, com fatores g efetivos de $2,0135 \pm 0,0019$ e $2,0109 \pm 0,0017$, respectivamente. A incerteza das medições não é visível devido a sua baixa intensidade. 72
- FIGURA 41 - Espectros de absorção óptica de amostras de OST (a) e COR (b) em pó com diâmetro menor do que 0,177 mm, com valores de número de onda indicando as transições do Mn^{2+} . 74
- FIGURA 42 - Espectros de absorção óptica de amostras de MAD (a) e CON (b) em pó com diâmetro menor do que 0,177 mm, com valores de número de onda indicando as transições do Mn^{2+} . 75
- FIGURA 43 - Espectros de absorção óptica de amostras de TRE (a), DIO (c) e ROD (c) em pó com diâmetro menor do que 0,177 mm. 76

FIGURA 44 - Curvas de emissão TL das amostras de OST (a) e COR (b) após exposição às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy, respectivamente. As curvas de emissão TL (I(T)) foram normalizadas em relação ao pico TL de maior intensidade (I_m): $I(T)/I_m$.	79
FIGURA 45 - Curvas de emissão TL das amostras de MAD (a) e CON (b) após exposição às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy, respectivamente. As curvas de emissão TL (I(T)) foram normalizadas em relação ao pico TL de maior intensidade (I_m): $I(T)/I_m$.	80
FIGURA 46 - Curvas de emissão TL das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) após exposição às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy, respectivamente. As curvas de emissão TL (I(T)) foram normalizadas em relação ao pico TL de maior intensidade (I_m): $I(T)/I_m$.	81
FIGURA 47 - Reprodutibilidade de resposta TL das amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.	83
FIGURA 48 - Reprodutibilidade de resposta TL das amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.	84
FIGURA 49 - Reprodutibilidade de resposta TL das amostras de TER (a), DIO (b) e ROD (c) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.	85
FIGURA 50 - Curvas de dose-resposta TL para amostras de OST (a) e COR (b), expostas às radiações gama e beta.	89
FIGURA 51 - Curvas de dose-resposta TL para amostras de MAD (a) e CON (b), expostas às radiações gama e beta.	90
FIGURA 52 - Curvas de dose-resposta TL para amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), expostas às radiações gama e beta.	91
FIGURA 53 - Desvanecimento da resposta TL de amostras de OST(a) e COR(b) expostas às radiações gama e beta.	93
FIGURA 54 - Desvanecimento da resposta TL de amostras de MAD(a) e CON(b) expostas às radiações gama e beta.	94

FIGURA 55 - Desvanecimento da resposta TL de amostras de TRE(a), DIO(b) e ROD(c) expostas às radiações gama e beta.	95
FIGURA 56 - Energias de ativação das amostras de OST (a) e COR (b), expostas à radiação gama, obtidas por meio da técnica da subida inicial.	97
FIGURA 57 - Energias de ativação das amostras de MAD (a) e CON (b), expostas à radiação gama, obtidas por meio da técnica da subida inicial.	98
FIGURA 58 - Energias de ativação das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), expostas à radiação gama, obtidas por meio da técnica da subida inicial.	99
FIGURA 59 - Deconvolução das curvas TL das amostras de OST (a) e COR (b) irradiadas com dose de 1 kGy (gama).	101
FIGURA 60 - Deconvolução das curvas TL das amostras de MAD (a) e CON (b) irradiadas com dose de 1 kGy (gama).	102
FIGURA 61 - Deconvolução das curvas TL das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) irradiadas com dose de 1 kGy (gama).	103
FIGURA 62 - Curvas de decaimento da resposta LOE das amostras de OST (a) e COR (b), para as radiações gama, beta e alfa. Para melhor visualização das curvas de decaimento, elas foram normalizadas em relação ao sinal LOE máximo, dependendo do tipo de radiação à qual as amostras foram expostas.	105
FIGURA 63 - Curvas de decaimento da resposta LOE das amostras de MAD (a) e CON (b), para as radiações gama, beta e alfa. Para melhor visualização das curvas de decaimento, elas foram normalizadas em relação ao sinal LOE máximo, dependendo do tipo de radiação à qual as amostras foram expostas.	106
FIGURA 64 - Curvas de decaimento da resposta LOE das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), para as radiações gama e beta. Para melhor visualização das curvas de decaimento, elas foram normalizadas em relação ao sinal LOE máximo, dependendo do tipo de radiação à qual as amostras foram expostas.	107
FIGURA 65 - Reprodutibilidade da resposta LOE (área integrada) das amostras de OST (a) e COR (a) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.	109

- FIGURA 66 - Reprodutibilidade da resposta LOE (área integrada) das amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$. 110
- FIGURA 67 – Reprodutibilidade da resposta LOE (área integrada) das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$. 111
- FIGURA 68 - Curvas de dose-resposta LOE (área integrada) de amostras de OST (a) e COR (b), expostas às radiações gama e beta. 114
- FIGURA 69 - Curvas de dose-resposta LOE (área integrada) de amostras de MAD (a) e CON (b), expostas às radiações gama e beta. 115
- FIGURA 70 - Curvas de dose-resposta LOE (área integrada) de amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), expostas às radiações gama e beta. 116
- FIGURA 71 - Desvanecimento da resposta LOE, de amostras de OST(a) e COR(b) expostas às radiações gama e beta. 118
- FIGURA 72 - Desvanecimento da resposta LOE, de amostras de MAD(a) e CON(b) expostas às radiações gama e beta. 119
- FIGURA 73 - Desvanecimento da resposta LOE, de amostras de TRE(a), DIO (b) e ROD(c) expostas às radiações gama e beta. 120
- FIGURA 74 - Curvas de emissão TSEE de amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy, respectivamente. 123
- FIGURA 75 - Curvas de emissão TSEE de amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy, respectivamente. 124
- FIGURA 76 – Curvas de emissão TSEE de amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) expostas às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy. 125
- FIGURA 77 - Reprodutibilidade de resposta TSEE das amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$. 127
- FIGURA 78 - Reprodutibilidade de resposta TSEE das amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$. 128

- FIGURA 79 - Reprodutibilidade de resposta TSEE das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$. 129
- FIGURA 80 - Curvas de dose-resposta TSEE (área integrada) para as amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama e beta. 133
- FIGURA 81 - Curvas de dose-resposta TSEE (área integrada) para as amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama e beta. 134
- FIGURA 82 - Curvas de dose-resposta TSEE (área integrada) para as amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (b) expostas às radiações gama e beta. 135
- FIGURA 83 - Desvanecimento da resposta TSEE (normalizada), de amostras de OST(a) e COR(b) expostas às radiações gama e beta. 137
- FIGURA 84 - Desvanecimento da resposta TSEE (normalizada), de amostras de MAD(a) e CON(b) expostas às radiações gama e beta. 138
- FIGURA 85 - Desvanecimento da resposta TSEE (normalizada), de amostras de TRE(a), DIO (b) e ROD(c) expostas às radiações gama e beta. 139

1 INTRODUÇÃO

Os materiais aplicados à dosimetria estão relacionados diretamente à dose absorvida de radiação ionizante e, para serem utilizados como dosímetros, devem possuir propriedades que tornem a medição da dose confiável, reprodutível, estável e durável. Doses tipicamente avaliadas em dosimetria pessoal são da ordem de miligrays (mGy). Em atividades que envolvam reatores nucleares, testes de materiais, atividades industriais tais como gamagrafia, cura de tintas e vernizes, polimerização de fios e cabos, irradiação de pedras semipreciosas, esterilização de materiais cirúrgicos, irradiação de alimentos etc, as doses avaliadas são tipicamente da ordem de kilograys (kGy).

Os processos que envolvem doses num intervalo de 10Gy a 100kGy, que são caracterizadas como doses altas, estão se tornando cada vez mais comuns e o controle da radiação deve ser realizado a fim de assegurar que as atividades estejam dentro dos parâmetros exigidos de doses absorvidas. Os dosímetros de doses altas são frequentemente sensíveis a mudanças do meio ambiente, o que pode acarretar erros dosimétricos além da falta de linearidade da resposta devido aos danos provocados pela radiação (McLaughlin et al., 1989).

Muitos têm sido os esforços na pesquisa de novos materiais aplicados à dosimetria de doses altas principalmente no que diz respeito ao tipo de sistema utilizado. Apesar da dosimetria de sistemas líquidos, principalmente com a solução de Fricke, ser utilizada com grande sucesso, assim como métodos calorimétricos, muitos pesquisadores têm procurado substituí-los pela dosimetria de sistemas sólidos, por serem menos trabalhosos e de custo mais baixo para dosimetria rotineira de doses altas na área industrial.

Uma das vantagens de sistemas sólidos está no controle dos dopantes e conseqüentemente na indução de defeitos durante o seu crescimento e nas suas dimensões, o que pode resultar numa melhor distribuição da medição da energia depositada pela radiação e na facilidade do manuseio; ainda podem ser produzidos em série e, acima de tudo, há abundância de materiais naturais com potencial para dosimetria. Além dessas vantagens, podem ser usadas várias técnicas para avaliação dosimétrica de sólidos, como espectrofotometria (AO), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), emissão exoeletrônica estimulada termicamente (TSEE), termoluminescência (TL) e luminescência estimulada opticamente (OSL ou LOE), entre outras. Apesar dessa variedade de técnicas,

cada uma delas deve estar associada a cada tipo de aplicação para otimizar a resposta nos procedimentos dosimétricos.

A dosimetria por emissão exoeletrônica estimulada termicamente é uma técnica utilizada para detecção das radiações de pouca penetração na matéria como a radiação X de energias baixas, e as radiações alfa e beta, que agem superficialmente. A emissão exoeletrônica é a emissão de elétrons de energias baixas, que ocorre da superfície de muitos sólidos isolantes, a temperaturas abaixo daquelas em que ocorre a emissão termoiônica, provocada por deformação mecânica, mudança de fase, reações químicas ou exposição à radiação ionizante (Becker, 1973).

Acrônimo de *Electronic Paramagnetic Resonance*, a técnica RPE, ressonância paramagnética eletrônica, foi amplamente utilizada em dosimetria das radiações ionizantes e em pesquisas de materiais novos (Ikeya et al., 1993). Alguns materiais podem possuir, em sua estrutura, elétrons desemparelhados que podem se ordenar quando submetidos a um campo externo. O sinal RPE é gerado por meio de uma perturbação originada por uma onda de radiofrequência ressoante. Essa perturbação causa uma desorientação nos elétrons desemparelhados provocando uma mudança no campo magnético total, originando assim o sinal RPE. Um dos primeiros trabalhos utilizando a técnica de RPE foi realizado por Cole et al. (1957) no estudo do espectro RPE em nitrogênio sólido. A partir de então, alguns pesquisadores têm realizado estudos em centros paramagnéticos de materiais utilizando a técnica RPE e outros utilizando-a como técnica dosimétrica. Teixeira (2004) e Melo (2007) utilizaram essa técnica no estudo do comportamento de centros paramagnéticos de areia, vidros comerciais e silicatos, quando submetidos a doses altas de radiações ionizantes. Outros pesquisadores, como Ikeya e Ohmura (1981), Mascarenhas et al. (1982) e Molodkov (1988) utilizaram a técnica RPE para datação de cascas fossilizadas e no estudo de determinação dos defeitos induzidos pela radiação.

O sistema TL é um dos mais utilizados em dosimetria das radiações em todo mundo devido a sua alta sensibilidade. A técnica consiste basicamente na detecção de um sinal luminescente, de uma amostra previamente irradiada, por meio de um estímulo térmico. Contudo, esta técnica apresenta alguns problemas como a perda da eficiência no sinal luminescente, além de ser um sistema destrutivo.

A dosimetria LOE destaca-se das técnicas atualmente utilizadas (dosimetria termoluminescente e fotográfica) por ser um procedimento totalmente óptico e não destrutível, que não necessita de aquecimento para ser realizado, evitando assim o problema do declínio da eficiência no sinal luminescente com o aumento da temperatura,

conhecido como desvanecimento térmico (*thermal quenching*). Desta forma, sua sensibilidade ao estímulo aumenta, o que resulta em medições mais precisas, além do tempo de medida ser menor e evitar a degradação da amostra. A informação contida no dosímetro irradiado permanece durante um longo período de tempo, devido à falta da ocorrência de decaimento natural. Sua avaliação pode ser realizada várias vezes, já que não é necessário o total esvaziamento das armadilhas para realização das medições, o que no procedimento TL não é possível. Como não há necessidade do esvaziamento total das armadilhas, é possível ainda realizar medição de TL após a medição de LOE em uma mesma amostra.

A procura por materiais, artificiais ou naturais, com as qualificações necessárias para utilização como dosímetros, tornou-se fundamental a partir do momento em que se identificou o caráter nocivo da radiação e se viu a necessidade de controlar o nível de radiação recebida pelas pessoas ocupacionalmente expostas.

Uma fonte abundante de recursos minerais na natureza é representada pelos silicatos, que formam cerca de 92% do volume estimado dos minerais da crosta terrestre (Deer et al., 1974) e constituem uma classe mineral de muita importância, representando cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos mais comuns. Outro mineral, também importante, é o carbonato de cálcio que se encontra nos 8% da composição mineral da crosta terrestre, além de ser sintetizado por bactérias em organismos vivos.

Os carbonatos de cálcio são de grande importância em sistemas marinhos onde bactérias os sintetizam formando os exoesqueletos de moluscos e corais. Devido a sua origem biogênica, os carbonatos de cálcio estudados nesse trabalho fazem parte de uma classe de minerais denominados biominerais.

Biominerais de mais de 40 tipos diferentes ocorrem nos organismos, variando de bactérias a mamíferos. Dentre os biominerais, o carbonato de cálcio (CaCO_3) possui um lugar de destaque, pois ele é o principal constituinte de ossos e outros compostos estruturais biológicos. Os estudos sobre a composição química de casca de ostra, por exemplo, têm demonstrado que, aproximadamente, 95% de sua composição é carbonato de cálcio na forma de calcita. Para os materiais coral e madrepérola, o carbonato de cálcio é o principal constituinte nas formas de calcita e aragonita, respectivamente. Apesar de 90% a 97% da casca de ostra, coral, madrepérola e concha serem constituídos por CaCO_3 nas formas de calcita, aragonita e vaterita, foram ainda detectadas nestes materiais pequenas quantidades de CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SrO , P_2O_5 , Na_2O e SO_3 , proteína e mucopolissacarídeos (Wilbur et al., 1964; Nothig-Laslo e Brecevic, 1999; Barabas et al.,

1992). Além desses componentes, alguns traços de Sn, Mo, Mn, Cd, Ti, B, Pb, Au, Ag, Ni, Co, Bi, Cu, Sr, Rb e As foram encontrados em amostras de casca de ostra (Narasimhulu e Rao, 2000), coral e madrepérola. Os estudos também mostram que os íons como Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{3+} , $(UO_2)^{2+}$, Dy^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} são responsáveis pela luminescência da calcita e por induzir centros de emissão na região violeta (Marfunin, 1979).

O interesse na utilização dosimétrica dos silicatos data da década de 50 quando foram estudados por Davison et al. (1956). Vários grupos estão dedicando esforços na pesquisa de novos materiais aplicados à dosimetria. O grupo liderado pelo Prof. Shiguo Watanabe, do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação, do Instituto de Física, da Universidade de São Paulo estudou as propriedades termoluminescentes, os centros paramagnéticos e os espectros de absorção óptica da rodonita natural e artificial (Mamani, 2007) e também dos centros de cor do diopsídio (Mamani, 2007). Yoshimura e Yukihiro (2006) estudaram, por meio da técnica de luminescência estimulada opticamente, as propriedades dosimétricas da olívia dopada com Tb, verificando uma sensibilidade maior na resposta, permitindo dessa forma reduzir o tempo de exposição em medidas ambientais. No IPEN foram estudadas amostras de vidros nacionais e importadas, quanto à possibilidade de sua utilização em dosimetria da radiação gama (Caldas, 1989 e Teixeira, 2004) e vidro nacional, para dosimetria de radiação de elétrons (Caldas e Souza, 1991). As propriedades dosimétricas de biovidros submetidos à radiação gama foram estudadas por Da Costa et al. (2007). Melo (2007) verificou que amostras de jade (nefrita), proveniente de três países diferentes, actinolita, tremolita, diopsídio e rodonita apresentam propriedades dosimétricas satisfatórias para serem utilizados como dosímetros de doses altas em feixes de radiação gama e X.

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de alguns carbonatos de cálcio e alguns silicatos para verificar a possibilidade de sua aplicação como detectores/dosímetros de radiação para doses altas. Para a sua caracterização dosimétrica foram utilizadas a luminescência estimulada opticamente, a termoluminescência e a emissão exoeletrônica estimulada termicamente como técnicas principais e as de difração de raios x, fluorescência de raios x, análise por ativação neutrônica, absorção óptica e ressonância paramagnética eletrônica como técnicas complementares.

Os estudos pelas técnicas principais tiveram como objetivos avaliar:

- Reprodutibilidade.

- Sinal Residual.
- Dose mínima detectável.
- Curva dose- resposta.
- Desvanecimento.
- Determinação dos parâmetros TL.
- Deconvolução das curvas de emissão TL.

Os estudos pelas técnicas complementares tiveram como objetivos avaliar:

- A estrutura cristalina das amostras de carbonato de cálcio quando submetidas a diferentes temperaturas e taxas de aquecimento devido às técnicas que utilizam o calor como estímulo.
- Os elementos presentes nas amostras.
- Os defeitos causados nas amostras devido a sua interação com a radiação.
- As bandas de absorção óptica devido às impurezas opticamente ativas.

2 CONCEITOS BÁSICOS

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA, TIPOS DE DEFEITOS E DE IMPUREZAS

Os átomos, ao se ligarem para formar um cristal, podem se arranjar tridimensionalmente para dar ao cristal estabilidade física e química. Esse arranjo dos átomos possui uma unidade fundamental, denominada célula unitária, que pode apresentar uma periodicidade, repetindo-se no material como um todo ou parcialmente. A caracterização, quanto à periodicidade da célula unitária, determina se o material possui caráter cristalino, policristalino ou amorfo. Um cristal pode ser portanto definido pela repetição, no material como um todo, da célula unitária em um arranjo tridimensional (Kittel, 1976), estável e periódico, formado por íons positivos e negativos.

As propriedades do material dependerão de como estarão dispostos os átomos na célula unitária e na sua periodicidade. Contudo, o cristal pode possuir imperfeições que podem ser classificadas, de acordo com sua extensão, em defeitos em linha e defeitos puntiformes. Os defeitos puntiformes podem ser de três tipos básicos: vacâncias, intersticiais e substitucionais. As vacâncias são defeitos apresentados pela falta de um íon, que deveria estar em uma determinada posição da rede. Os defeitos intersticiais são aqueles que estão fora das posições nas quais deveriam permanecer e os defeitos substitucionais são defeitos nos quais um íon estranho ocupa o lugar de um íon da rede cristalina. Tanto os defeitos intersticiais quanto os substitucionais podem ser considerados como impurezas no cristal; isto ocorre quando o átomo não faz parte da configuração original do cristal, como por exemplo em CaCO_3 , onde ocorrem impurezas puntiformes de vários tipos, compostas pelos elementos Sn, Mo, Mn, Cd etc.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um material polimórfico que possui, naturalmente, três estruturas cristalinas e é o principal componente do exoesqueleto em crustáceos e casca de ostra (Meyers et al., 2008). A estrutura cristalina da calcita foi sugerida por De Leeuw e Parker (1998) como sendo do tipo romboédrica e por Maslen et al. (1993) como sendo do tipo hexagonal (FIGURA 1). Dentre as formas adquiridas pelo carbonato de cálcio, a calcita é a mais estável termodinamicamente à temperatura ambiente e à pressão atmosférica sendo, por isso, dentre as três formas, a mais estudada. A ligação entre os átomos, que formam a calcita, possui caráter iônico entre os íons de cálcio e os grupos de carbono, e caráter covalente entre os íons de carbono (Thackeray e Siders, 1998) embora tenha caráter preferencialmente iônico.

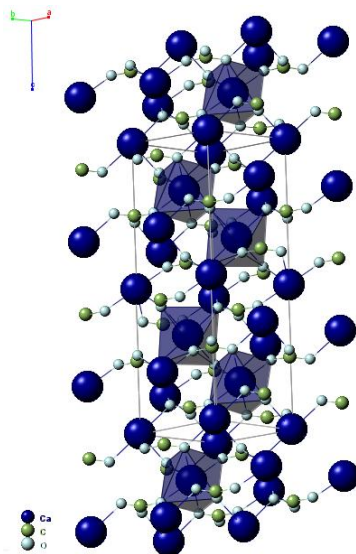


FIGURA 1 – Estrutura hexagonal da calcita (Maslen et al., 1993)

A estrutura da aragonita vem sendo estudada por muitos pesquisadores há aproximadamente 80 anos depois da sua primeira determinação por Bragg (1924). Existe, porém, ainda muita controvérsia a respeito da sua estrutura. Embora alguns pesquisadores nos anos 70 tenham determinado uma simetria ortorrômbica (FIGURA 2) para a aragonita, Bevan et al. (2002), por meio de medidas de difração, verificaram alguns números de reflexões proibidas, as quais não ocorrem na simetria ortorrômbica. Contudo, sabe-se que a aragonita é menos estável do que a calcita e transforma-se nela a temperaturas entre 300°C e 400°C (Maciejewski et al., 1994; Parker et al., 2010).

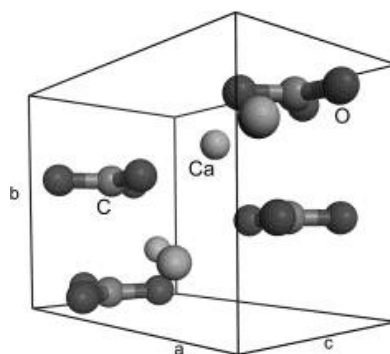


FIGURA 2- Célula unitária ortorrômbica da aragonita (Medeiros et al., 2006).

A vaterita é a menos estável de todas as formas de carbonato de cálcio; na literatura há muita controvérsia sobre sua estrutura cristalina. Alguns pesquisadores sugerem uma estrutura do tipo ortorrômbica (FIGURA 3), outros romboédrica (Meyer, 1969; De Leeuw e Parker, 1998) e outros hexagonal (Kamhi, 1963; Meyer, 1969; Lippmann, 1973; De Leeuw e Parker, 1998).

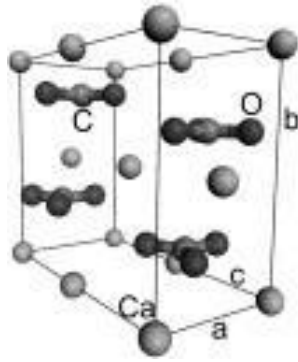


FIGURA 3 – Estrutura ortorrômbica da vaterita (Medeiros et al., 2007a)

Na TABELA 1 estão resumidas algumas propriedades estruturais destes materiais, de acordo com a literatura.

TABELA 1 – Propriedades estruturais de três tipos de carbonatos de cálcio encontrados na literatura. As letras a, b, c, α , β e γ representam os parâmetros da célula unitária.

	Calcita	Aragonita	Vaterita
Estrutura	Romboédrica Hexagonal	Ortorrômbica	Ortorrômbica Hexagonal
Parâmetros da célula unitária	$a = b = 4,999\text{Å}$ $c = 17,031\text{Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = 5,00\text{Å}$ $c = 17,09\text{Å}$	$a = 4,9598\text{Å}$ $b = 7,9641\text{Å}$ $c = 5,7379\text{Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 4,13\text{Å}$ $b = 7,15\text{Å}$ $c = 8,48\text{Å}$ $a = b = 4,13\text{Å}$ $c = 8,48\text{Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Os defeitos mais comuns nos carbonatos de cálcio são os puntiformes dos tipos substitucionais e vacâncias (Fisler et al., 2000). Esses tipos de defeitos ocorrem quando algum íon desconhecido ocupa o lugar de um íon da rede cristalina ou quando há a vacância de um determinado íon em um local da rede onde deveria estar. Nos carbonatos de cálcio, o cátion Ca^{2+} pode ser substituído por outro cátion isovalente como, por exemplo: Mn^{2+} , Ng^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , U^{4+} (Reeder et al., 1999; Fisler et al., 2000). Nos três tipos de carbonatos de cálcio pode-se encontrar essas impurezas, mas as preferências substitucionais ocorrem de acordo com o tamanho do íon e do número de coordenação. Por exemplo, os íons maiores como o Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} ocorrem como SrCO_3 , PbCO_3 e BaCO_3 na aragonita, e os íons Mn^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} ocorrem na calcita.

A unidade fundamental dos silicatos, sobre a qual se baseia a estrutura de todos estes compostos, consiste de 4 íons de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular, rodeando um íon de silício tetravalente, e coordenados por este (FIGURA 4). O caráter da ligação que une essas unidades fundamentais é em parte iônico devido às cargas opostas e covalente devido à interação das nuvens eletrônicas. A energia disponível no íon O é maior do que em qualquer ligação Si-O isolada devido à distribuição homogênea de energia total do Si entre os íons de oxigênio vizinhos. O agrupamento tetraedro SiO_4^{-4} pode, então, se ligar a outro agrupamento tetraédrico formando, na natureza, um grande número de configurações estruturais possíveis.

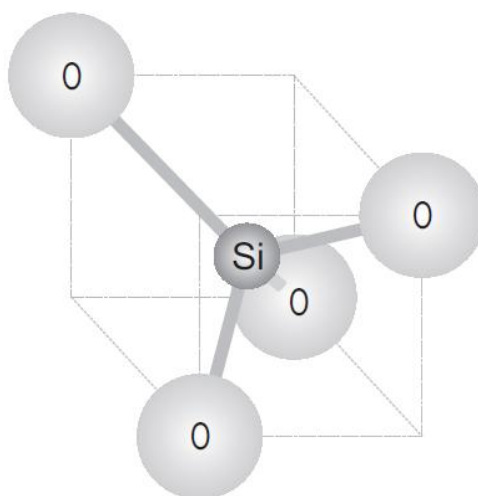


FIGURA 4 – Tetraedro de SiO_4 regular inscrito em um cubo (raio iônico Si=0,42Å e O=1,40Å (Mamani, 2007))

A fórmula geral que descreve os silicatos é dada por:

$$M'_r M''_r \dots S_s O_t \quad (2.1)$$

onde os cátions M podem ser mono, di, tri, tetra e pentavalentes, metálicos ou fortemente metálicos.

Os silicatos podem ser classificados de acordo com as suas estruturas que podem ser na forma de anel, cadeia, folhas e em estruturas tridimensionais. Essa classificação, de acordo com a mineralogia, é feita levando-se em consideração os arranjos tetraedros SiO_4 e a relação Si:O na fórmula química (Berman, 1937), como pode ser visto resumidamente na TABELA 2.

Muitas são as impurezas que podem ocupar posições na rede cristalina dos silicatos e são elas que causam, por exemplo, colorações nos silicatos. Os metais de transição, por exemplo, podem provocar transições na região visível, entre os estados d e f desdobrados pelo campo cristalino (Loeffler e Burns, 1976; Nassau, 1978). Apesar dos

tipos de silicatos serem definidos de acordo com a formação interativa dos tetraedros, cada grupo tem uma relação definida entre o silício e o oxigênio e em alguns minerais os átomos de silício são substituídos por outros átomos. Átomos de alumínio, germânio, titânio, ferro e berílio são alguns exemplos de impurezas substitucionais do íon silício.

TABELA 2 - Classificação dos silicatos (Klein e Dana, 2002).

Classe	Arranjo dos tetraedros SiO ₄	Razão Si:O	Exemplos de minerais
Nesosilicatos	Isolados	1:4	Olivina
			Fenacita
			Zircão
Sorossilicatos	Duplos	2:7	Clinozoisita
Ciclossilicatos	Anéis	1:3	Berilo
Inossilicatos	Cadeias Simples (Piroxênios)	1:3	Jadeita, Diopsídio e Rodonita
	Cadeias Duplas (Anfibólios)	4:11	Nefrita, Tremolita
Filossilicatos	Folhas	2:5	Serpentina
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais	1:2	Quartzo

O diopsídio é um material monoclinico com grupo espacial C2/m, de fórmula química CaMgSi₂O₆. Faz parte dos minerais da série diopsídio-hedembergita, que forma uma série de soluções sólidas entre CaMgSi₂O₆ e CaFeSi₂O₆ pertencentes à classe dos inossilicatos e ao grupo de piroxênios cálcicos (Mamani, 2007). O interesse em sua propriedade estrutural iniciou-se com Warren e Bragg (1928) que estudaram as propriedades cristalinas desses materiais. Nas FIGURAS 5a e 5b está representada a estrutura do diopsídio, vista ao longo do eixo z (plano xy) e ao longo do eixo y; segundo os autores Warren e Brag (1928), as posições M1 são ocupadas por Mg e as posições M2, por Ca. Na FIGURA 5 os átomos de Ca e Mg estão ligeiramente deslocados das suas posições reais que são superpostas, para se ter a visão de suas posições.

A rodonita é um inossilicato que possui uma célula unitária de grupo espacial C $\bar{1}$, com duas estruturas de rede propostas. Com fórmula (Mn, Ca, Fe, Mg)SiO₃ e proporções de 8,01:1,62:0,32:0,29 para Mn, Ca, Mg e Fe. Liebau et al. (1959), Mamedov (1958) e Peacor e Niizeki (1963) propuseram, como visto na TABELA 3, diferentes parâmetros para a rodonita. Com os dados propostos por Peacor et al. (1978), Paião (2005)

em seus estudos sobre as propriedades de termoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica da rodonita natural e sintética, por meio do programa Mercury 1.3, interpretou a estrutura da rodonita com um esquema de bolas e palitos como pode ser visto na FIGURA 6.

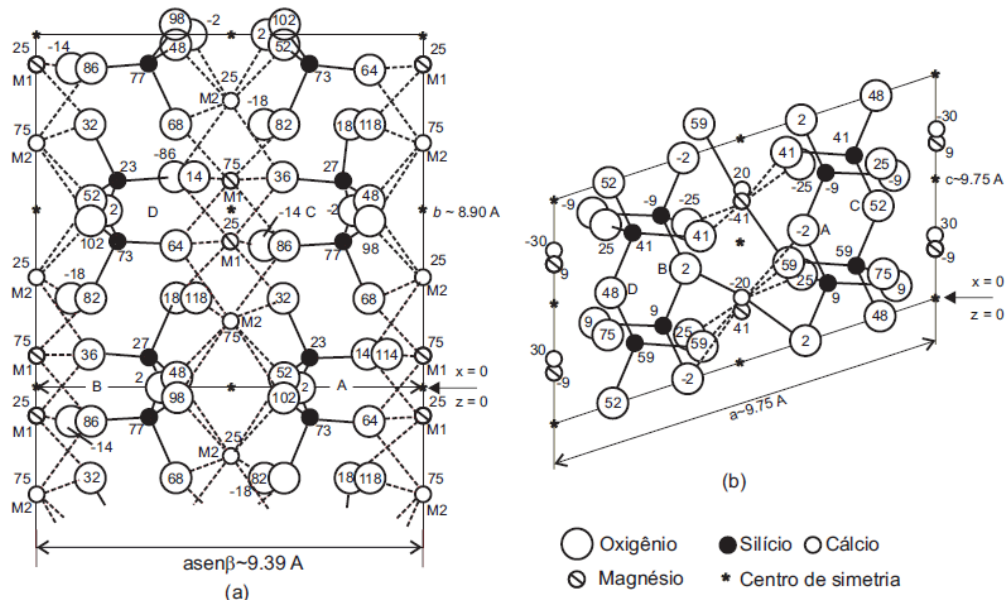


FIGURA 5 – Estrutura idealizada do diopsídio, mostrando as posições das cadeias A, B, C, D e as coordenadas atômicas: (a) observada ao longo do eixo z, (b) ao longo do eixo y. Em (a) alguns átomos de oxigênio sobrepõem-se a outros átomos de oxigênio que foram ligeiramente deslocados. Em (b) os átomos de Ca e Mg deveriam estar perfeitamente sobrepostos, mas foram ligeiramente deslocados (Mamani, 2007).

A actinolita é um mineral natural e comercialmente conhecido como um asbesto. Possui uma fórmula química dada por $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (Gopal et al., 2004) e este material é encontrado na natureza contendo impurezas com valores apreciáveis de Al, Fe, Ms e Cr. Sua estrutura cristalina é do tipo monocíclico com grupo espacial $C2/m$ e com os valores dos parâmetros de rede $a=9,85\text{\AA}$, $b=8,1\text{\AA}$, $c=5,3\text{\AA}$, $\beta=104^\circ 50'$ e $Z=2$.

A tremolita é um mineral monocíclico com grupo espacial $C2/m$ do grupo dos anfibólios cálcicos, com a fórmula ideal $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Embora a distância $\langle \text{Si-O} \rangle$ do tetraedro puro SiO_4 na tremolita seja afetada pelos cátions intersticiais vizinhos, seus parâmetros de célula unitária não mudam significativamente dos parâmetros obtidos por Hawthorne e Grundy (1976), que são $a=9,863(1)\text{\AA}$, $b=18,048(2)\text{\AA}$, $c=5,285(1)\text{\AA}$, $\beta=104,79(1)^\circ$ e $Z=2$.

TABELA 3 – Parâmetros da célula unitária da rodonita

	Leibau et al. (1959)	Mamedov (1958)	Peacor e Niizeki (1963)	
			célula Buerger	célula Himer
a	7,77 Å	6,68 Å	(7,6816±0,0002) Å	(6,7073±0,0004) Å
b	12,20 Å	7,66 Å	(11,8180±0,0004) Å	(7,6816±0,0002) Å
c	6,70 Å	12,20 Å	(6,7073±0,0004) Å	(12,2334±0,0004) Å
α	85°15'	111,1°	(92,355±0,006)°	(111,538±0,002)°
β	94°00'	86,0°	(93,948±0,005)°	(85,274±0,005)°
γ	111°29'	93,2°	(105,665±0,004)°	(93,948±0,005)°

A incorporação de impurezas em amostras de silicatos assim como nas amostras de carbonatos de cálcio depende muito das condições ambientais. O cristal puro de rodonita possui a composição química MnSiO_3 ; contudo, em estudos realizados por Paião (2005) em amostras naturais, verificou-se a presença de impurezas como CaO , Fe_2O_3 , MgO e Al_2O_3 em quantidades significativas.

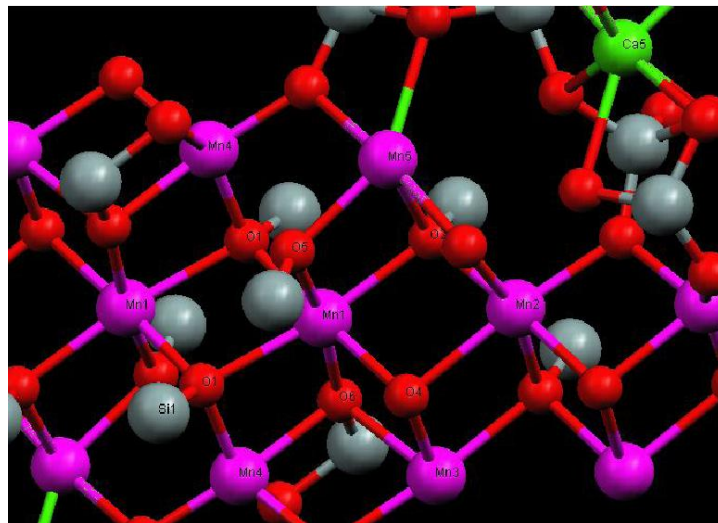


FIGURA 6 – Estrutura da rodonita (Paião, 2005)

2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

As características elétricas dos materiais, bem como outras propriedades físicas, são descritas satisfatoriamente pelo modelo de elétrons livres. Como o próprio nome sugere, neste modelo os elétrons dos átomos do material são tratados como elétrons livres, que se movem através do volume do cristal obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. Embora tal abordagem explique várias propriedades dos metais e seja quase sempre evocada como ponto de partida em diversas situações, um grande número de fenômenos,

como por exemplo a origem da banda proibida, não encontra explicação sem que sejam levados em consideração os efeitos do potencial periódico gerado pelos íons do material.

Na FIGURA 7 pode ser observada, de uma forma simples, a formação de bandas eletrônicas em um cristal a partir dos níveis atômicos do elemento constituinte do sólido, neste caso o sódio, cuja configuração atômica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Com a aproximação dos átomos, observa-se a formação de intervalos de energia para os elétrons (bandas permitidas) e outras faixas onde não há níveis eletrônicos de energia (bandas proibidas).

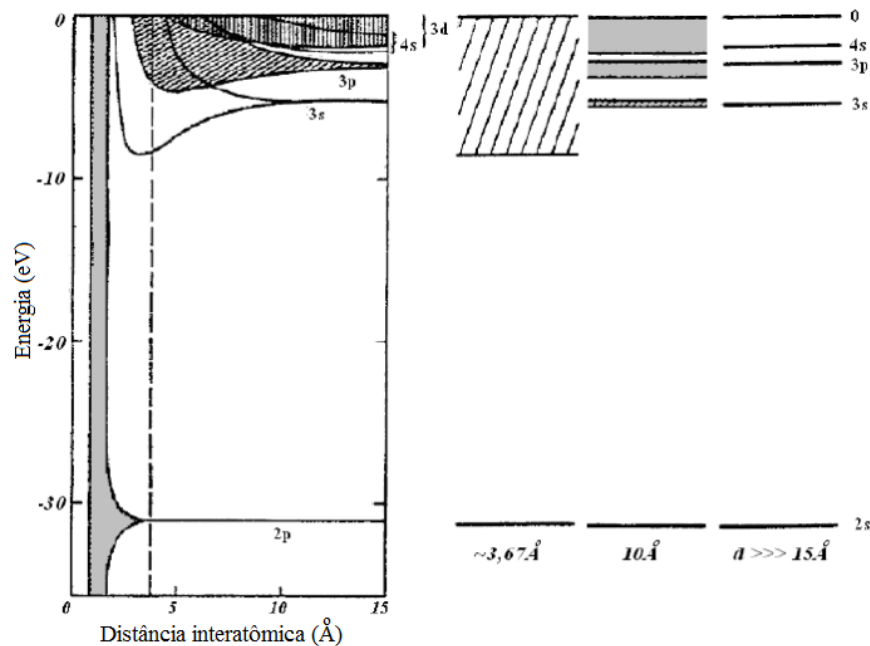


FIGURA 7 - Níveis e bandas de energias de estados quânticos de um sólido de sódio, variando-se a distância interatômica de 0 a 15 Å. À direita, estão mostradas esquematicamente as bandas de energia correspondentes aos níveis de energia para separações, d , próximas de 3,67 Å, 10 Å e ∞ (Eisberg e Resnick, 1985)

A posição e a largura dos intervalos de energia dependem dos detalhes do arranjo dos átomos no material e também do potencial de interação entre os átomos. Outro fator determinante das propriedades eletrônicas das bandas de energia é a natureza ondulatória dos elétrons nos cristais.

A estrutura de bandas dos materiais é apresentada em forma de curvas de energia em função do vetor de onda k (módulo, na realidade) do portador, ou em função da coordenada espacial (FIGURA 8). Em cada banda, os estados quânticos, que podem ser caracterizados pelo vetor de onda k , só podem estar ocupados por dois portadores, um com spin para cima e outro com spin para baixo, devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Na literatura, alguns modelos teóricos são usados para estudar as propriedades eletrônicas e ópticas dos carbonatos de cálcio. Baer e Blanchard (1993), por meio de espectroscopia de reflexão de elétrons de baixas energias, espectroscopia por fotoelétrons de raios X e espectroscopia de energia dispersiva, determinaram a banda proibida da calcita em aproximadamente 6,0 eV. Hossain et al. (2009) e Medeiros et al. (2007b), utilizando a teoria do funcional da densidade, mostraram que a banda proibida da calcita romboédrica é de aproximadamente 5,07 eV e é do tipo indireto ($\Gamma \rightarrow M$). Demonstraram ainda que a banda de valência é formada pelos orbitais O-2p e pelos orbitais sp dos átomos de carbono e que a banda de condução é formada pelos orbitais Ca-3d e CO₃-2p com a maior contribuição dos átomos de Ca.

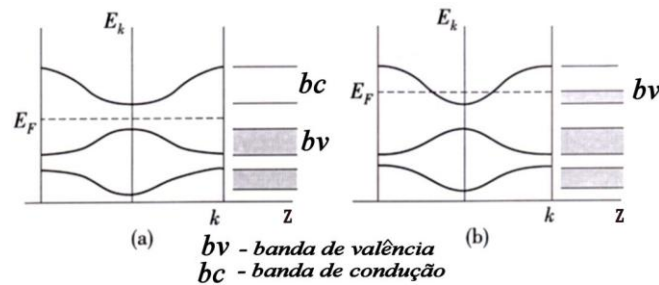


FIGURA 8 - Estruturas de bandas. (a) – Isolantes e semicondutores; (b) – Metais e semi-metais. Em cada caso são mostradas duas representações: energia em função do vetor de onda k e em função da coordenada espacial, z . O sombreamento nas bandas representa a ocupação eletrônica (Rezende, 2004)

A aragonita é um cristal de caráter predominantemente de interação iônica. Medeiros et al. (2006), por meio da aproximação da densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA), estimaram o caráter indireto do intervalo da aragonita com valores de $E_{G(X \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 3,956$ eV e $E_{G(X \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 4,229$ eV e para o intervalo direto os valores são de $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 3,968$ eV e $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 4,233$ eV, sugerindo que a luminescência é devida a recombinações de banda para banda. O autor informou que é impossível obter qualquer conclusão teórica acerca da banda proibida desse material e afirmou que a banda de condução para energias entre 4 eV e 6 eV possui o caráter p, sendo formado por uma mistura dos orbitais C-2p e O-2p e para energias acima de 6 eV e abaixo de 8 eV é originada por níveis Ca-3d.

Para a vaterita ortorrômbica, Medeiros et al. (2007a) estudaram, também por meio dos modelos teóricos LDA e GGA, que a banda proibida, do tipo direto, da vaterita possui energias de $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 4,68$ eV e $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 5,07$ eV, dependendo da aproximação

empregada. Verificaram também que a sua banda de valência é formada principalmente pela contribuição dos estados O-2p e a banda de condução pelos estados Ca-3d e C-2p.

Na TABELA 4 estão resumidos alguns dados, a respeito do tipo de banda proibida, propostos para os três tipos de carbonatos de cálcio.

TABELA 4 – Banda proibida para os três tipos de carbonatos de cálcio, supondo uma banda proibida do tipo direto, ou seja, aquela em que o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução estão na mesma direção do espaço k e indireta na qual elas estão em direções diferentes do espaço k.

Cristal	Banda proibida	
	Indireto	Direto
Calcita	$E_{G(D \rightarrow Z)}^{LDA} = 4,95 \text{ eV}$ e $E_{G(D \rightarrow Z)}^{GGA} = 5,07 \text{ eV}$ (Hossain et al., 2009; Medeiros et al., 2007) Experimental = $(6,0 \pm 0,35) \text{ eV}$ (Baer e Blanchard Jr., 1993)	$E_{G(D \rightarrow D)}^{LDA} = 5,07 \text{ eV}$ $E_{G(D \rightarrow D)}^{GGA} = 5,14 \text{ eV}$ (Medeiros et al., 2007)
Aragonita (Medeiros et al., 2006)	$E_{G(X \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 3,956 \text{ eV}$ $E_{G(X \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 4,229 \text{ eV}$	$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 3,968 \text{ eV}$ $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 4,233 \text{ eV}$
Vaterita (Medeiros et al., 2007a)	$E_{G(\Gamma \rightarrow S)}^{LDA} = 5 \text{ eV}$ $E_{G(\Gamma \rightarrow S)}^{GGA} = 5,19 \text{ eV}$	$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 4,68 \text{ eV}$ $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 5,07 \text{ eV}$

2.3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

A interação da radiação, direta ou indiretamente ionizante, com a matéria pode ocorrer por meio de vários fenômenos sempre levando em consideração a conservação de energia e do momento. As radiações diretamente ionizantes são aquelas compostas por partículas carregadas como as radiações alfa, beta, prótons, entre outras, e as indiretamente ionizantes são compostas por radiações eletromagnéticas e por nêutrons. As forças que governam as interações são, para os fótons, relacionadas à ação de campos eletromagnéticos que atuam sobre partículas carregadas do meio; para as partículas carregadas são as forças coulombianas devido a interações com os elétrons do meio; e os nêutrons atuam sobre prótons e nêutrons de núcleos atômicos pela força nuclear forte.

Além do tipo da radiação, a probabilidade de ocorrência de um fenômeno também depende das características do meio absorvedor. A probabilidade de ocorrência de um determinado efeito, levando-se em consideração a energia da radiação eletromagnética e o número atômico do meio absorvedor, pode ser visto na FIGURA 9. Apesar de existirem mais fenômenos do que os três tipos mostrados na FIGURA 9, estes são os que

possuem a maior probabilidade de transferência de energia, pois o espalhamento coerente praticamente não transfere energia ao meio (Okuno e Yoshimura, 2010).

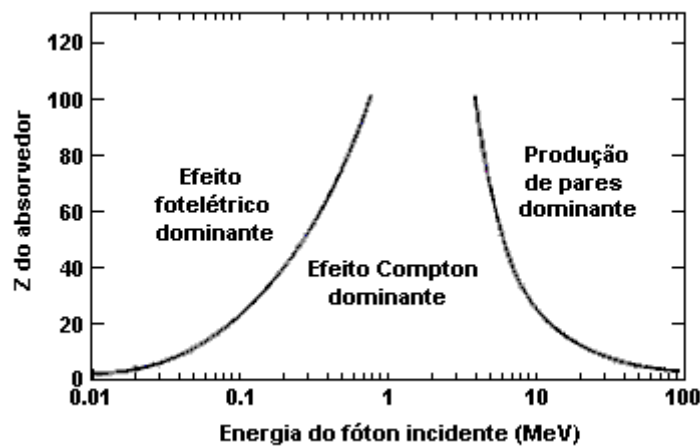


FIGURA 9 – Probabilidade de ocorrência dos efeitos resultantes da interação da radiação eletromagnética com a matéria levando-se em consideração o número atômico do meio absorvedor e a energia do fóton incidente. Adaptado de Yoshimura (2009).

O efeito fotoelétrico consiste na transferência total da energia do fóton ao átomo do meio absorvedor e como consequência há a emissão de um elétron com energia cinética E_c igual à energia do fóton menos a sua energia de ligação. No efeito Compton, uma parte da energia do fóton é absorvida pelo átomo do meio absorvedor e outra parte da energia é mantida pelo fóton espalhado, cuja energia é menor do que a do fóton incidente. Na produção de pares, o fóton com energia igual ou superior à equivalente de duas massas de repouso do elétron (1,022 MeV) interage com o campo eletromagnético do núcleo atômico sendo totalmente absorvido e convertido em massa de repouso e energia cinética de um par partícula/antipartícula – elétron/pósitron.

Ao contrário das radiações eletromagnéticas, as partículas carregadas têm 100% de probabilidade de interagir com o meio material (Yoshimura, 2009). A probabilidade de ocorrerem interações entre partículas carregadas e o meio absorvedor depende da velocidade, da massa e da carga da partícula, e ainda do parâmetro de impacto da colisão. Para descrever a passagem de uma partícula carregada em um meio material utiliza-se o modelo conhecido como poder de freamento (*stopping power*) que representa a perda média de energia por unidade de caminho da partícula em um determinado meio. As interações mais frequentes das partículas carregadas são com a nuvem eletrônica, mas elas podem também acontecer com o átomo como um todo ou com o núcleo. Um dos parâmetros mais importantes que determinam o tipo de interação e a correspondente perda de energia pela radiação de partículas rápidas é a distância entre a trajetória da partícula e o

centro do átomo mais próximo. As interações, em grande parte com a eletrosfera predominando as colisões "suaves" (colisões inelásticas com o átomo) em relação às colisões "duras" (colisão com elétrons fortemente ligados), podem ser classificadas em colisão inelástica com o átomo, inelástica com elétron fortemente ligado, elástica e inelástica com o núcleo, aniquilação de pósitron e reações nucleares.

Esses efeitos, como, por exemplo, o efeito fotoelétrico no caso de radiação eletromagnética e colisão inelástica com elétrons fortemente ligados no caso de radiação particulada, podem ser resumidos como transferência de energia para o meio, resultando na ionização dos átomos constituintes dos materiais absorvedores. Esses efeitos podem conduzir o átomo para um estado excitado até que um estímulo seja dado ao material fazendo com que retornem ao estado fundamental, liberando o excesso de energia de tal forma que seja possível converter a energia transferida em dose absorvida (Okuno e Yoshimura, 2010).

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) possibilita identificar a estrutura cristalina do material como os parâmetros da estrutura e os defeitos. No método de difração de raios X de amostras em pó, um feixe monocromático de raios X atinge a amostra pulverizada, que deve ter cristais arranjados aleatoriamente em todas as orientações possíveis, para evitar o favorecimento de planos de difração específicos nas medições.

Quando um feixe paralelo de raios X incide em um material cristalino, ocorre o fenômeno de difração. A diferença de caminho óptico (FIGURA 10) entre os raios difratados 1', 2' e 3' resulta em interferências destrutivas ou construtivas, conforme o ângulo de incidência do feixe (θ), o comprimento de onda da radiação (λ) e a distância entre os planos atômicos (d_{int}) de uma mesma família $\{hkl\}$.

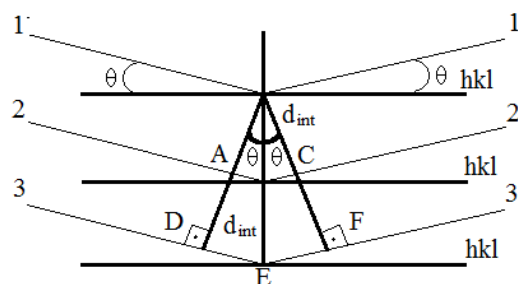


FIGURA 10 – Representação esquemática do caminho óptico de raios X ao longo de planos (hkl) em meio cristalino. Adaptado de WARREN (1969).

A condição de interferência construtiva dos feixes de raios X difratados é dada pela Equação de Bragg:

$$2d_{\text{int}} \sin\theta = n_i \lambda \quad (2.2)$$

onde n_i é um número inteiro. Portanto, a interferência construtiva ocorre sempre que a diferença do caminho óptico entre os raios difratados por dois planos consecutivos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. A relação entre a distância dos planos (hkl) com o parâmetro de rede, a , de uma rede cúbica é dada por:

$$d_{\text{int}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

onde h , k e l são os índices de Miller.

Diferenciando-se a Equação de Bragg, tem-se que:

$$\frac{\Delta d_{\text{int}}}{d_{\text{int}}} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta \theta}{\tan\theta} \quad (2.4)$$

Desta equação fica evidente que, para poder observar variações $\frac{\Delta d_{\text{int}}}{d_{\text{int}}}$ da ordem de 10^{-5} , o feixe de raios X deve possuir tanto uma divergência, $\Delta\theta$, como variações no comprimento de onda, $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, menores que 10^{-5} .

A DRX pode ser aplicada em diversas áreas das ciências para se determinar fases cristalinas presentes na amostra. Melo (2007), em seu estudo, determinou a presença, somente, das fases tremolita, rodonita e diopsídio em suas amostras.

Em materiais polimórficos, como no caso dos carbonatos de cálcio, a identificação das fases se faz necessária, pois as propriedades físicas e químicas dos materiais estão relacionados a sua estrutura. Bhatti et al. (2008) determinaram a fase aragonita como a predominante em todos os crustáceos estudados. No caso de conchas, além da fase predominante também ser aragonita, encontraram uma pequena quantidade de quartzo juntamente com calcita. Yoon et al. (2003) estudaram as propriedades físico-químicas de amostras de casca de ostra; verificaram como fase predominante a calcita.

2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva que permite a análise multielementar quali-quantativa baseada na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando

excitada, que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos ($Z > 13$) que a constituem.

A interação dos raios X com os átomos das amostras resulta na ionização desses átomos ejetando elétrons dos orbitais mais internos, produzindo dessa forma vacâncias que são preenchidas com elétrons de camadas mais externas quase que instantaneamente. No processo de preenchimento da vacância, fótons de raios X são emitidos com energias características dos materiais da amostra, possibilitando a identificação dos elementos que a constituem. Desta forma, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

A FRX é de grande utilidade na análise de rochas e minerais, sendo especialmente recomendada para a determinação dos constituintes presentes em grande quantidade na ordem de parte por milhão, para os quais a espectroscopia óptica se mostra deficiente.

Para o estudo das propriedades termoluminescentes e de ressonância paramagnética eletrônica de amostras de diopsídio, Mamani (2007) determinou as quantidades de elementos por meio da técnica de FRX. Além de verificar os elementos constitutivos do diopsídio (SiO_2 - 55,81% mol, CaO - 23,47% mol e MgO - 18,03% mol) também encontrou várias impurezas na sua composição. Os elementos mais abundantes, além dos citados, foi Al_2O_3 (1,56% mol), Fe_2O_3 (0,57% mol) e K_2O (0,44% mol), dentre outros em quantidades menores.

Nas análises realizadas com amostras de rodonita, Paião (2005) verificou que, além de SiO_2 e MnO , outros óxidos, tais como: CaO , MgO , Fe_2O_3 e Al_2O_3 em quantidades que vão de 1,7% e 9,0% em massa, participam da estrutura cristalina. Outros elementos, como P, Ti e Zn, também estão presentes, porém em quantidades pequenas.

2.6 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN)

A análise por ativação neutrônica (AAN) é um método nuclear de análise quantitativa e qualitativa que possibilita o estudo em amostras líquidas e sólidas. As amostras são expostas a um fluxo de nêutrons e são produzidos núcleos radioativos. Esses núcleos radioativos decaem e emitem partículas beta e radiação gama, cuja energia é característica para cada nuclídeo. A comparação da intensidade desses raios gama com os

emitidos por um padrão permite a medida quantitativa e de concentração de vários núclídeos.

A medição da taxa de contagem (R) da radiação gama proveniente do decaimento de um isótopo específico na amostra irradiada pode ser relacionada com a quantidade (n) original do isótopo estável na amostra, de acordo com a seguinte equação:

$$R = \varepsilon I_{\gamma} A = \varepsilon I_{\gamma} n \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \quad (2.5)$$

onde

R = taxa de contagem da radiação gama (cps)

A = atividade absoluta do isótopo ^{A+1}Z na amostra

ε = eficiência absoluta do detector

I_{γ} = abundância absoluta de radiação gama

ϕ = fluxo de nêutrons (nêutrons.cm⁻².sec⁻¹)

σ = seção de captura de nêutrons (cm²) para isótopos AZ

λ = constante de decaimento (s⁻¹) por isótopo ^{A+1}Z

t_i = tempo de irradiação (s)

t_d = tempo de decaimento (s)

Se o fluxo de nêutrons, a seção de captura de nêutrons, a eficiência absoluta do detector e a abundância absoluta de radiação gama são conhecidos, o número de átomos do isótopo AZ nas amostras pode ser calculada diretamente. Em muitos casos, porém, um padrão é irradiado e avaliado nas mesmas condições que as amostras, e a massa do elemento nas amostras ($W_{amostra}$) é obtida, comparando-se as medições da taxa de contagem para a amostra e para o padrão, por meio da seguinte relação:

$$W_{amostra} = W_{padrão} \cdot \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} \quad (2.6)$$

onde

$W_{amostra}$ = massa do elemento na amostra (g)

$W_{padrão}$ = massa do elemento no padrão (g)

$R_{amostra}$ = taxa de contagem de radiação gama na amostra (cps)

$R_{padrão}$ = contagem da taxa de radiação gama no padrão (cps)

A sensibilidade e a exatidão dependem da concentração de elementos e dos radionuclídeos presentes. A exatidão está geralmente entre 2% a 10% do valor obtido, dependendo do elemento analisado e de sua concentração na amostra. O limite de detecção

para um elemento particular depende da medição da taxa de contagem (R) da radiação gama e da radiação de fundo (Win, 2004).

Uma das vantagens da técnica de AAN está no fato da amostra não precisar de uma preparação prévia, livrando-a de contaminações na preparação para a análise e por ser uma técnica não destrutiva. A análise por ativação de nêutrons é muito empregada na determinação de impurezas em metais e ligas, em estudos de cerâmicas, na agricultura e no estudo de estrutura molecular.

Melo (2007) determinou, em amostras de jade e em silicatos, a presença de inúmeros elementos traços. Os mais abundantes foram: Na, Ce, Cr, Zn e Co.

2.7 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica que possibilita analisar a estrutura dos sistemas moleculares ou íons que contenham elétrons não pareados e portanto uma degenerescência de spins no estado fundamental na ausência do campo magnético. Esta técnica pode fornecer informações sobre a simetria nas vizinhanças do íon paramagnético e sobre a natureza das ligações com os vizinhos ligantes próximos.

Os materiais são formados por átomos de mesmos elementos ou elementos diferentes que permanecem numa posição fixa ou quase fixa na rede cristalina, dependendo do tipo de interação entre os elétrons. Os elétrons são entidades consideradas classicamente como esferas muito pequenas carregadas negativamente e que giram em torno do seu próprio eixo. Devido a esse movimento, gera-se um campo magnético em torno do elétron na direção do eixo de rotação, criando um momento angular rotacional \vec{S} , que é o spin do elétron e, conseqüentemente, um momento magnético $\vec{\mu}$, que é proporcional a \vec{S} . Dessa forma, $\vec{\mu} = \gamma\vec{S}$, onde γ , que recebe o nome de razão giromagnética, é igual a $g\hbar/2mc$, onde g é o fator de desdobramento espectroscópico, que é igual a 2,0023 para o elétron livre.

Como visto anteriormente, ao ser exposto à radiação ionizante, o material é ionizado criando pares de elétrons-buracos. Esses elétrons são capturados pelas armadilhas e dão origem a átomos ou complexos moleculares com excesso de elétrons (ou excesso de buracos) com momento magnético diferente de zero.

Na FIGURA 11 são mostradas três situações de spins não pareados, no interior de um material (Ikeya, 1993). Em (a) os spins eletrônicos têm orientação aleatória devido à ausência de campo magnético. Em (b) os spins eletrônicos encontram-se alinhados paralelamente ou antiparalelamente devido à aplicação de um campo \vec{H} externo. Em (c),

devido à aplicação de uma microonda ressonante, os spins eletrônicos podem inverter sua posição absorvendo energia, $h\nu_0$, proveniente da microonda ressonante, originando a ressonância paramagnética eletrônica.

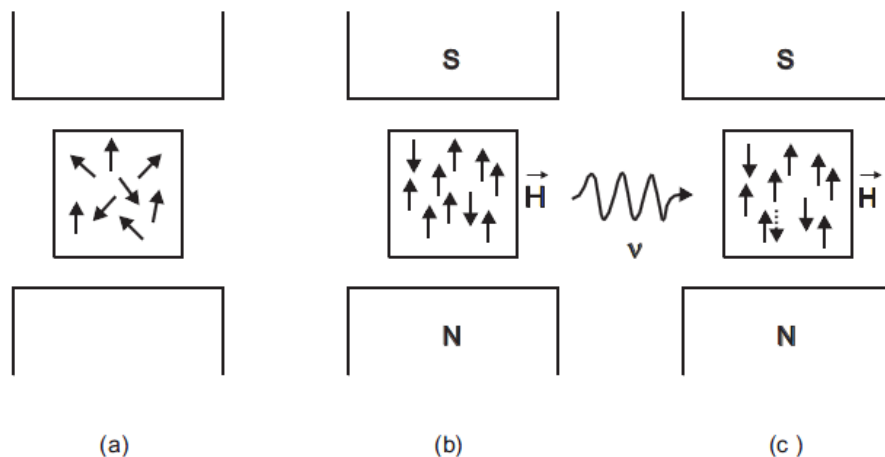


FIGURA 11 – (a) Spins orientados aleatoriamente devido à ausência de campo magnético; (b) na presença de um campo magnético H os spins se orientam pelo efeito Zeeman; (c) inversão dos spins devido à presença de uma microonda apropriada (Ikeya, 1993)

O espectro de RPE é geralmente registrado na forma da primeira derivada $\frac{dP}{dH}$ em função de H , devido à maior distribuição das linhas individuais, num espectro complexo, e à conveniência técnica de registrar a primeira derivada. A intersecção da derivada com a linha zero (eixo das abscissas) corresponde ao valor do campo magnético de ressonância. O fator g de separação espectrocópica de um sinal de RPE é um parâmetro muito importante, quando se analisa um espectro de RPE. Os elétrons não pareados, em diferentes ambientes, têm valores ligeiramente diferentes de g (o fator g de um elétron livre sem movimento orbital é 2 e com correção relativística possui o valor 2,0023), e essa pequena diferença pode servir para identificar os diferentes centros paramagnéticos. A variação do fator g é devida, indiretamente, à interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento magnético orbital, isto é, à interação spin-órbita.

O fator g é definido por $h\nu = g\beta H$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de oscilação. O fator g expressa a proporcionalidade entre o campo magnético e a diferença de energia entre os níveis. A variação do fator g é devida, indiretamente, à interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento magnético orbital, isto é, à interação spin-órbita.

As medições do valor g e do fator de separação hiperfino fornecem informações a respeito dos estados eletrônicos dos elétrons não pareados e também sobre a natureza da ligação entre os íons e seus vizinhos. Se os ligantes também contêm spin

nuclear diferente de zero, então o spin do elétron interage com o momento magnético do vizinho e um espectro RPE hiperfino é visualizado.

O valor g também depende da orientação da molécula que possui elétrons não pareados com respeito ao campo magnético. No caso da simetria cúbica perfeita, o fator g não possui valor que dependa da orientação do cristal, mas, no caso de baixa simetria do cristal, g varia com a orientação. Há três valores do fator g que correspondem às direções a , b e c do cristal, g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} . No caso tetragonal $g_{xx}=g_{yy}$, que é representado por g_{\perp} e corresponde ao campo magnético perpendicular ao eixo Z . Quando ele é paralelo, o valor é denotado com g_{\parallel} (Farrukh, 2012).

Nos materiais de natureza biogênica, que foram estudados neste trabalho, em sua grande maioria (97% a 99%) são formados de CaCO_3 com estruturas do tipo calcita, aragonita e vaterita. Como afirma Ikeya (1993), o mais comum e frequente exemplo de linhas hiperfinas em minerais é o spin nuclear do Mn^{2+} . O Mn e o Fe fazem parte dos metais de transição do grupo $3d$ e exibem diferentes padrões de sinal RPE que dependem do seu spin eletrônico e do ambiente cristalino. O Mn(II) e o Fe(II) , com configuração d^5 , possuem a configuração $s = 5/2$ e exibem cinco linhas correspondentes às transições $|\pm 5/2\rangle \rightarrow |\pm 3/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ e $|+1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$. No caso do ^{55}Mn , cada uma das cinco transições dará origem a seis linhas hiperfinas. No caso de amostra em pó, geralmente pode-se observar somente as seis linhas correspondentes à transição $|+1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$ (Farruck, 2012).

Num estudo comparativo de espectros de RPE em exoesqueletos de corais e em casca de molusco, Seletchi e Dului (2007) encontraram, além dos picos devido ao Mn^{2+} , espécies paramagnéticas importantes no espectro de RPE dos carbonatos, como radicais CO_2^- , CO_3^{3-} , CO_3^- , SO_2^- e SO_3^- num intervalo de g entre 2,0010 e 2,0062. Miki e Kai (1990) atribuíram o sinal RPE em 2,0007, induzido pela radiação, à rotação dos íons SO_2^- .

Sharaf e Hassan (2004) e Hassan e Sharaf (2005) estudaram as propriedades dosimétricas de corais e concluíram em seus trabalhos que o sinal de RPE em 2,0006 parece possuir características dosimétricas tais como resposta linear com a dose, além do desvanecimento do sinal à temperatura ambiente ser desprezível, e com um intervalo de tempo de armazenamento de $(8,0 \pm 1,6)10^5$ anos.

Em amostras de cascas de ostra não irradiadas, a análise de RPE mostrou dois picos com $g_1=(2,001 \pm 0,001)$ e $g_2=(1,997 \pm 0,001)$ (Raffi et al., 1996) ao lado do pico mais intenso originado pela presença do Mn^{2+} . Após irradiação, Raffi et al. (1996) encontraram

$g_3=(2,0028\pm 0,0001)$, $g_4=(2,0003\pm 0,0002)$ e $g_5=(1,9976\pm 0,0001)$, que são atribuídos ao radical CO_2^- . Num outro estudo realizado em casca de alguns moluscos, Narasimhulu e Rao (2000) identificaram a presença de Fe^{2+} e traços de íons de Mn^{2+} . Como nesses biominerais não existe somente uma estrutura do $CaCO_3$, em seu estudo eles procuraram identificar diferenças entre as camadas da casca de ostra e encontraram íons de Mn^{2+} tanto na estrutura da calcita como na da aragonita.

Calderon et al. (1984), em seu estudo com calcita natural, propuseram um novo modelo para os defeitos causados pela radiação bem como para o processo TL, através de seus estudos com espectroscopia RPE, no qual os buracos são armadilhados por impurezas e os elétrons armadilhados em deslocamentos na forma de CO_3^{3-} .

Apesar de Mn ser um elemento presente nos carbonatos e nos silicatos, dependendo de sua valência, ele pode ou não surgir no espectro RPE. Köseaglu et al (2004) atribuem a falta do surgimento das linhas nos espectros RPE à sua valência 3+, o que o torna um material diamagnético e portanto não surge no espectro RPE.

A rodonita contém em seu estado natural (Mn, Ca, Fe e Mg)SiO₃ principalmente Mn^{2+} e Mn^{3+} . Em estudos realizados em silicatos, mais precisamente em rodonita, Paião (2005) encontrou uma linha larga e intensa em $g = 1,988$ com forte interação entre os íons de Mn^{2+} . Verificou ainda que os espectros de RPE não sofrem alterações devido à irradiação, mesmo em doses altas. Mamani (2007), em seu trabalho com amostras naturais de diopsídio, verificou sinais que foram identificados como sendo devidos ao Fe^{3+} , além da presença do Mn^{2+} , onde os sinais não variam com a exposição à radiação gama e nem com calor. Em estudos realizados em actinolita, Gopal et al. (2004) identificaram dois picos no espectro de RPE, sendo um em aproximadamente $g=2,0$ e outro em aproximadamente $g=4,3$, atribuídos à presença de Mn^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente.

Melo (2007), em seu trabalho sobre as propriedades dosimétricas de inossilicatos, submetidos à radiação gama, pela técnica de RPE, concluiu que o sinal RPE que cresce com a dose de radiação gama corresponde ao centro CO_2^- ; estes centros são formados devido ao armadilhamento de um elétron durante a irradiação por uma vacância de um dos átomos de oxigênio do radical carbonato CO_3^{2-} .

2.8 ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A técnica de espectrofotometria de absorção óptica (AO), aliada à técnica de RPE, é uma técnica muito sensível para a confirmação dos estados de oxidação dos metais

de transição e na determinação dos locais de simetria dos ligantes vizinhos. A espectrofotometria de absorção óptica pode ser considerada um método direto e, às vezes, simples para se prever a estrutura de banda de semicondutores por meio do espectro de absorção. Neste processo, um fóton de energia conhecida excita um elétron de um estado de menor energia para um estado de maior energia. A absorção da luz é expressa em termos do coeficiente α (hv), definido como:

$$dI = -\alpha I dx \quad (2.7)$$

onde I é a intensidade da luz e x a espessura do absorvedor atravessada pela luz de intensidade I.

O coeficiente de absorção α (hv) para fóton de energia hv é proporcional à probabilidade P_{if} para transições do estado inicial para o estado final e a densidade de elétrons no estado inicial, n_i , e também da densidade de estados finais, n_f . Esse processo deve ser somado para todas possíveis transições entre os estados separados por uma diferença de energia igual a hv. As transições eletrônicas entre os estados de energia inicial e final podem ser do tipo transições por absorção fundamental, transições de alta energia, absorção de éxcitons, absorção por armadilhas isoeletrônicas, transições entre as bandas de valência e de condução com níveis de impureza, transições entre aceitador e doador, transições intrabandas, absorção por cargas livres pela rede, absorções vibracionais de impurezas e absorção assistida por elétrons “quentes” (Pankove, 1971).

Em materiais naturais podem existir inúmeros elementos que, como impurezas, fazem parte da estrutura cristalina desses materiais. Nos biominerais, algumas dessas impurezas fazem parte da família dos elementos de transição. Esses elementos atuam como espécie absorvedora e sua assinatura no espectro (banda característica) de absorção depende da sua localização na rede cristalina e da sua composição. Os cátions da primeira série dos elementos de transição são responsáveis pela coloração e espectro de rochas devido a sua relativa abundância, sua valência e seu raio iônico que permite que esses íons ocupem locais na estrutura cristalina do material matriz (Burns, 1985).

Muitos estudos envolvendo minerais e biominerais utilizando absorção óptica, nas regiões do infravermelho (IR) e do ultravioleta-visível (UV-VIS), têm demonstrado a presença de íons de Fe e Mn. Os resultados demonstram uma forte contribuição de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em limistone e dolomita e a presença da banda 10Dq na região do IR próximo do espectro óptico, confirmando a natureza tetraédrica do Fe^{2+} em ambas as amostras (Gunasekaran S. e Anbalagan G., 2008). Em amostras de casca de *Mytilus conradinus*, Narasimhulu e Rao (2000) atribuíram as assinaturas do espectro da banda na região do IR

ao íon molecular CO_3^{2-} em diferentes simetrias. Naidu et al. (1992) observaram seis bandas nos espectros de absorção em amostras de cascas de *Lamellindes marginalis* atribuídas a transições do estado fundamental ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ para ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$, ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$ e ${}^4\text{E}_g(\text{G})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$, ${}^4\text{E}_g(\text{D})$ e ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, sugerindo que em CaCO_3 o Mn^{2+} forma impurezas substitucionais em locais de Ca^{2+} . Os espectros de absorção em amostras de *Pelecypode shell* realizadas por Reddy et al (2008) têm demonstrado a presença de Mn^{2+} em um ambiente de octaedro, cujas transições estão sumarizadas na TABELA 5.

TABELA 5 - Posições de bandas de absorção observadas e calculadas correspondentes a transições dos íons de Mn^{2+} .

Picos	Número de onda (cm^{-1})		Transições de ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
	Observado	Calculado	
A ¹	17850	17881	${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$
B ¹	21735	21873	${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$
C ¹	24385	24374	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$
D ¹	27015	26933	${}^4\text{T}_{1g}(\text{A})$
E ¹	28565	28563	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
F ¹	32250	32373	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
A ²	17725	17771	${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$
	19450	---	${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{A}_1$ do Mn^{3+}
B ²	22069	21827	${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$
C ²	24443	23999	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{E}_g(\text{D})$
D ²	26659	26715	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
E ²	28081	28233	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
A ³	17665	17710	${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$
B ³	21070	21512	${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$
C ³	23045	23473	${}^4\text{E}_g(\text{G})$, ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$
D ³	26460	26190	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
E ³	27700	27727	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
F ³	37340	37700	${}^4\text{A}_2(\text{G})$
G ³	47970	CT	--

1 - Naidu et al. (1991); 2 - Raju et al. (2002); 3 - Reddy et al. (2008)

Como pode ser visto na TABELA 5, em geral, as energias dos níveis dos íons no cristal podem ser determinadas pela posição das bandas de absorção no espectro óptico;

estas energias são frequentemente expressas em elétrons-volt (eV) ($1\text{eV} = 1,6022 \times 10^{-19}\text{J}$), mas para uma definição mais exata da posição das bandas de absorção é mais conveniente utilizar o comprimento de onda λ da luz que a originou (geralmente expresso em $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) ou o número de onda $\bar{\nu}$ (geralmente expresso em cm^{-1}). Tem-se as seguintes relações entre as unidades das grandezas utilizadas em espectrofotometria óptica:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240(\text{eV})}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{e} \quad \bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda} \quad (2.8)$$

2.9 LUMINESCÊNCIA

Alguns materiais, quando submetidos à radiação eletromagnética, são capazes de armazenar energia por meio de transições eletrônicas, onde elétrons são armadilhados em defeitos criados naturalmente ou artificialmente. Esse tipo de fenômeno ocorre devido à presença de impurezas e defeitos doadores e/ou aceitadores de átomos ativadores no cristal, o que origina níveis de energia localizados na banda proibida do material. Esses níveis são fundamentais no armadilhamento de cargas, que, quando ocupados, dão origem a estados metaestáveis. Contudo, para essas cargas se recombinarem com um buraco, elas devem ser transferidas para a banda de condução. Esse processo pode ser estimulado por um campo elétrico, por luz ou simplesmente aquecendo-se o material, podendo então resultar na emissão de energia em forma de luz. Na FIGURA 12 estão representados, além da fotoluminescência, outros fenômenos que envolvem a emissão de luz e de elétrons.

Na FIGURA 12, de acordo com Tsukamoto et al. (2010), na transição (1) os elétrons são liberados das armadilhas pela absorção de fótons, mas sua emissão resulta de uma excitação térmica adicional; esse processo é chamado de emissão foto-termoestimulada. Na transição (2), chamada de fotoemissão não estacionária, a liberação das armadilhas e a emissão ocorrem de uma única vez induzida pela absorção de um fóton. A transição (3) representa a emissão foto-fotoestimulada na qual os elétrons liberados e a emissão resultam da absorção de um fóton, mas em dois processos. Na transição (4) os elétrons liberados pela energia térmica e subsequente emissão de exoelétrons requer a absorção de um fóton e é chamado de emissão termo-fotoestimulada. A 5ª e última transição será tratada em uma seção deste trabalho, pois se trata do processo de emissão termo-termoestimulada, que é observada durante as medições de emissão exoeletrônica estimulada termicamente, na qual a energia térmica é suficiente para liberar os elétrons das armadilhas e então vencerem a função trabalho.

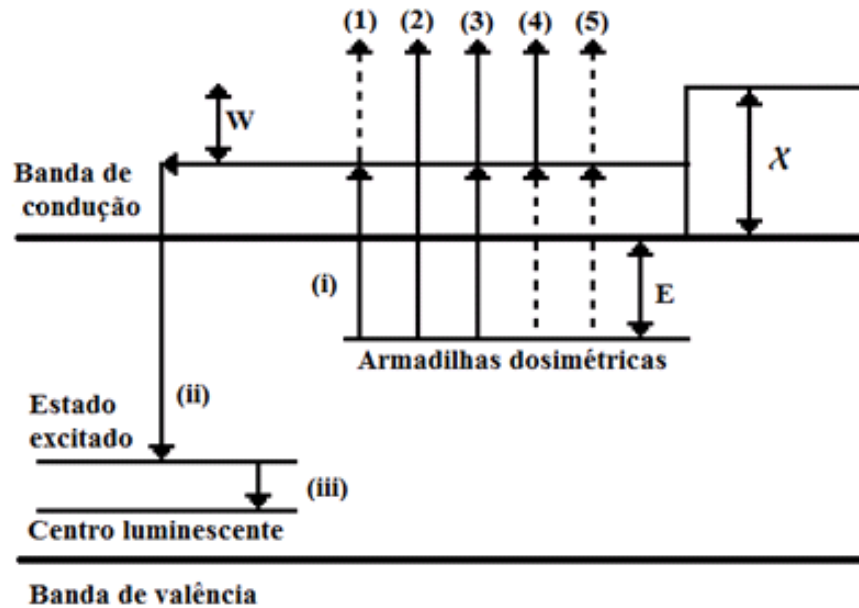


FIGURA 12 – Modelo de banda descrevendo a geração de exoeletrons e luminescência em materiais de intervalo largo. A absorção de fótons (setas cheias) e fônons (setas pontilhadas) permite que o elétron escape da armadilha dosimétrica de profundidade E , para a banda de condução, processo (i). Logo após, o elétron sofrerá recombinação em centros luminescente (processo (ii) ou recebe mais energia óptica ou térmica (W) para vencer a função trabalho (χ) da superfície e escapa do cristal. Se o centro luminescente tem um estado excitado, haverá emissão de luz (luminescência) seguida de uma desexcitação desse estado para o estado fundamental (processo (iii)). O mecanismo de ejeção do exoeletrón da armadilha é (1) emissão foto-termoestimulada, (2) fotoemissão não estacionária, (3) emissão foto-fotoestimulada, (4) emissão termo-fotoestimulada e (5) emissão termo-termoestimulada (Tsukamoto et al., 2010)

A luminescência pode ser separada em dois grupos, dependendo da duração do sinal luminescente, em fluorescência e fosforescência. De acordo com o modelo de Jablonski de 1935, citado por Vij (1998), os centros luminescentes de sólidos são elevados ao seu estado excitado e por meio da absorção da energia da radiação. O retorno ao estado fundamental f ocorre com a emissão de luz chamada de fosforescência (FIGURA 13 a). O sistema excitado também pode realizar uma transição para um nível metaestável, onde ele permanecerá até retornar ao estado excitado e , tendo recebido uma quantidade de energia E e finalmente retornar ao estado fundamental f , dando origem à fosforescência (FIGURA 13 b). A fluorescência independe da temperatura enquanto a fosforescência depende da temperatura de estimulação.

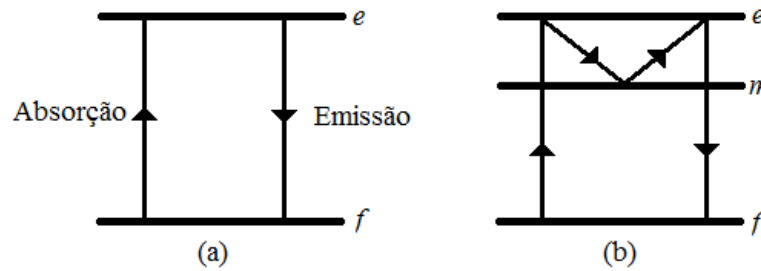


FIGURA 13 - Modelo de Jablonski para (a) fluorescência e (b) fosforescência. As letras *e*, *m* e *f* significam estado excitado, estado metaestável e estado fundamental, respectivamente. Adaptado de Vij (1998).

A emissão fosforescente possui um atraso no tempo dado por τ que é igual ao tempo em que o sistema permanece no estado metaestável, *m*, ou armadilhado. No caso da energia necessária para liberar o sistema do estado metaestável, *m*, para o estado excitado, e ser térmica, a seguinte relação torna-se verdadeira:

$$\frac{1}{\tau} = s.e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.9)$$

onde *s* é uma constante, *k* é a constante de Boltzmann e *T* é a temperatura absoluta. No caso em que $\tau \geq t$, onde *t* é o tempo que o sistema permanece no estado excitado, e é igual a aproximadamente 10^{-8} s (Vij, 1998).

A recombinação radioativa dessas cargas pode fornecer uma ferramenta útil em dosimetria, tanto pessoal quanto ambiental, em datação arqueológica e em dosimetria de doses altas.

2.9.1 TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

A fosforescência e a termoluminescência são devidas a um único e mesmo processo; os fenômenos diferem somente no incremento da temperatura durante a emissão, sendo a fosforescência independente do incremento na temperatura e a termoluminescência dependente.

A termoluminescência (TL) é um fenômeno que pode ser dividido em dois estágios principais: estágio 1, onde ocorre a perturbação do sistema do equilíbrio para um estado metaestável, e estágio 2, onde ocorre a relaxação termicamente estimulada do sistema para a volta ao equilíbrio (FIGURA 14).

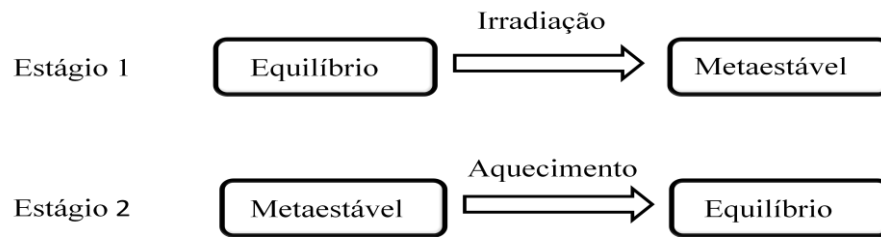


FIGURA 14 - Representação esquemática dos dois primeiros estágios do processo de termoluminescência. O primeiro envolve o armazenamento da energia da radiação induzindo o estado metaestável. O segundo envolve o retorno do sistema ao equilíbrio por meio do estímulo térmico. Durante esse estágio ocorre a emissão de luminescência, dependente de quanta energia foi inicialmente absorvida. (Adaptado de McKeever, 1985).

No estágio 1 necessariamente ocorre absorção de energia devido a uma fonte externa, como por exemplo radiação ionizante ou radiação não ionizante (como a luz ultravioleta), levando o material a um estado de falta de equilíbrio. O objetivo principal da dosimetria TL é determinar a quantidade de energia, por unidade de massa, que foi absorvida pelo material no processo. A energia armazenada é liberada aquecendo-se o material e a intensidade da luz emitida é medida. A emissão de luz (luminescência) resulta da relaxação de cargas eletrônicas excitadas, ou estados metaestáveis, para a configuração de estado fundamental. A relaxação ocorre com a recombinação de elétrons e buracos. Uma representação esquemática do modelo fenomenológico, que descreve esse processo, pode ser vista na FIGURA 15.

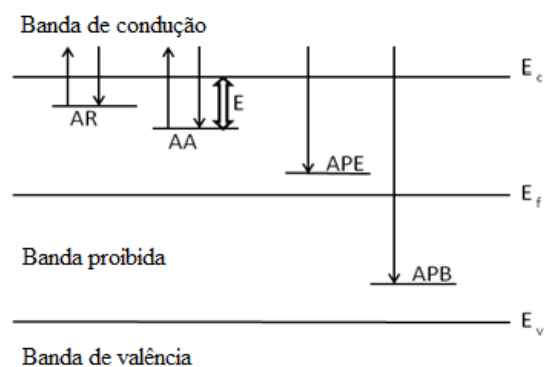


FIGURA 15 - Modelo fenomenológico da liberação termoestimulada de elétrons armadilhados em níveis localizados para níveis de energia E_c - E . Os elétrons livres podem ser rearmadilhados ou recombinar-se com buracos armadilhados. Se a recombinação for radiativa, resulta a emissão TL. AR = armadilhas rasas; AA = armadilhas profundas; APE=armadilhas profundas de elétrons; APB = armadilhas profundas de buracos; E_c e E_v definem as bandas de condução e valência respectivamente e E_f é a energia de Fermi.

Adaptado de McKeever et. al (1995).

O processo de recombinação resulta na emissão de um fônon (recombinação não radioativa) ou de um fóton (recombinação radiativa). O modelo mais simples sobre a TL considera que a irradiação produz elétrons livres e buracos e que alguns deles são

armadilhados em níveis de energia dentro de bandas proibidas. Os elétrons armadilhados podem ser termicamente promovidos para a banda de condução (1) e então recombinar-se com cargas armadilhadas de sinal oposto (3). O modelo mais simples para TL consiste de um único nível de elétrons e um único nível de buracos (FIGURA 16).

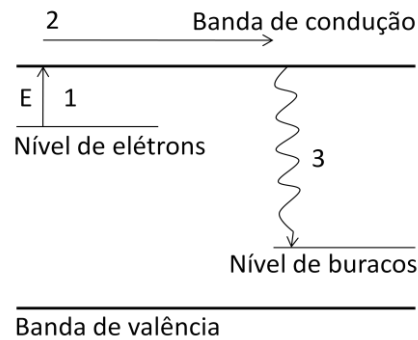


FIGURA 16 - Modelo simples para termoluminescência. Os processos numerados de 1, 2 e 3 são: 1, excitação do elétron para banda de condução; 2, o elétron "livre" caminha pela banda de condução até se recombinar com um buraco (3). (Kirsh, 1992).

A probabilidade que o elétron tem de escapar das armadilhas de profundidade E , à temperatura T , por unidade de tempo, é dada por:

$$p = s.e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.10)$$

onde: p = probabilidade de um elétron ser capturado

s = fator de frequência

E = energia de ativação

k = constante de Boltzmann

T = temperatura da amostra.

O fator de frequência, s , está relacionado com a frequência do elétron armadilhado, à mudança de entropia associada com a carga liberada e à energia de ativação E e com a separação entre a armadilha e a banda de condução. O aumento de temperatura faz com que a taxa de recombinação aumente, já que mais cargas armadilhadas são liberadas. Após atingir um máximo, o sinal TL diminui conforme as armadilhas vão sendo esvaziadas. A curva TL é então obtida somente com um pico, neste exemplo simples, como pode ser visto na FIGURA 17.

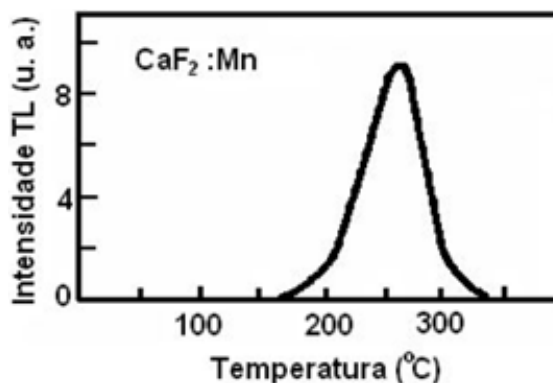


FIGURA 17 - Curva de emissão TL de $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ após uma irradiação com fonte de ^{60}Co (Sunta, 1984).

Em um processo de emissão TL pode haver diferentes níveis de armadilhas, gerando picos TL a temperaturas diferentes, que se relacionam com grupos de armadilhas de diferentes profundidades, isto é, sua forma pode variar de um material para o outro dependendo da energia de ativação E , do fator de frequência s , da concentração de armadilhas, da dose recebida e do tipo de radiação.

A descrição matemática das emissões TL pode ser complexa, devido aos inúmeros fatores existentes para a descrição do fenômeno. Dentre os modelos estão o de primeira ordem (Randall e Wilkins, 1945), o de segunda ordem (Garlik & Gibson, 1948) e o de ordem geral (Rasheedy, 1993).

Os modelos se diferenciam, de uma forma simples, no processo dos elétrons desarmadilhados durante o aquecimento serem novamente armadilhados. Na cinética de primeira ordem os elétrons possuem probabilidade praticamente nula de serem recapturados pelas armadilhas; nesse caso, as armadilhas seriam monoenergéticas e a intensidade TL proporcional à diminuição da concentração de elétrons aprisionados com o tempo. A quantidade de população inicial de armadilhas não altera a posição ou a forma das curvas de emissão termoluminescente mudando apenas a escala de intensidade da emissão. No modelo de segunda ordem, mesmo considerando a existência da probabilidade de recombinação, esta é muito menor do que a de recaptura; adicionalmente, considera-se que as seções de choque de recaptura e de recombinação são iguais e que a ocupação das armadilhas está longe da saturação; finalmente, ainda é levada em consideração a conservação de carga na condição de quase-equilíbrio. O modelo de ordem geral, proposto por May e Partridge (1964), apresenta uma dificuldade em se dar um significado para um dos parâmetro (s' , da condição $s''=s' n_0(b-1)$) presente no desenvolvimento empírico para a equação de ordem geral, cuja dimensão varia de acordo com a cinética envolvida. Porém,

Rasheedy (1993) propõe uma nova forma para o modelo que resolve o problema com as dimensões.

O conhecimento de algumas propriedades TL do material faz-se necessário para que sua utilização em dosimetria da radiação, e em datação arqueológica e geológica, seja possível. McKeever (1988) e Chen e McKeever (1997) propuseram, dentre os vários métodos de análise, um dos métodos mais importantes para análise das curvas TL. Esta análise permite determinar o modelo apropriado, extrair parâmetros que são relacionados com a estrutura interna do material, dentre os quais os mais importantes são a energia de ativação, o fator pré-exponencial ou fator de frequência e a ordem da cinética. Contudo, devido às dificuldades inerentes a cada método, a recomendação é que as curvas sejam analisadas sempre por mais de um método em várias condições experimentais, variando-se a dose e a taxa de aquecimento, comparando-se os resultados.

Os materiais artificiais ou naturais, como o $\text{CaF}_2:\text{Mn}$, são utilizados em dosimetria TL nas mais diversas áreas que fazem uso da radiação ionizante. Contudo, esses materiais devem, necessariamente, satisfazer a algumas propriedades que os habilitem a tais aplicações. No entanto, ainda é um desafio encontrar um material que seja aplicado a todos os campos de radiação e a todos os intervalos de energia de radiação. Os materiais naturais, como silicatos, existentes abundantemente na natureza, e os carbonatos de cálcio vêm sendo estudados.

Nos minerais de carbonatos de cálcio, considera-se, em geral, a presença de Mn^{2+} como sendo o principal responsável pela emissão TL (Sunta, 1984). Medlin (1964) e Nambi e Mitra (1978) mostraram que a calcita com impurezas de Mn^{2+} é um forte emissor TL com máximo em aproximadamente 90°C e com outros picos satélites nos intervalos de 150°C a 175°C , 215°C a 230°C e 320°C a 330°C . O espectro de emissão TL devido à presença de Mn^{2+} é responsável por uma banda larga em aproximadamente 630 nm (Medlin, 1964; Nambi e Mitra, 1978). A calcita apresenta linearidade acima de 2 kGy, seguida pela sublinearidade para altas doses. Carmichael et al. (2002) sugeriram que em amostras de casca de ostra o espectro de emissão TL é dominado pela presença de Mn^{2+} , com máximo de emissão em aproximadamente 175°C . Em estudos mais recentes, Duller et al. (2009) verificaram que o sinal TL da calcita é dominado pelos picos em aproximadamente 100°C , 270°C e 340°C , com uma forte emissão em aproximadamente 600 nm, onde muitas dessas emissões são associadas à presença de Mn^{2+} .

Na aragonita, assim como na calcita, o elemento principal responsável pela ativação da TL é o Mn^{2+} . Os dois picos TL deste material encontram-se em

aproximadamente 180°C e 250°C. Contudo, a termoluminescência da aragonita é confinada a temperaturas abaixo de 300°C devido à transformação da aragonita em calcita em temperaturas entre 300°C e 400°C (Medlin, 1961). Este autor ainda verificou que o principal inibidor do sinal TL na aragonita é o Fe^{2+} , além de Co^{2+} e Ni^{2+} de importância menor.

Os inossilicatos, da família dos silicatos, possuem curvas de emissão TL muito semelhantes. Melo (2007) observou, em amostras de silicatos+Teflon, dois picos de emissão TL em 115°C e 210°C, concluindo que o pico principal em 210°C é o pico dosimétrico. Para a rodonita foi determinada a dose mínima detectável em aproximadamente 22mGy e uma menor dependência da resposta TL à radiação gama e X. Ainda em seus estudos, Melo (2007) verificou o comportamento linear no intervalo de dose de 0,5Gy a 1kGy; acima de 10kGy, identificou-se supralinearidade da resposta TL.

Paião (2005) verificou que as curvas de emissão TL de amostras de rodonita natural, irradiadas entre 0,1kGy e 50kGy, apresentaram picos TL em 140°C, 250°C, 280°C, 335°C e 460°C e que esses picos são responsáveis somente por três tipos de impurezas. Dentre essas impurezas, novamente o Mn^{2+} surge como o principal ativador e o Fe^{2+} como o principal supressor do sinal TL. Além do Mn^{2+} , ele sugere a presença de Mn em outras valências na tentativa de explicar as várias bandas observadas em seus estudos.

Nas amostras de diopsídio estudadas por Mamani (2007), foram encontrados impurezas de Fe, Mn e Al, que controlam propriedades importantes. Em amostras naturais, para doses de 50Gy a 10kGy, o pico TL em 160°C cresce linearmente com a dose, sendo que o Mn não afeta a curva de emissão em picos observados entre 130°C e 400°C. O Fe contido nas amostras, assim como em muitos casos, foi um supressor do sinal TL, exceto para o pico em 450°C. Mamani (2007) propôs alguns mecanismos de emissão TL para os cristais de diopsídio para os picos entre 150°C e 250°C, entre 200°C e 300°C e entre 300°C e 400°C.

Em um processo de emissão TL pode haver diferentes níveis de armadilhas, gerando picos TL a temperaturas diferentes, que se relacionam com grupos de armadilhas de diferentes profundidades, isto é, sua forma pode variar de um material para o outro dependendo da energia de ativação E, do fator de frequência s, da concentração de armadilhas, da dose recebida e do tipo de radiação. Isso significa que os parâmetros E e s podem ser determinados a partir da curva de emissão experimental utilizando um método.

2.9.1.1 MÉTODO DE AJUSTE DA CURVA

A análise pelo método do ajuste da curva é usada para determinar os parâmetros E , s , e b por meio de computação numérica baseada em um modelo específico e considerando certas aproximações iniciais para os valores dos parâmetros. Uma curva teórica é então gerada estimando-se os valores dos parâmetros para o pico TL da curva de emissão, o qual deve ser calculado utilizando o método analítico de cinética de primeira ordem ou de ordem geral. As curvas teórica e a experimental são comparadas e então o desvio padrão é calculado entre elas. O procedimento continua mudando-se os valores dos parâmetros até que o menor desvio seja obtido. Os valores calculados dos parâmetros, para um determinado valor mínimo do desvio, são os valores dos parâmetros TL, que melhor ajustam a curva teórica, para o material (Vij, 1998; Pagonis et al, 2006).

2.9.1.2 MÉTODO DA FORMA DO PICO

O modo da curva TL é fortemente influenciado pela ordem da cinética. No método da forma do pico as temperaturas T_m , T_1 e T_2 são, respectivamente, a temperatura do pico, a temperatura à esquerda de T_m ($T_1 < T_m$) e a temperatura à direita de T_m ($T_2 > T_m$) (FIGURA 18) que são dependentes da forma da curva TL e que são utilizadas para relacionar E com todas ou com algumas dessas temperaturas (Chen, 1969a e 1969b; Grossweiner, 1953; Lushchik, 1956).

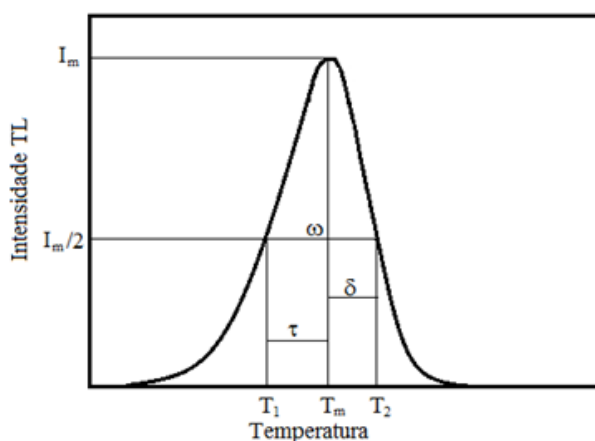


FIGURA 18 - Diagrama representativo dos diferentes valores curva TL para se determinar a energia, E , das armadilhas pelo método da forma do pico. Adaptado de Pagonis et al, (2006).

Os parâmetros mostrados na FIGURA 18 são:

- T_m é a temperatura do pico máximo.
- T_1 e T_2 são, respectivamente, as temperaturas à esquerda de T_m e à direita de T_m , correspondentes à metade da intensidade do pico.

- $\tau = T_m - T_1$ é a largura à meia-altura para o lado da curva de temperatura menor do que T_m
- $\delta = T_2 - T_m$ é a largura à meia-altura para o lado da curva de temperatura maior do que T_m
- $\omega = T_2 - T_1$ é a largura total à meia-altura
- $\mu = \delta/\omega$ é chamado de fator de simetria ou forma geométrica

De acordo com Grossweiner (1953), usando somente a parte ascendente da curva TL, pode-se determinar E para cinética de primeira ordem por meio da Eq.(2.11):

$$E = 1,51 \frac{kT_m T_1}{T_m - T_1} \quad (2.11)$$

enquanto que para a parte descendente da curva TL o valor de E é dado pela Eq (2.12) (Lushchik, 1956):

$$E = \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m} \quad (2.12)$$

Halperin e Braner (1960) realizaram uma aproximação diferente usando T_1 e T_2 da curva TL. Contudo, suas equações requerem um processo iterativo para determinar E.

Para resolver essa dificuldade, um novo método de aproximação foi proposto por Chen (1969 b), que derivou a expressão de ordem geral para determinar E. Seu método não necessita de qualquer processo iterativo e não requer um conhecimento da ordem da cinética, que é determinada usando-se o fator de simetria μ da forma do pico. A sua equação pode ser resumida como:

$$E_\alpha = c_\alpha \frac{(kT_m^2)}{\alpha} - b_\alpha (2kT_m) \quad (2.13)$$

onde α é τ , δ ou ω . Os valores de c_α e b_α são dados pelo conjunto de Eq. (2.14):

$$\begin{aligned} c_\tau &= 1,510 + 3,0(\mu - 0,42) & b_\tau &= 1,58 + 4,2(\mu - 0,42) \\ c_\delta &= 0,976 + 7,3(\mu - 0,42) & b_\delta &= 0 \\ c_\omega &= 2,52 + 10,2(\mu - 0,42) & b_\omega &= 1 \end{aligned} \quad (2.14)$$

com $\mu = 0,42$ para o caso de cinética de primeira ordem e $\mu = 0,52$ para o caso de cinética de segunda ordem. Os valores calculados de c_α e b_α estão sumarizados na TABELA 6.

TABELA 6 - Constantes c_α e b_α da Eq.(2.13), calculados por meio das Eq. (2.14) para o caso de primeira e segunda ordens.

	1ª ordem			2ª ordem		
	ω	τ	δ	ω	τ	δ
c_α	2,52	1,51	0,976	3,54	1,81	1,706
b_α	1,0	1,58	0	1,0	2,0	0

Nesse método é considerado que os máximos dos picos TL mudam se a taxa de aquecimento β for diferente. Para o cálculo do fator de frequência em uma cinética de primeira ordem, β tem grande influência, como pode ser visto na Eq. (2.15):

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s e^{\left(\frac{-E}{kT_m}\right)} \quad (2.15)$$

No caso de cinética de ordem geral, Chen e Winer (1970) determinaram a seguinte relação:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right] e^{\left(\frac{-E}{kT_m}\right)} \quad (2.16)$$

Então pode-se determinar o tempo de vida, independente da ordem da cinética por meio da Eq. (2.17):

$$\tau = s^{-1} e^{\frac{E}{kT}} \quad (2.17)$$

onde T é a temperatura ambiente à qual a amostra está submetida.

2.9.1.3 MÉTODO DA SUBIDA INICIAL

Este método, primeiramente proposto por Garlick e Gibson (1948), pode ser aplicado a cuvas TL que possuem cinéticas de qualquer ordem e é baseado num intervalo de temperatura $T < T_c$, onde T_c é a temperatura na qual a intensidade (I_c) do sinal TL não pode exceder 10% a 15% da intensidade TL máxima (Kivits e Hagebeuk, 1977).

A quantidade de elétrons armadilhados em temperaturas menores do que T_c pode ser considerado praticamente constante, desde que a dependência de $n(T)$ à temperatura de interesse seja desprezada. Portanto, considerando que $n(T)$ seja constante, a emissão TL pode ser descrita por:

$$I(T) \propto e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (2.18)$$

Aplicando-se o método da subida inicial, um gráfico de $\ln(I)$ versus $1/kT$ pode ser obtido e, por meio da análise do gráfico, a energia de ativação, E , pode ser determinada pelo coeficiente angular da curva, sem qualquer conhecimento do fator de frequência s .

Contudo, uma observação deve-se fazer ao se empregar o método da subida inicial. Se o pico TL for uma composição de picos sobrepostos o método não é aplicável. Neste caso é necessário que os picos sejam separados antes de se aplicar o método. No entanto, se a superposição dos picos for grande, a "limpeza térmica" (procedimento que consiste em aquecer a amostra até uma determinada temperatura, T_L , a fim de eliminar picos TL com temperaturas menores do que a temperatura T_L) deixa dúvidas quanto ao uso do método. A "limpeza térmica" pode não eliminar o pico anterior ou então afetar a subida inicial do pico seguinte.

Uma alternativa para solucionar esse problema foi encontrada por Nahum e Halperin (1962), que consiste em realizar vários ciclos de "limpeza térmica", cada vez usando uma temperatura, T_{stop} , mais alta, obtendo dessa forma uma série de gráficos de $I(T)$ para serem analisados pelo método da subida inicial. A curva resultante da energia de ativação E em função de T_{stop} tem, em geral, a forma de escada, embora os degraus não apareçam de forma muito nítida. Este procedimento é muito bem empregado no caso em que os picos TL são suficientemente separados. No caso de energias de ativação muito próximas e quase contínuas, ele enfrenta algumas dificuldades.

No entanto, McKeever (1985), introduziu um método em que, ao invés de E , a temperatura T_m do pico TL é dada em função do T_{stop} . O método $T_m - T_{stop}$ permite obter uma estimativa inicial do número de picos e de suas posições. Este método consiste em:

- A amostra é pré-aquecida linearmente até uma temperatura T_{stop} .
- Atingida a temperatura T_{stop} , deixa-se que a amostra esfrie.
- Segue-se a leitura da curva TL completa com a mesma taxa de aquecimento e anota-se o primeiro máximo de emissão T_m que ocorre durante o aquecimento.
- A sequência é repetida várias vezes com amostras nas mesmas condições iniciais que as da amostra anterior aumentando-se a temperatura T_{stop} a cada repetição. Ao final, um gráfico de T_m versus T_{stop} é realizado e a curva em forma de escada pode ser obtida.

No entanto, a forma da curva dada pelo gráfico T_m versus T_{stop} depende da cinética do pico TL. O pré-aquecimento é empregado para diminuir parcialmente a

concentração de portadores de carga nas armadilhas. No caso do pico de primeira ordem, o perfil da curva T_m versus T_{stop} com diversos picos de primeira ordem sobrepostos deve ter a forma de escada onde cada patamar corresponde a um pico TL. Para picos com ordem diferente de 1 (um), há um deslocamento para temperaturas mais altas à medida que a população das armadilhas diminui devido ao pré-aquecimento, e nesse caso T_m apresenta aumento com T_{stop} e o perfil da curva T_m versus T_{stop} não terá a forma de escada. Estes perfis podem ser vistos na FIGURA 19.

Este método pode ser aplicado a curvas simples ou sobrepostas de primeira e de segunda ordens, permitindo estimar o número e a posição de picos individuais em uma curva complexa.

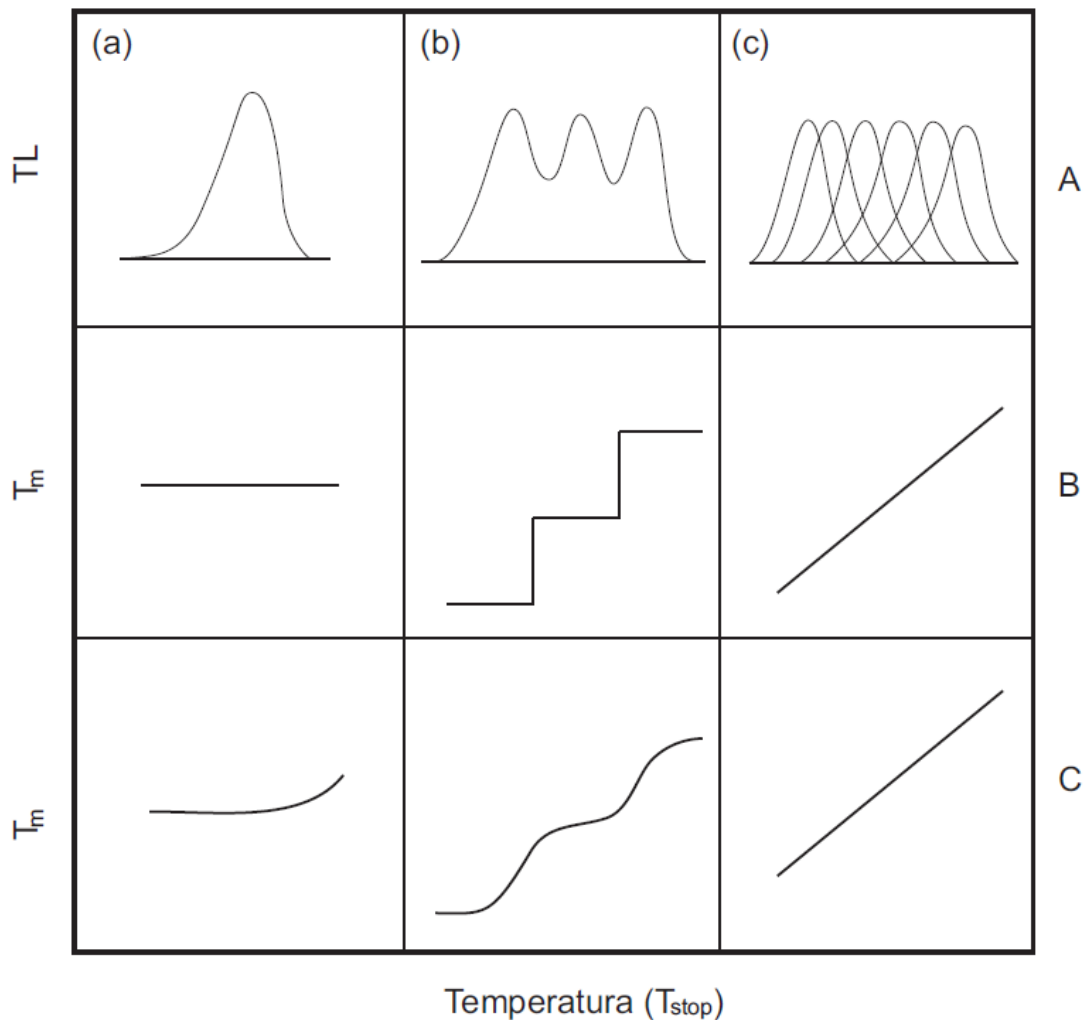


FIGURA 19 - (A) Curvas TL. (B) Perfil T_m versus T_{stop} com cinética de primeira ordem e (C) com uma cinética de ordem diferente de 1. (a) somente um pico, (b) superposição de picos e (c) distribuição de energias. Adaptado de McKeever (1985).

2.9.2 LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE)

A técnica dosimétrica baseada na luminescência opticamente estimulada (LOE) como prática de monitoramento de radiações, foi sugerida em 1956 pela primeira vez por Antonov-RomanovskII et al. (1956). A partir de então, devido à sua versatilidade como técnica dosimétrica, muitos grupos de pesquisa interessados neste procedimento de monitoramento promissor vêm contribuindo com novos conhecimentos e descobertas a respeito de equipamentos de leitura (Bøtter-Jensen, 2000; Bøtter-Jensen et al., 2003; Santana, 2006; Smetana et al., 2008; Thomsen et al., 2008; Umisedo et al., 2010) bem como na pesquisa de novos materiais (Yoshimura e Yukihiro, 2006), na sua aplicação em diferentes tipos de radiação, como por exemplo, raios X (Bøtter-Jensen et al., 2003), radiação beta (Pinto et al., 2008), radiação ultravioleta (Gronchi e Caldas, 2010) e radiação de nêutrons (Yukihiro et al., 2007), para reconstituição de dose em acidentes radiológicos, e em datação geológica e arqueológica (Bøtter-Jensen e Murray, 2001; Tatumi et al., 2003 a e b, 2006 e 2008), prevenção de atentados e reconstituição de dose em ciências forenses (Larsson et al., 2005; Inrig et al., 2008).

O procedimento dosimétrico conhecido como LOE (Bøtter-Jensen et al., 2003) é possível devido a uma propriedade particular de um grupo de materiais, conhecidos como fósforos. Alguns deles, quando estimulados, são capazes de emitir luz, onde a intensidade da luminescência é proporcional à dose absorvida de radiação. No procedimento LOE, os dosímetros são estimulados opticamente após terem sido irradiados e então respondem emitindo luz num determinado comprimento de onda geralmente diferente daquele utilizado para a estimulação. Isso é possível, por terem esses materiais em sua banda proibida (quando classicamente definido) níveis de impurezas, levando a estados energéticos metaestáveis, que servem como armadilhas para os elétrons fotoexcitados e/ou buracos e como centros de recombinação dos pares elétrons-buracos; quando esses materiais são irradiados, os elétrons, livres para se propagarem na rede cristalina, são armadilhados nesses níveis de impurezas. Estes níveis de impurezas podem ser originados pela inserção de um elemento aceitador ou doador que introduz um defeito puntiforme na rede cristalina do material matriz, modificando assim a sua distribuição eletrônica, ou podem também estar naturalmente presentes no material. As armadilhas podem ser as mesmas que são associadas aos picos termoluminescentes. O sinal TL, durante o aquecimento, surge como uma curva com diferentes picos, representando as diferentes armadilhas; o sinal LOE, durante o estímulo, é observado decrescer conforme as cargas

armadilhadas vão sendo liberadas (curva de decaimento). A medição de LOE é realizada somente na componente da população de elétrons armadilhados que são mais sensíveis à luz.

Estima-se que mais de 1,5 milhões de profissionais em países como os Estados Unidos da América, Inglaterra, França, Canadá e outros já utilizam a técnica LOE para dosimetria individual externa (Yukihara et al., 2007; Mascarenhas, 2008), porém ela ainda não é utilizada rotineiramente no Brasil, fazendo, desta forma, com que nosso país não acompanhe ainda a tendência mundial. As comunidades, científica e empresarial, na tentativa de seguirem essa direção, têm empregado esforços para que esse procedimento seja homologado em nosso país. Poucas empresas do mundo comercializam este equipamento; nenhuma empresa brasileira, até o momento, o fabrica, sendo ele comercializado somente pela Sapro, representante da Landauer Inc., ou importado de outros fabricantes, o que aumenta o custo do equipamento devido aos impostos de importação. No âmbito universitário, o grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, sob a liderança da Prof. Helen J. Khoury, vem se destacando como um dos primeiros, no Brasil, a executar um projeto de desenvolvimento de um equipamento para dosimetria por luminescência opticamente estimulada e no desenvolvimento de síntese de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com C e outros materiais, como Eu e Tb (Barros, 2008).

A implementação dessa técnica com dosímetros LOE num serviço de monitoração individual externa no Brasil depende expressivamente da certificação da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN para um plano de controle de qualidade do laboratório e um conjunto de medição de caracterização do conjunto dosimétrico aprovado pela CNEN. No Brasil, a regulamentação para a certificação de um plano de controle de qualidade de laboratório está disponível apenas para dosimetria fotográfica e termoluminescente (Nascimento, 2007). Contudo, alguns grupos de pesquisa, como o grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos, estão propondo alguns procedimentos para a certificação da técnica LOE (Nascimento e Hornos, 2010).

No entanto, outros grupos de pesquisas têm realizado grandes esforços na pesquisa de novos materiais e no entendimento dos mecanismos de excitação e emissão LOE. Shopov (2009), em seus estudos, concluiu que, pelo fato dos materiais naturais possuírem muitas inclusões, a identificação do ativador deve ser feita com cautela devido à superposição dos picos luminescentes. Os estudos realizados por Ugumori e Ikeya (1980) demonstraram que utilizando estimulação óptica de baixo comprimento de onda (337 nm)

é possível observar um sinal opticamente estimulado para a calcita, sugerindo sua aplicação em datação. Galloway (2002), com medições com comprimento de onda de 370 nm, obteve resultados similares, porém observou que o sinal LOE emitido a 515 nm decresce, ao invés de aumentar, em função da dose. Jaek et al. (2001), em seus estudos com amostras naturais de carbonato de cálcio, incluindo biominerais como casca de moluscos, verificaram a emissão LOE em aproximadamente 300 nm, antes de tratar termicamente as amostras, e uma emissão LOE em 350 nm, aproximadamente, após um tratamento térmico de até 500°C.

2.10 EMISSÃO EXOELETRÔNICA TERMICAMENTE ESTIMULADA (TSEE)

A emissão exoeletrônica ou exoemissão (TSEE) é a emissão de elétrons de energias baixas que ocorre da superfície de muitos cristais iônicos a temperaturas abaixo daquelas em que ocorre a emissão termoiônica. Este fenômeno, também conhecido como efeito Kramer, observado já no final do século XIX, só foi estudado sistematicamente a partir dos trabalhos de Kramer em 1949 (Cruse, 1971), por Becker (1973) e outros. A partir de então, outros pesquisadores utilizaram a técnica para o estudo de radiações pouco penetrantes, como Caldas (1980) que, em seu trabalho, demonstrou que o BeO e amostras de $\alpha\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ em base de grafite são bons dosímetros para radiação beta; Herbaut et al. (1983) estudaram LiF com grafite para dosimetria beta e gama, e Rocha (1997) desenvolveu um sistema para medições de TSEE no grupo de pesquisa da Gerência de Metrologia das Radiações, do IPEN, que foi utilizado nesse trabalho.

O fenômeno da TSEE ocorre em uma camada muito fina, da ordem de 10^{-4} mm a 10^{-3} mm, da superfície do material, sendo fortemente influenciado por defeitos na superfície. Espera-se, portanto, que a exoemissão seja muito sensível às variações na estrutura da superfície de um dado material, devido aos defeitos na superfície e também à presença de impurezas no material. Dependendo da profundidade das armadilhas dos elétrons, a exoemissão pode ocorrer a temperaturas que variam de -240°C para o KBr até superiores a 500°C para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Glaefcke, 1979).

Sabe-se muito pouco sobre a emissão exoeletrônica dos carbonatos de cálcio. A escassa bibliografia a respeito dessa aplicação nesses materiais torna impossível descrevê-los aqui. Um dos objetivos desse trabalho é a realização de medições de TSEE em amostras de carbonatos de cálcio (casca de ostra, coral, madrepérola e concha) e silicatos (actinolita, diopsídio, rodonita e tremolita) para avaliação do comportamento dosimétrico dessas amostras.

Melo (2007), estudando o espectro de emissão TSEE de amostras de actinolita, tremolita, rodonita e diopsídio, verificou um pico TSEE com máximo em 240°C e sublinearidade no intervalo de dose de 10 Gy a 20 kGy. Determinou ainda o coeficiente de variação máximo da resposta abaixo de 20%, com uma dose mínima detectável de 2 Gy e concluiu que as amostras possuem propriedades dosimétricas para doses altas no intervalo de 2 Gy a 20 kGy.

A exoemissão de elétrons localizados em armadilhas na superfície e no volume do material devem, provavelmente seguir cinéticas diferentes. As exo-emissões que ocorrem na superfície do material provavelmente não requerem o envolvimento da banda de condução, no entanto para a emissão de armadilhas localizadas no volume do material considera-se que os elétrons são primeiramente excitados para a banda de condução e estatisticamente são capazes de vencer a eletroafinidade do material (Becker, 1973).

Em alguns casos, quando medidos simultaneamente, é possível observar uma relação próxima entre o pico termoluminescente e o pico da emissão exoeletrônica. Entretanto, devido a uma ou mais razões (por exemplo, elétrons são ejetados da superfície durante uma transferência não radiativa, o fóton emitido associado com o sinal TSEE pode não ser detectado pela fotomultiplicadora ou o sinal TSEE ocorrer em armadilhas superficiais sem corresponder à associação com armadilhas do volume que são responsáveis pelo sinal TL) essa relação deixa de existir e é possível observar um pico TL sem uma emissão TSEE ou observar a emissão TSEE sem a emissão TL. Contudo, em cristais iônicos com banda proibida significativa, onde a emissão de Maxwell domina o processo de exoemissão de elétrons localizados em armadilhas de volume do material, existe uma relação entre TL, TSEE e a termocondutividade (Becker, 1973).

Aplicando-se a equação de Randall e Wilkins (1945), é possível obter a relação entre a taxa de aquecimento q e a temperatura do pico TSEE, como pode ser visto na Eq. (2.19);

$$q = \frac{skT_{\max}^2}{E} e^{-\frac{E}{kT_{\max}}} \quad (2.19)$$

onde s é o fator de frequência, k a constante de Boltzmann, T_{\max} a temperatura para a emissão TSEE de máxima intensidade, e E a energia de ativação da armadilha.

Como relatado por Randall-Wilkins em suas equações, a utilização de diferentes taxas de aquecimento (q_1 , q_2 , q_3 , etc) provoca um deslocamento na temperatura, T_{\max} , do pico TL. Efeito similar é observado em medições TSEE para diferentes taxas de

aquecimento. Se T_{\max} é conhecido para duas taxas de aquecimento diferentes, q_1 e q_2 , então a energia de ativação, E , pode ser determinada, da seguinte forma (Becker, 1973):

$$E = k \frac{T_{\max_1} \cdot T_{\max_2}}{T_{\max_1} - T_{\max_2}} \ln \left(\frac{q_2 T_{\max_1}^2}{q_1 T_{\max_2}^2} \right) \quad (2.20)$$

2.11 DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES

A principal finalidade da proteção radiológica é a proteção do homem e de seu ambiente dos efeitos nocivos das radiações ionizantes e das substâncias radioativas. Um meio efetivo e independente no desenvolvimento, controle e aplicação da radiação em todos os processos é a dosimetria. Os processos de irradiação estudados e desenvolvidos em centros de pesquisa são aplicados nas áreas industrial, médica, agrícola, alimentícia, etc e o controle de radiação deve ser efetuado, para assegurar que os tratamentos estejam dentro dos parâmetros exigidos de dose absorvida.

A Comissão Internacional de Unidades e Medições da Radiação (ICRU 85, 2011) e a Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP 103, 2007), são autoridades credenciadas para definir as grandezas dosimétricas e suas unidades. A dose absorvida pode ser definida como a energia média, $d\bar{E}$, depositada pela radiação num ponto P de interesse, num meio de massa dm , ou seja,

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm} \quad (2.21)$$

A unidade de dose absorvida é J.kg^{-1} ou gray (Gy) no Sistema Internacional.

As doses podem ser classificadas como doses baixas no intervalo de 10Gy a 3kGy, doses médias de 1kGy a 10kGy e doses altas de 5kGy a 100kGy. Em dosimetria de doses altas, sólidos de todos os tipos podem em princípio ser utilizados, como por exemplo materiais cristalinos orgânicos e inorgânicos, amorfos ou quase cristalinos, até na forma de pó. São muitas as vantagens da utilização de sistemas sólidos, podendo-se citar principalmente:

- Facilidade de manuseio e principalmente de produção em série;
- Melhor distribuição da medição da dose absorvida, pois as dimensões podem ser reduzidas;
- Controle dos defeitos intrínsecos.

Em doses altas, a dosimetria é mais complicada devido à falta de linearidade da resposta, ocorrendo supralinearidade em doses intermediárias e em seguida a saturação e

decréscimo do sinal, quando se utiliza a técnica TL. Isso ocorre devido aos danos permanentes provocados pela radiação e à auto-absorção da luz emitida com o escurecimento do material (McLaughlin et al., 1989), além dos danos provocados pelos repetidos ciclos de tratamento térmico para reutilização dos dosímetros, e da dependência energética de alguns sistemas (Gorbics et al., 1973). A dosimetria de sistemas líquidos também apresenta alguns problemas, como seu custo e sua dificuldade de manuseio, apesar de serem aplicados em vários casos com sucesso. Por esses motivos, alguns pesquisadores, como Cole et al. (1957), Becker (1973), Ikeya et al. (1993), Teixeira (2004), Yoshimura e Yukihiro (2006), Melo (2007), Mamani (2007) entre outros, têm procurado substituir a dosimetria de sistemas líquidos e procurado novos materiais aplicados à dosimetria de doses altas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados neste trabalho foram os silicatos da família do jade e os biominerálias: casca de ostra, madrepérola, coral e concha. Nestes quatro biomateriais o principal constituinte é o carbonato de cálcio.

Os biominerais foram adquiridos em feiras livres, em seu estado natural e algumas, como a casca de ostra, concha e madrepérola, eram polidas. As amostras como adquiridas, em forma de pó e pastilhas podem ser vistas na FIGURA 20.

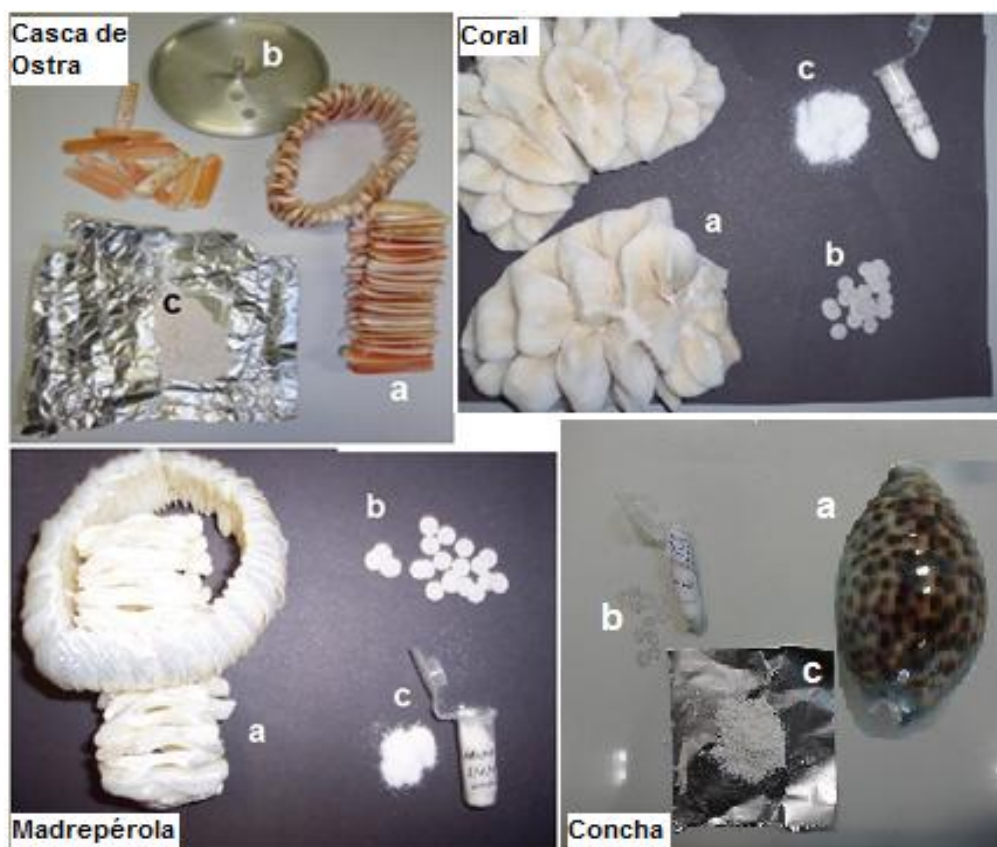


FIGURA 20 - Amostras de casca de ostra, coral, madrepérola e concha nas formas: (a) como adquiridas, (b) em pastilhas e (c) em pó.

Os silicatos da família do jade estudados neste trabalho foram os piroxênios rodonita $MnSiO_3$ e diopsídio $CaMg(Si_2O_6)$, e o anfibólio tremolita $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$. Estes materiais foram adquiridos e preliminarmente estudados por Melo (2007). A tremolita é proveniente da cidade de Governador Valadares, Minas Gerais. Ela foi adquirida na forma bruta com inclusões de outros minerais. As amostras de diopsídio são provenientes da Fazenda Benedito Honório da cidade de Malacacheta, Minas Gerais, também adquiridas na sua forma bruta com inclusões de quartzo; e a rodonita é proveniente de Carnaíba, Bahia, adquirida com inclusões de calcita ($CaCO_3$). As amostras de silicatos como adquiridas podem ser vistas na FIGURA 21.



FIGURA 21 - Amostras dos inossilatos estudados.

Um resumo com a origem e siglas das amostras utilizadas neste trabalho pode ser visto na TABELA 7.

TABELA 7 - Amostras de carbonato de cálcio e silicatos utilizados nesse trabalho.

Amostra	Origem	Sigla
Casca de Ostra	Recife – PE	OST
Coral	Recife – PE	COR
Madrepérola	Recife – PE	MAD
Concha	Recife – PE	CON
Tremolita	Governador Valadares – MG	TRE
Diopsídio	Malacacheta – MG	DIO
Rodonita	Carnaíba – BA	ROD

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, as amostras de carbonato de cálcio e de silicatos foram pulverizadas, em almofariz e pestilho de porcelana. A seleção granulométrica, feita por meio de um procedimento padrão do laboratório da GMR, foi realizada com peneiras entre 80 mesh/Tyle e 200 mesh/Tyle, para obtenção de grãos entre 0,074 mm e 0,177 mm.

A rodonita selecionada foi imersa numa solução de HCl concentrado para dissolver a calcita, segundo a reação: $2\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$. Depois de 24 h, a rodonita foi coletada e lavada com água destilada. Esse processo foi repetido três vezes até se retirar toda a calcita.

O diopsídio foi obtido extraíndo-se o quartzo com o auxílio de um separador magnético S.G.Frantz Com. Ind., Isodinâmico, modelo L-1. Para a adequada separação, o sistema Frantz foi ajustado para um ângulo de 10° de inclinação longitudinal e 1,5° de inclinação lateral. A corrente utilizada foi entre 0,5 A e 1,5 A. Para limpar as amostras de tremolita foi usado apenas álcool isopropílico.

Todas as amostras foram, após sua pulverização, irradiadas com uma dose de 5 kGy e em seguida tratadas termicamente a 300°C por 1 hora em forno de atmosfera aberta seguida de resfriamento rápido sobre uma placa de metal e em uma caixa de luz por 1 hora. Esses tratamentos térmico e óptico foram utilizados para a re-utilização do material e têm como objetivo a eliminação da luminescência termicamente e opticamente estimuladas residuais.

Para as medições de TSEE, foram preparadas pastilhas de 20 mg com dimensões de 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. O procedimento de confecção das amostras consistiu em misturar o pó das amostras com Teflon em uma proporção de 1:2, respectivamente, em um almofariz resfriado com nitrogênio líquido. Após a mistura, as amostras foram separadas em porções de 20 mg e prensadas em uma prensa uniaxial com pressão de, aproximadamente, 5 kPa. As pastilhas foram então submetidas a um tratamento térmico de 350°C por meia hora e 400°C por 3 horas, para garantir que a mistura fosse homogênea e adquirisse resistência mecânica.

3.2 IRRADIAÇÃO

As amostras foram separadas em pequenas porções com massa de 30mg para irradiações, garantindo que a massa de amostra era sempre a mesma, e acondicionadas em pequenos envelopes de plástico na cor preta para que nenhuma luz ou o mínimo de luz atingisse as amostras irradiadas. Para a avaliação das amostras foi usado um suporte com um orifício de volume constante garantindo que a quantidade de amostra utilizada em cada medição fosse a mesma.

As irradiações gama foram realizadas à temperatura ambiente no sistema Gamma-Cell 220 (^{60}Co), da marca Atomic Energy of Canada[®], modelo 220, com atividade (dezembro de 2012) de 60,7664 TBq (FIGURA 22), do Centro de Tecnologia das Radiações, IPEN. A fim de se manter as condições de equilíbrio eletrônico das amostras durante as irradiações, foram utilizadas placas de Lucite com espessura de 3 mm.



FIGURA 22 - Fonte de ^{60}Co do CTR/IPEN.

Também, do CTR, foi utilizado neste trabalho um irradiador com fonte de ^{60}Co , do tipo panorâmico (fonte Panorâmica) da marca Yoshizawa Kiko[®] (FIGURA 23), modelo FIS 60-04, com atividade (dezembro de 2012) de 11,1581 TBq.



FIGURA 23 - Irradiador do tipo panorâmico da marca Yoshizawa Kiko[®], modelo FIS 60-04, de radiação de ^{60}Co , do CTR/IPEN.

As irradiações beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) e alfa (^{241}Am) foram realizadas no sistema Risö modelo TL/LOE-DA-20 da Gerência de Metrologia das Radiações, IPEN. De acordo com o manual de instruções do equipamento, a taxa de dose para radiação beta é de 0,1 Gy/s e para radiação alfa é de 45 mGy/s. As atividades das fontes de radiação, beta e alfa, de

acordo com certificado do equipamento são 1,48GBq (06/10/2010) e 10,7MBq (06/10/2010), respectivamente.

3.3 MEDIÇÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medições de difração de raios X foram realizadas num equipamento pertencente ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM/IPEN). O difratômetro de raios X é da marca Rigaku RINT, modelo Multiflex (FIGURA 24), com radiação Cu ($K\alpha$) ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com o tubo operando em 40 kV/20 mA, à temperatura ambiente. A varredura foi realizada de 10° a 80° com passo de $2^\circ/\text{min}$.



FIGURA 24 - Difratômetro de raios X da Rigaku RINT, modelo Multiflex, do CCTM/IPEN.

Para as análises com a técnica de DRX, as amostras de carbonatos de cálcio foram pulverizadas com diâmetro menor do que 0,177mm.

O estudo da mudança de fase devido às condições de medição termoluminescente foi realizado para garantir um intervalo de temperatura seguro nas medições TL sem que as amostras (sendo a aragonita a fase predominante) se transformassem em calcita durante o processo de medição TL. Para esse estudo as amostras foram submetidas às condições de medição TL com os seguintes parâmetros: temperatura máxima de medição de 400°C e de 500°C , taxa de aquecimento de 5°C/s e de

10°C/s, para cada temperatura máxima. Foram escolhidos esses parâmetros para verificar se a transformação de fase depende da temperatura máxima de medição TL ou da taxa de aquecimento, ou ainda da quantidade de medições às quais as amostras foram submetidas. Dois grupos de amostras foram submetidos a uma medição (1x) com os seguintes parâmetros:

- 1º Grupo: temperatura de 400°C, às taxas de aquecimento de 5°C/s e 10°C/s
- 2º Grupo: temperatura de 500°C, às taxas de aquecimento de 5°C/s e 10°C/s

e outros dois grupos de amostras submetidas a doze (12x) medições consecutivas, utilizando-se os mesmos parâmetros.

3.4 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para a determinação dos elementos químicos presentes nas amostras, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo RIX 3000, da Rigaku Co. (FIGURA 25) com a utilização do método de parâmetros fundamentais, pertencente ao Centro de Lasers e Aplicações, CLA/IPEN. Acoplado ao sistema, o programa de aquisição e análise dos espectros permite avaliá-los por meio dos métodos como parâmetros fundamentais, espalhamentos *Thomson* e *Compton* e regressão linear, permitindo executar correções de efeitos de matriz como superposição de linhas características, absorção, excitação e absorção/excitação.



FIGURA 25 - Espectrômetro de FRX, da Rigaku Co., modelo RIX 3000, do CLA/IPEN.

Para as análises por FRX, as amostras de carbonato de cálcio e dos silicatos foram submetidas ao procedimento de perda ao fogo (PF) a 950°C por 3h. O procedimento de PF faz-se necessário para eliminar o material orgânico e água das amostras, pois tais elementos podem influenciar o resultado das análises. Para a realização da PF, determinou-se a massa de amostra a ser analisada antes e depois do procedimento de PF, obtendo-se o resultado em % por meio do quociente da massa depois de realizar o procedimento de PF pela massa antes de realizar o procedimento de PF.

3.5 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

As análises por ativação neutrônica (AAN) foram realizadas pela equipe do Laboratório de Radioquímica do Centro do Reator de Pesquisa, CRPq/IPEN. As amostras (cerca de 100 mg cada uma) foram irradiadas com nêutrons, no reator IEA-R1, por oito horas, juntamente com os materiais de referência W1, GS-N (Glauconite) e BE-N (Basalto). Esta análise fornece os elementos presentes nas amostras estudadas, permitindo sua identificação por meio da radiação gama induzida por radioisótopos produzidos devido à irradiação das amostras por um feixe de nêutrons com fluxo de $5.10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após intervalos de tempo de decaimento apropriados, faz-se a contagem da atividade de cada elemento num espectrômetro de radiação gama. A detecção da radiação gama foi realizada por um detector de HPGGe, modelo GX 2020 da Canberra (FIGURA 26), com resolução de 1,7 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co , acoplado a uma eletrônica associada e a um microcomputador para aquisição e análise dos dados.



FIGURA 26 - Espectrômetro modelo GX 2020 da Canberra, do CRPq/IPEN.

Para as análises utilizando a técnica de AAN, as amostras dos carbonatos de cálcio foram pulverizadas com diâmetro menor do que 0,177 mm e massa de 1 g para cada biomíneral.

3.6 MEDIÇÕES DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As medições de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro BRUKER EMX (FIGURA 27) com cavidade retangular padrão tipo ER4102ST, que opera na banda X (9,75 GHz), pertencente ao Laboratório de Biofísica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP).

As medições foram realizadas à temperatura ambiente, potência de microondas de 20 mW e frequência de amplitude de modulação do campo de 100 kHz.

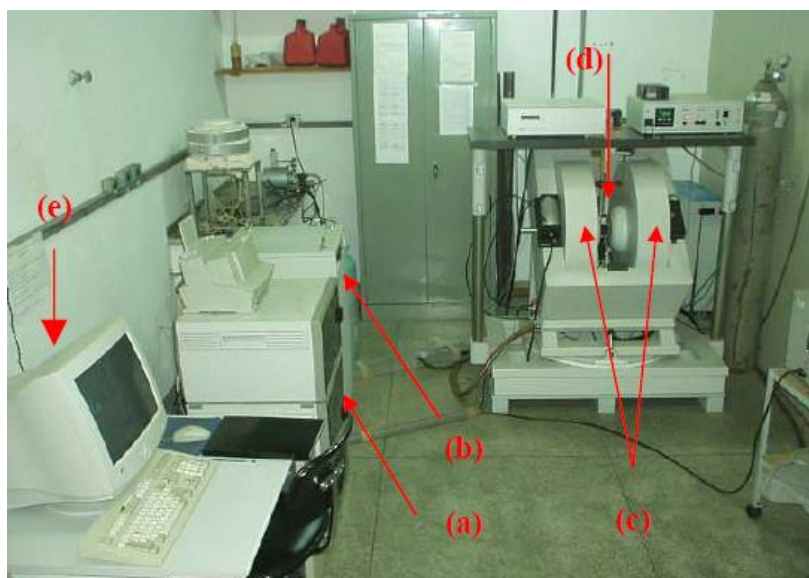


FIGURA 27 - Espectrômetro BRUKER EMX de cavidade retangular (ER4102 ST): a) painel de controle; b) controle do campo magnético; c) eletroímãs; d) cavidade; e) computador para aquisição de dados, do IFUSP.

3.7 ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA (ABSORÇÃO ÓPTICA)

O espectrofotômetro utilizado no trabalho, da marca SHIMADZU[®], modelo UV-2120PC (FIGURA 28), pertencente à Gerência de Metrologia das Radiações, GMR/IPEN, opera com dois feixes de luz, sendo um para amostra e outro de referência. Para aquisição de dados e controle do equipamento há um *software* fornecido pelo próprio fabricante. O modo de medição foi o de absorvância num intervalo de comprimento de onda de 190 nm a 900 nm. A velocidade de varredura utilizada foi o modo rápido, com uma largura de fenda de 2,0 nm. O intervalo de amostragem foi mantido no modo automático, e como linha de base e material de referência foi utilizada o ar.

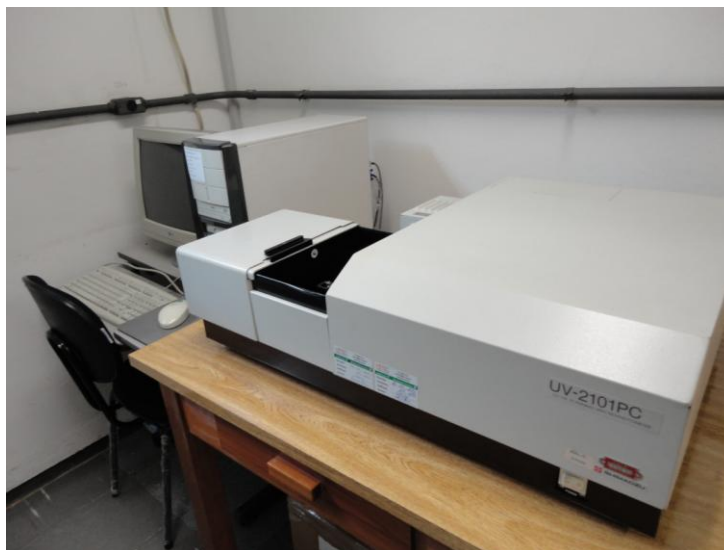


FIGURA 28 - Espectrofotômetro da SHIMADZU[®], modelo UV-2120PC, da GMR/IPEN.

As medições de absorção óptica (AO) foram realizadas em amostras em pó. As amostras com diâmetro menor do que 0,177mm foram misturadas a um óleo mineral transparente na região de interesse e colocadas entre duas placas de quartzo com dimensões de 10mm x 2mm x 1mm, com 89% de transmitância na região do ultravioleta.

3.8 MEDIÇÕES DE TERMOLUMINESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

As medições termicamente e opticamente estimuladas foram realizadas num sistema leitor TL/LOE Risö, modelo TL/LOE-DA-20 (FIGURA 29), do GMR/IPEN. O equipamento possui um disco capaz de acondicionar 48 amostras. A interface do programa utilizado para dar os comandos ao sistema possibilita a leitura das 48 amostras sequencialmente ou não, dependendo da necessidade do usuário. O equipamento também possibilita expor as amostras às radiações alfa e beta, pois possui fontes de ²⁴¹Am e ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, respectivamente. O tubo fotomultiplicador do sistema é do tipo bialcalino EMI 9235QB com eficiência máxima de detecção entre 200 nm e 400 nm. Nas medições TL é possível utilizar taxas de aquecimento de 0,1 K/s a 10 K/s, podendo atingir uma temperatura máxima de 700°C. Para medições de LOE, o equipamento possibilita excitar as amostras com leds na faixa da luz azul (470 nm) e do infravermelho (800 nm-900 nm), além de realizar medições LOE nos modos contínuo, pulsado e de rampa. A potência dada por um conjunto de 21 leds IR, na posição das amostras é de 145 mW/cm² e para um conjunto de 28 leds azuis a potência na posição da amostra é de 80 mW/cm². O sistema ainda conta com um conjunto de filtros para proteção da fotomultiplicadora, dependendo

da fonte de estímulo utilizada. No caso do led azul, utilizado neste trabalho, é obrigatório o uso do filtro U-340, impedindo que a luz de excitação prejudique a detecção da luz de emissão do material e até mesmo a fotomultiplicadora.

Para extrair os dados e observar os espectros de emissão TL ou LOE, foi utilizado outro programa, também fornecido pelo fabricante do equipamento, chamado Analyst.

As medições LOE foram realizadas em amostras em pó com grãos de diâmetro entre 0,074 mm e 0,177 mm. Para garantir reprodutibilidade nas medições, a mesma massa de amostra foi medida, para todas as doses.

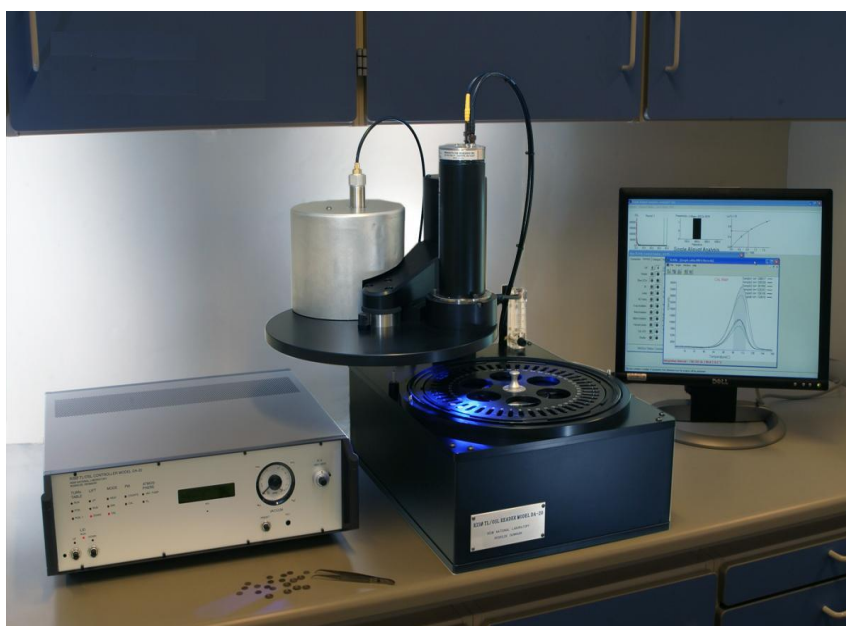


FIGURA 29 - Sistema leitor TL/LOE Risø, modelo TL/LOE-DA-20, da GMR/IPEN.

3.9 MEDIÇÕES DE EMISSÃO EXOELETRÔNICA TERMICAMENTE ESTIMULADA

As medições de TSEE foram realizadas utilizando-se um equipamento (FIGURA 30) desenvolvido na Gerência de Metrologia das Radiações (Rocha, 1997). O equipamento possui um detector proporcional responsável pela contagem dos íons formados devido à interação dos elétrons termo-ejetados da superfície das amostras e o gás presente no ambiente de leitura. O gás utilizado para as medições é uma mistura de 90% Metano e 10% Argônio, conhecido como P-10. Para realizar as medições, as amostras são acondicionadas num suporte no interior da câmara de medição, hermeticamente fechada, e deixa-se um fluxo, contínuo, de gás entrar na câmara de leitura por 30s e então se reduz o fluxo e se inicia a medição. Com a eletrônica associada pode-se controlar a tensão do detector proporcional, a taxa de aquecimento e o intervalo de temperatura da medição.

Assim, é possível obter o espectro de emissão TSEE das amostras em função da temperatura. As medições foram realizadas utilizando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ entre a temperatura ambiente e 300°C .

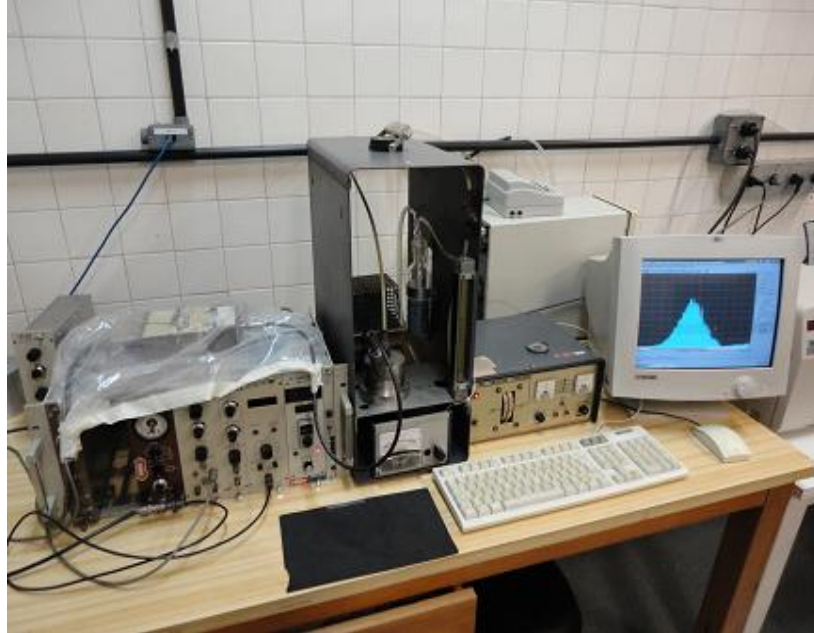


FIGURA 30 - Sistema de medição TSEE desenvolvido na GMR/IPEN.

4 RESULTADOS

As propriedades dosimétricas principais para doses altas dos biominerais e dos silicatos da família do jade, apresentados nos resultados, quando expostos a diferentes tipos de radiações ionizantes, têm a finalidade de demonstrar que esses materiais apresentam possibilidade de aplicação como dosímetros ou detectores de radiação ionizante.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X (DRX) tiveram como objeto avaliar a estrutura das amostras para verificar qual tipo de morfologia era predominante nos carbonatos de cálcio. Como pode ser visto na FIGURA 31, todas as amostras apresentaram como fase predominante a aragonita. Os resultados de difração, dos picos mais intensos, das fases polimórficas calcita (C) e aragonita (A) que comprovam a presença em maiores quantidades dessas estruturas nas amostras, podem ser vistos na TABELA 8.

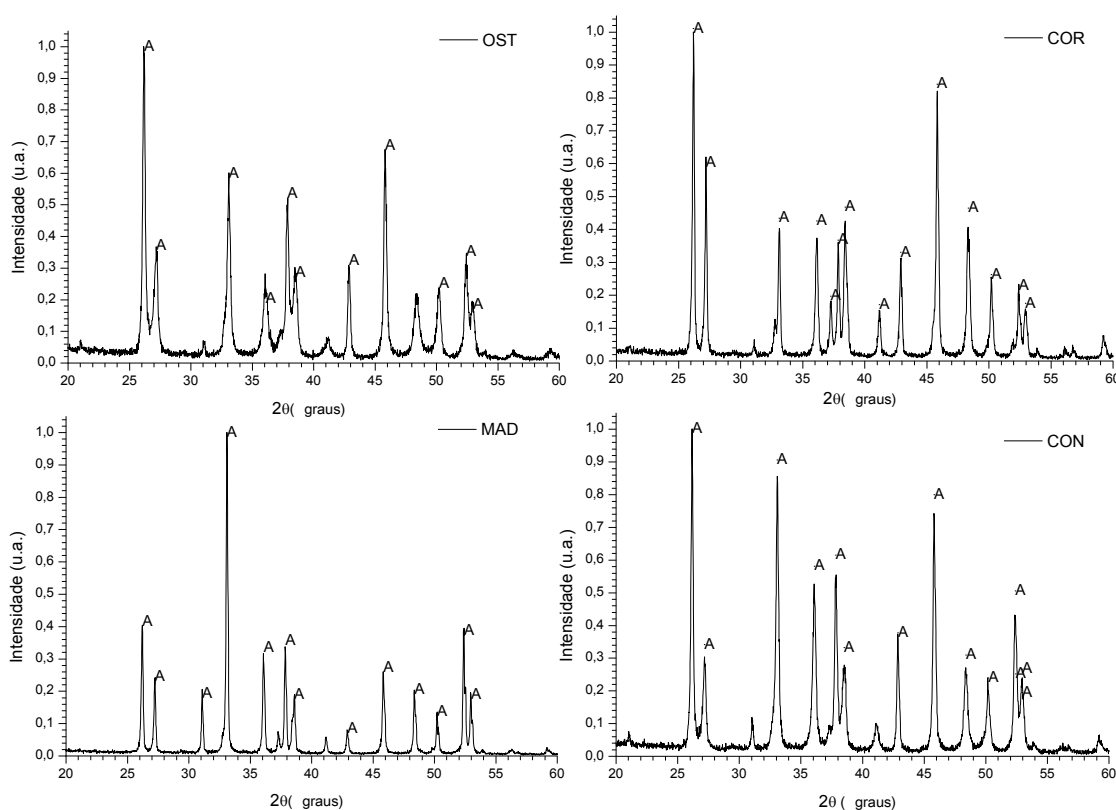


FIGURA 31 - Difratoogramas de raios X das amostras de OST, COR, MAD e CON. A letra A em cada um dos gráficos indica a fase aragonita como a predominante nas amostras.

TABELA 8 – Comparação entre os picos de dois polimorfos de carbonato de cálcio (dados obtidos em <http://rruff.info/>. Acesso em 20/10/2012).

Fase polimórfica					
Calcita			Aragonita		
2θ (graus)	Intensidade (%)	d-spacing	2θ (graus)	Intensidade (%)	d-spacing
23,09	8,36	3,8526	26,23	100	3,397
29,44	100	3,0337	27,24	58,6	3,2735
36,02	14,36	2,4934	33,16	54,22	2,7019
39,46	18,81	2,2834	37,91	41,44	2,3731
43,22	14,64	2,0933	45,89	73,06	1,9776
47,58	19,73	1,9112	48,37	31,76	1,8819
48,58	20,46	1,8742	50,27	29,94	1,8149

Como pode ser visto nas FIGURAS 32, 34 e 35 para as amostras de OST, MAD e CON, respectivamente, submetidas uma vez (1x) ao tratamento com temperatura máxima de 400°C e independente da taxa de aquecimento utilizada, não mudaram de estrutura. A amostra COR (FIGURA 33) parece sofrer influência tanto da taxa de aquecimento como da temperatura, quando utilizada uma temperatura máxima de 400°C. Como pode ser visto, nas amostras tratadas uma vez (1x) quando utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/s, a assinatura da calcita surge no espectro, mas para taxa de aquecimento de 10°C/s não ocorreu a sua assinatura, sugerindo uma dependência com a taxa de aquecimento. Para a amostra de COR tratada doze vezes (12x) com temperatura máxima de 400°C independente da taxa de aquecimento, como pode ser visto na FIGURA 33, transformou a fase aragonita em calcita.

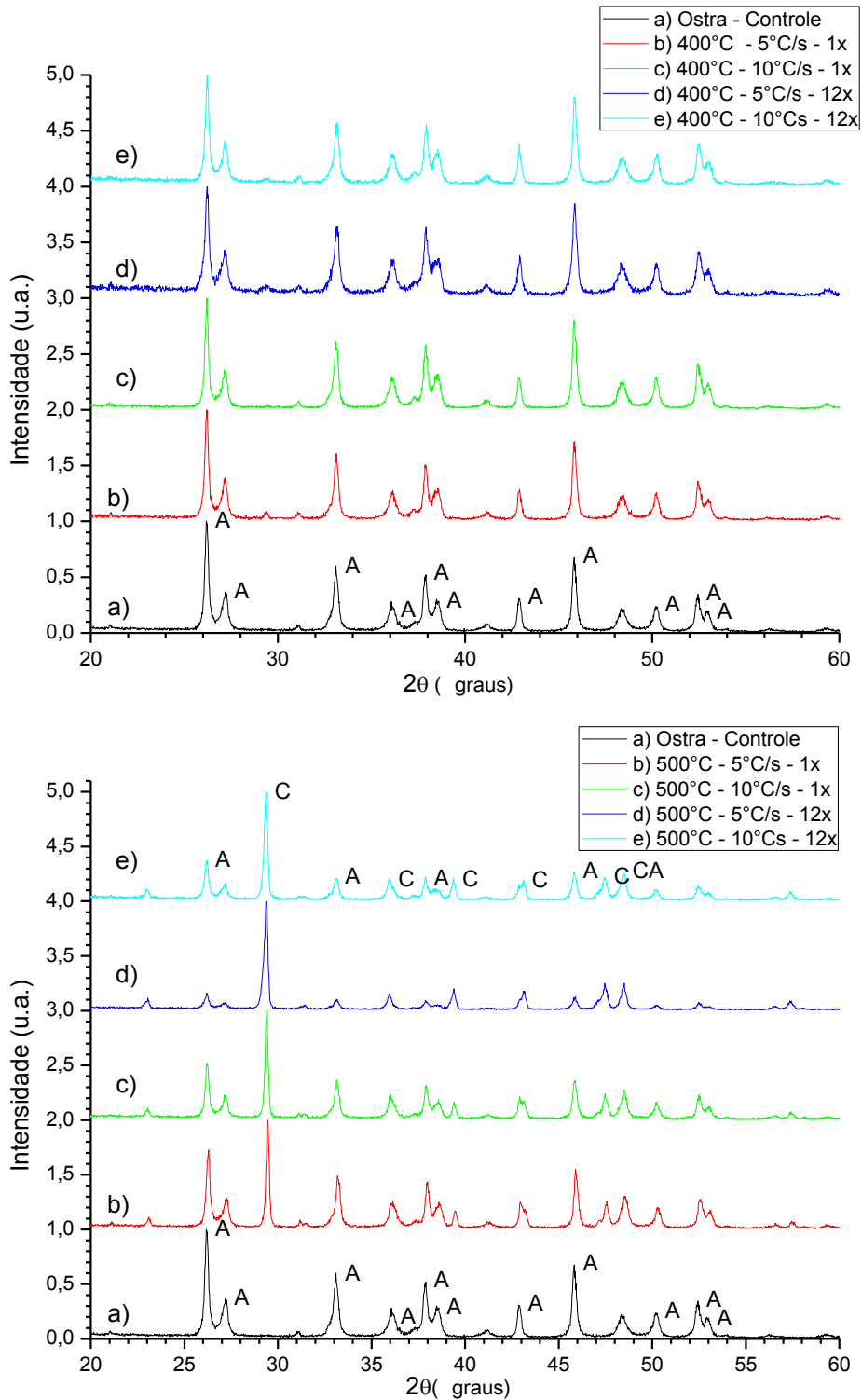


FIGURA 32 - Difratoogramas das amostras de OST. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento.

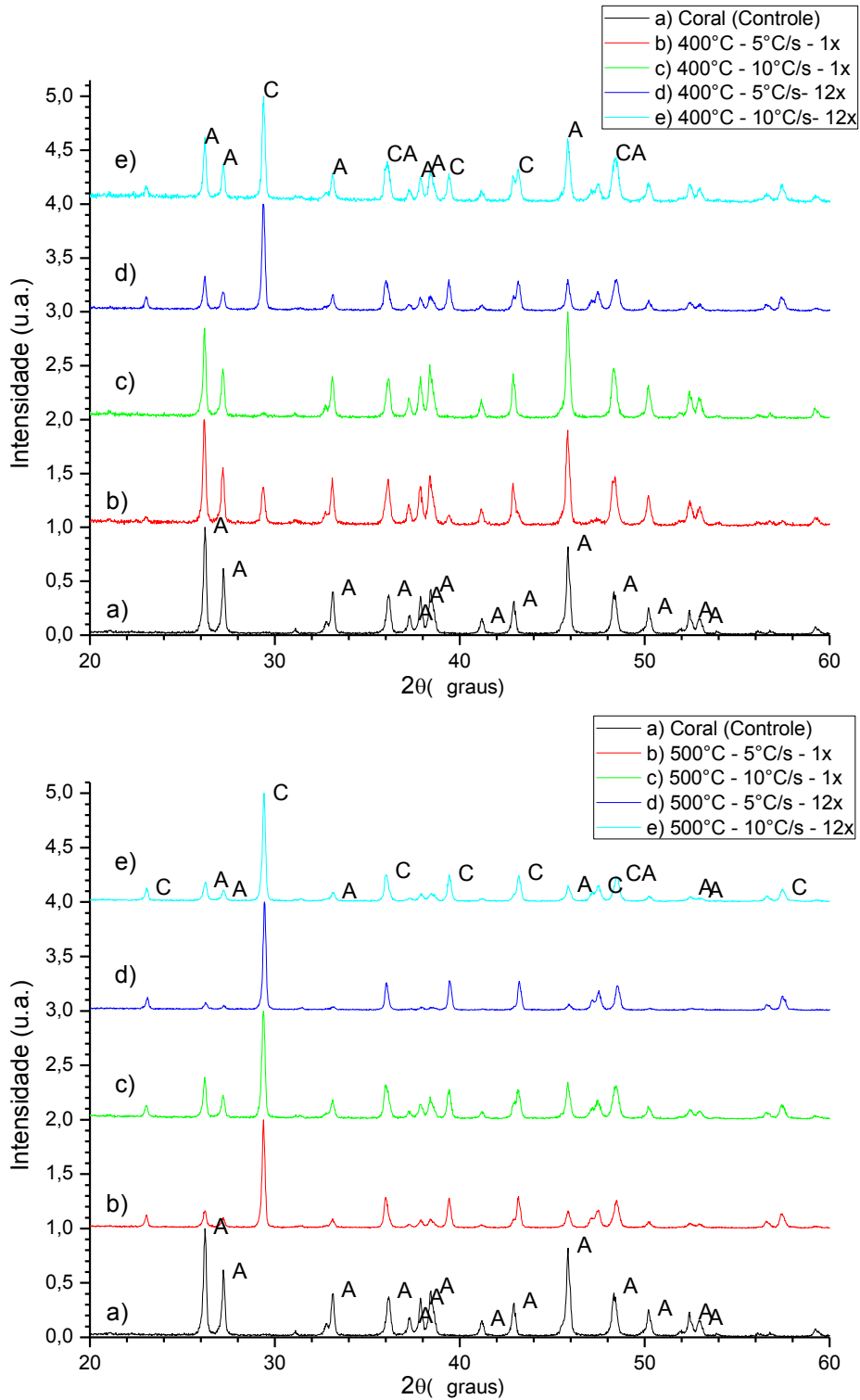


FIGURA 33 - Difratoigramas das amostras de COR. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento.

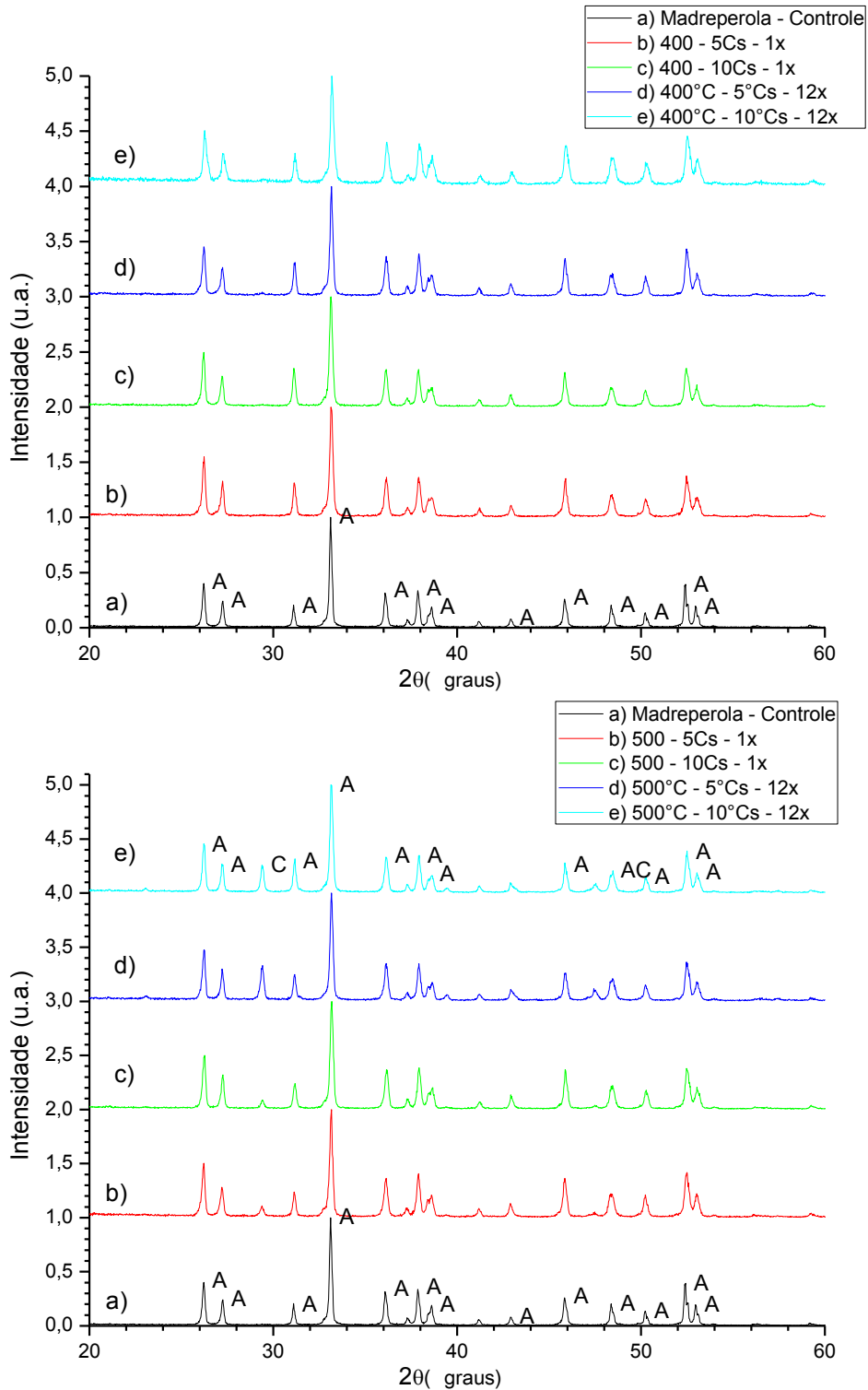


FIGURA 34 - Difratogramas das amostras de MAD. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento.

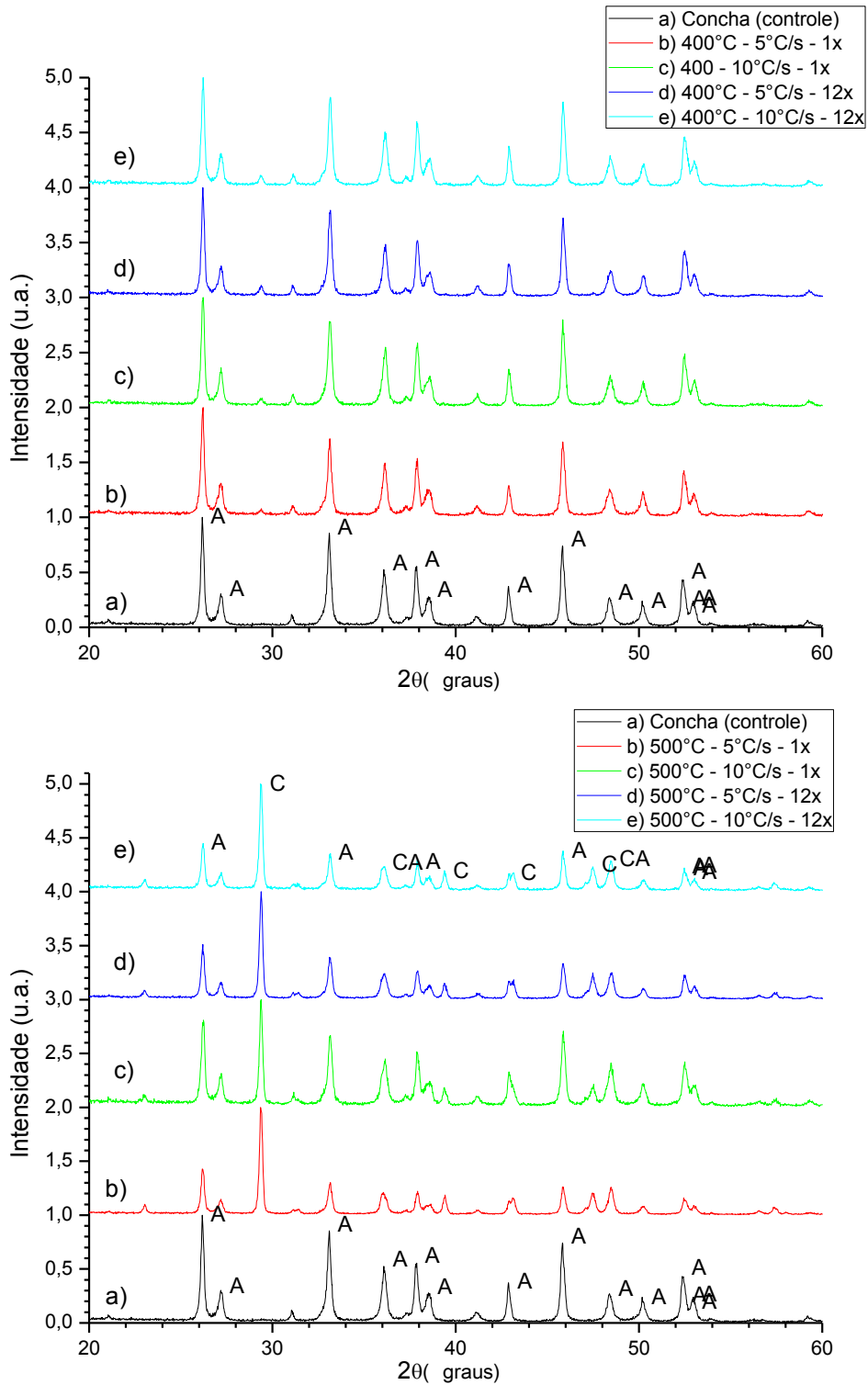


FIGURA 35 - Difratogramas das amostras de CON. As letras A e C indicam a fase aragonita e calcita, respectivamente. As letras a), b), c), d) e e) indicam as amostras que passaram pelos tratamentos com diferentes taxas de aquecimento. As indicações 1x e 12x nas legendas internas referem-se à quantidade de vezes que as amostras passaram pelo tratamento.

Para todas as amostras com exceção de MAD, tratadas a 500°C 1x e 12x, é observada a assinatura da calcita, devido à transformação da aragonita. Para as amostras de MAD tratadas doze vezes (12x), à taxa de 10°C/s, surge, mesmo que de forma pouco intensa, a assinatura da calcita em aproximadamente 29,403° sugerindo que houve mudança de fase, assim como no caso das amostras COR, dependendo da taxa de aquecimento. No caso das amostras da família do jade, os difratogramas foram apresentados por Melo (2007). Em seus estudos, realizados em um equipamento da marca Siemens D5000, com varredura *fast-scan* de 4.000° até 64.943°, com passos de 0,041° e 0,1s, à temperatura ambiente, foram encontradas para as amostras da família dos inossilicatos as fases tremolita, actinolita, diopsídio e rodonita.

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise dos biominerais por fluorescência de raios X (FRX) mostrou, como pode ser observado na TABELA 9, como elemento mais presente em todas as amostras o Ca na forma de CaO. O segundo elemento mais presente nas amostras de OST e de MAD foi o Na na forma de Na₂O. Para a amostra de COR, o segundo elemento mais presente foi o S na forma de SO₃.

Uma quantidade de, aproximadamente, 43% a 46% de material orgânico e água foram eliminadas no processo de perda ao fogo (PF). Para as amostras de biominerais, o menor valor obtido foi para as amostras de CON (43,50%) e o maior para as amostras de OST com 45,31%, como pode ser observado na TABELA 9.

Para os três silicatos, a quantidade de material orgânico determinado pelo procedimento de PF foi menor do que para os biominerais, como pode ser observado na TABELA 10. O elemento mais presente foi o Si na forma de SiO₂, para as amostras de TRE e DIO. Para a amostra de ROD, o elemento mais presente foi o MnO. O segundo elemento mais presente para a amostra de TRE foi o magnésio na forma MgO, para amostra de DIO foi o Ca na forma CaO e para amostra de ROD, o elemento Si na forma de SiO₂.

TABELA 9 - Resultados da análise de FRX dos biominaerais.

Elemento/ Composição	OST (%)	MAD (%)	COR (%)	CON (%)
CaO	54±1	54±1	54±1	56±1
PF	45,31	45,15	44,38	43,50
Na ₂ O	0,43±0,05	0,43±0,05	0,35±0,05	0,24±0,05
SrO	0,08±0,03	0,13±0,03	0,41±0,05	0,07±0,05
SO ₃	0,03±0,01	0,06±0,03	0,46±0,05	0,03±0,01
SiO ₂	0,03±0,01	0,07±0,03	0,09±0,03	0,11±0,05
Al ₂ O ₃	<0,01	<0,01	0,04±0,02	-----
Fe ₂ O ₃	0,02±0,01	0,02±0,01	0,03±0,01	0,02±001
Cl	0,02±0,01	0,02±0,01	0,04±0,02	-----
P ₂ O ₅	<0,01	0,02±0,01	0,02±0,01	-----
CuO	<0,01	<0,01	<0,01	-----
K ₂ O	-----	-----	-----	0,02±0,01

TABELA 10 - Resultados da análise de FRX dos silicatos.

Elemento/ Composição	TRE (%)	DIO (%)	ROD (%)
SiO ₂	51±1	43±1	43±1
CaO	17±1	31±1	5,0±0,5
MgO	25±1	15±1	0,7±0,1
Fe ₂ O ₃	4,6±0,5	7,3±0,5	3,0±0,5
PF	2,2	1,3	1,6
Al ₂ O ₃	0,3±0,1	0,6±0,1	0,14±0,05
Cr ₂ O ₃	-----	0,3±0,1	-----
Na ₂ O	-----	0,3±0,1	0,3±0,1
MnO	0,12±0,05	0,21±0,05	46±1
SO ₃	-----	0,10±0,05	0,06±0,02
NiO	-----	0,07±0,03	-----
K ₂ O	0,10±0,05	0,04±0,02	0,04±0,02
ZnO	0,10±0,05	<0,02	-----

4.3 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Na TABELA 11 são apresentados os resultados da análise por ativação neutrônica (AAN) em amostras de biominerais, OST, COR, MAD e COM e na TABELA 12 os resultados da análise por ativação neutrônica para amostras de silicatos estudados por Melo (2007). O elemento cálcio está presente em grande quantidade nas amostras estudadas. Contudo, nas amostras de COR, o elemento em maior abundância é o bário. Nas amostras de OST e COR, o ferro é o segundo elemento mais abundante. Nas amostras de MAD o elemento Mn aparece com uma quantidade de $10,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, mas também como o segundo elemento mais abundante.

Para a amostra de CON o elemento mais presente foi o Na, seguido do Ca com 36%. No caso dos biominerais, somente as amostras de OST não apresentaram quantidades detectáveis de Mn, sendo as amostras de COR as que apresentaram a maior quantidade desse elemento.

Como pode ser visto na TABELA 12 os elementos cálcio e o ferro são os de maior abundância nos silicatos estudados. O sódio, como pode ser visto, está presente, em quantidade significativa, em todas as amostras. O elemento com maior quantidade no diopsídio é o cromo e na rodonita é o zinco.

TABELA 11 - Resultados da análise por ativação neutrônica de pó dos biominerais (Carbonatos de Cálcio).

Elemento	OST	COR	MAD	CON
Ca(%)	32,0±3,0	34,2±3,2	33,7±3,2	36±3
U (µg g ⁻¹)	0,102±0,003	3,08±0,17	0,101±0,003	-----
Mn (µg g ⁻¹)	-----	13,0±0,3	10,5±0,5	1,3±0,1
La (µg g ⁻¹)	0,0049±0,001	0,41±0,02	0,051±0,001	-----
Ce (µg g ⁻¹)	0,223±0,004	1,17±0,02	<0,05	-----
Cr (µg g ⁻¹)	0,354±0,010	0,405±0,011	0,247±0,007	1,1±0,1
Ba (µg g ⁻¹)	1,67±0,05	50±1	3,31±0,01	1,6±0,5
Fe (µg g ⁻¹)	21,6±0,1	41,1±0,2	<7	10±2
Zn (µg g ⁻¹)	8,5±1,5	5,6±0,5	5,5±0,4	9,2±0,43
Na (µg g ⁻¹)	-----	-----	-----	4099±92

TABELA 12 – Resultados da análise por ativação neutrônica de pó dos silicatos da família do jade (Melo, 2007).

Elemento	TRE	DIO	ROD
Ca(%)	8,63±1,23	16,26±2,29	5,32±0,77
F(%)	2,02±0,06	4,36±0,12	0,80±0,03
Na (µg g ⁻¹)	856,55±37,61	2330±98	106,55±9,38
La (µg g ⁻¹)	3,26±0,09	55,79±0,47	6,08±0,12
Ce (µg g ⁻¹)	8,91±0,00	93,33±1,16	14,18±0,31
Sm (µg g ⁻¹)	0,29±0,01	1,84±0,01	0,16±0,00
Eu (µg g ⁻¹)	0,12±0,02	1,50±0,07	0,11±0,02
Tb (µg g ⁻¹)	---	0,70±0,20	---
Yb (µg g ⁻¹)	0,26±0,04	1,51±0,11	0,27±0,04
Sb (µg g ⁻¹)	---	---	1,19±0,20
Cr (µg g ⁻¹)	11,037±0,000	8515±247	4,83±0,37
Hf (µg g ⁻¹)	0,11±0,04	0,05±0,15	0,05±0,15
Sc (µg g ⁻¹)	0,10±0,01	7,64±0,04	0,31±0,00
Zn (µg g ⁻¹)	60,05±3,33	183,59±6,99	223,94±7,91
Co (µg g ⁻¹)	7,52±0,19	31,79±0,46	15,90±0,29
Nd (µg g ⁻¹)	---	46,46±13,61	---
Lu (µg g ⁻¹)	0,06±0,01	0,24±0,03	0,02±0,00

4.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As medições de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) apresentadas na FIGURA 36 são de amostras de biominerais sem exposição à radiação. Como pode ser visto, as amostras de OST e CON, quando não expostas, não demonstram as linhas características das transições do Mn^{2+} como as amostras de COR e MAD.

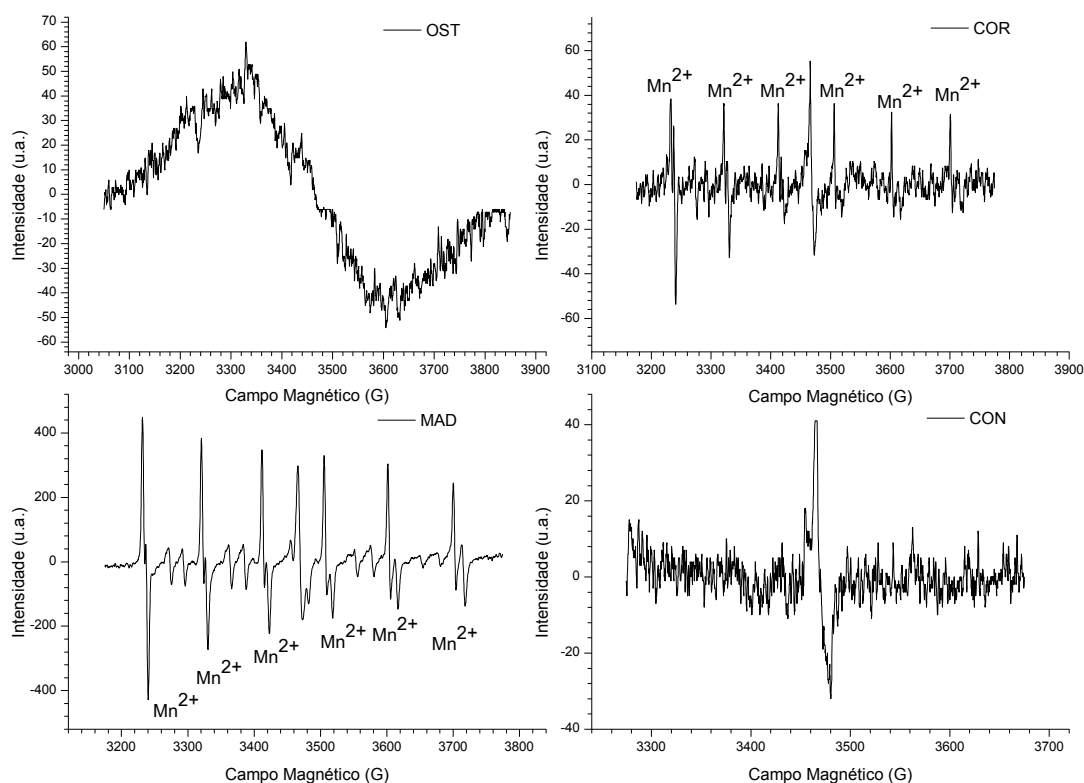


FIGURA 36 - Espectros RPE dos biominerais: OST, COR, MAD e CON.

No caso de amostras irradiadas, foi observada uma dependência entre a intensidade do pico central e a dose absorvida (radiação gama de ^{60}Co), de tal forma que com o aumento da dose a distância entre os picos do espectro RPE, centrados em 3460 G, aproximadamente, aumenta, como pode ser visto nas FIGURAS 37a e 37b para as amostras de OST e de COR, e nas FIGURAS 38a e 38b para as amostras de MAD e de CON.

Essa evidência mostra que essas amostras também têm potencial para serem empregadas como detectores/dosímetros, utilizando a técnica RPE.

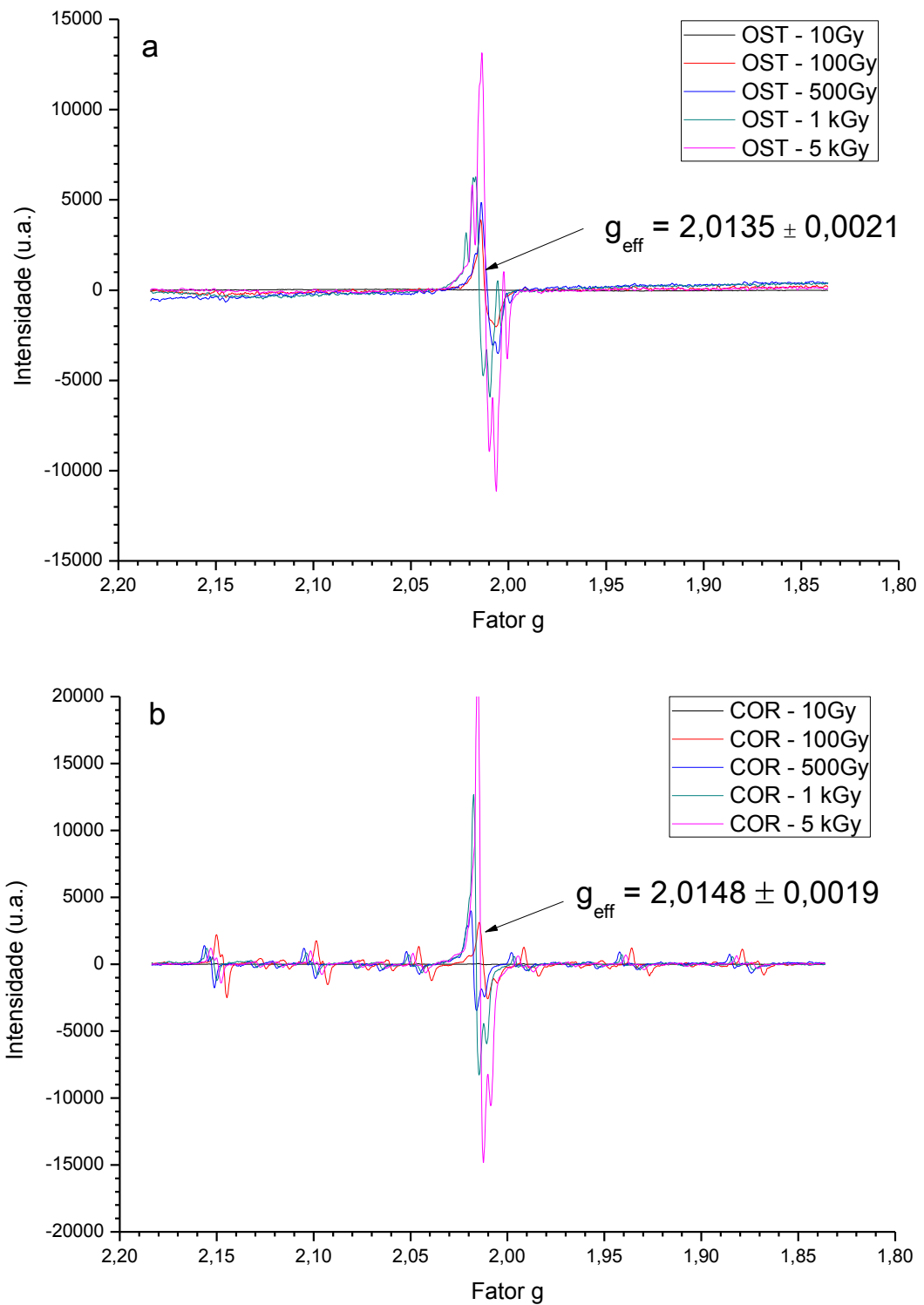


FIGURA 37 - Espectros RPE de amostras de OST (a) e COR (b) expostas à radiação gama com doses entre 10 Gy e 5 kGy.

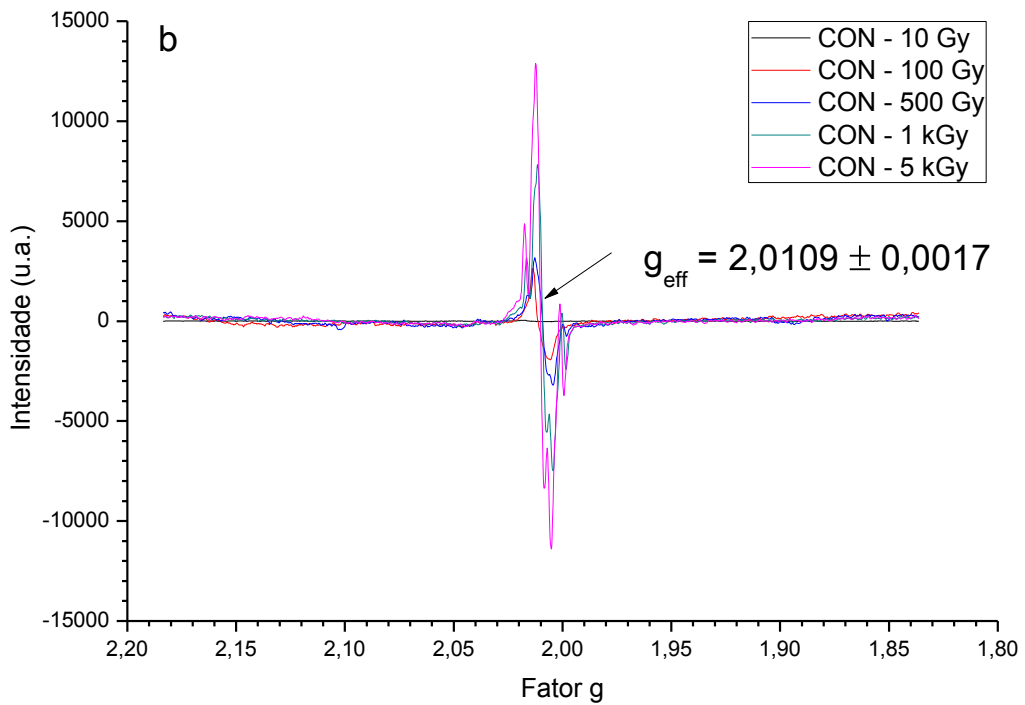
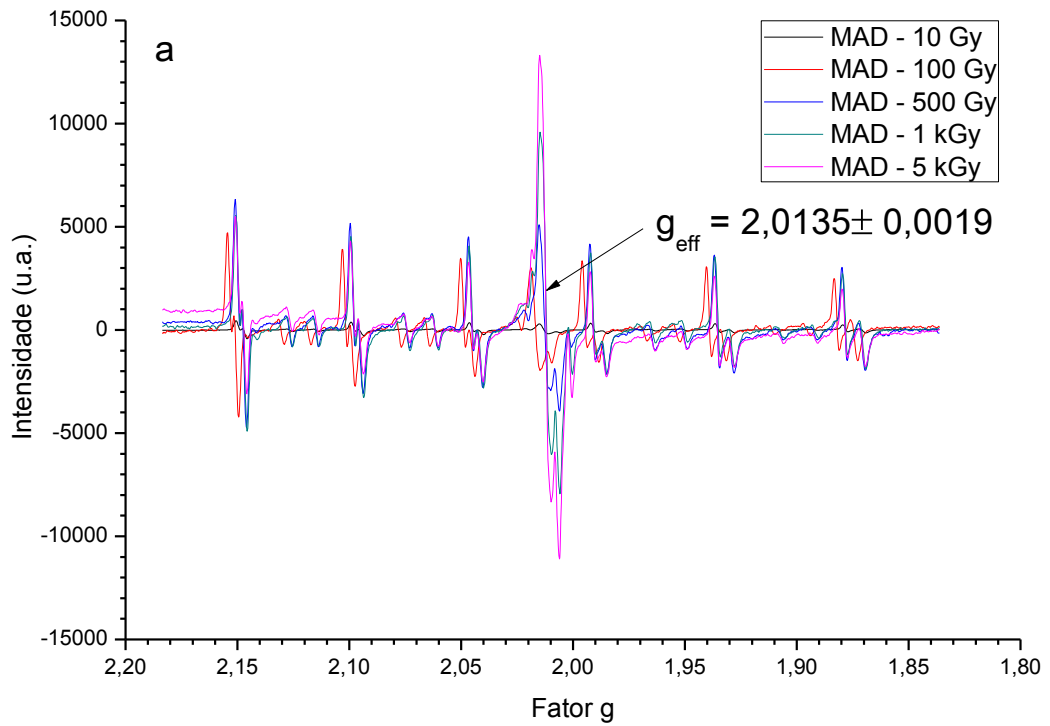


FIGURA 38 - Espectros RPE de amostras de MAD (a) e CON (b) expostas à radiação gama com doses entre 10 Gy e 5 kGy.

As curvas de dose-resposta para medições RPE foram obtidas determinando-se o valor do fator g efetivo (g_{eff}) e a variação da altura do pico, RPE, correspondente ao g_{eff} para cada amostra. Como pode ser observado, para todas as amostras, nas FIGURAS 39a e 39b; 40a e 40b o comportamento da resposta RPE aumenta com a dose absorvida.

As amostras de OST (FIGURA 39a) apresentam um comportamento crescente para doses acima de 10 Gy e linear no intervalo de dose de 500 Gy a 5 kGy. As amostras de COR, MAD e CON (FIGURAS 39b, 40a e 40b), apesar de apresentarem comportamentos crescentes das respostas RPE com as doses, as curvas dose-resposta demonstram comportamentos sublineares.

Como pode ser visto nas FIGURAS 37b e 38a a assinatura do Mn^{2+} ($S=5/2$) é vidente nas curvas RPE. Nas FIGURAS 37a e 38b não foi possível observar as seis linhas hiperfinas do Mn^{2+} , provavelmente porque as amostras estão na valência $3+$ e não $2+$, onde o momento magnético total é diferente de zero e, portanto, impossível de observar as seis linhas hiperfinas, devido à sua interação como campo externo. Outros defeitos também estão presentes nos carbonatos de cálcio, especialmente os de origem marinha, tais como CO_2^- com fatores g de: $g_x=2,0032$, $g_y=1,9973$ e $g_z=2,0018$.

Além da contribuição do CO_2^- no espectro RPE das amostras de biominerais, a análise por FRX revelou a presença de SO_3 em todas as amostras de carbonatos de cálcio. Esses elementos podem contribuir para o sinal RPE com fatores g_{\perp} e g_{\parallel} que podem variar de 2,0036 a 2,0038 e de 2,0021 a 2,0024 respectivamente. Por meio da mesma análise, determinou-se a presença de P_2O_5 que, também, pode contribuir para o sinal RPE com fatores $g_x=2,0122$, $g_y=2,0033$, $g_z=2,0072$ e g_{av} que pode variar de 2,0076 a 2,0057.

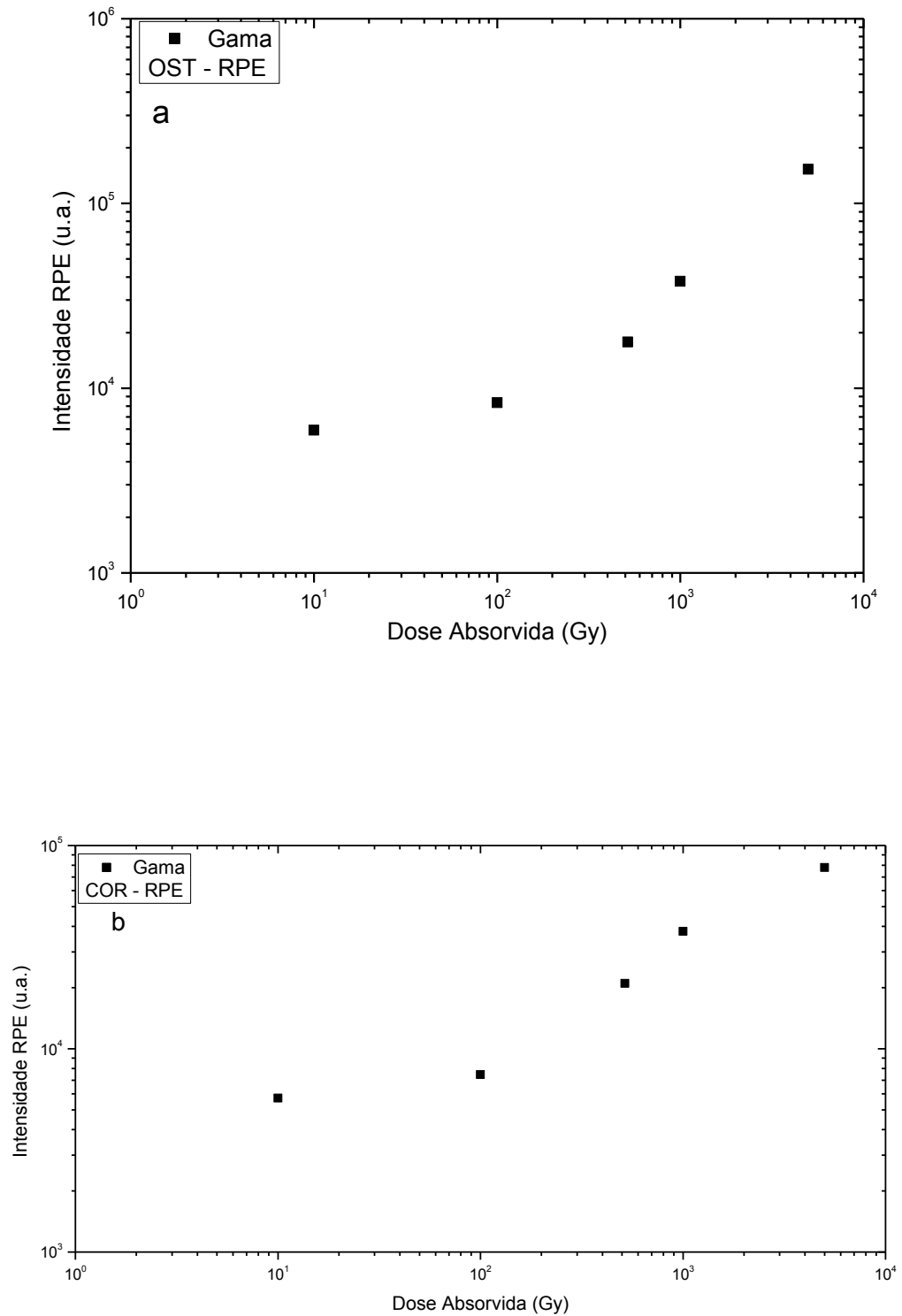


FIGURA 39 - Curvas de dose-resposta RPE para amostras de OST (a) e COR (b), expostas à radiação gama, com fatores g efetivos de $2,0135 \pm 0,0021$ e $2,0148 \pm 0,0019$, respectivamente. A incerteza das medições não é visível devido a sua baixa intensidade.

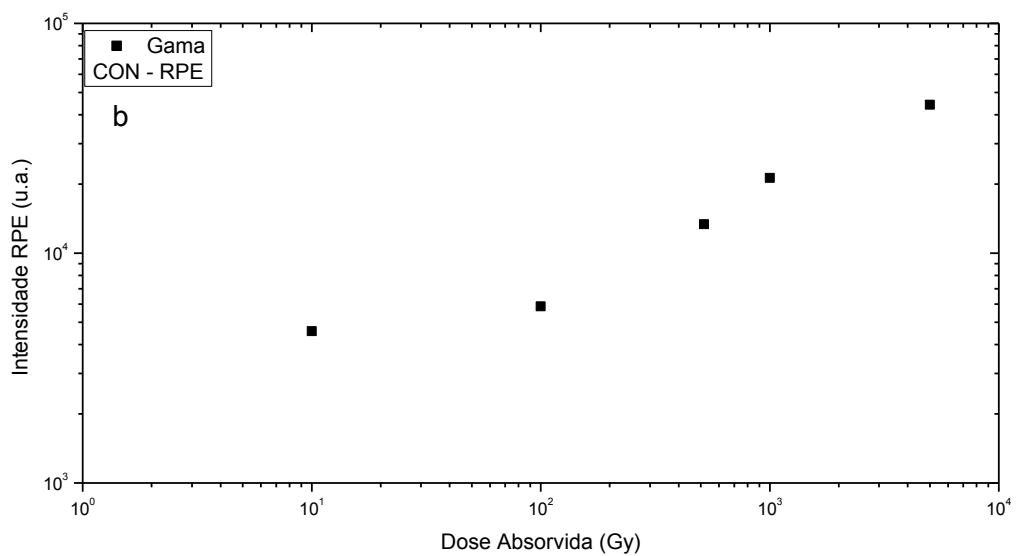
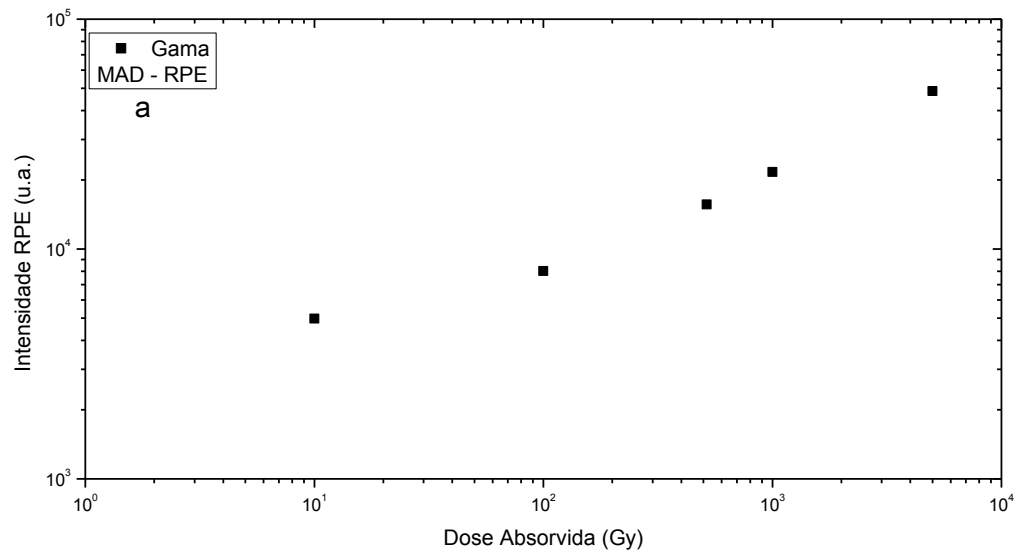


FIGURA 40 - Curvas de dose-resposta RPE para amostras de MAD (a) e CON (b), expostas à radiação gama, com fatores g efetivos de $2,0135 \pm 0,0019$ e $2,0109 \pm 0,0017$, respectivamente. A incerteza das medições não é visível devido a sua baixa intensidade.

4.5 ABSORÇÃO ÓPTICA

As amostras de carbonatos de cálcio e de silicatos foram submetidas a medições de absorção óptica, à temperatura ambiente, num intervalo de comprimento de onda de 190 nm a 900 nm, correspondendo à região do ultravioleta ao visível.

Como pode ser observado nos espectros das amostras de OST (FIGURA 41a), COR (FIGURA 41b), MAD (FIGURA 42a) e CON (FIGURA 42b), a assinatura do Mn está presente em todas as amostras. A diferença nos valores mostrados na TABELA 5, pode ser devida ao ambiente cristalino no qual o Mn está inserido, distorções na rede cristalina ou somente à superposição de picos de absorção. Todas essas assinaturas do Mn são transições realizadas do estado fundamental ${}^6A_{1g}(S)$ para outro estado de energia como pode ser visto na TABELA 5.

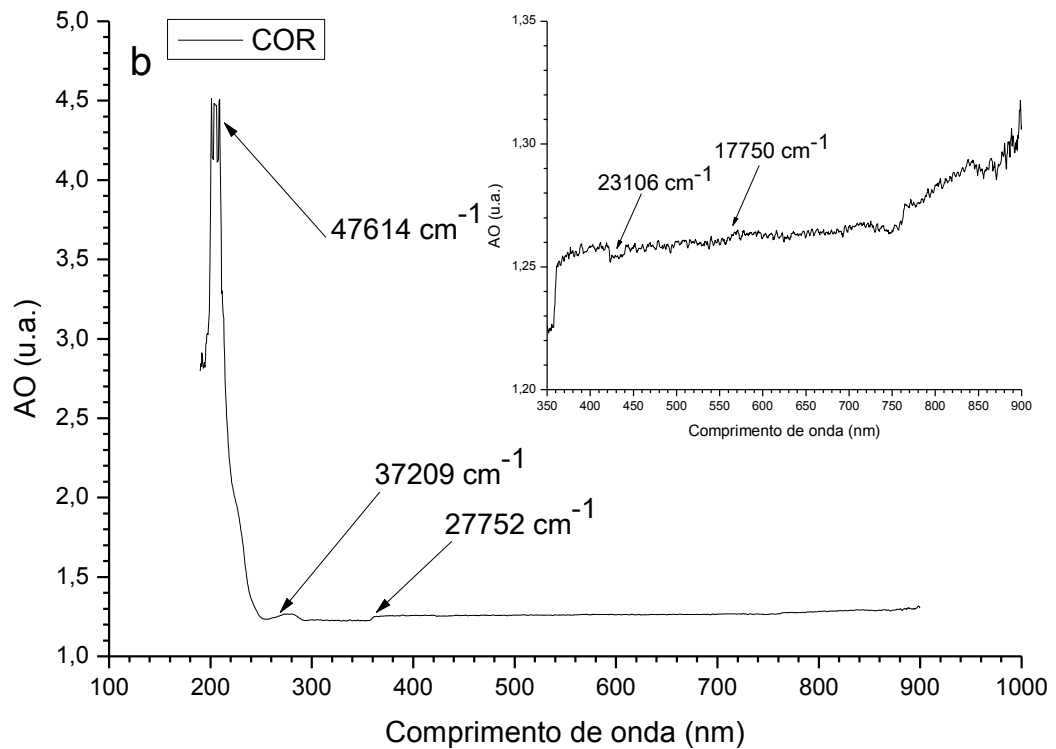
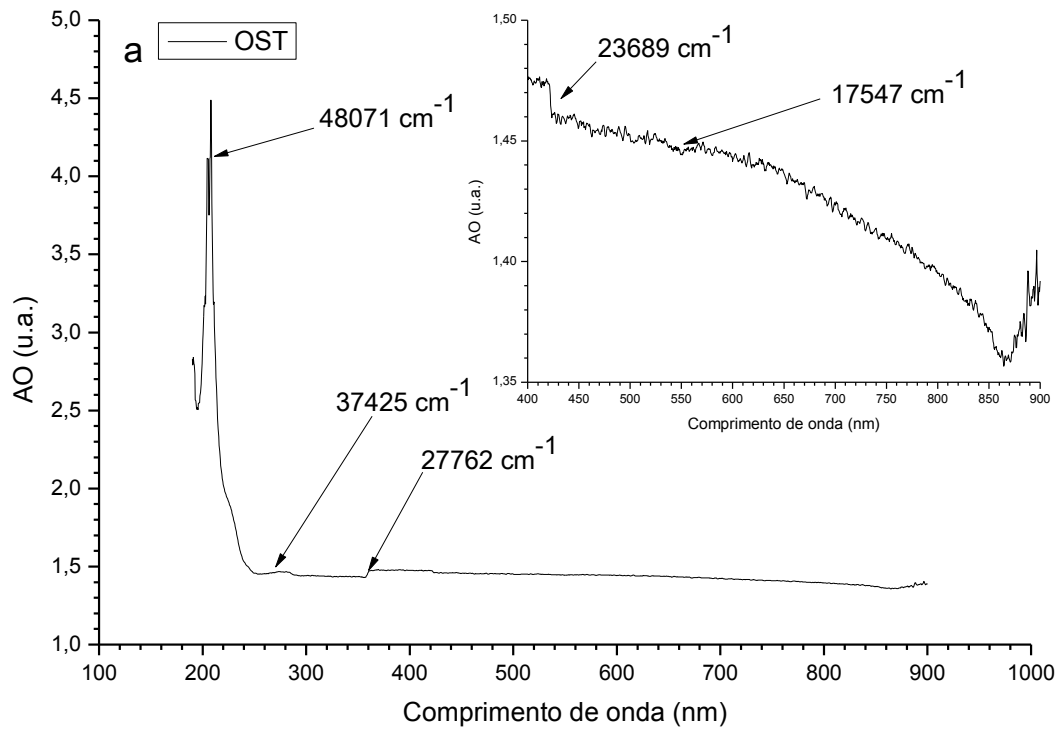


FIGURA 41 - Espectros de absorção óptica de amostras de OST (a) e COR (b) em pó com diâmetro menor do que 0,177 mm, com valores de número de onda indicando as transições do Mn^{2+} .

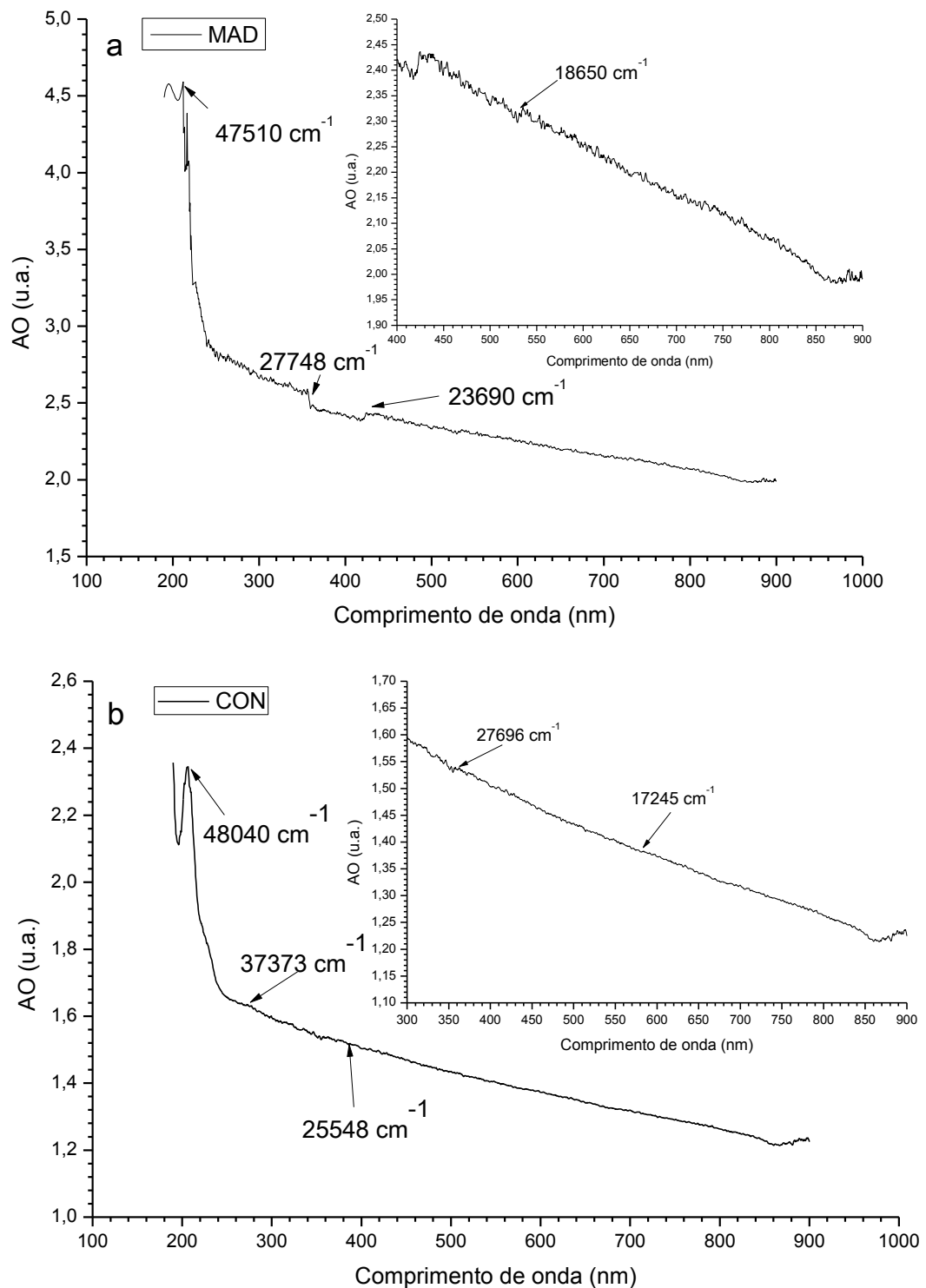


FIGURA 42 - Espectros de absorção óptica de amostras de MAD (a) e CON (b) em pó com diâmetro menor do que 0,177 mm, com valores de número de onda indicando as transições do Mn^{2+} .

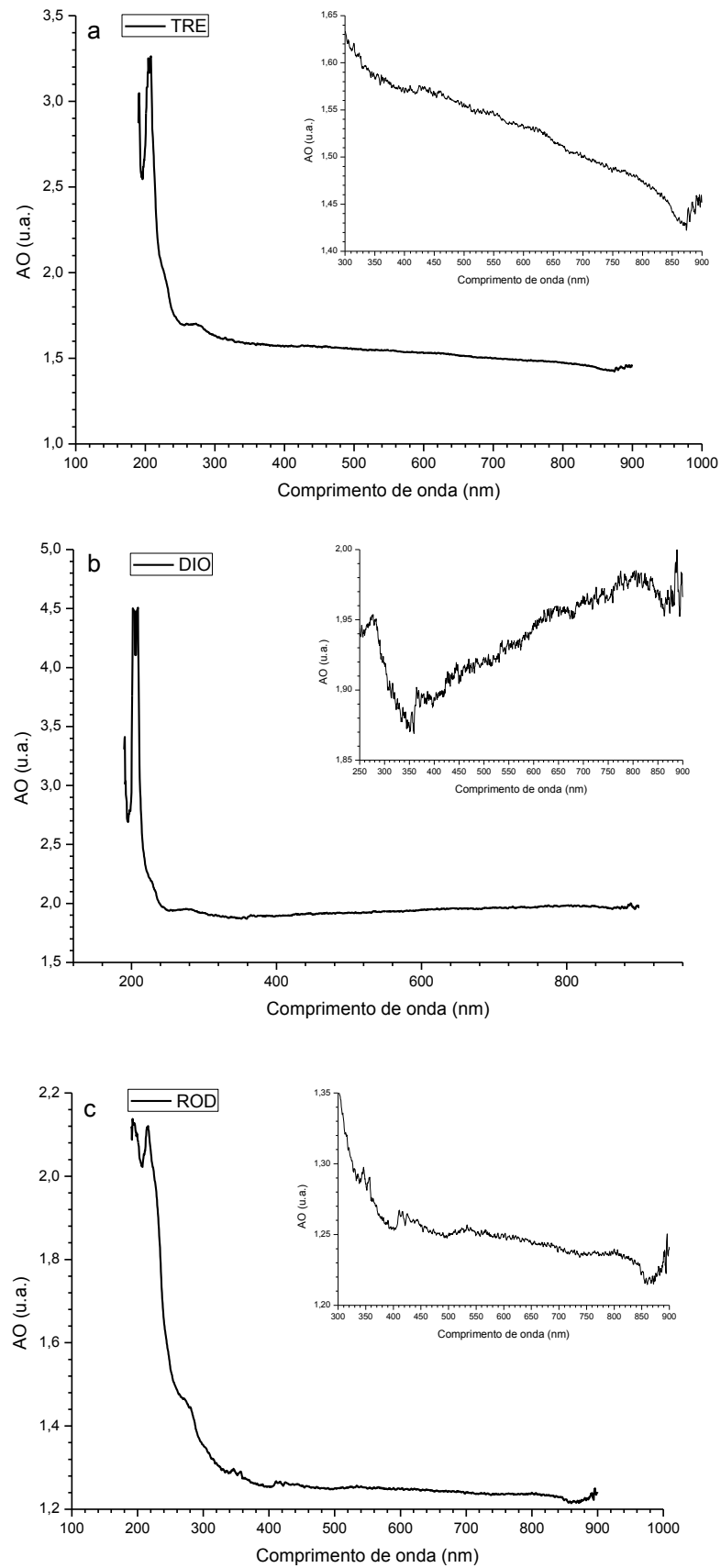


FIGURA 43 - Espectros de absorção óptica de amostras de TRE (a), DIO (c) e ROD (c) em pó com diâmetro menor do que 0,177 mm.

4.6 TERMOLUMINESCÊNCIA

Nas FIGURAS 44a e 44b; 45a e 45b; 46a, 46b e 46c estão representadas as curvas de emissão TL dos biominerais e dos silicatos, para os diferentes tipos de radiação. Em todas as figuras as curvas de emissão foram normalizadas dividindo-se a intensidade da emissão TL ($I(T)$) pelo máximo da intensidade (I_m). Nas FIGURAS 44a e 44b e 45a e 45b estão apresentadas as curvas de emissão TL dos biominerais expostos às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy respectivamente. Nas FIGURAS 46a, 46b e 46c podem ser observadas as curvas de emissão TL das amostras de silicatos expostos às radiações gama, beta e alfa com doses de 1 kGy, 20 Gy e 9 Gy respectivamente.

Como pode ser visto, para radiação gama (FIGURAS 44a e 44b; 45a e 45b), as amostras de biominerais, exceto para a amostra de CON, apresentam quatro picos de emissão em aproximadamente 140°C, 200°C, 310°C e 370°C para a amostra de OST (FIGURA 44a); 145°C, 206°C, 306°C e 373°C para a amostra de COR (FIGURA 44b); 142°C, 190°C, 303°C e 370°C para a amostra de MAD (FIGURA 45a) e para amostra de CON três picos em 140°C, 201°C e 317°C (FIGURA 45b). Para os biominerais expostos à radiação beta, também quatro picos de emissão são observados, exceto para amostra de CON, em, aproximadamente, 147°C, 190°C, 315°C e 384°C para amostra de OST (FIGURA 44a); 145°C, 204°C, 313°C e 368°C para amostra de COR (FIGURA 44b); 142°C, 190°C, 309°C e 389°C para amostra de MAD (FIGURA 45a); e para amostra de CON dois picos são observados em 148°C e 317°C (FIGURA 45b). Para os biominerais expostos à radiação alfa, foram observados picos de emissão TL em 148°C e acima de 400°C para amostra de OST (FIGURA 44a); em 140°C e 360°C para amostra de COR; 142°C, 318°C e acima de 400°C para amostra de MAD e em 148°C e 317°C para amostra de CON.

Para os silicatos expostos à radiação gama (FIGURAS 46a, 46b e 46c), as amostras de TRE e ROD apresentam dois picos TL e a amostra de DIO apresentou três picos TL. Para amostra de TRE é possível observar dois picos TL em, aproximadamente, 200°C e em 271°C; para amostras de DIO dois picos TL em 193°C e 282°C aproximadamente e para amostra de ROD um pico em 145°C e uma cauda larga para altas temperaturas, provavelmente devido à presença de um pico em 215°C. Para as amostras expostas à radiação beta, dois picos TL foram observados para a amostra de TRE sendo um em, aproximadamente, 200°C e outro em 280°C; para as amostras de DIO foram observados três picos TL sendo um em 210°C, outro em 290°C, aproximadamente, e um terceiro pico

em 375°C e para amostra de ROD um pico em 142°C e uma cauda larga provavelmente devido à presença de um pico em aproximadamente, 213°C. Para os silicatos expostos à radiação alfa, também foram observados picos de emissão TL; para a amostra de TRE a 177°C e uma cauda larga devido, provavelmente, à presença de um pico TL em aproximadamente 250°C; para amostra de DIO dois picos TL em 209°C e outro em 288°C e para amostra de ROD foi observado um pico em 145°C e uma cauda larga devido, provavelmente, à presença de um pico TL em aproximadamente 250°C.

Na TABELA 13 pode-se observar de forma resumida as temperaturas dos picos TL das amostras de biominerais e silicatos estudados neste trabalho, para as radiações gama, beta e alfa.

Em relação às temperaturas dos picos, foi observado um desvio dependendo do tipo de radiação. Isto ocorre provavelmente, porque as armadilhas possuem um comportamento diferente, dependendo do tipo de radiação, ou ainda devido à superposição de picos TL.

TABELA 13 - Temperatura do máximo de emissão TL para amostras de carbonato de cálcio e silicatos.

Amostras	Radiação			
	Gama	Beta	Alfa	
Carbonatos de cálcio	Casca de ostra (OST)	140°C, 190°C, 308°C, 373°C	147°C, 190°C, 315°C, 384°C	148°C >400°C
	Coral (COR)	145°C, 206°C, 306°C, 366°C	145°C, 204°C, 313°C, 368°C	135°C, 360°C
	Madrepérola (MAD)	142°C, 190°C, 303°C, 370°C	142°C, 190°C, 309°C, 389°C	142°C, 318°C, >400°C
	Concha (CON)	138°C, 201°C, 317°C	148°C, 317°C	148°C, 317°C
Silicatos	Tremolita (TRE)	200°C, 271°C	200°C, 280°C	177°C
	Diopsídio (DIO)	193°C, 282°C, 375°C	209°C, 288°C, 375°C	209°C, 288°C
	Rodonita (ROD)	145°C, 213°C	142°C, 213°C	145°C

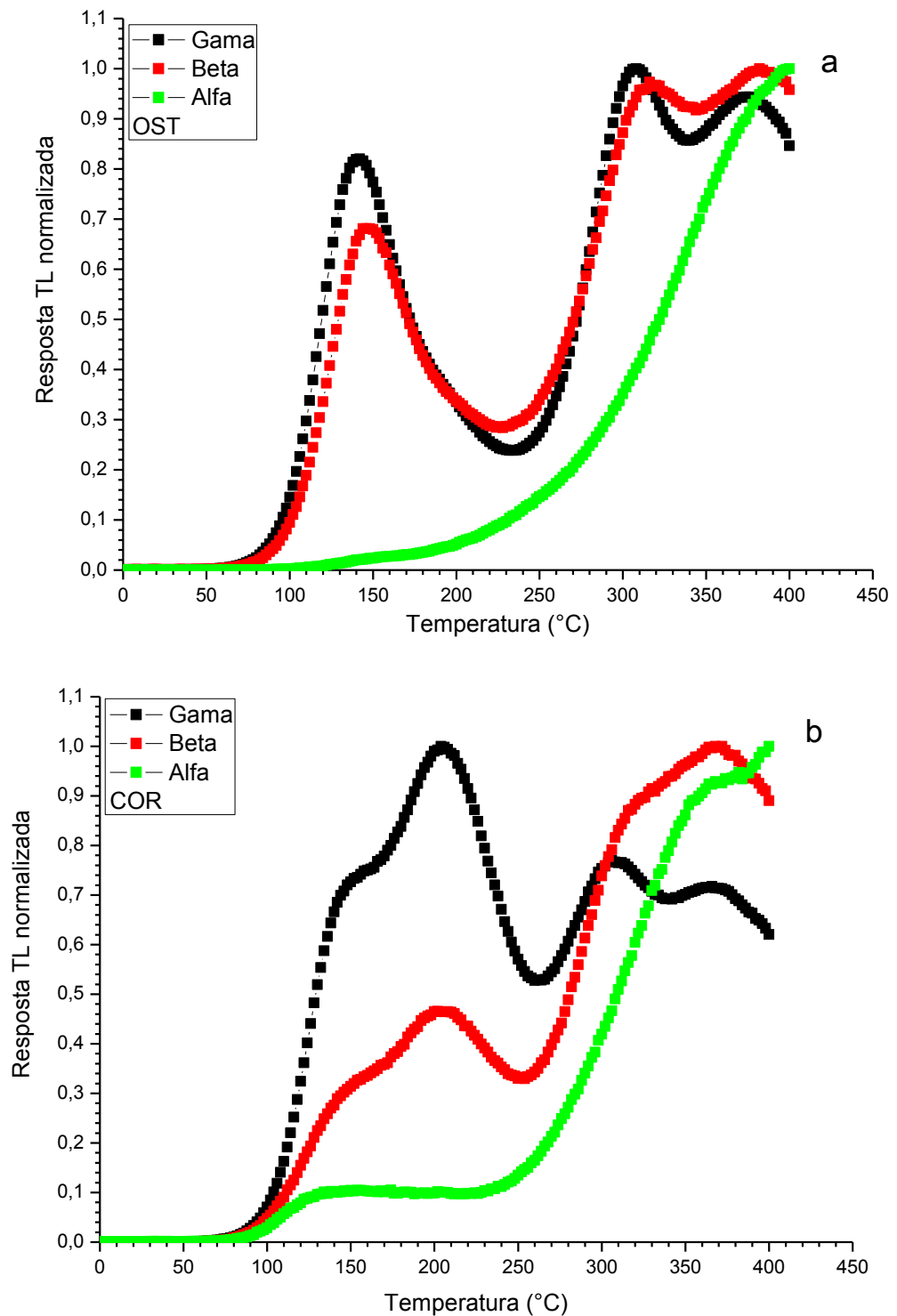


FIGURA 44 - Curvas de emissão TL das amostras de OST (a) e COR (b) após exposição às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy, respectivamente. As curvas de emissão TL ($I(T)$) foram normalizadas em relação ao pico TL de maior intensidade (I_m): $I(T)/I_m$.

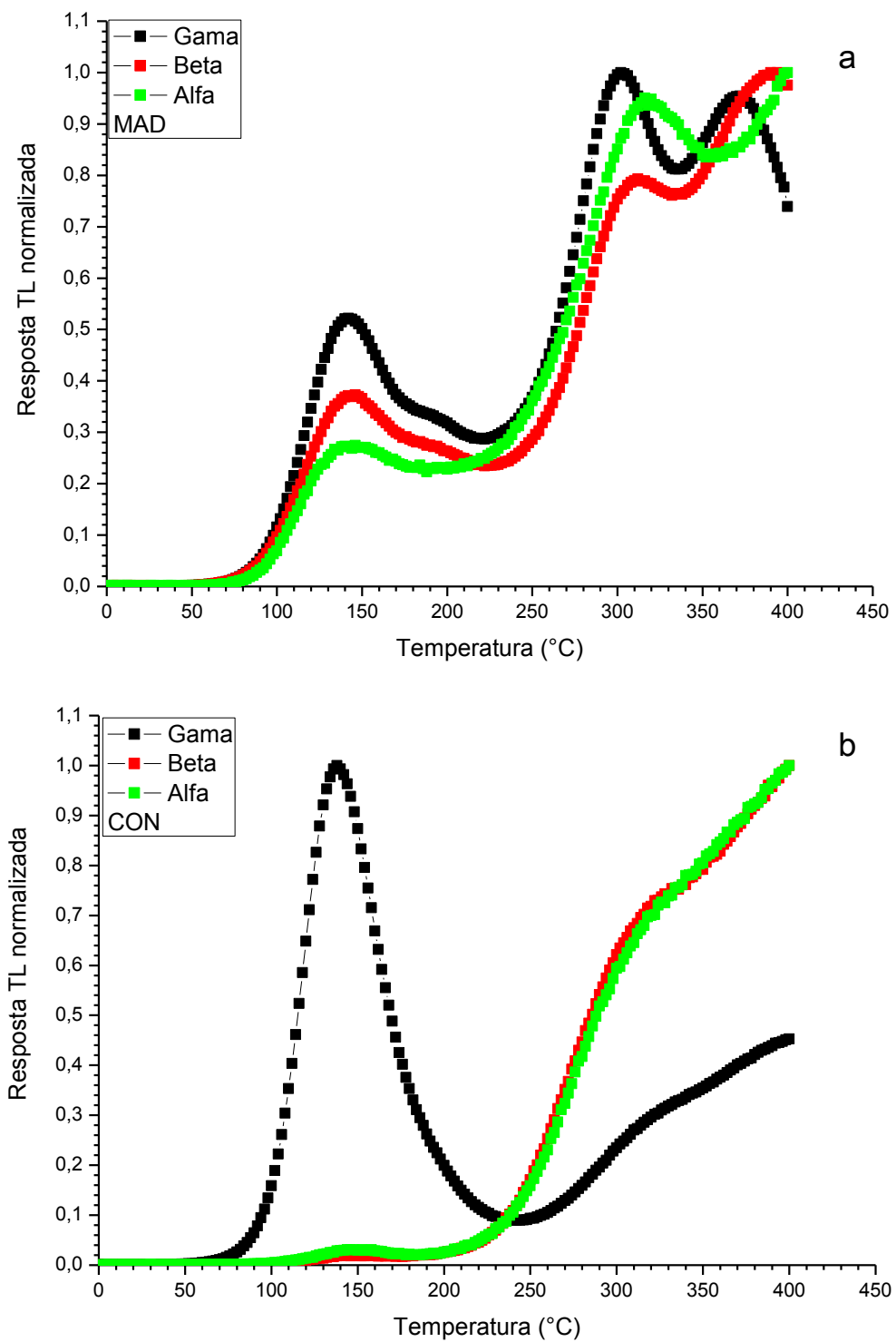


FIGURA 45 - Curvas de emissão TL das amostras de MAD (a) e CON (b) após exposição às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy, respectivamente. As curvas de emissão TL ($I(T)$) foram normalizadas em relação ao pico TL de maior intensidade (I_m): $I(T)/I_m$.

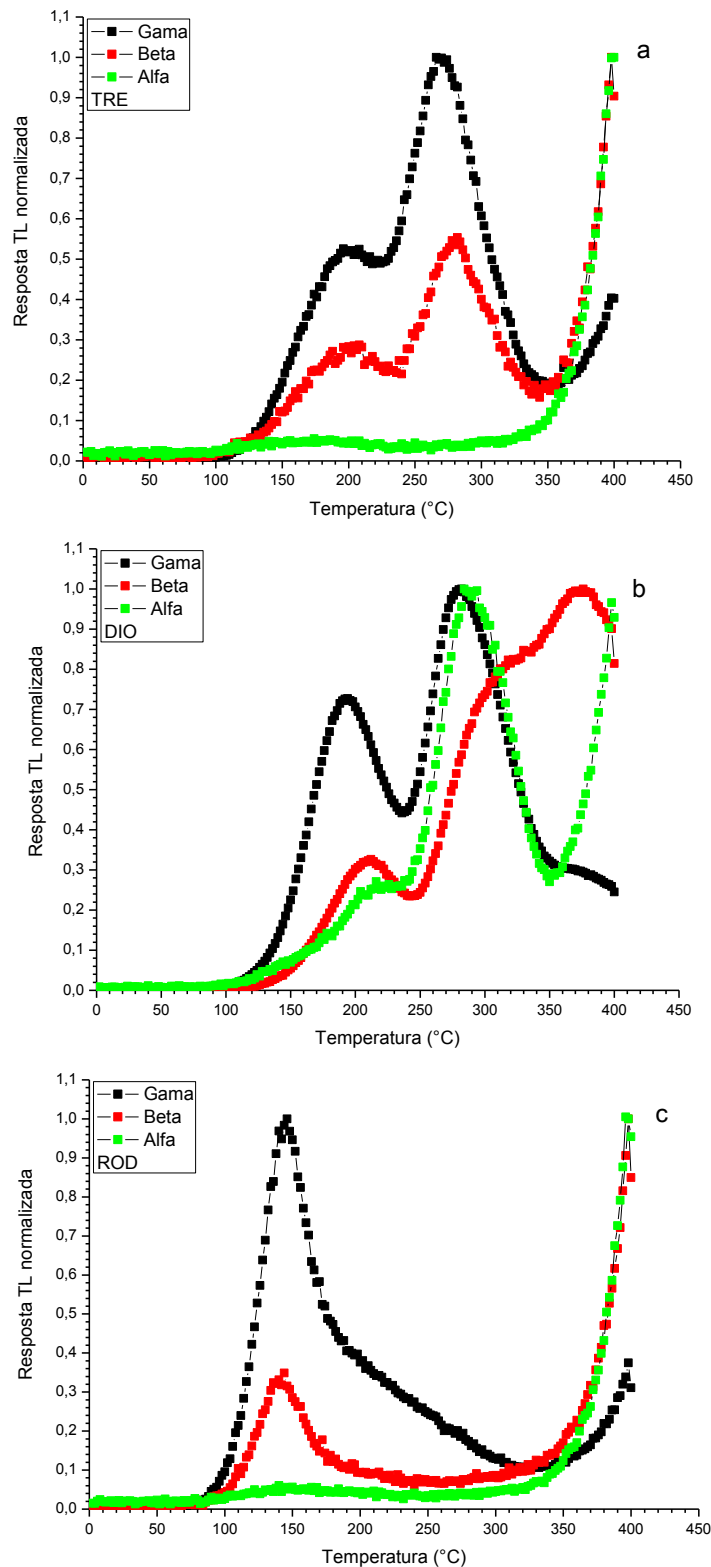


FIGURA 46 - Curvas de emissão TL das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) após exposição às radiações gama, beta e alfa com doses de 1kGy, 20Gy e 9Gy, respectivamente. As curvas de emissão TL ($I(T)$) foram normalizadas em relação ao pico TL de maior intensidade (I_m): $I(T)/I_m$.

4.6.1 REPRODUTIBILIDADE

Para os testes de reprodutibilidade e uniformidade de resposta TL, foram realizadas dez medições de cada amostra. Estas amostras foram submetidas a tratamentos térmico e óptico e irradiadas com doses de 1 kGy com radiação gama, 20 Gy com radiação beta e 9 Gy com radiação alfa. A reprodutibilidade é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%) que é igual ao quociente entre o desvio padrão das medições e a média das medições de cada amostra. A TABELA 14 mostra os desvios relativos percentuais máximos obtidos. Foi considerada neste trabalho uma boa reprodutibilidade, para todas as técnicas de medições, os valores obtidos de CV menores ou iguais a 10%, pois um coeficiente de variação acima de 10% em alguns casos é considerado excessivo, já que valores abaixo de 5% podem ser impraticáveis (McLaughlin et al., 1989)

TABELA 14 – Valores dos coeficientes de variação (%) para radiações gama, beta e alfa, para as amostras de biominerais e silicatos utilizando a técnica de medição TL.

Radiação	Carbonatos de Cálcio				Silicatos		
	OST	COR	MAD	CON	TRE	DIO	ROD
Gama	3,80	4,38	5,61	9,93	6,72	6,72	4,32
Beta	4,90	2,51	2,63	6,31	4,13	4,34	2,53
Alfa	8,67	2,85	3,64	7,90	1,27	9,78	2,81

As FIGURAS 47a e 47b; 48a e 48b; 49a, 49b e 49c mostram o desvio de resposta de dez leituras normalizadas em relação à média para as amostras de carbonatos de cálcio e silicatos, para os três tipos de radiação e utilizando a técnica de medição TL.

Como pode ser visto nas FIGURAS 47a e 47b; 48a e 48b, entre os biominerais, as amostras de MAD apresentaram a melhor reprodutibilidade dentro do intervalo de $\pm 10\%$.

Para os silicatos, como pode ser visto nas FIGURAS 49a, 49b e 49c, as amostras de TRE e ROD apresentaram uma boa reprodutibilidade, dentro dos $\pm 10\%$.

A amostra que apresentou o desvio relativo percentual máximo, entre os biominerais, foram as amostras de CON, com 9,9% para radiação gama, quando utilizada a técnica de medição TL (TABELA 14).

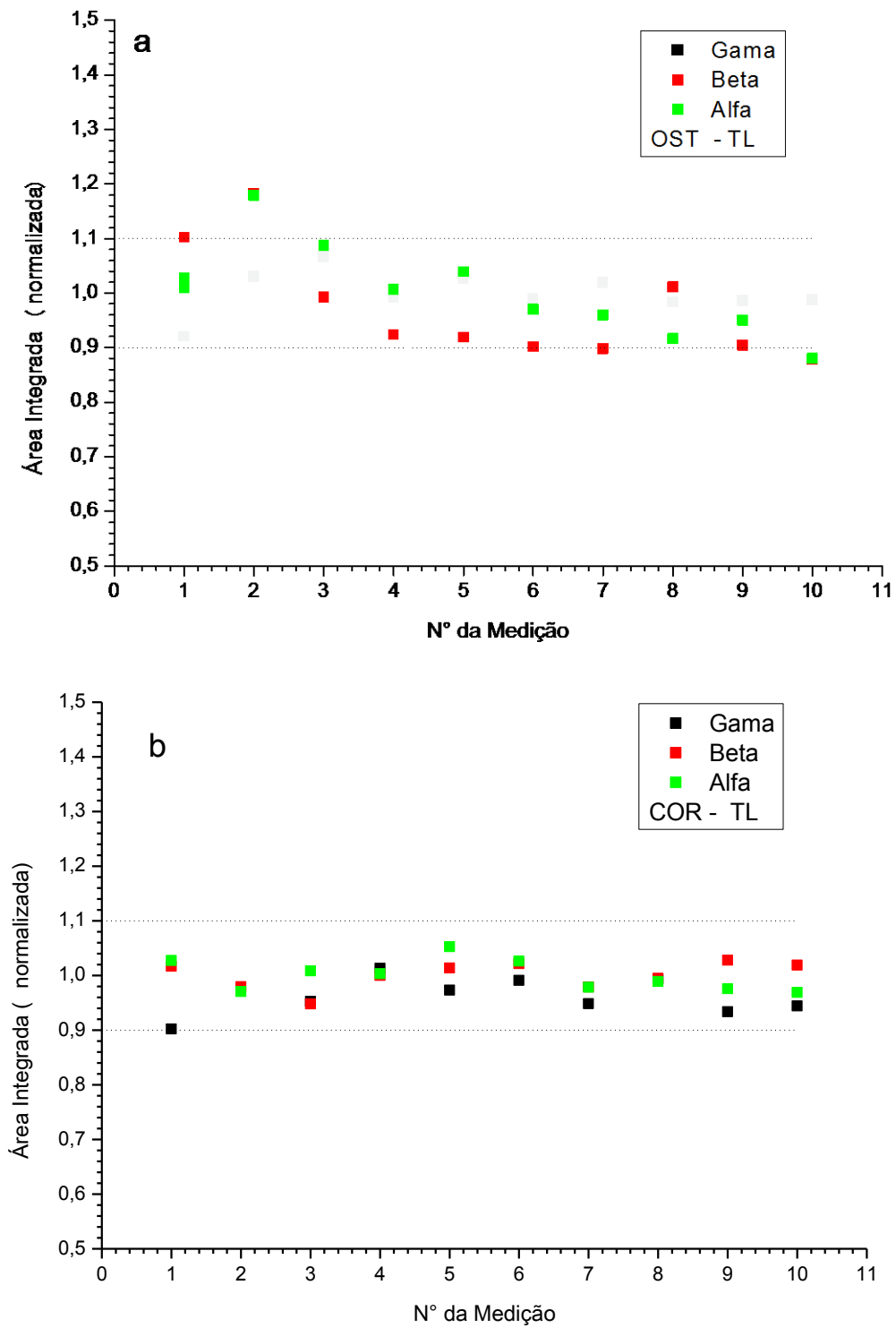


FIGURA 47 - Reprodutibilidade de resposta TL das amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

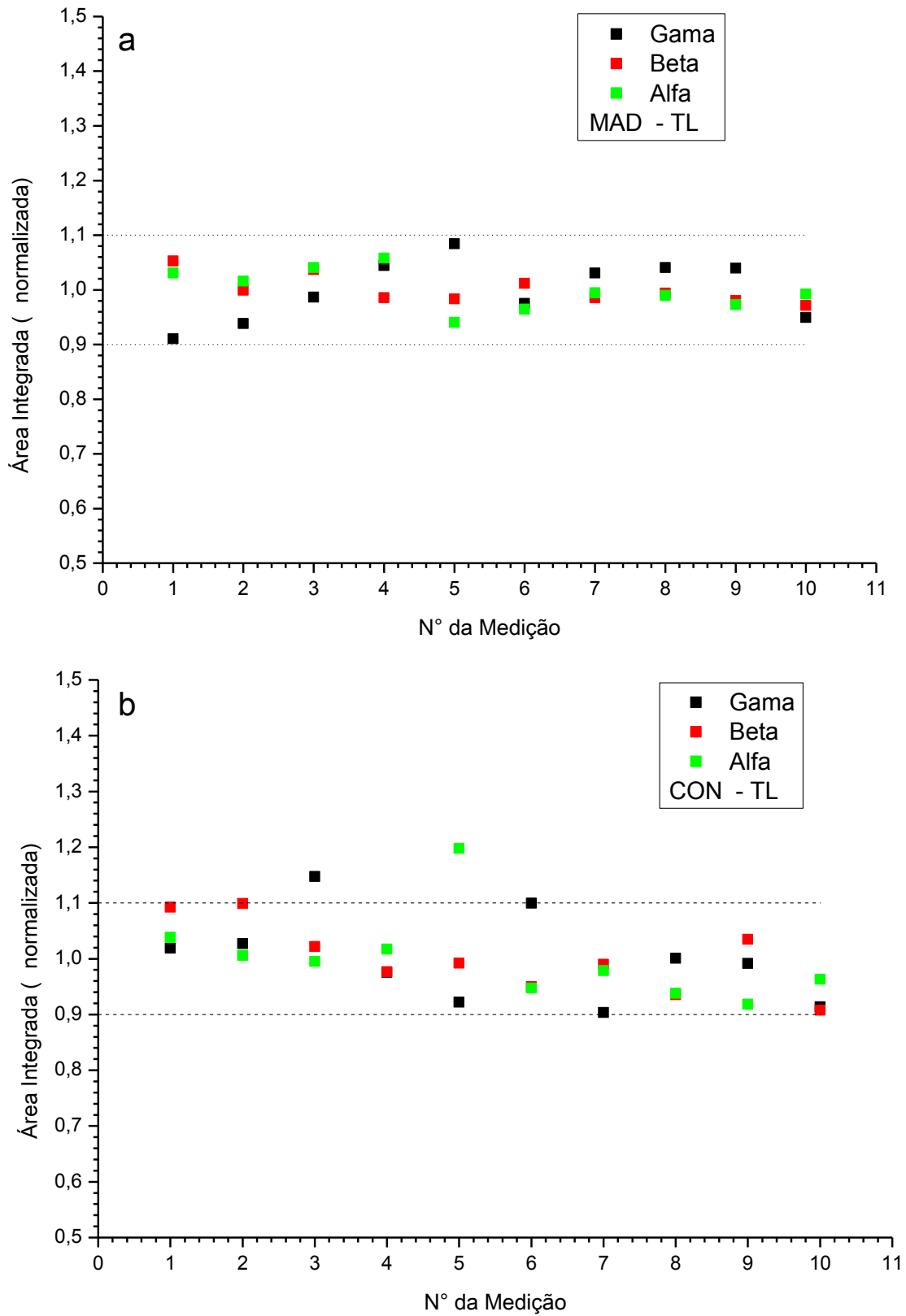


FIGURA 48 - Reprodutibilidade de resposta TL das amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

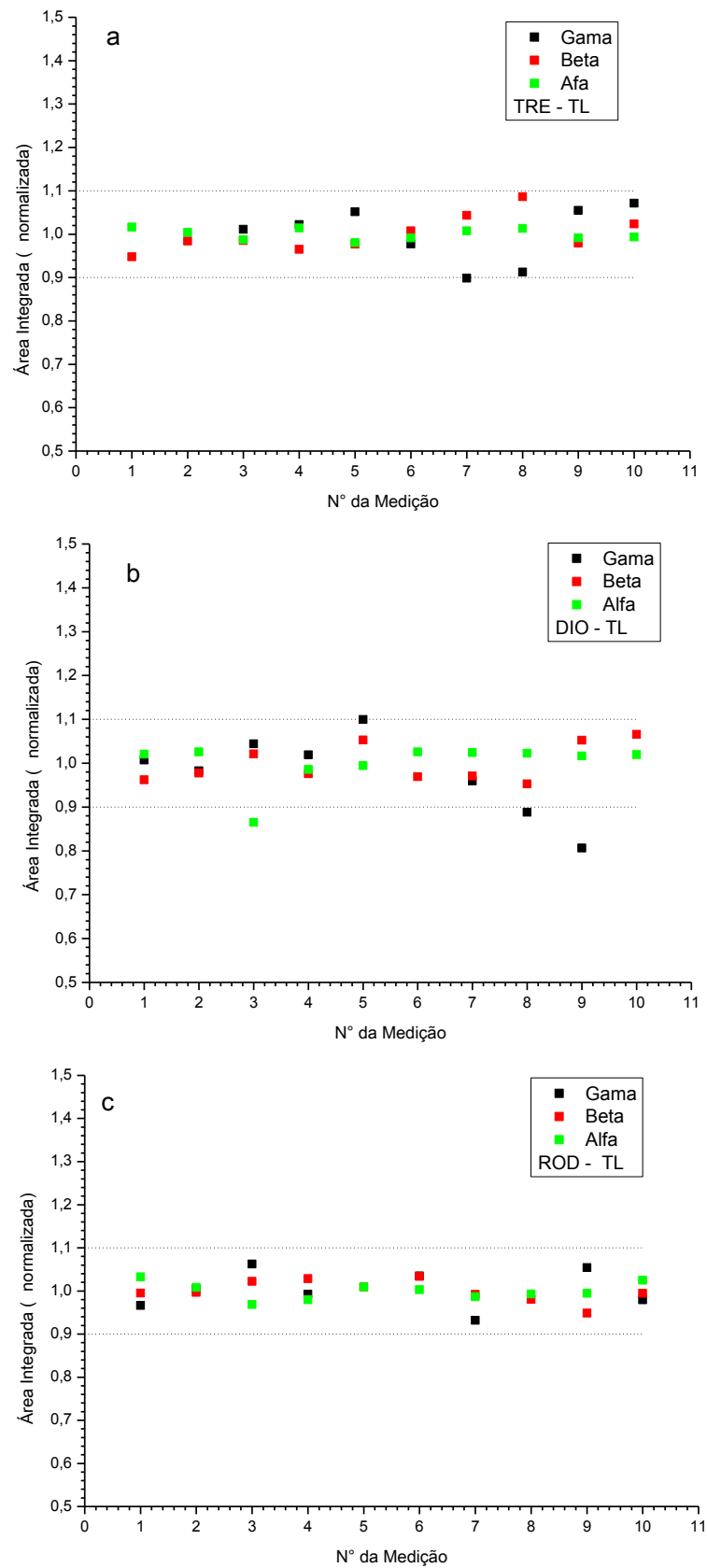


FIGURA 49 - Reprodutibilidade de resposta TL das amostras de TER (a), DIO (b) e ROD (c) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

4.6.2 SINAL RESIDUAL

Para a determinação do sinal residual da resposta das amostras, após sua irradiação, as amostras foram avaliadas pela técnica TL; logo em seguida foram realizadas outras medições para se verificar se os sinais foram destruídos depois das primeiras medições TL.

As leituras do sinal residual das amostras de biominerais e silicatos estão resumidas na TABELA 15.

TABELA 15 – Sinal residual na resposta das amostras realizando-se medições subsequentes, utilizando a técnica de TL.

Técnica de Medição	Amostra	Sinal Residual (%)
TL	OST	0,94±0,09
	COR	0,77±0,05
	MAD	1,80±0,31
	CON	1,80±0,08
	TRE	19,05±4,36
	DIO	6,11±0,86
	ROD	6,98±1,14

Como pode ser visto, para medições TL, o maior sinal residual para as amostras de biominerais foi das amostras de MAD e CON com 1,8% de resíduo; para as amostras de silicatos a amostra de TRE apresentou 19,0% de sinal residual.

4.6.3 DOSE MÍNIMA DETECTÁVEL

A dose mínima detectável (D_{DMD}) é definida como três vezes o desvio padrão, σ_{BKG} , das medições de amostras sem irradiação (zero R), dado em unidade de dose absorvida. Dessa forma, calcula-se a média das medições de amostras não irradiadas denominadas de 0R (zero R) e o σ_{BKG} .

Para se obter a D_{DMD} é necessário transformar a unidade de leitura do equipamento em dose absorvida; para tal, deve-se determinar o fator de calibração do equipamento de leitura, Φ_C , dado pela razão entre a dose absorvida na amostra pelo valor médio das medições \bar{M} (Pagonis, Kitis e Furetta, 2006):

$$\Phi = \frac{D_C}{\bar{M}} = \frac{D_C}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - M_{0i})} \quad (4.1)$$

onde D_C é a dose absorvida na amostra, N é o número de amostras, M_i é a leitura da i -ésima amostra e M_{0i} é a leitura do zero R da i -ésima amostra.

Como pode se visto na TABELA 16, a dose mínima detectável é diferente quando se compara a mesma amostra para diferentes tipos de radiação.

Levando-se em consideração o tipo de radiação, dentre os biominerais, as amostras OST obtiveram a menor dose detectável (0,45 Gy) quando expostas à radiação gama, utilizando a técnica de medição TL. Para os silicatos expostos à radiação gama e beta, as amostras de DIO obtiveram as menores D_{DMD} de 1,31 Gy e 0,40 Gy, respectivamente.

TABELA 16 – Doses mínimas detectáveis de amostras de biominerais e silicatos, utilizando a técnica TL.

Tipo de Radiação	D_{DMD} (Gy)						
	Amostras						
	OST	COR	MAD	CON	TRE	DIO	ROD
Gama	0,45	8,73	2,96	4,64	1,99	1,31	1,33
Beta	0,38	0,22	0,28	0,31	0,75	0,40	0,44

4.6.4 CURVAS DE DOSE-RESPOSTA

As curvas de dose-resposta foram obtidas para amostras irradiadas com doses absorvidas no intervalo de 1 Gy a 20 kGy para radiação gama e de 100 mGy a 20 Gy para radiação beta.

As FIGURAS 50a e 50b; 51a e 51b; 52a, 52b e 52c apresentam as curvas de dose-resposta para a técnica de medição TL para as amostras de biominerais e silicatos expostos às radiações gama e beta.

Como pode ser visto nas FIGURAS 50b e 51b, o maior intervalo de linearidade da curva dose-resposta para os biominerais foi obtido para as amostras de COR e CON com um intervalo de 5 Gy a 100 Gy.

As amostras de biominerais expostas à radiação beta, com exceção das amostras de CON, apresentaram comportamento supralinear, quando utilizada a técnica de medição TL. Para os silicatos, todas as amostras demonstraram um comportamento

sublinear para o sistema de medição TL. Na TABELA 17 pode-se observar um resumo do comportamento das curvas de dose-resposta.

TABELA 17 – Comportamento das curvas TL de dose-resposta dos biominerais e silicatos (SUP significa supralinear e SUB significa sublinear).

Técnica de Medição	Amostra	Intervalo de Linearidade (Gy)	
		Gama	Beta
TL	OST	1 a 50	SUP
	COR	5 a 100	SUP
	MAD	5 a 50	SUP
	CON	5 a 100	SUB
	TRE	50 a 1000	SUB
	DIO	10 a 1000	SUB
	ROD	SUB	SUB

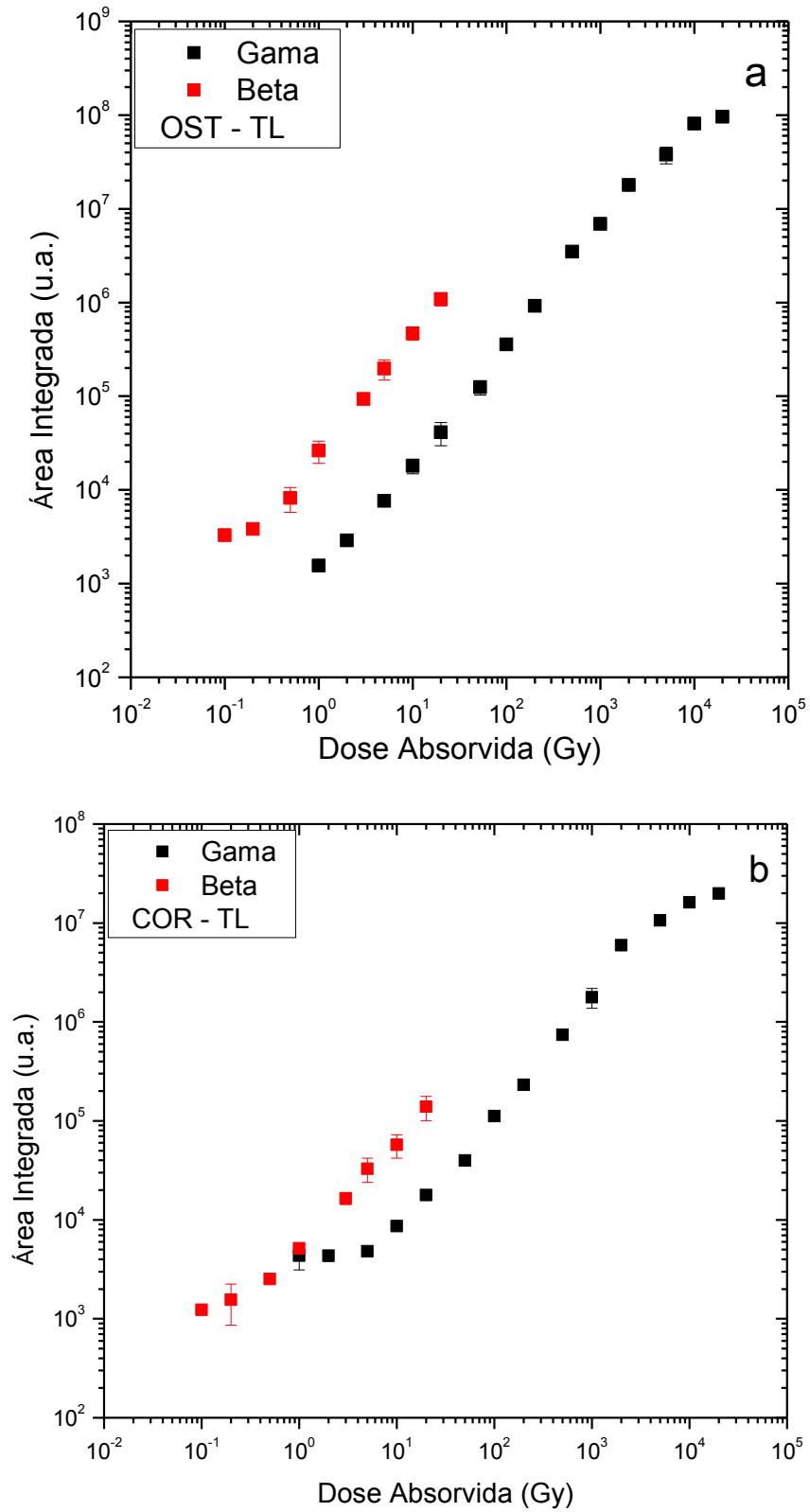


FIGURA 50 - Curvas de dose-resposta TL para amostras de OST (a) e COR (b), expostas às radiações gama e beta.

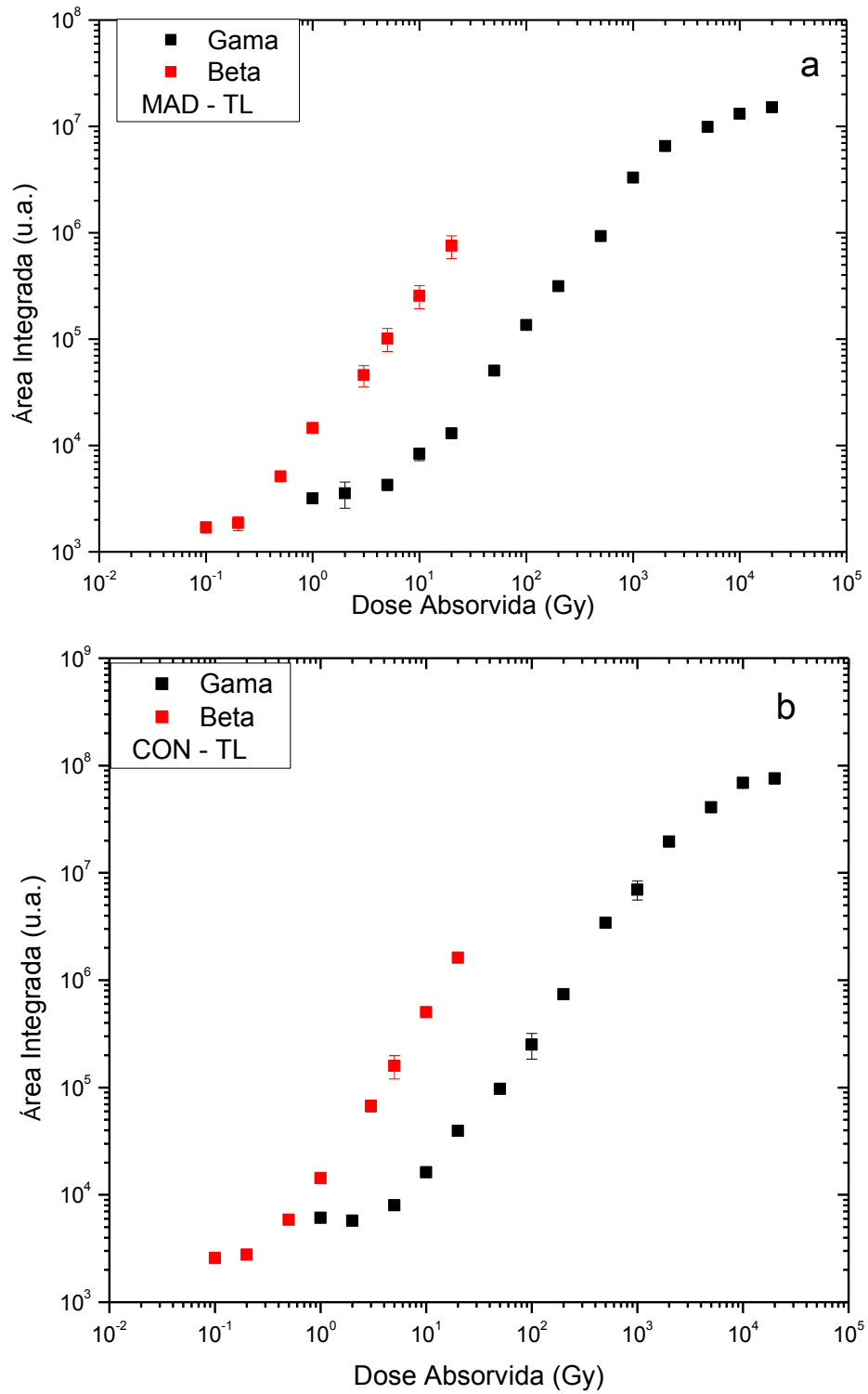


FIGURA 51 - Curvas de dose-resposta TL para amostras de MAD (a) e CON (b), expostas às radiações gama e beta.

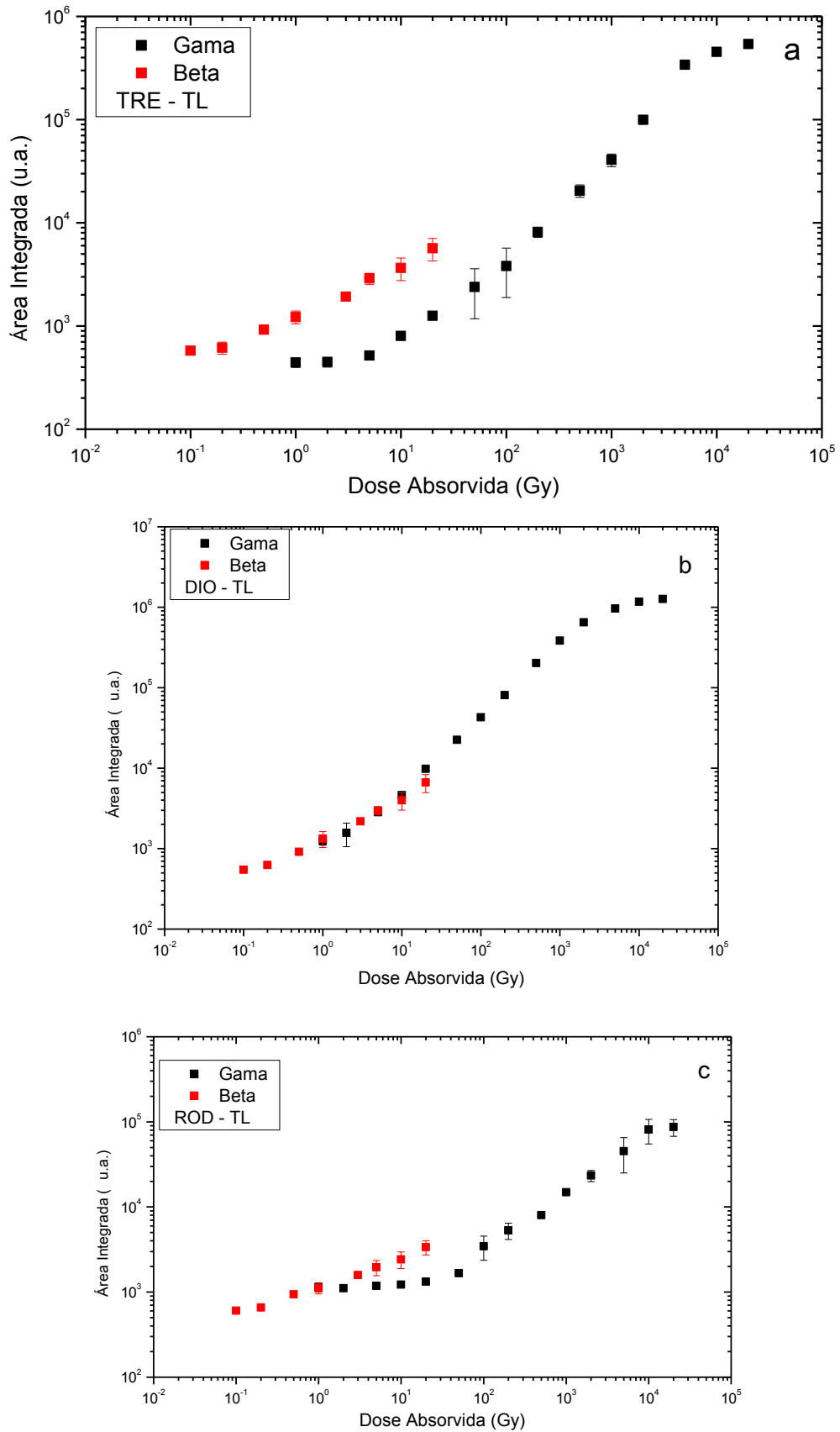


FIGURA 52 - Curvas de dose-resposta TL para amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), expostas às radiações gama e beta.

4.6.5 DESVANECIMENTO

Para se determinar o desvanecimento da resposta TL das amostras de carbonatos de cálcio e de silicatos, elas foram expostas às radiações gama e beta, com doses de 1 kGy e 100 Gy, respectivamente e acondicionadas em um envelope de plástico da cor preta para protegê-las da luz ambiente. As medições foram realizadas com intervalos de tempo de 0 h, 24 h, 72 h, 120 h, 168 h, 720 h, 1.440 h e 2.160 h para as amostras expostas à radiação gama e em intervalos de tempo de 0 h, 24 h, 72 h, 120 h e 168 h para as amostras expostas à radiação beta. Os valores do desvanecimento, dados em porcentagem, em relação à resposta do sinal TL inicial das amostras, recém-irradiadas, podem ser observados na TABELA 18.

TABELA 18 - Valores do desvanecimento da resposta TL das amostras dos carbonatos de cálcio e dos silicatos expostos às radiações gama e beta.

Radiação	Tempo (h)	OST (%)	COR (%)	MAD (%)	CON (%)	TRE (%)	DIO (%)	ROD (%)
Gama	0	100±3	100±8	100±2	100±5	100±15	100±17	100±13
	24	93±3	90±4	68±2	76±4	96±16	85±17	91±14
	72	86±4	85±5	53±2	56±4	93±13	50±21	79±6
	120	85±14	79±1	47±2	50±2	91±6	44±11	76±1
	168	81±5	77±3	43±1	46±3	91±4	38±3	69±6
	720	66±10	76±3	32±2	42±5	88±8	34±5	44±12
	1.440	34±1	74±3	31±1	41±4	86±13	34±14	39±11
	2.160	17±1	74±1	30±3	39±3	84±7	33±14	35±3
Beta	0	100±5	100±2	100±12	100±10	100±14	100±4	100±8
	24	74±3	56±10	85±4	90±8	90±2	93±3	95±9
	72	49±1	42±7	82±3	76±13	83±15	63±1	87±10
	120	47±7	42±5	69±2	65±9	73±4	49±3	75±6
	168	42±11	41±3	54±1	51±10	67±1	26±2	60±3

Como pode ser observado, as amostras que apresentaram o maior desvanecimento de sinal TL após uma irradiação gama foram as amostras de OST com 17% da resposta TL após um período de 2.160 h, e o menor desvanecimento de sinal TL foi das amostras de TRE com 84%, também, no período de 2.160 h.

Para as amostras de COR (FIGURA 53b), MAD (FIGURA 54a), CON (FIGURA 54b), TRE (FIGURA 55a), DIO (FIGURA 55b) e ROD (FIGURA 55c) expostas

à radiação gama, foi observada uma queda rápida do sinal TL nas primeiras horas, estabilizando-se a partir de cerca de 720 h. Para as amostras de OST (FIGURA 53a), o comportamento da resposta TL com o tempo foi de uma queda em todo o intervalo de tempo, sem estabilização da resposta TL.

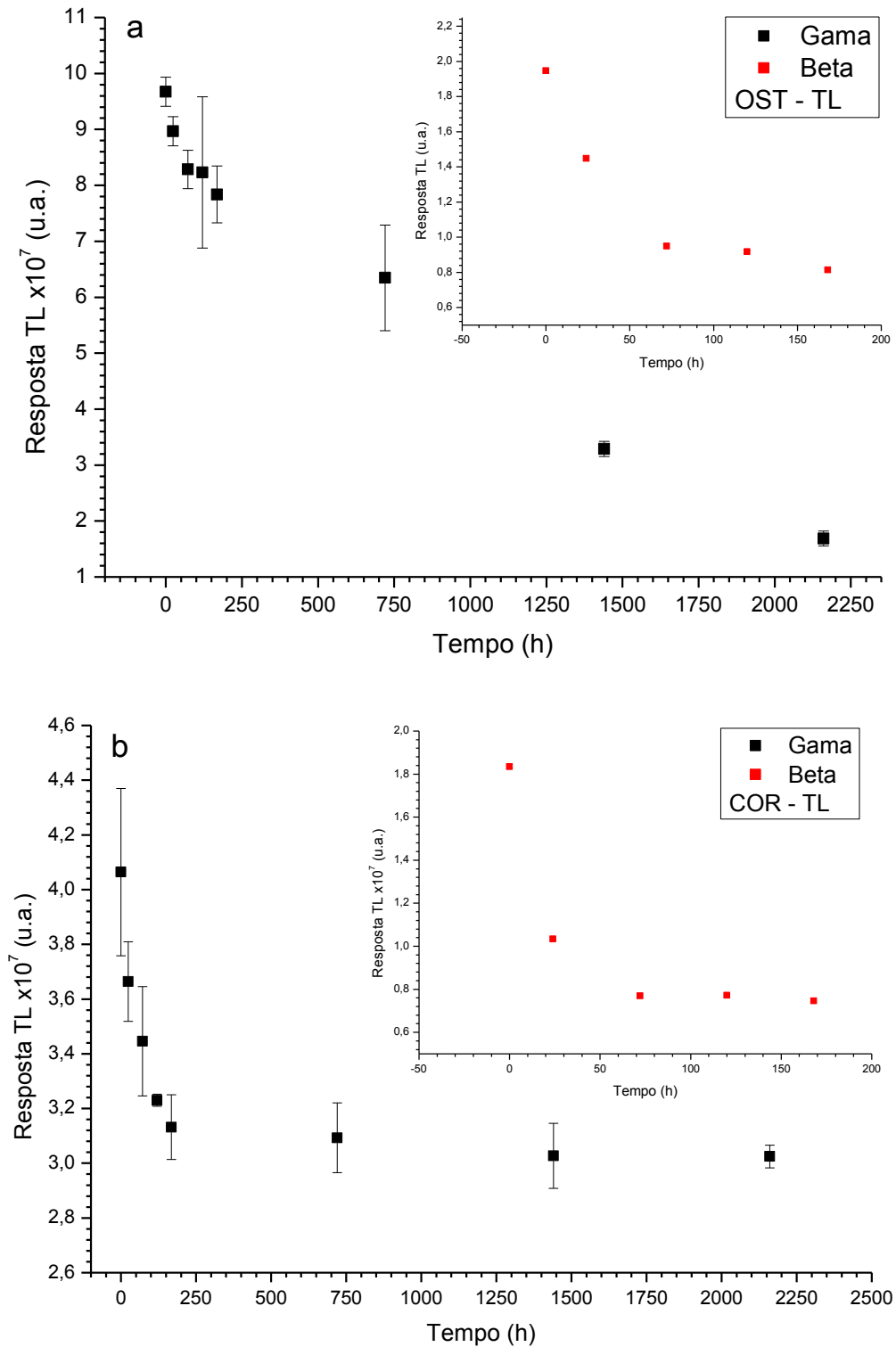


FIGURA 53 - Desvanecimento da resposta TL de amostras de OST(a) e COR(b) expostas às radiações gama e beta.

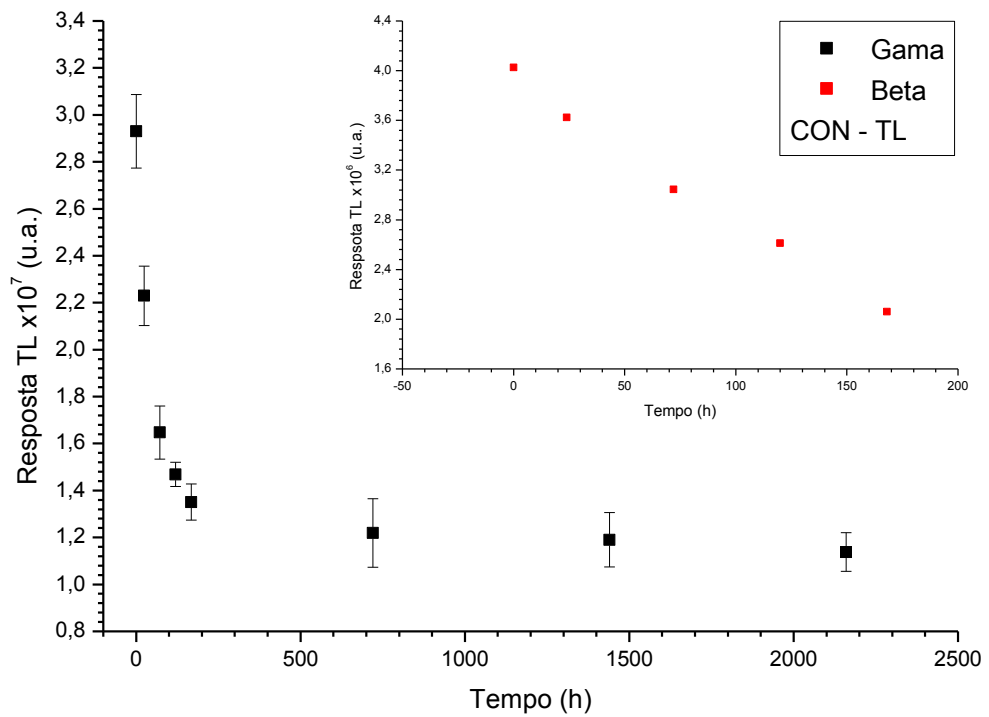
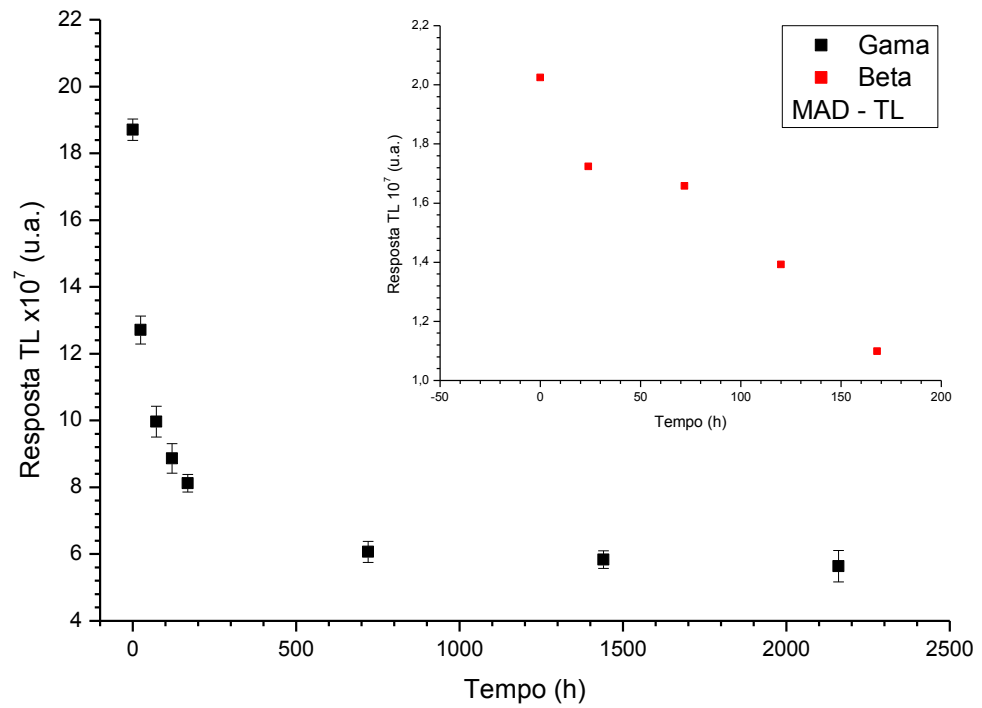


FIGURA 54 - Desvanecimento da resposta TL de amostras de MAD(a) e CON(b) expostas às radiações gama e beta.

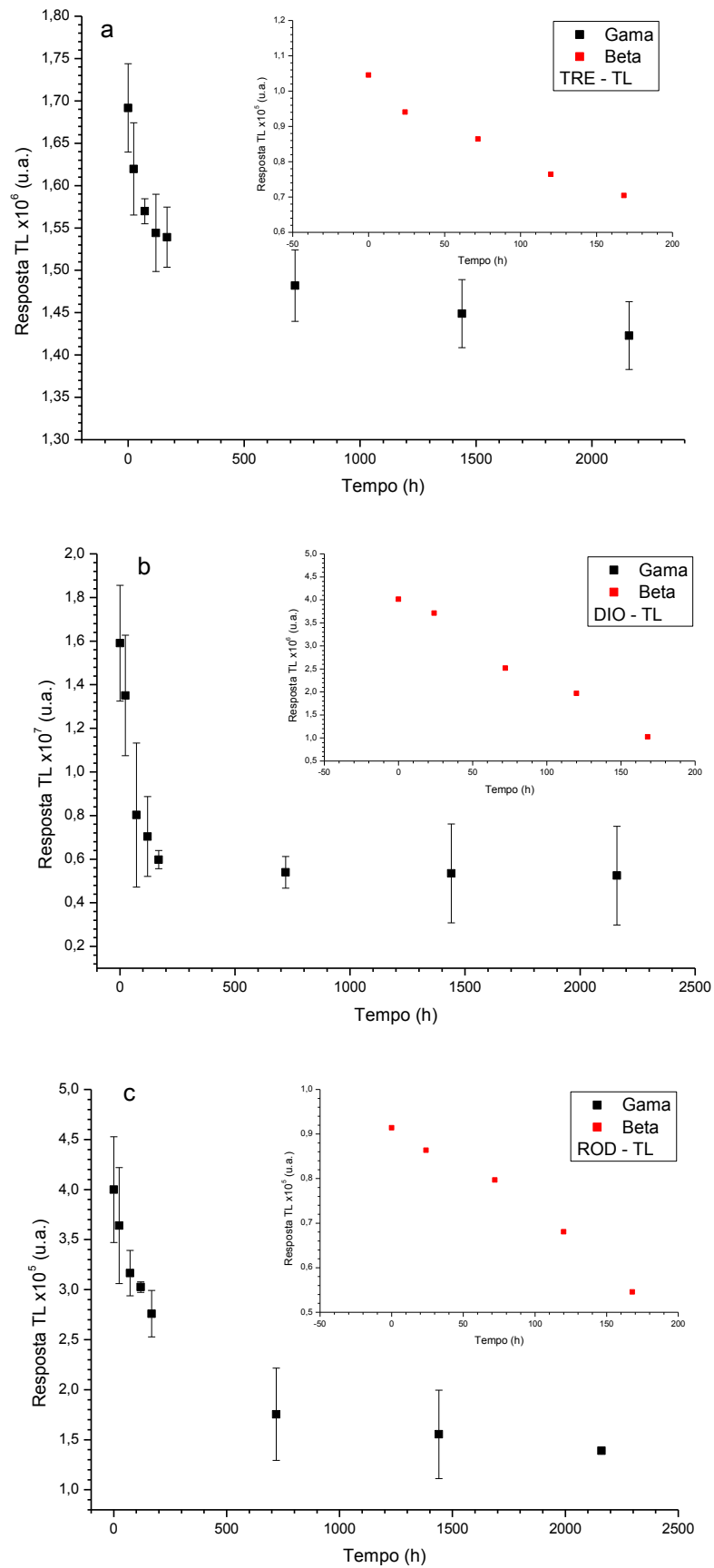


FIGURA 55 - Desvanecimento da resposta TL de amostras de TRE(a), DIO(b) e ROD(c) expostas às radiações gama e beta.

Para as amostras expostas à radiação beta, observou-se uma queda da sua resposta TL em função do tempo pós-irradiação, para as amostras de MAD, CON, TER, DIO e ROD. Para as amostras de OST e COR, o comportamento do sinal TL com o tempo segue um desvanecimento rápido mostrando uma tendência à estabilidade após, aproximadamente, 120 horas.

4.6.6 DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

A determinação das energias de ativação dos carbonatos de cálcio e silicatos foi realizada por meio do método da subida inicial em amostras expostas à radiação gama, com dose de 1 kGy. As amostras foram pré-aquecidas a uma taxa de 4°C/s até temperaturas finais T_{stop} crescentes e em seguida foi realizada a medição do sinal TL residual com a mesma taxa de aquecimento.

Os valores da energia de ativação (E) e dos fatores de frequência (s) estão resumidos na TABELA 19.

TABELA 19 - Energia de ativação e fator de frequência dos biominerais e silicatos

		Picos TL				
		1	2	3	4	5
OST	E (eV)	0,95	0,99	1,09	1,32	1,45
	s (s^{-1})	$5,085 \times 10^{12}$	$2,85 \times 10^{12}$	$9,04 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{12}$	$3,33 \times 10^{12}$
COR	E (eV)	0,84	1,04	1,11	1,31	1,43
	s (s^{-1})	$8,073 \times 10^{11}$	$1,38 \times 10^{12}$	$8,14 \times 10^{11}$	$1,32 \times 10^{12}$	$1,48 \times 10^{12}$
MAD	E (eV)	0,96	1,03	1,27	1,36	1,49
	s (s^{-1})	$2,511 \times 10^{12}$	$1,91 \times 10^{12}$	$1,14 \times 10^{13}$	$1,62 \times 10^{13}$	$3,63 \times 10^{12}$
CON	E (eV)	0,93	1,03	1,23	1,36	1,41
	s (s^{-1})	$2,7 \times 10^{12}$	$1,85 \times 10^{12}$	$9,25 \times 10^{12}$	$1,19 \times 10^{13}$	$2,57 \times 10^{12}$
TRE	E (eV)	0,78	0,98	1,21	1,33	1,4
	s (s^{-1})	$1,313 \times 10^{12}$	$2,47 \times 10^{13}$	$3,6 \times 10^{13}$	$5,8 \times 10^{13}$	$2,22 \times 10^{13}$
DIO	E (eV)	0,92	1,08	1,26	1,41	1,53
	s (s^{-1})	$4,203 \times 10^{12}$	$1,79 \times 10^{13}$	$2,8 \times 10^{13}$	$2,11 \times 10^{13}$	$1,51 \times 10^{13}$
ROD	E (eV)	1,02	1,09	1,22	1,37	1,52
	s (s^{-1})	$1,876 \times 10^{13}$	$1,69 \times 10^{13}$	$1,11 \times 10^{13}$	$4,43 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{13}$

As curvas da energia de ativação em função da temperatura final T_{stop} das amostras de carbonato de cálcio e de silicatos podem ser vistas nas FIGURAS 56a e 56b; 57a e 57b; 58a, 58b e 58c.

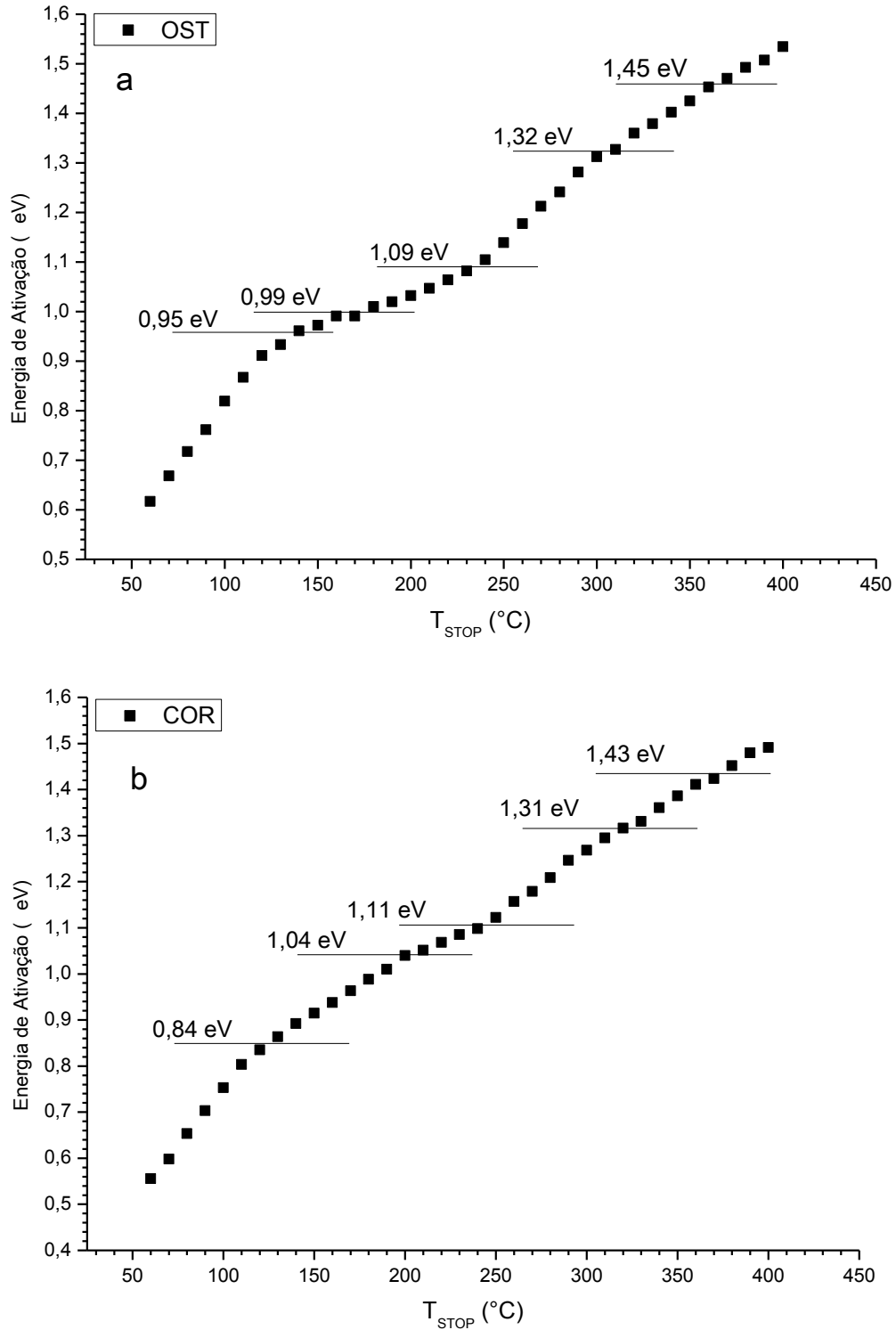


FIGURA 56 - Energias de ativação das amostras de OST (a) e COR (b), expostas à radiação gama, obtidas por meio da técnica da subida inicial.

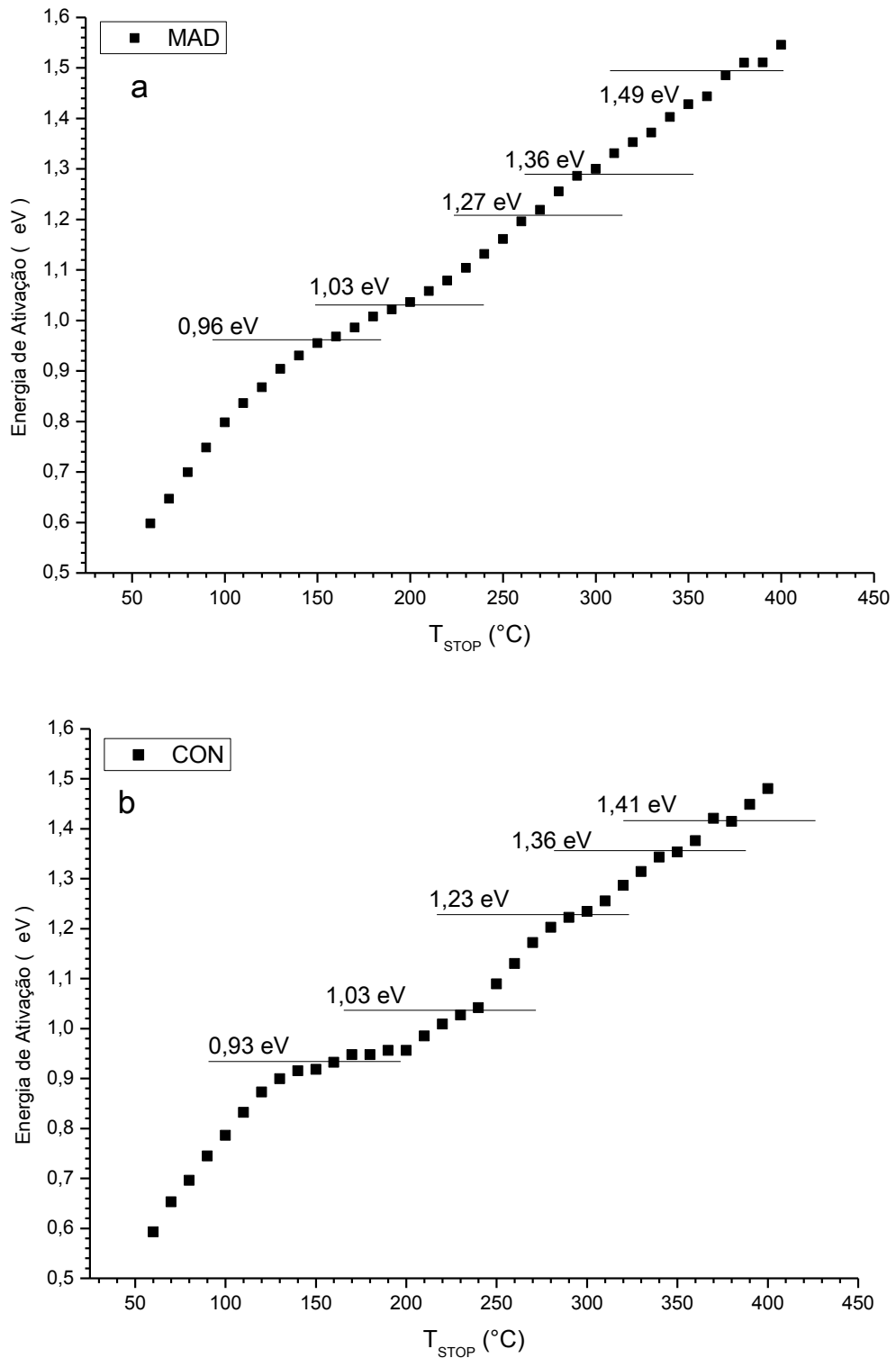


FIGURA 57 - Energias de ativação das amostras de MAD (a) e CON (b), expostas à radiação gama, obtidas por meio da técnica da subida inicial.

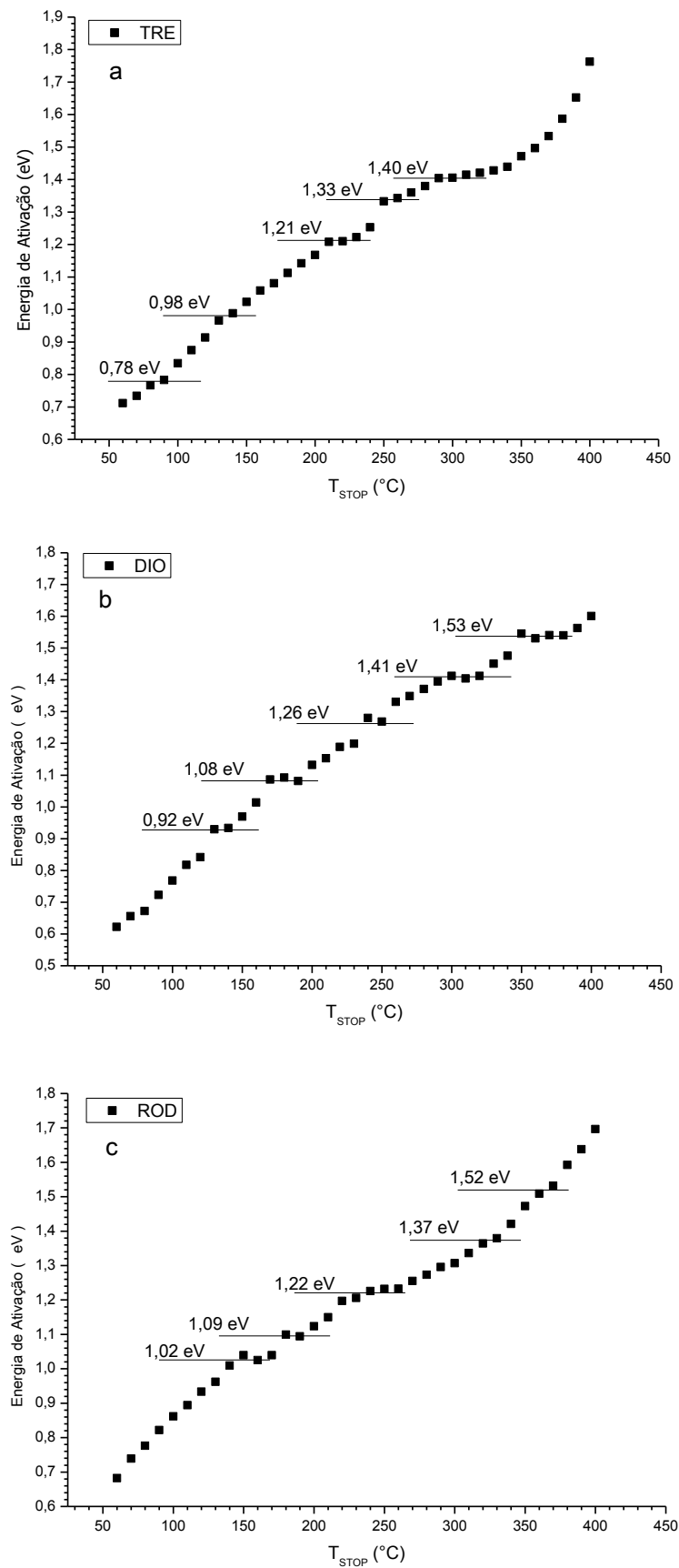


FIGURA 58 - Energias de ativação das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), expostas à radiação gama, obtidas por meio da técnica da subida inicial.

As energias (FIGURAS 56a e 56b; 57a e 57b; 58a, 58b e 58c) dos picos TL podem ser observadas onde há uma concentração de pontos em torno da linha traçada em forma de escada.

4.6.7 DECONVOLUÇÃO DAS CUVAS DE EMISSÃO TL (GCD)

A deconvolução das curvas de emissão TL foi realizada utilizando-se o método GCD (acrônimo de *Glow-Curve Deconvolution*) desenvolvida por Kitis et al. (1998). Para deconvolução foi considerado o modelo de ordem geral. A eficácia da simulação foi obtida usando-se a figura de mérito (FOM) (Horowitz e Yossian, 1995). Um FOM igual ou menor do que 5% significa uma boa simulação. O valor do FOM para as amostras de biominerais foi de 0,775% para as amostras de OST, de 1,27% para as amostras de COR e de 0,76% e 1,35% para as amostras de MAD e COM, respectivamente. Os silicatos, em relação aos biomierais, obtiveram maiores figuras de mérito, sendo as amostras de TRE com 2,06% e as amostras de DIO e ROD com 1,11% e 3,51% respectivamente.

A deconvolução mostra que as curvas de emissão TL são formadas da superposição de cinco picos, no caso das amostras de carbonatos de cálcio e de silicatos. As temperaturas determinadas para os picos pela técnica de deconvolução estão em boa proximidade com os obtidos pela técnica T_{stop} . Nem todos os picos encontrados pela técnica de deconvolução são observados na curvas de emissão TL experimentais, pois a intensidade e a quantidade dos picos TL individuais se superpõem, originando a formação de um pico largo, que é a soma dos picos de menores intensidades.

Nas FIGURAS 59a e 59b; 60a e 60b; 61a, 61b e 61c pode ser observados os picos TL experimentais, os simulados e os individuais, sendo os dois últimos obtidos por meio da técnica de deconvolução.

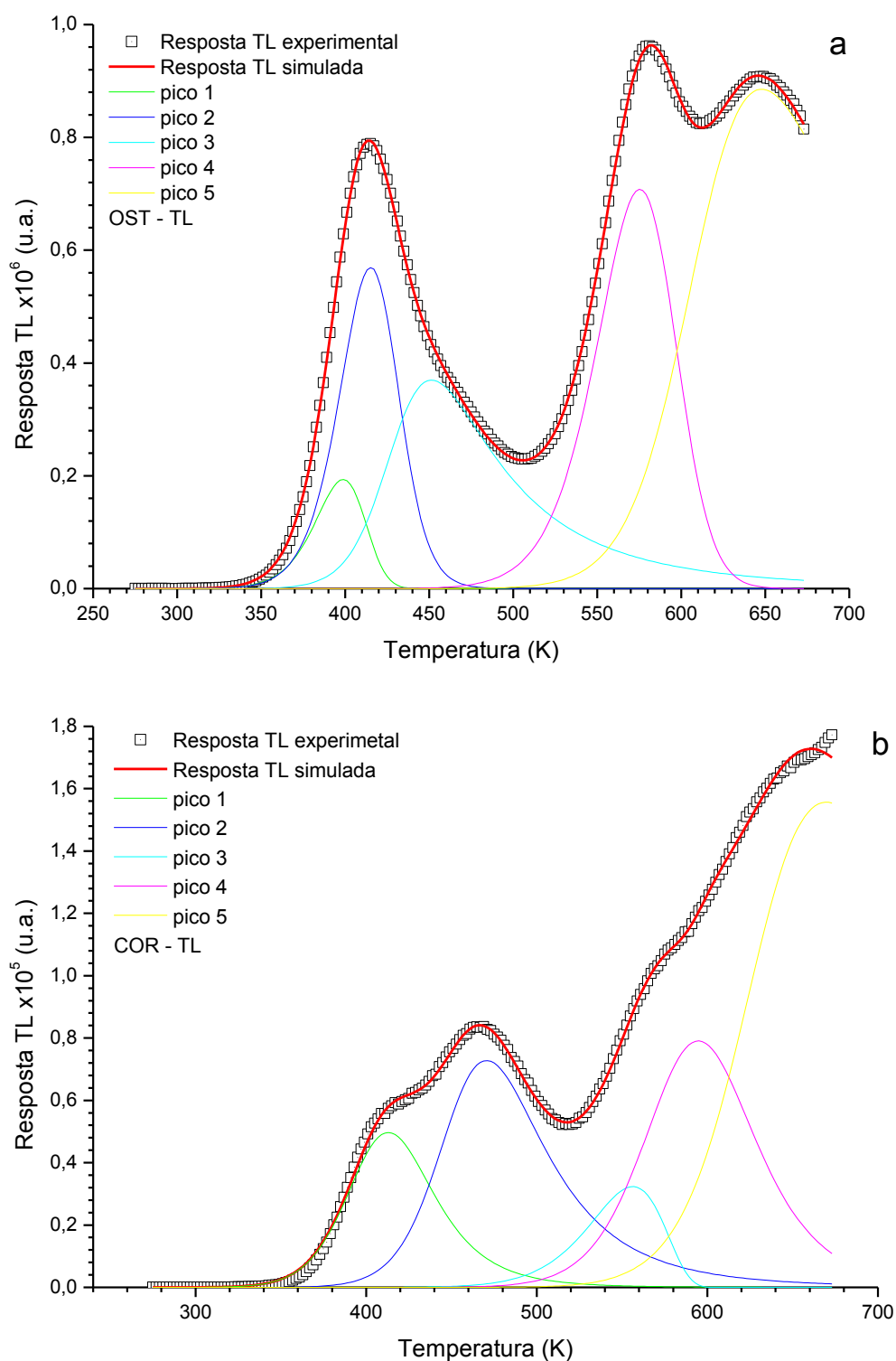


FIGURA 59 - Deconvolução das curvas TL das amostras de OST (a) e COR (b) irradiadas com dose de 1 kGy (gama).

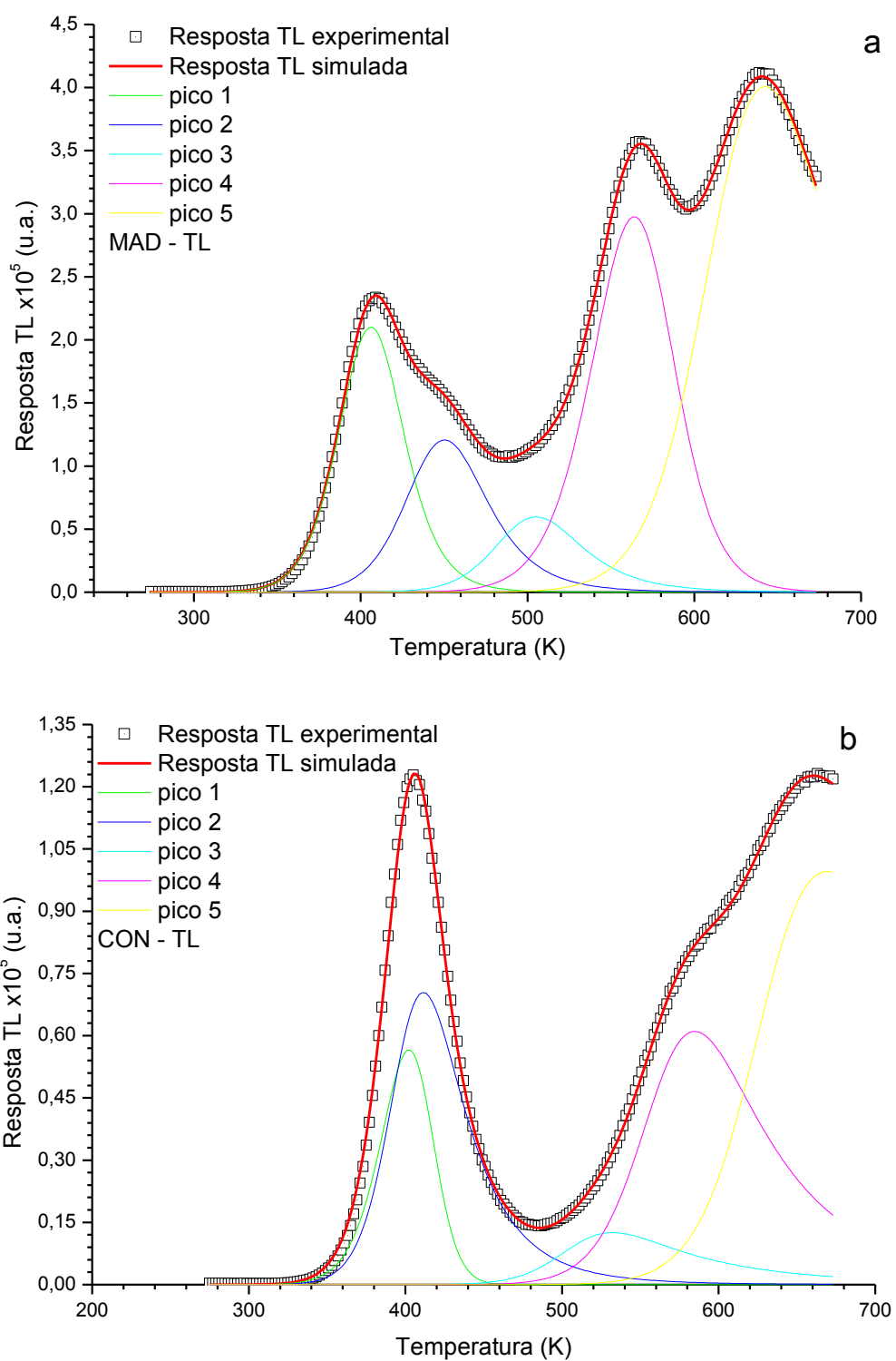


FIGURA 60 - Deconvolução das curvas TL das amostras de MAD (a) e CON (b) irradiadas com dose de 1 kGy (gama).

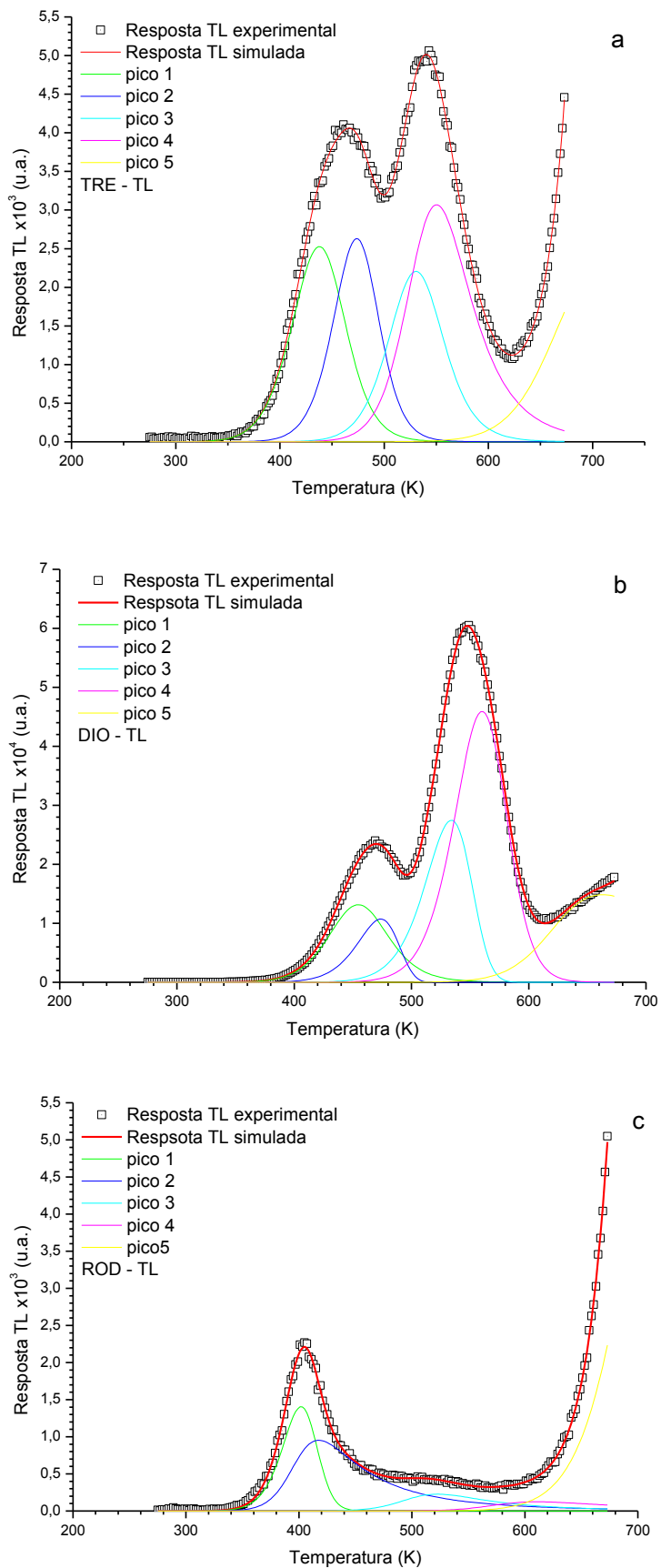


FIGURA 61 - Deconvolução das curvas TL das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) irradiadas com dose de 1 kGy (gama).

4.7 LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

As curvas de decaimento LOE das amostras irradiadas com doses de 1 kGy para radiação gama, 20 Gy para radiação beta e 9 Gy para radiação alfa são mostradas nas FIGURAS 62a e 62b; 63a e 63b para os biominerais e nas FIGURAS 64a, 64b e 64c para os silicatos.

Nas FIGURAS 62a e 62b; 63a e 63b; 64a, 64b e 64c a resposta LOE foi normalizada por meio do quociente entre o sinal LOE, I_{LOE} , pelo máximo do sinal LOE, I_m , para que a curva não fosse alterada.

As amostras de OST (FIGURA 62a) demonstram um decaimento lento quando expostas às radiações beta e alfa. A amostra de OST exposta à radiação gama possui sinal de menor intensidade quando comparado aos outros tipos de radiação. A curva de decaimento LOE para as amostras de COR (FIGURA 62b) é dominada pela componente rápida do decaimento quando expostas à radiação beta e pela componente lenta quando expostas às radiações gama e alfa. As amostras de MAD (FIGURA 63a) apresentaram uma resposta praticamente constante, para radiação gama. As amostras de CON (FIGURA 63b) apresentaram um decaimento LOE lento e quando expostas à radiação gama, apresentaram um sinal de pouca intensidade, quando comparada com os demais biominerais.

As amostras de silicatos em todos os casos (FIGURAS 64a, 64b e 64c) apresentaram decaimentos rápidos. No entanto, para as amostras expostas à radiação alfa, no intervalo de dose estudado, não mostraram variação, sendo provavelmente necessárias doses maiores para se verificar algum comportamento.

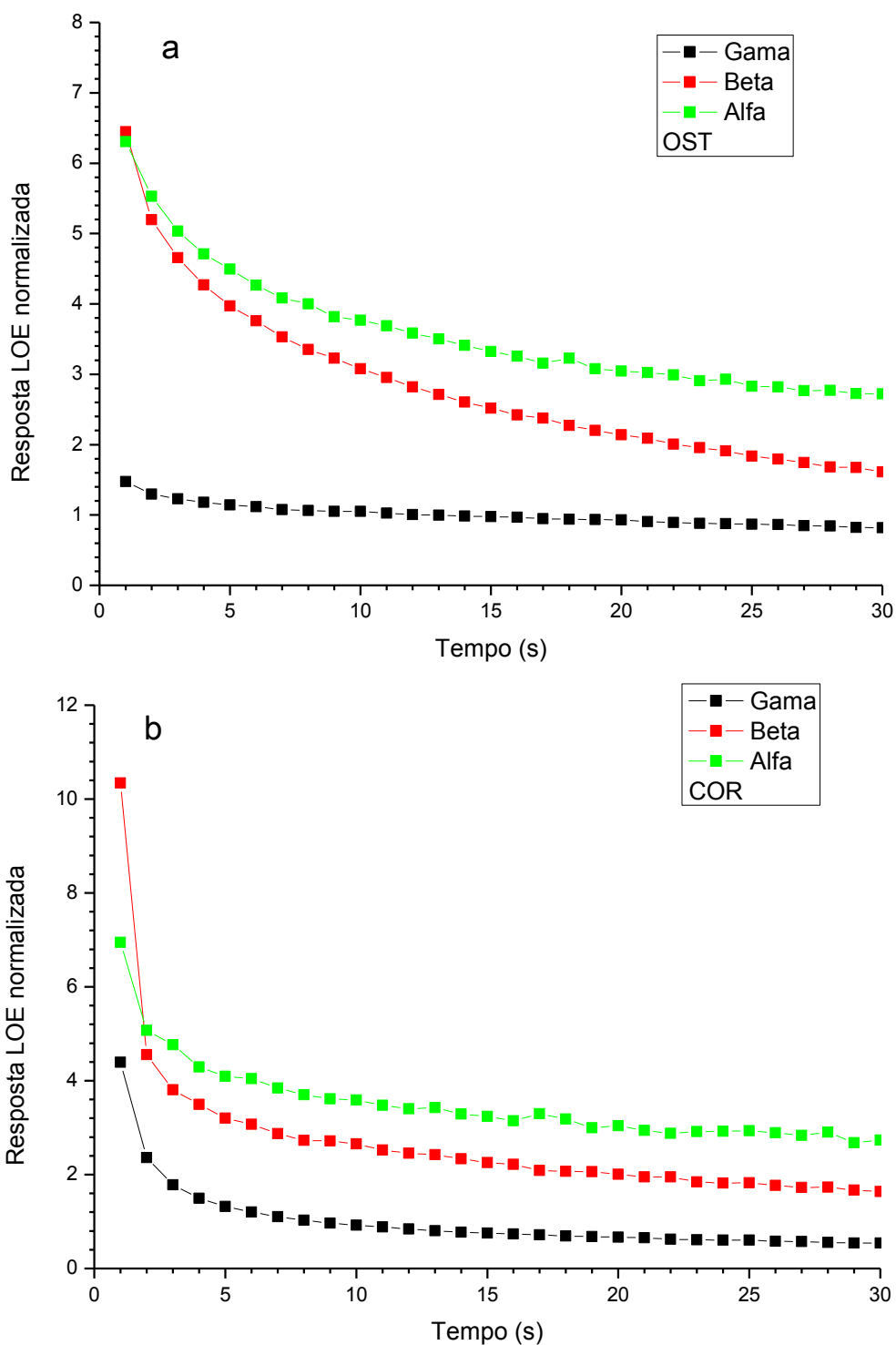


FIGURA 62 - Curvas de decaimento da resposta LOE das amostras de OST (a) e COR (b), para as radiações gama, beta e alfa. Para melhor visualização das curvas de decaimento, elas foram normalizadas em relação ao sinal LOE máximo, dependendo do tipo de radiação à qual as amostras foram expostas.

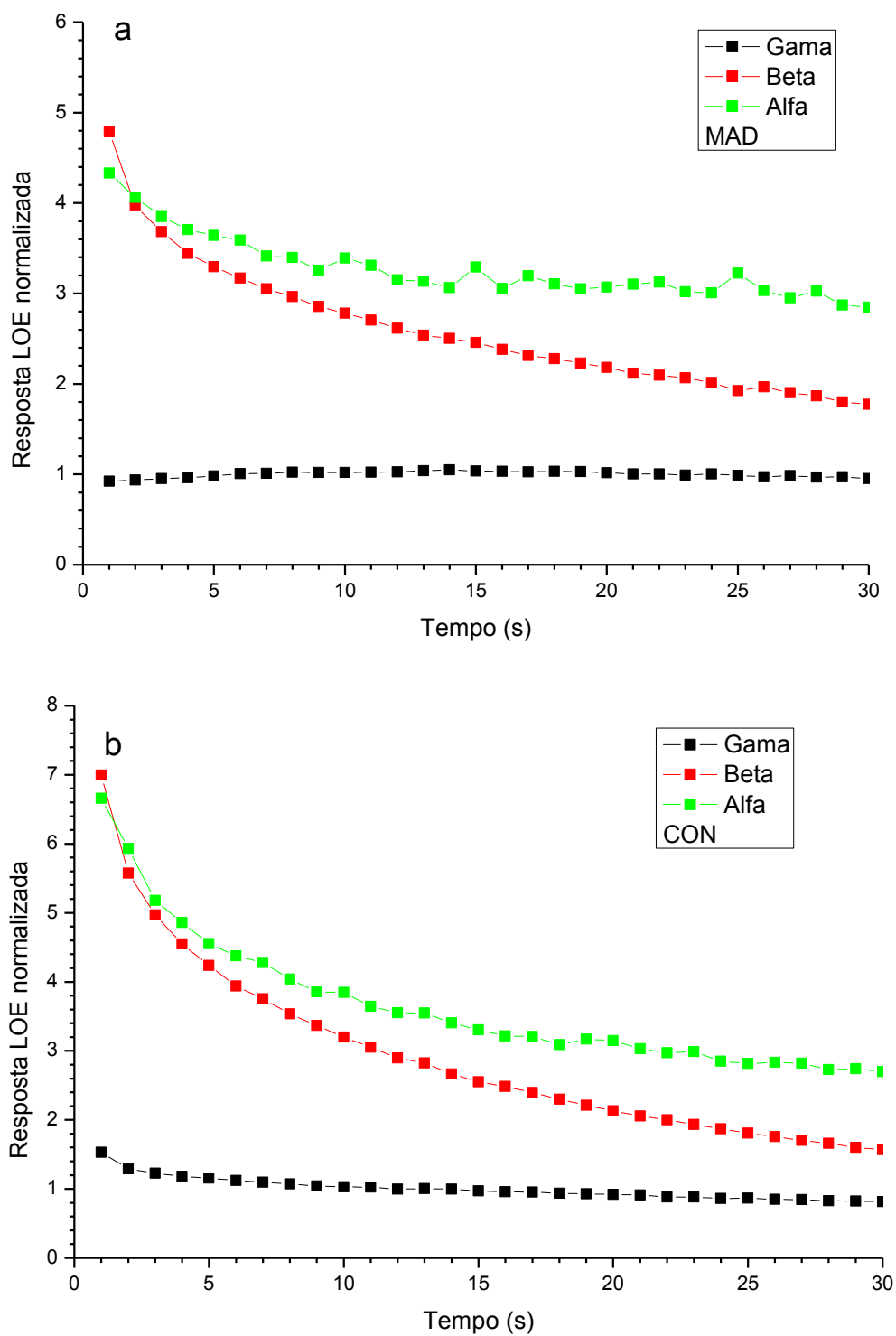


FIGURA 63 - Curvas de decaimento da resposta LOE das amostras de MAD (a) e CON (b), para as radiações gama, beta e alfa. Para melhor visualização das curvas de decaimento, elas foram normalizadas em relação ao sinal LOE máximo, dependendo do tipo de radiação à qual as amostras foram expostas.

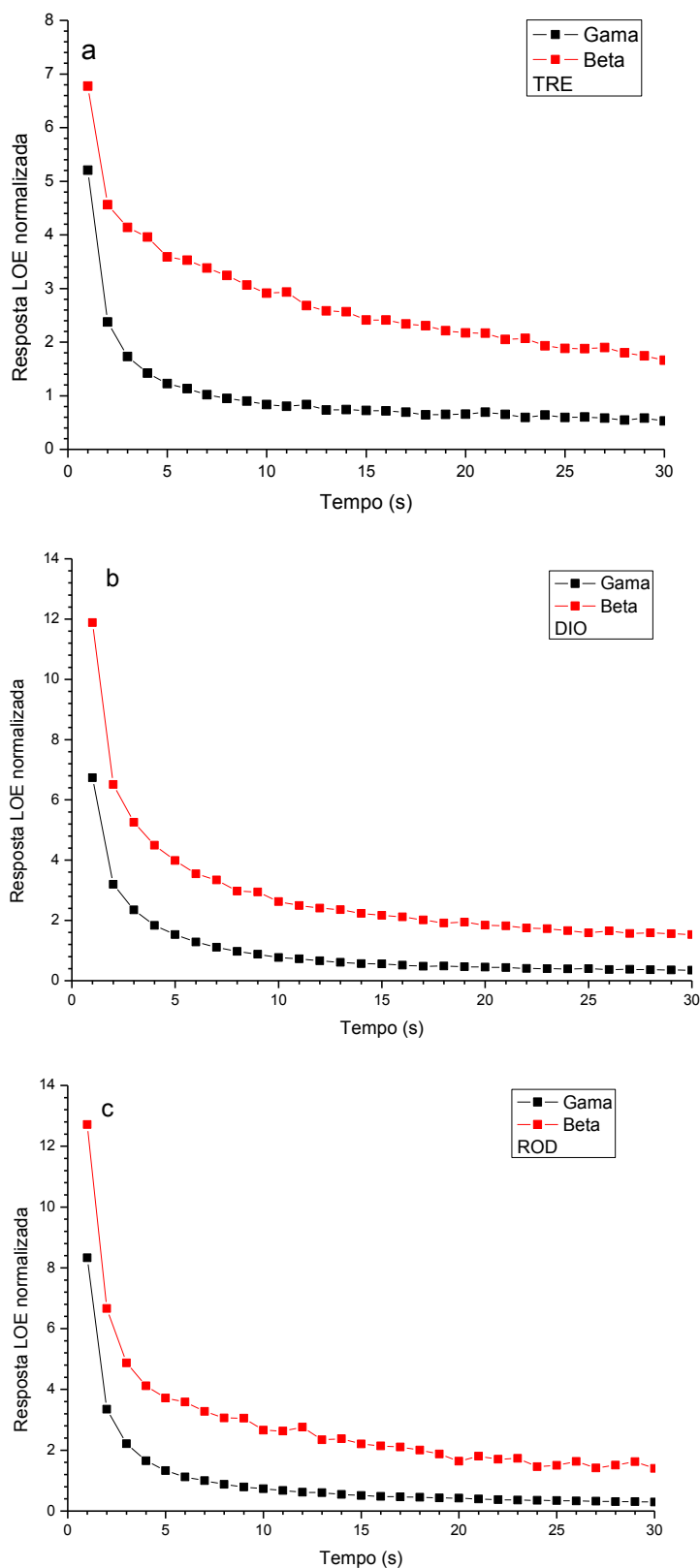


FIGURA 64 - Curvas de decaimento da resposta LOE das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), para as radiações gama e beta. Para melhor visualização das curvas de decaimento, elas foram normalizadas em relação ao sinal LOE máximo, dependendo do tipo de radiação à qual as amostras foram expostas.

4.7.1 REPRODUTIBILIDADE

Os testes de reprodutibilidade e uniformidade da resposta LOE foram realizados em amostras submetidas a tratamentos térmico e óptico, e posteriormente irradiadas com dose de 1 kGy com radiação gama, 20 Gy com radiação beta e 9 Gy com radiação alfa. Para a realização do teste, dez medições de cada amostra foram tomadas, seguindo o mesmo procedimento no caso da técnica TL. Foram então calculados os desvios relativos percentuais máximos. Esses valores estão apresentados na TABELA 20.

TABELA 20 – Valores dos coeficientes de variação (%) para radiações gama, beta e alfa, para as amostras de biominerais e silicatos, utilizando a técnica de medição LOE.

Radiação	Carbonatos de Cálcio				Silicatos		
	OST	COR	MAD	CON	TRE	DIO	ROD
Gama	5,17	9,46	6,07	6,79	9,11	10,16	9,65
Beta	9,75	3,28	2,35	8,96	9,69	9,39	2,52
Alfa	5,17	4,67	1,73	2,46	10,38	6,56	9,80

Os desvios de resposta de dez leituras normalizadas em relação à média, para os três tipos de radiação, utilizando a técnica de medição LOE, podem ser observados nas FIGURAS 65a e 65b; 66a e 66b; 67a, 67b e 67c.

As amostras de OST (FIGURA 65a) expostas à radiação beta e as amostras de COR (FIGURA 65b) expostas à radiação gama não apresentaram a reprodutibilidade desejável de $\pm 10\%$. Como pode ser visto nas FIGURAS 66a e 66b, as amostras de MAD e CON apresentaram boa reprodutibilidade dentro do intervalo de $\pm 10\%$.

Utilizando a técnica de medição LOE, as amostras de TRE e DIO (FIGURAS 67a e 67b, respectivamente) apresentaram uma boa reprodutibilidade, também dentro dos $\pm 10\%$, para os três tipos de radiação e as amostras de ROD, para radiação gama e beta. As amostras de ROD, quando expostas à radiação alfa (FIGURA 67c) não apresentaram um comportamento satisfatório.

Entre os silicatos, as amostras que apresentaram o maior desvio relativo percentual máximo foram as amostras de TRE com 10,4% para radiação alfa.

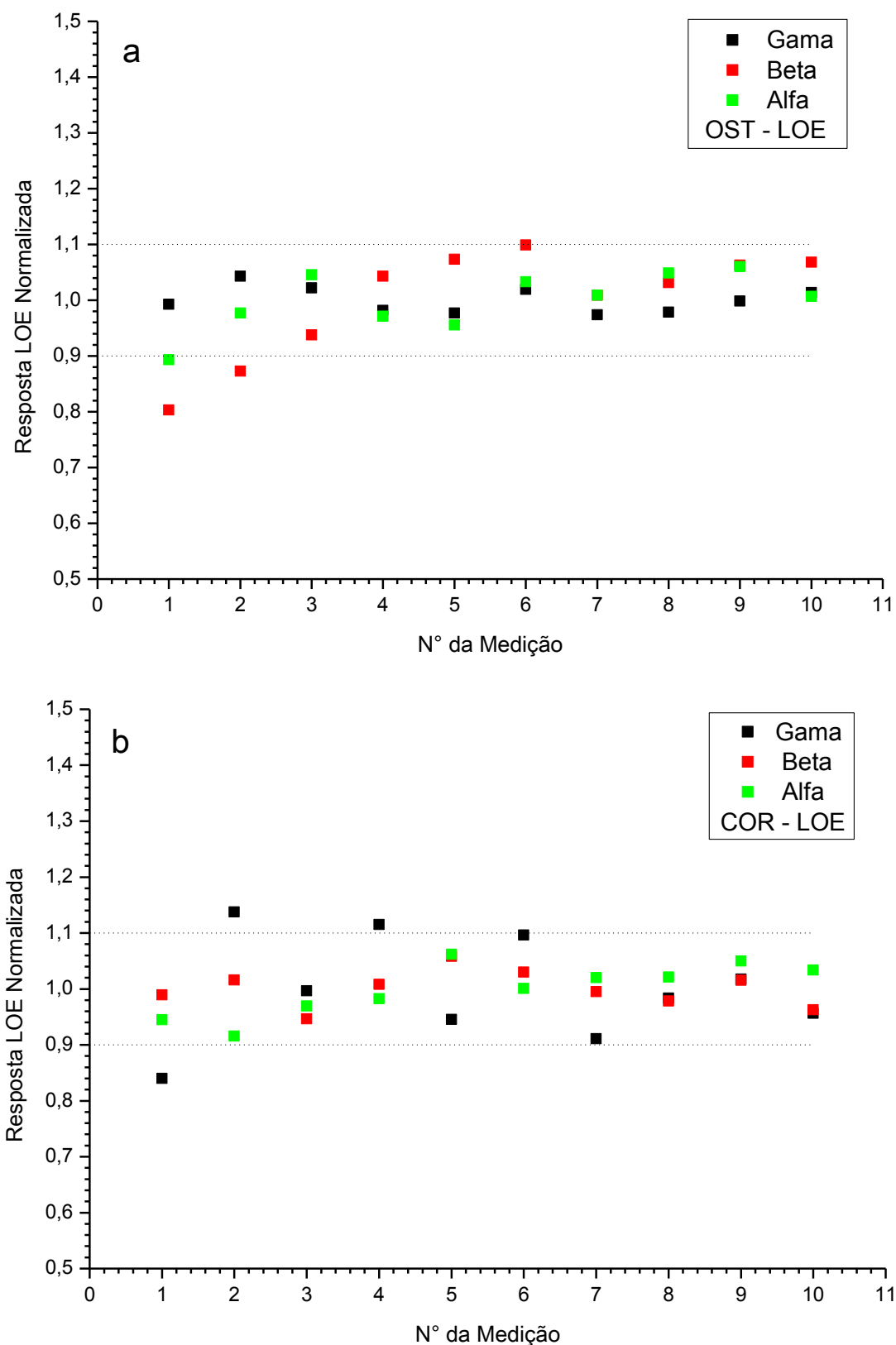


FIGURA 65 - Reprodutibilidade da resposta LOE (área integrada) das amostras de OST (a) e COR (a) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

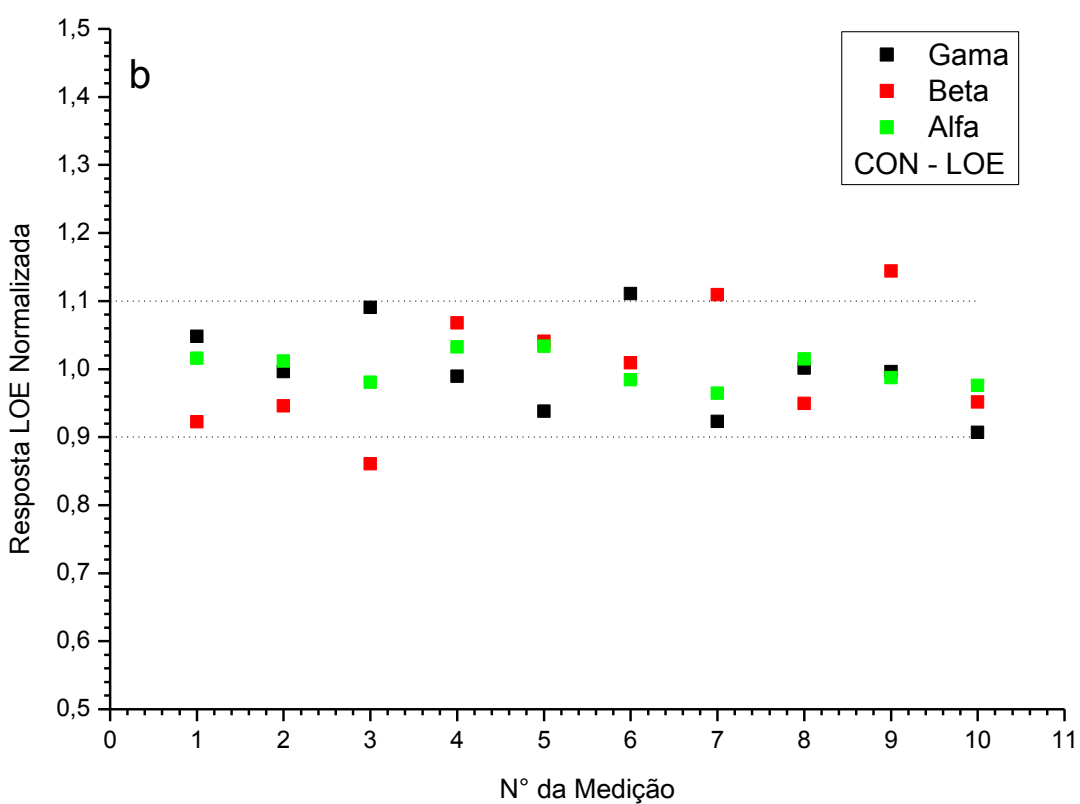
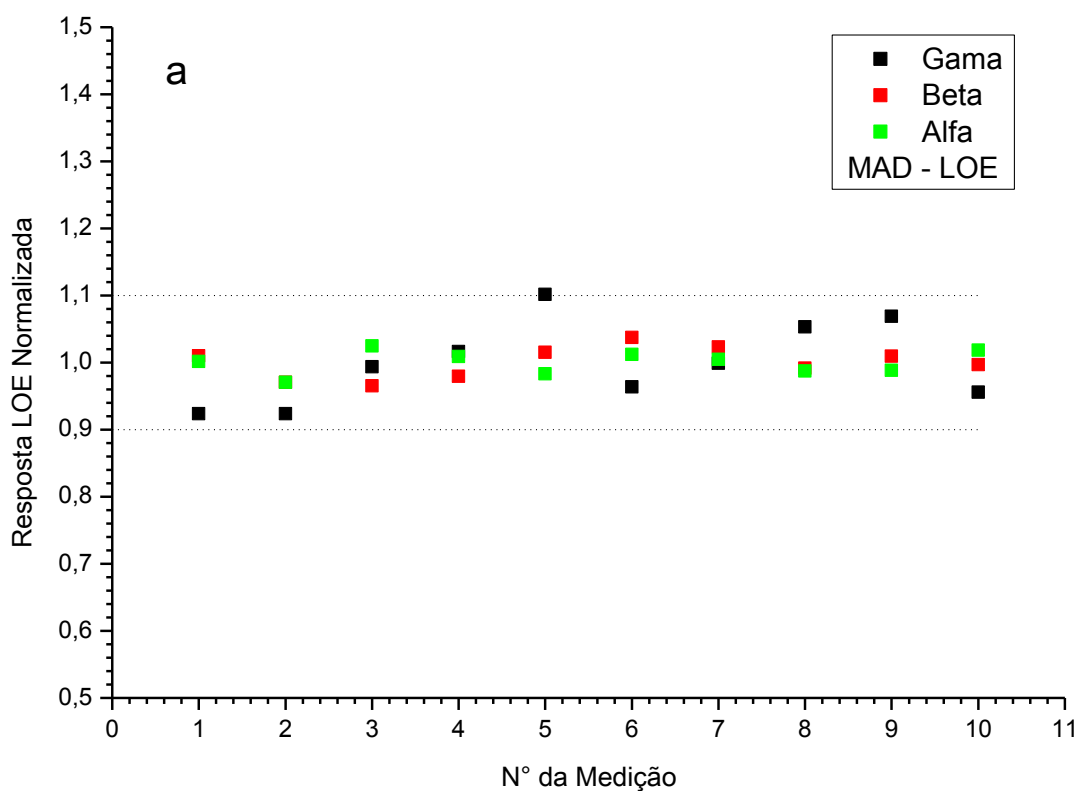


FIGURA 66 - Reprodutibilidade da resposta LOE (área integrada) das amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

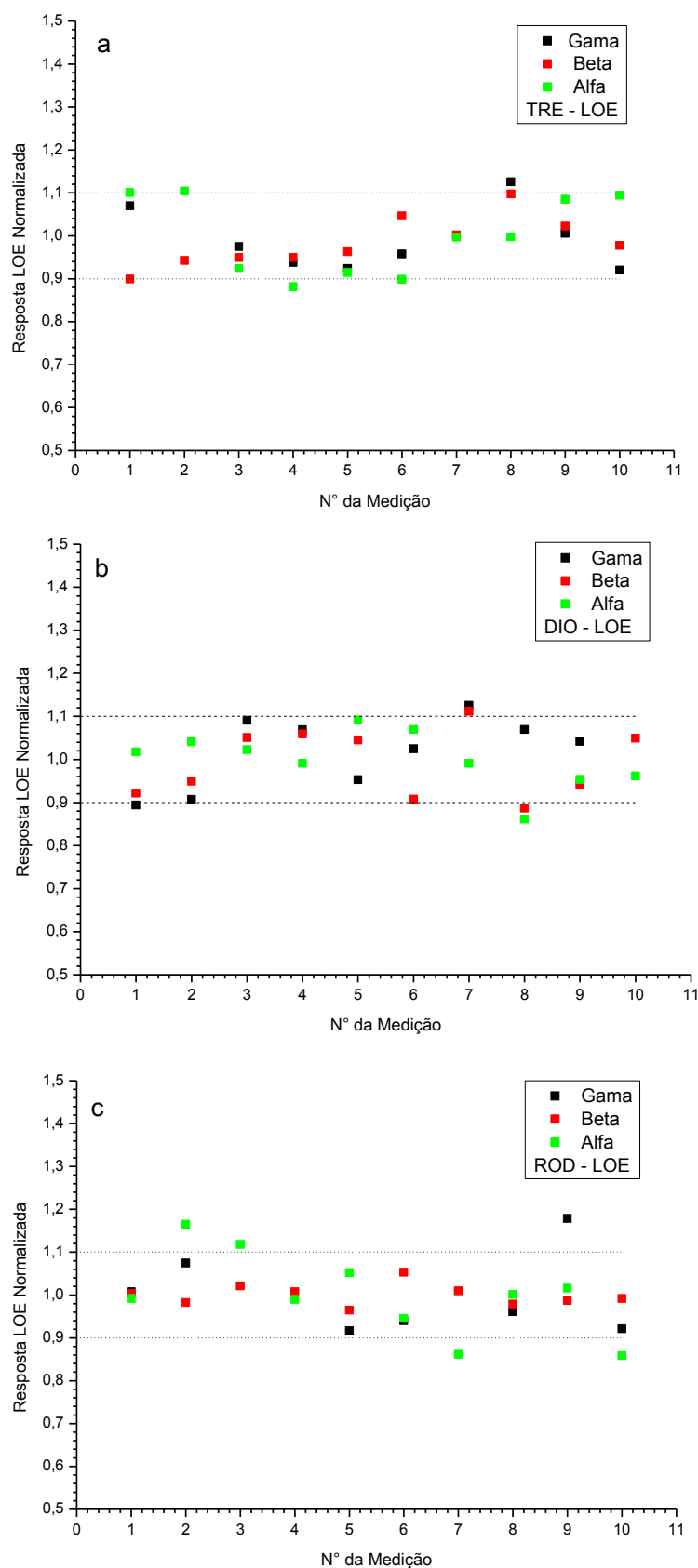


FIGURA 67 – Reprodutibilidade da resposta LOE (área integrada) das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

4.7.2 SINAL RESIDUAL

A determinação do sinal residual para técnica de medição LOE foi realizada, após medições TL. O procedimento para a determinação do sinal residual consistiu em realizar primeiramente uma medição LOE, em seguida uma medição TL e novamente uma medição LOE. Os resultados do sinal residual das amostras de biominerais e silicatos estão resumidos na TABELA 21.

TABELA 21 – Sinal residual na resposta das amostras realizando-se medições subsequentes, utilizando a técnica LOE.

Técnica de Medição	Amostra	Sinal Residual (%)
LOE	OST	19,40±0,14
	COR	13,01±1,61
	MAD	2,63±0,16
	CON	18,01±1,04
	TRE	12,62±3,58
	DIO	10,18±1,41
	ROD	3,52±0,64

Para as medições LOE dos biominerais, as amostras que apresentaram maior resíduo foram de OST com 19,4% e para os silicatos foram as amostras de TRE com 12,6%, mostrando a necessidade de tratamento térmico, além do óptico, para sua reutilização.

4.7.3 DOSE MÍNIMA DETECTÁVEL

A determinação da dose mínima detectável (D_{DMD}) utilizando a técnica de medição LOE foi definida da mesma forma que descrita na Seção 4.6.3.

Como pode ser visto na TABELA 22, a dose mínima detectável é diferente quando se compara a mesma amostra para diferentes tipos de radiações.

As doses mínimas detectáveis para a técnica de medição LOE foram, no geral, maiores do que utilizando a técnica de medição TL. A maior D_{DMD} foi determinada para as amostras de OST quando expostas à radiação gama e a segunda maior quando elas foram expostas à radiação beta. A menor D_{DMD} para amostras expostas à radiação beta foi determinada para a amostra de CON com 0,11 Gy.

TABELA 22 – Doses mínimas detectáveis para amostras de biominerais e silicatos (LOE).

Tipo de Radiação	D_{DMD} (Gy)						
	Amostra						
	OST	COR	MAD	CON	TRE	DIO	ROD
Gama	63,98	70,09	20,21	36,31	32,86	34,92	52,86
Beta	0,76	2,30	0,64	0,11	7,12	6,39	8,91

No caso dos silicatos, as amostras de TRE mostraram a menor D_{DMD} , com 7,12 Gy, quando expostas à radiação beta, e à radiação gama com 32,86 Gy.

4.7.4 CURVAS DE DOSE-RESPOSTA

Para a determinação das curvas de dose-resposta, as amostras foram irradiadas com doses no intervalo de 1 Gy a 20 kGy para radiação gama e de 100 mGy a 20 Gy para radiação beta. Nas FIGURAS 68a e 68b; 69a e 69b; 70a, 70b e 70c são mostradas as curvas de dose-resposta para a técnica de medição LOE das amostras de biominerais e silicatos.

Como pode ser visto nas FIGURAS 68a e 68b; 69a e 69b; 70a, 70b e 70c, todas as amostras, independentemente do tipo de radiação à qual foram expostas, apresentaram um comportamento crescente. As amostras de MAD, TRE, DIO e ROD, expostas à radiação gama, apresentaram uma tendência à saturação em 2 kGy. No caso da radiação beta, todas as amostras mostraram um comportamento crescente e sublinear sem tender à saturação no intervalo estudado (até 20 kGy).

Para as amostras de OST (FIGURA 68a), COR (FIGURA 68b), CON (FIGURA 70b) e DIO (FIGURA 70b) o comportamento observado foi crescente com a dose, porém sublinear. O maior intervalo de linearidade observado nas curvas de dose-resposta, utilizando a técnica de medição LOE, foi para as amostras de ROD (FIGURA 70c) seguido das amostras de MAD (FIGURA 69a) e as amostras de TRE (FIGURA 69a).

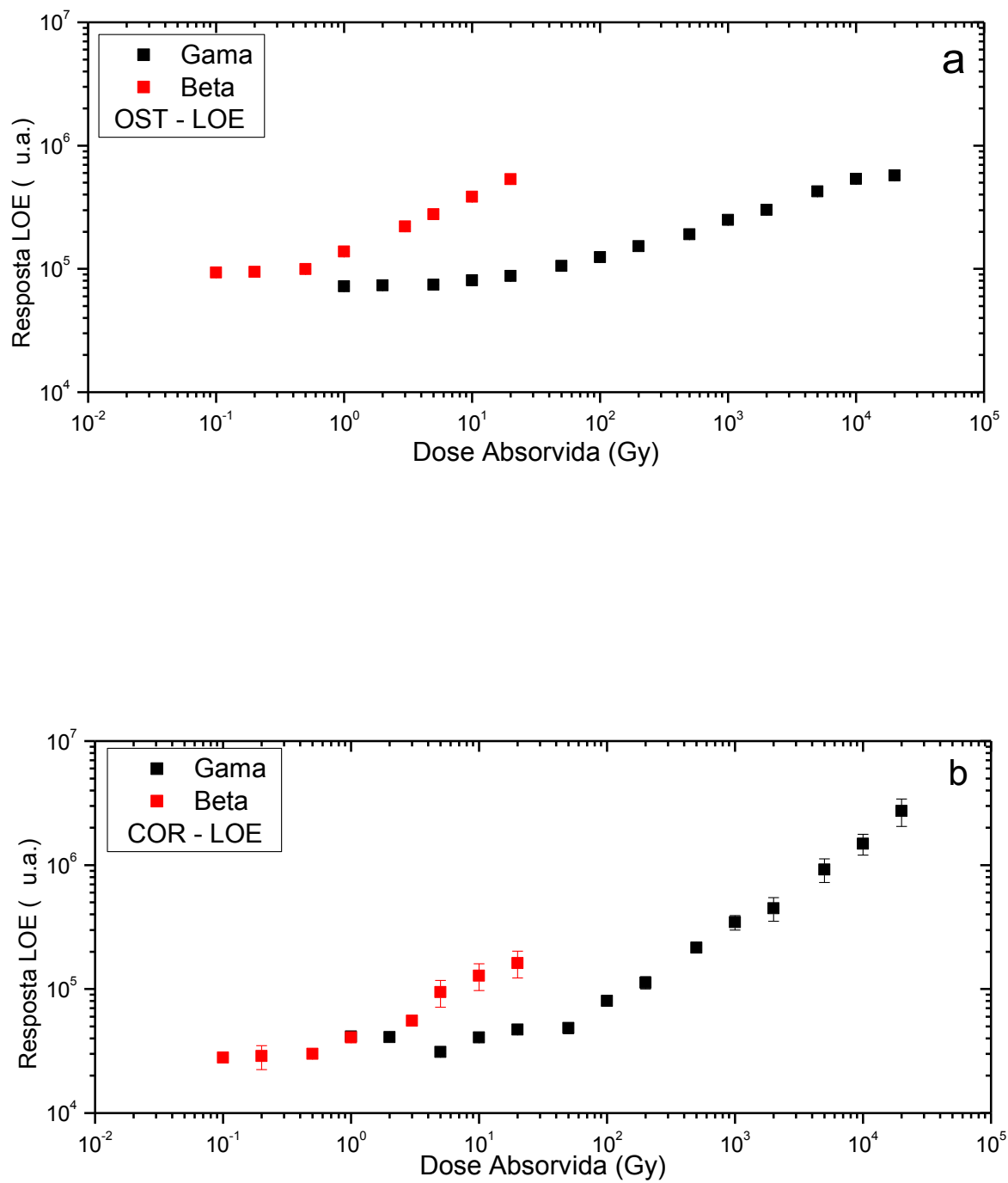


FIGURA 68 - Curvas de dose-resposta LOE (área integrada) de amostras de OST (a) e COR (b), expostas às radiações gama e beta.

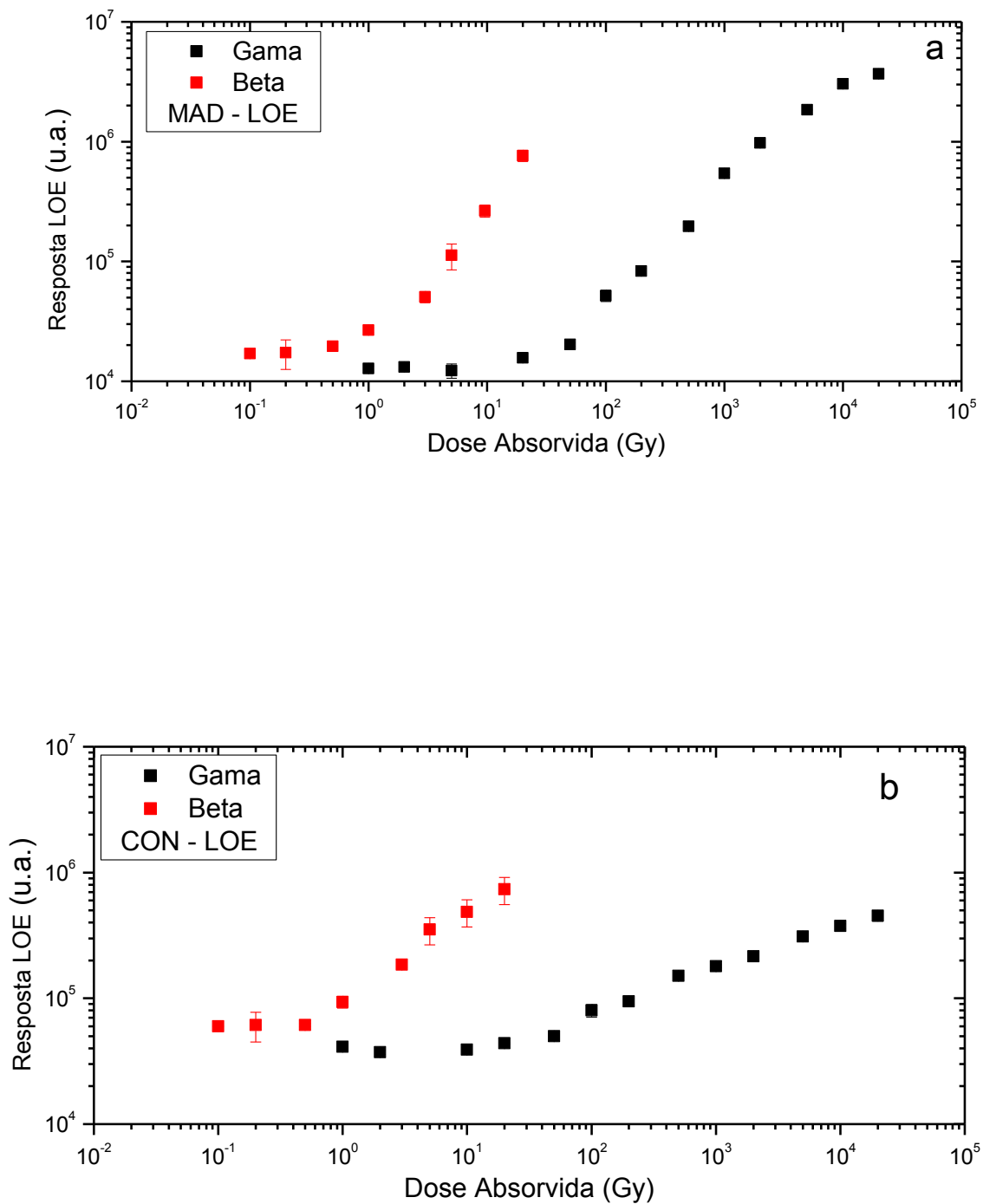


FIGURA 69 - Curvas de dose-resposta LOE (área integrada) de amostras de MAD (a) e CON (b), expostas às radiações gama e beta.

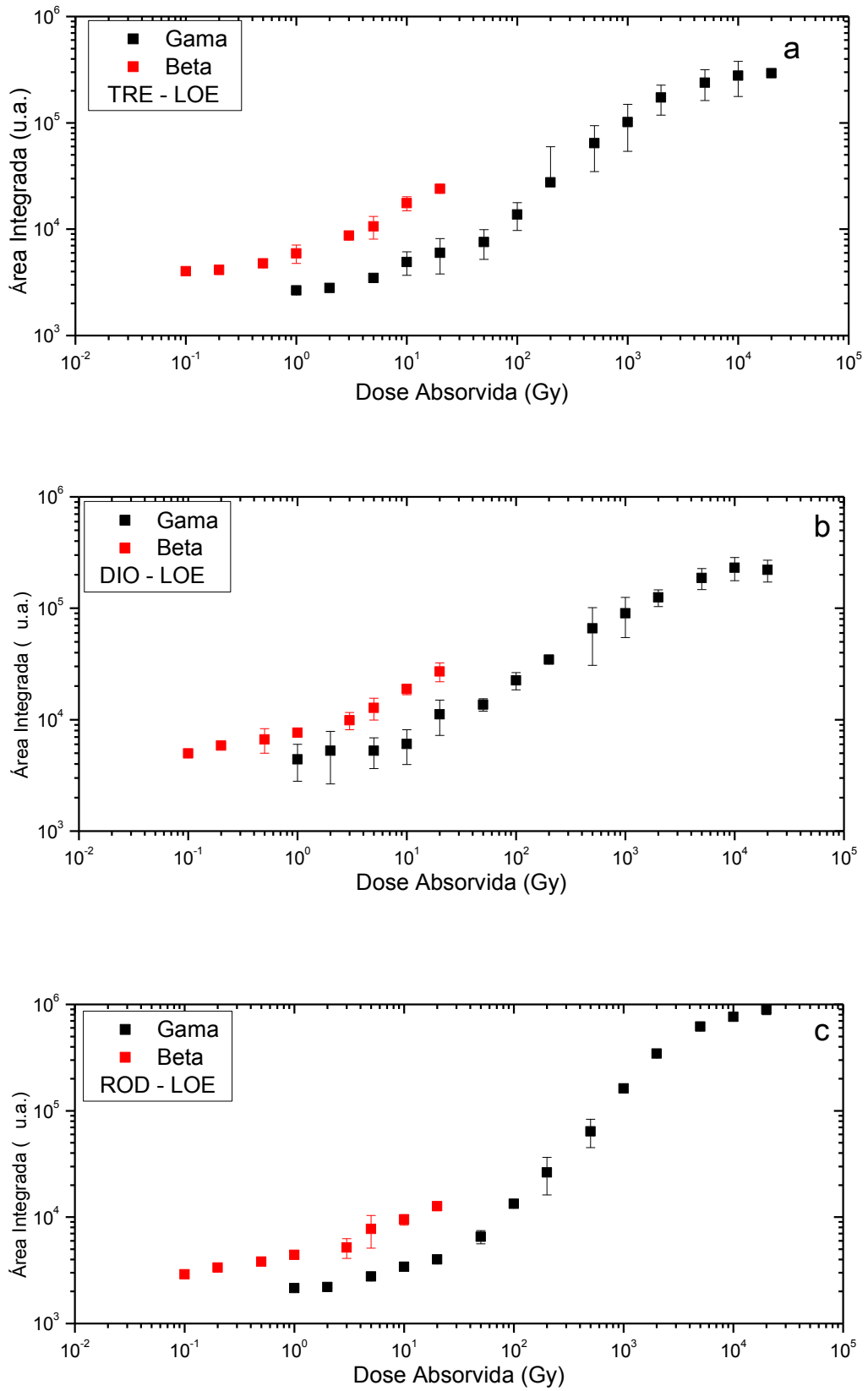


FIGURA 70 - Curvas de dose-resposta LOE (área integrada) de amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c), expostas às radiações gama e beta.

Os valores dos intervalos de linearidades para as amostras e o comportamento de sublinearidade e supralinearidade para amostras expostas a radiação gama e beta estão resumidos na TABELA 23.

TABELA 23 – Comportamento das curvas LOE de dose-resposta dos biominerais e silicatos (SUB significa sublinear).

Técnica de Medição	Amostra	Intervalo de Linearidade (Gy)	
		Gama	Beta
LOE	OST	SUB	SUB
	COR	SUB	SUB
	MAD	50 a 2000	SUB
	CON	SUB	SUB
	TRE	50 a 1000	SUB
	DIO	SUB	SUB
	ROD	50 a 2000	SUB

Como pode ser visto, todas as amostras, quando expostas à radiação beta, apresentam um comportamento sublinear. Para a radiação gama, as amostras de OST, COR, CON e DIO apresentaram comportamentos sublineares e as amostras de MAD, TRE e ROD apresentaram comportamentos lineares em determinados intervalos de dose.

4.7.5 DESVANECIMENTO

A determinação do desvanecimento do sinal LOE foi feita em amostras expostas às radiações gama e beta com a mesma dose utilizada para realização do estudo do desvanecimento para o sinal TL, no mesmo intervalo de tempo e foram acondicionadas nas mesmas condições. O desvanecimento do sinal LOE pode ser observado nas FIGURAS 71a e 71b; 72a e 72b; 73a, 73b e 73c. Todas as amostras, quando expostas à radiação gama, apresentam um forte desvanecimento do sinal LOE, mostrando uma tendência à estabilidade do sinal para um tempo maior que 720 h (exceto as amostras de OST). Para as amostras de carbonatos de cálcio e silicatos expostas à radiação beta já foi observado um forte desvanecimento do sinal LOE nas primeiras 72 h para as amostras de MAD (FIGURA 72a) e para as amostras de ROD (FIGURA 73c) até 168 h (tempo máximo deste estudo).

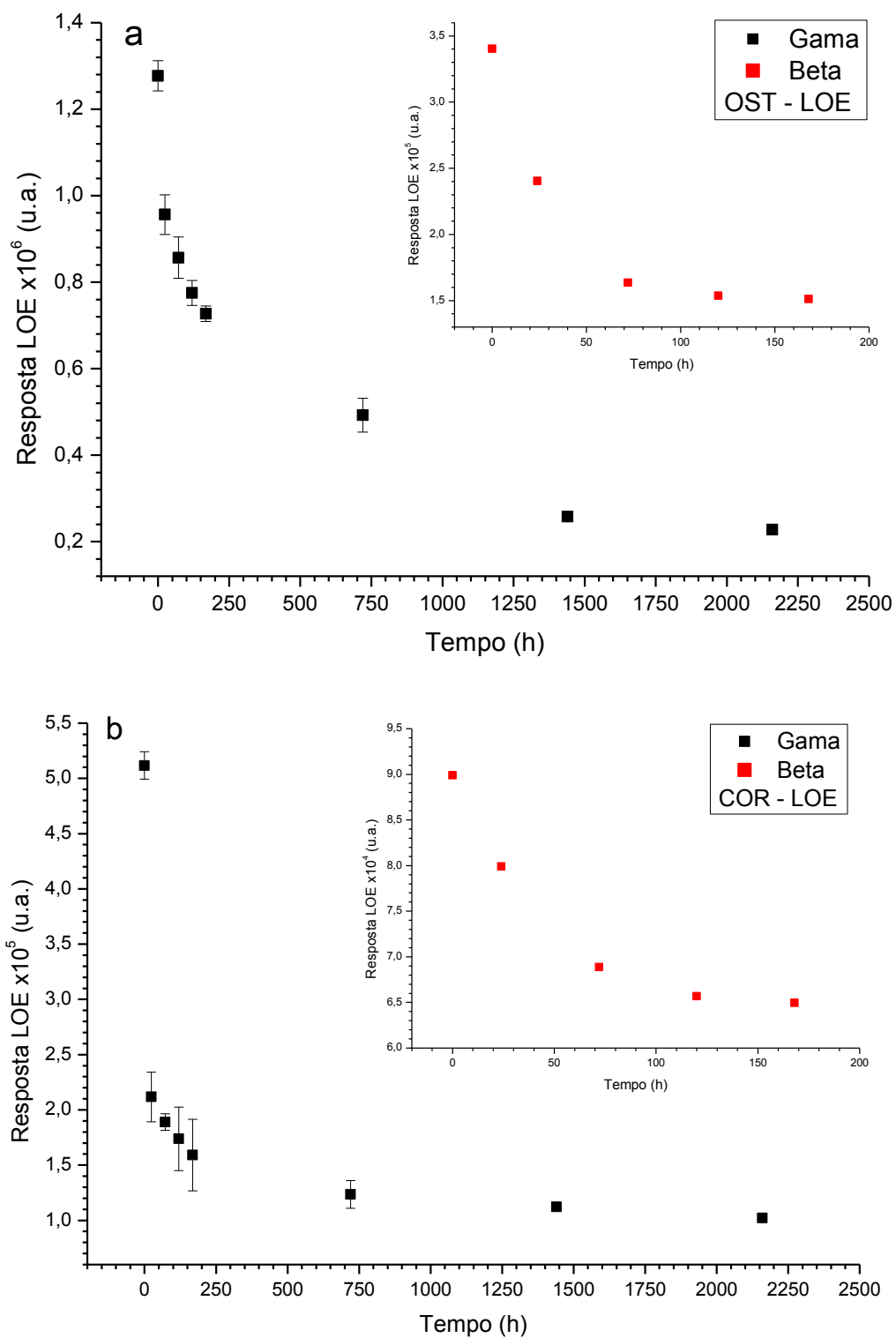


FIGURA 71 - Desvanecimento da resposta LOE, de amostras de OST(a) e COR(b) expostas às radiações gama e beta.

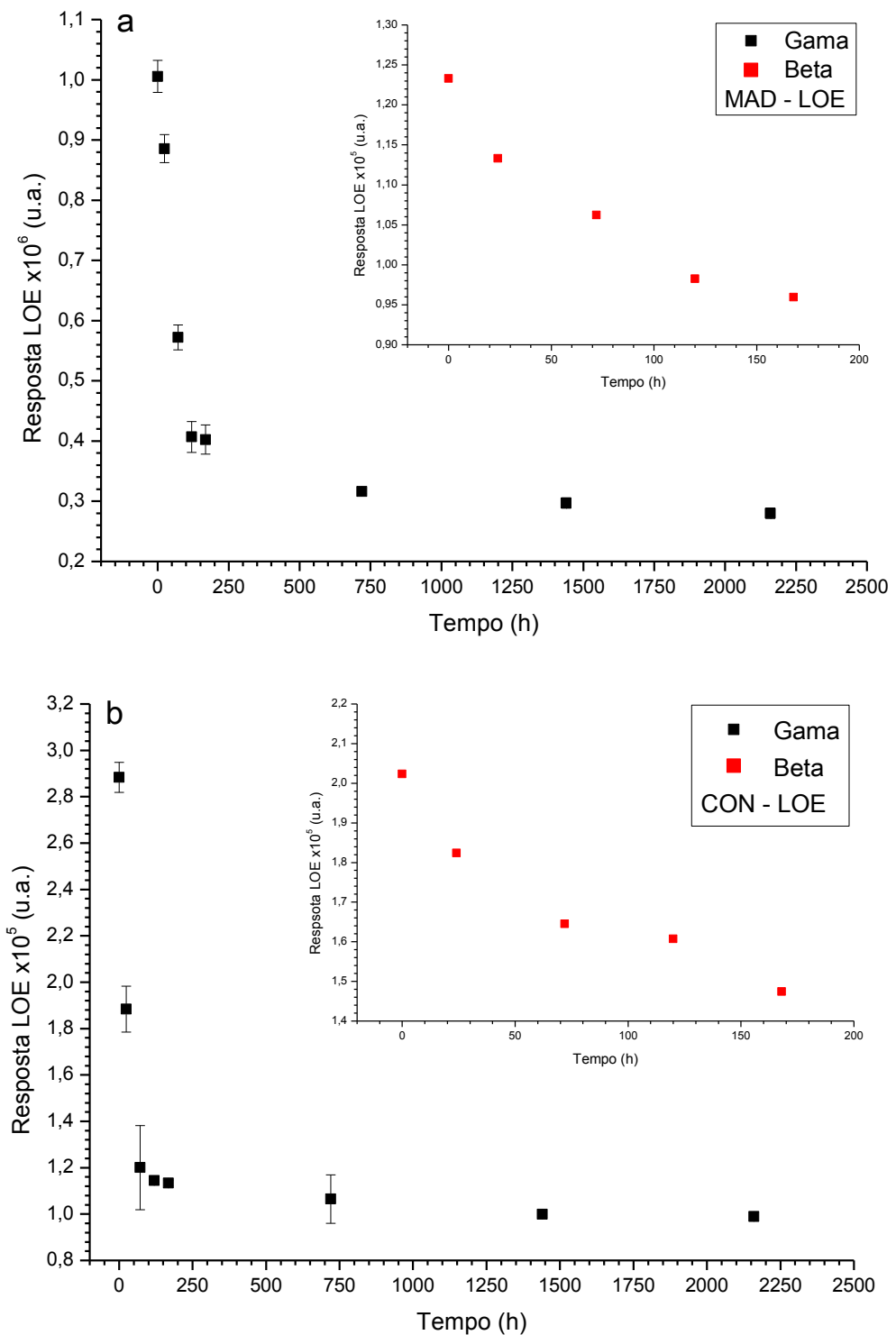


FIGURA 72 - Desvanecimento da resposta LOE, de amostras de MAD(a) e CON(b) expostas às radiações gama e beta.

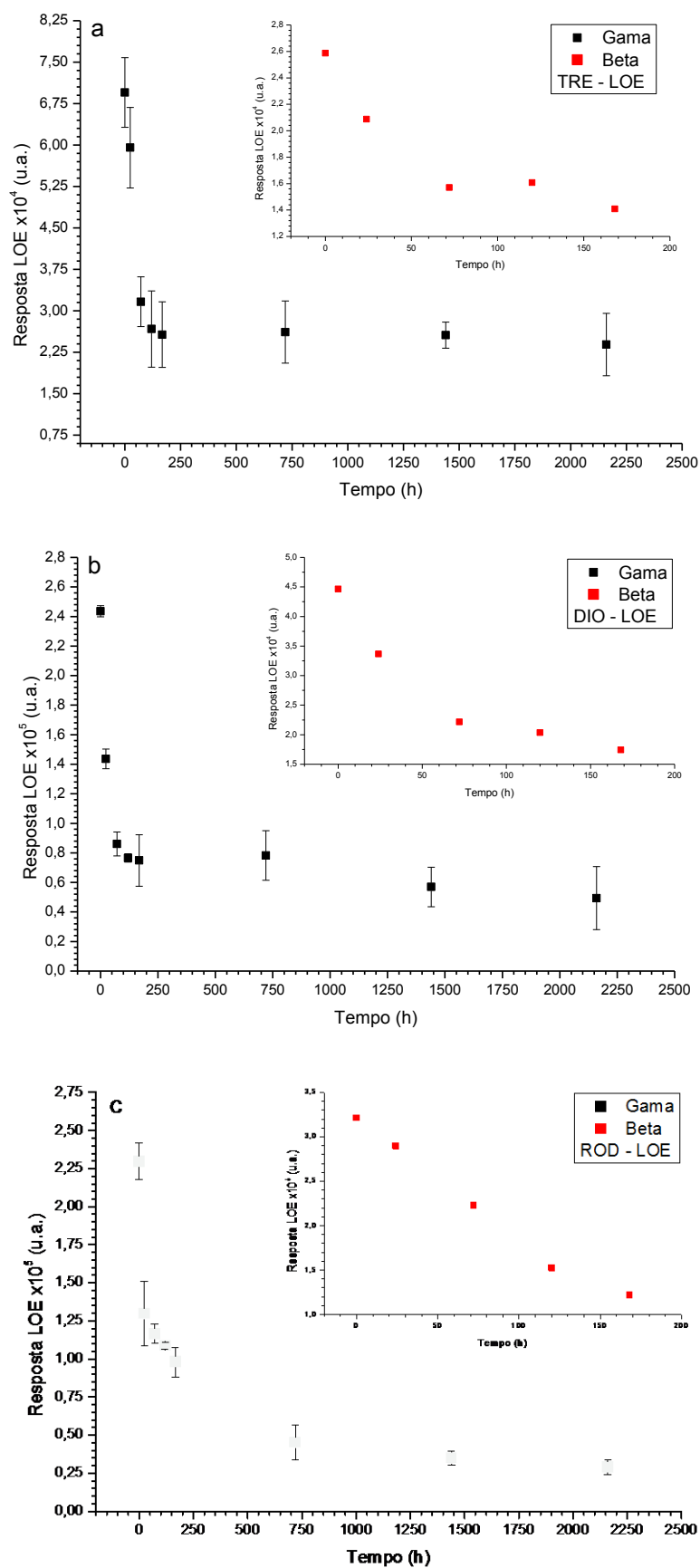


FIGURA 73 - Desvanecimento da resposta LOE, de amostras de TRE(a), DIO (b) e ROD(c) expostas às radiações gama e beta.

Na TABELA 24 estão resumidamente os valores do desvanecimento das amostras de carbonatos de cálcio e silicatos.

TABELA 24 - Valores do desvanecimento da resposta LOE das amostras dos carbonatos de cálcio e dos silicatos expostos às radiações gama e beta.

Radiação	Tempo (h)	OST (%)	COR (%)	MAD (%)	CON (%)	TRE (%)	DIO (%)	ROD (%)
Gama	0	100±2	100±2	100±2	100±2	100±2	100±1	100±5
	24	74±3	41±4	88±2	65±3	85±2	58±2	56±9
	72	67±3	36±1	56±2	41±6	45±1	35±3	50±7
	120	60±2	33±5	40±2	39±1	38±2	31±1,	47±1
	168	56±1	32±14	40±2	39±1	36±2	30±7	42±4
	720	38±3	24±2	31±1	36±3	37±1	32±6	19±4
	1.440	20±1	21±1	29±1	34±1	36±1	23±5	15±2
	2.160	17±1	19±1	27±1	34±1	34±1	20±8	12±2
Beta	0	100±8	100±9	100±2	100±9	100±9	100±10	100±9
	24	70±9	88±7	91±9	90±12	80±7	75±7	90±14
	72	48±1	76±9	88±8	81±3	60±6	49±4	83±4
	120	45±2	73±6	79±7	79±4	62±14	45±8	47±4
	168	44±6	72±2	77±1	72±5	54±7	38±8	37±8

Para os carbonatos de cálcio, as amostras de OST que apresentaram o maior desvanecimento (17%) quando expostas à radiação gama e o menor desvanecimento para a mesma radiação foi obtido para as amostras de CON (34%). Para radiação beta, as amostras de OST obtiveram o maior desvanecimento e as amostras de CON o menor. Para os silicatos, as amostras de ROD mostraram o maior desvanecimento quando expostos à radiação gama e as amostras de TRE possuem o menor desvanecimento; para os silicatos expostos à radiação beta, o maior desvanecimento foi obtido para as amostras de ROD, e o menor para as amostras de TRE.

4.8 EMISSÃO EXOELETRÔNICA TERMICAMENTE ESTIMULADA

As amostras de biominerais (FIGURAS 74a e 74b; 75a e 75b) utilizadas para medições das curvas de emissão TSEE foram irradiadas com doses de 1 kGy e 100 Gy para radiações gama e beta respectivamente, assim como para as amostras de silicatos (FIGURAS 76a, 76b e 76c). A curva de emissão TSEE apresentou dois picos característicos no caso das amostras de OST (FIGURA 74a) em 200°C e 285°C, aproximadamente, quando expostas à radiação gama. Quando expostas à radiação beta um pico de emissão TSEE foi observado em 200°C. Para amostras de COR (FIGURA 74b) quando expostas à radiação gama, um pico foi observado em 175°C, aproximadamente, e quando exposta à radiação beta dois picos são observados em 125°C e 175°C.

Após exposição à radiação gama, dois picos são observados para as amostras de MAD em 130°C e 195°C, aproximadamente, e quando expostas à radiação beta, também, dois picos foram observados em 130°C e 210°C. Para as amostras de CON um pico TSEE foi observado em 245°C com uma cauda larga em temperaturas mais baixas, provavelmente devido à presença de um pico em 175°C, aproximadamente.

As amostras de silicatos foram expostas às radiações gama e beta, apesar de Melo (2007) já ter estudado as propriedades dosimétricas de silicatos expostos à radiação gama. Para as amostras de silicatos expostas à radiação gama, todas apresentaram dois picos TSEE em aproximadamente 185°C e 240°C (FIGURAS 70a, 70b e 70c). Como pode ser visto nas FIGURAS 70a e 70c, as amostras de TRE e ROD, quando expostas à radiação beta, apresentaram dois picos TSEE em 160°C e 240°C, aproximadamente. As amostras de DIO (FIGURA 75b), também, possuem dois picos, sendo um em 155°C e o outro em 240°C.

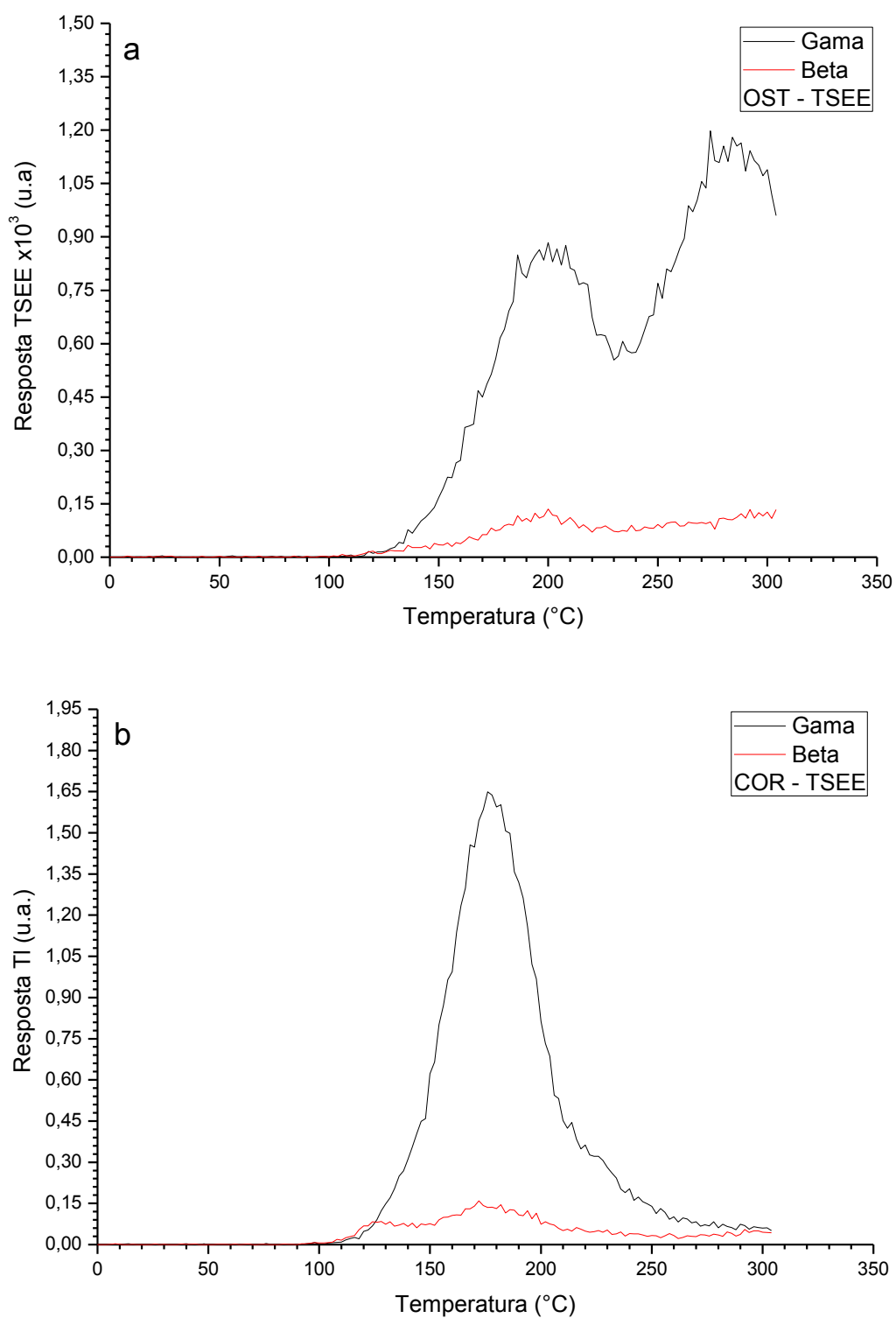


FIGURA 74 - Curvas de emissão TSEE de amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy, respectivamente.

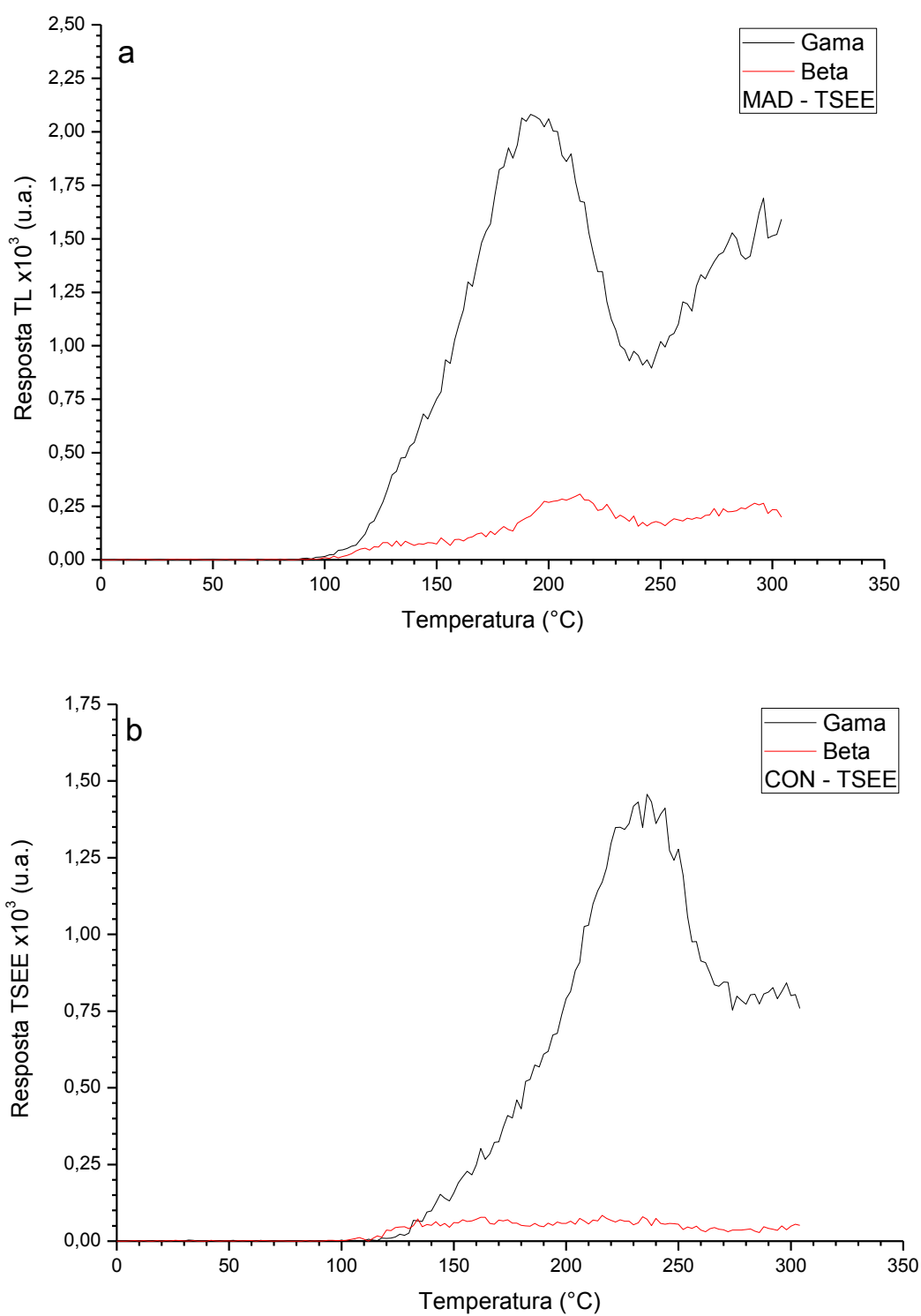


FIGURA 75 - Curvas de emissão TSEE de amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy, respectivamente.

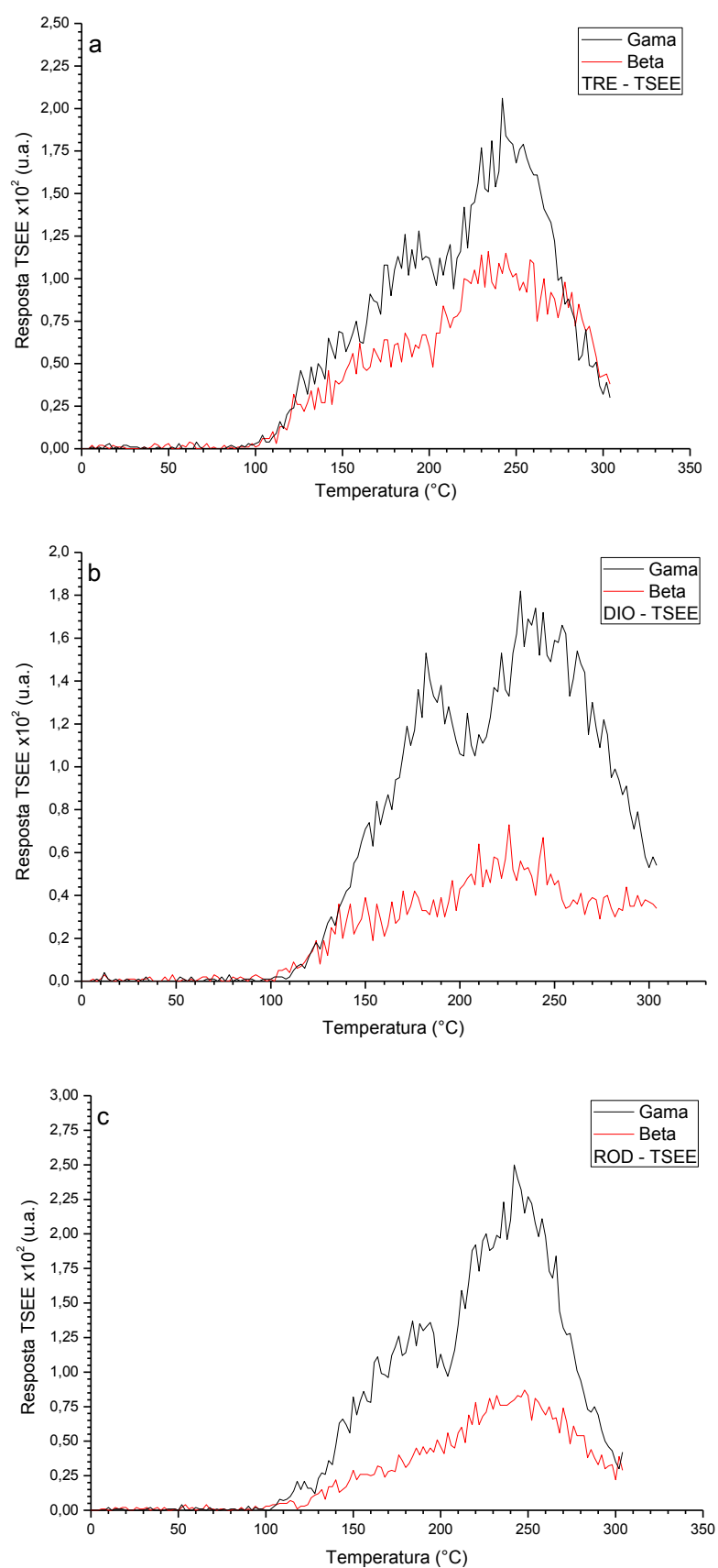


FIGURA 76 – Curvas de emissão TSEE de amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (c) expostas às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy.

4.8.1 REPRODUTIBILIDADE

Os testes de reprodutibilidade e uniformidade de resposta TSEE foram realizados utilizando amostras irradiadas com doses de 1 kGy (radiação gama), 100 Gy (radiação beta) e 9 Gy (radiação alfa). Como nas medições TL e LOE, a reprodutibilidade é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%), que é igual ao quociente entre o desvio padrão das leituras e a média das medições de cada amostra. Foram realizadas dez medições de cada amostra, após tratamento térmico e irradiação.

Os valores do coeficiente de variação (CV) determinados para a reprodutibilidade na resposta das amostras, levando-se em consideração o tipo de radiação, as amostras de MAD apresentaram o menor CV para as radiações gama e alfa. Para radiação beta, as amostras de TRE apresentaram o menor CV, como pode ser visto, resumidamente, na TABELA 25.

TABELA 25 - Valores dos coeficientes de variação (%) para radiações gama, beta e alfa, para as amostras de biominerais e silicatos utilizando a técnica de medição TSEE.

Radiações	Carbonatos de Cálcio				Silicatos		
	OST	COR	MAD	CON	TRE	DIO	ROD
Gama	6,15	4,95	3,77	4,38	8,56	10	8,93
Beta	9,26	6,12	7,5	6,65	5,72	7,32	7
Alfa	9,44	7,75	4,2	5,24	6,38	6,37	7,35

As amostras de DIO apresentaram o maior CV dentre os silicatos, quando expostas à radiação gama e o menor CV, quando expostas à radiação alfa. Dentre os carbonatos de cálcio, as amostras de OST apresentaram o maior CV para amostras expostas às radiações beta e alfa e as amostras de COR o menor CV quando expostas à radiação beta.

As FIGURAS 77a e 77b; 78a e 78b; 79a, 79b e 79c mostram o desvio da resposta de dez leituras normalizadas, assim como no caso das medições TL e LOE, utilizando a técnica de medição TSEE.

Como pode ser visto nas FIGURAS 77a e 77b, 78a e 78b, as amostras de OST, COR, MAD e CON obtiveram uma reprodutibilidade dentro dos $\pm 10\%$ quando expostas à radiação gama. As amostras de silicatos (FIGURAS 79a, 79b e 79c) possuem uma boa reprodutibilidade quando expostas à radiação beta para as amostras de TRE e ROD e para exposição às radiações beta e alfa no caso das amostras de DIO.

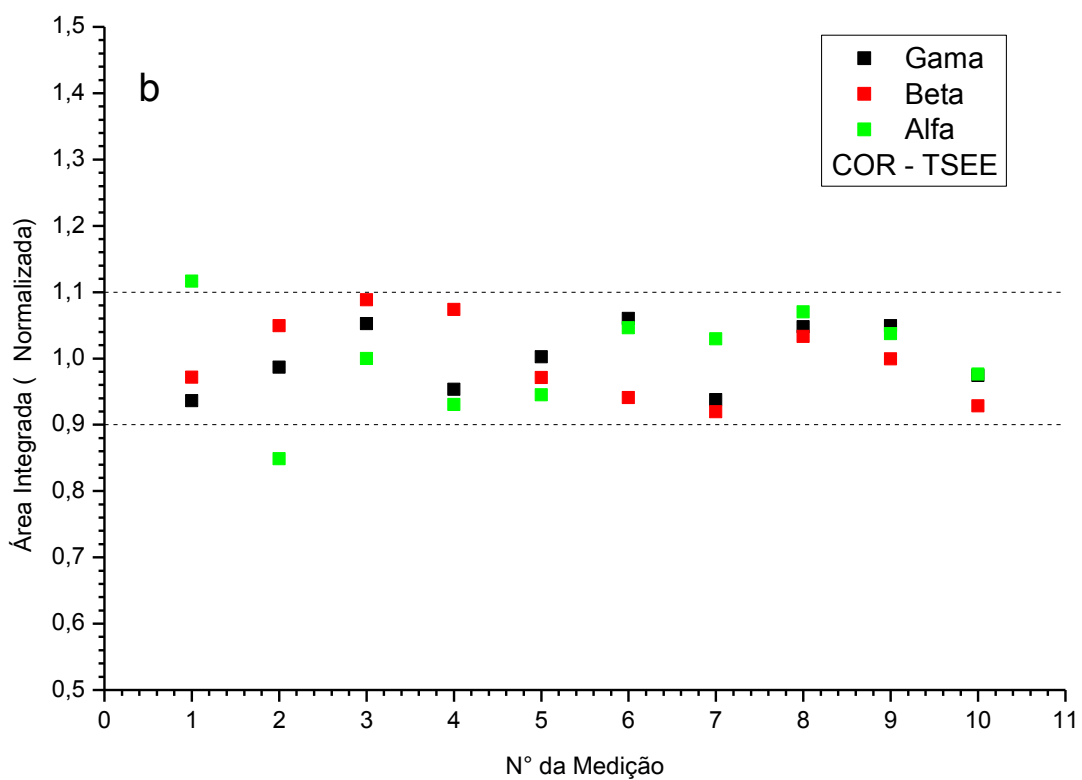
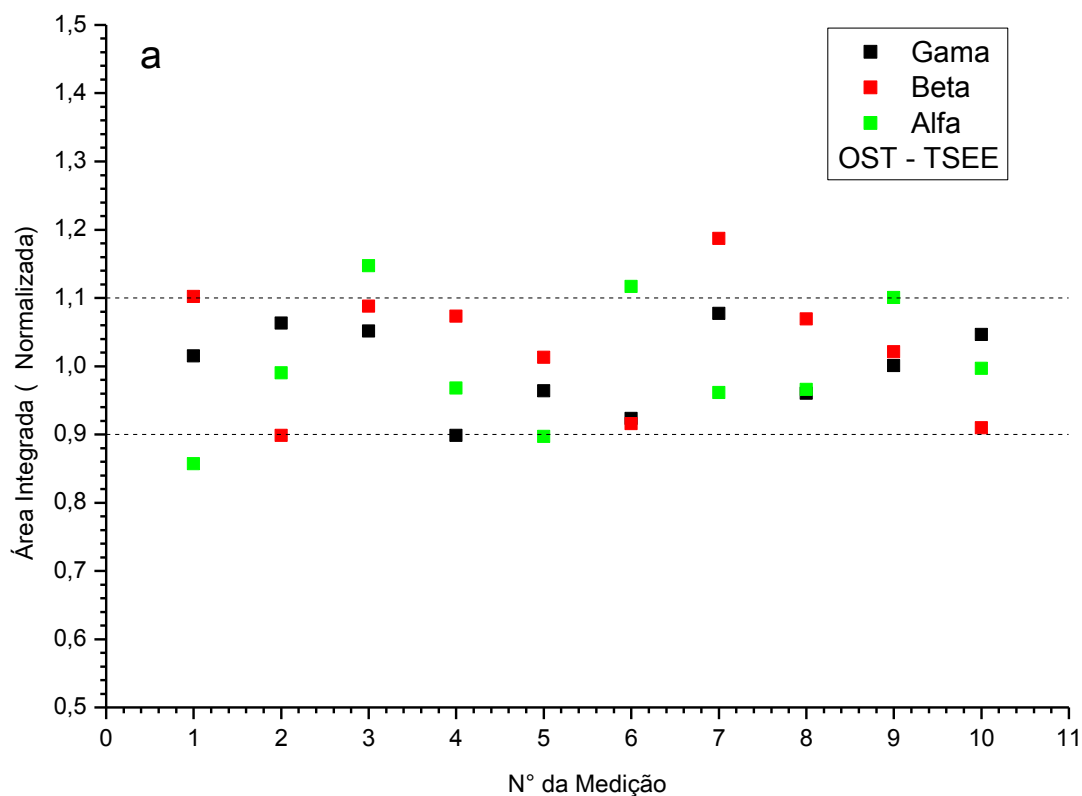


FIGURA 77 - Reprodutibilidade de resposta TSEE das amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

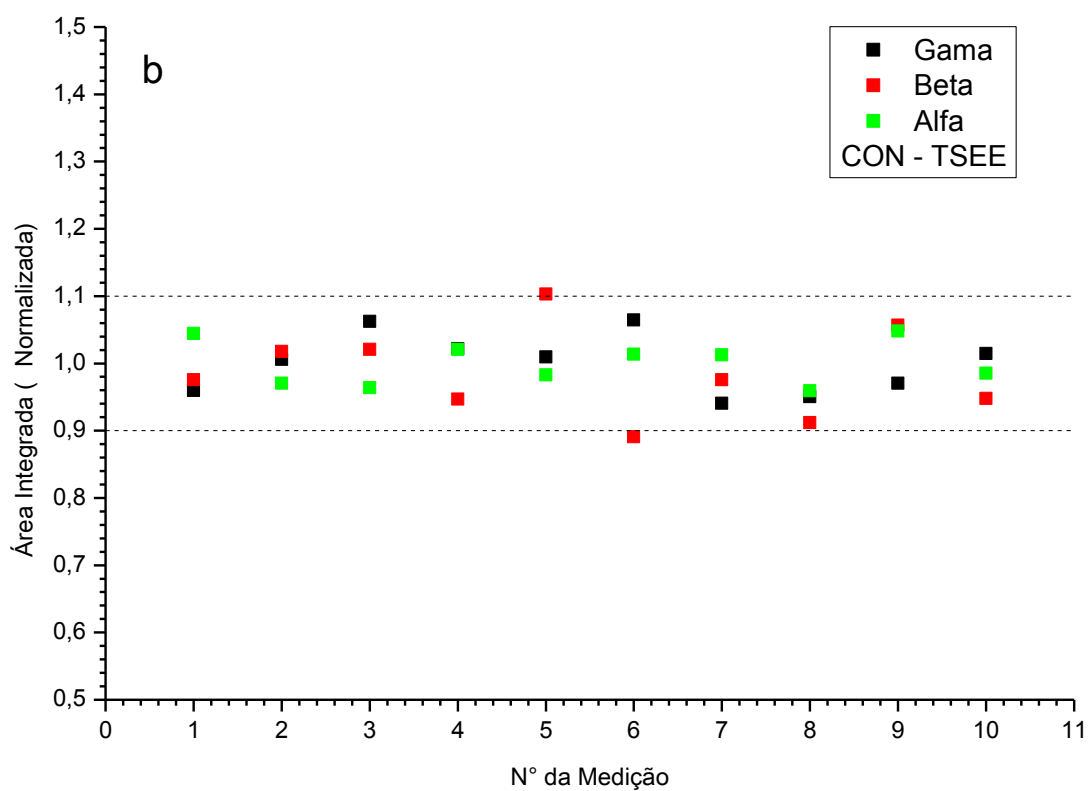
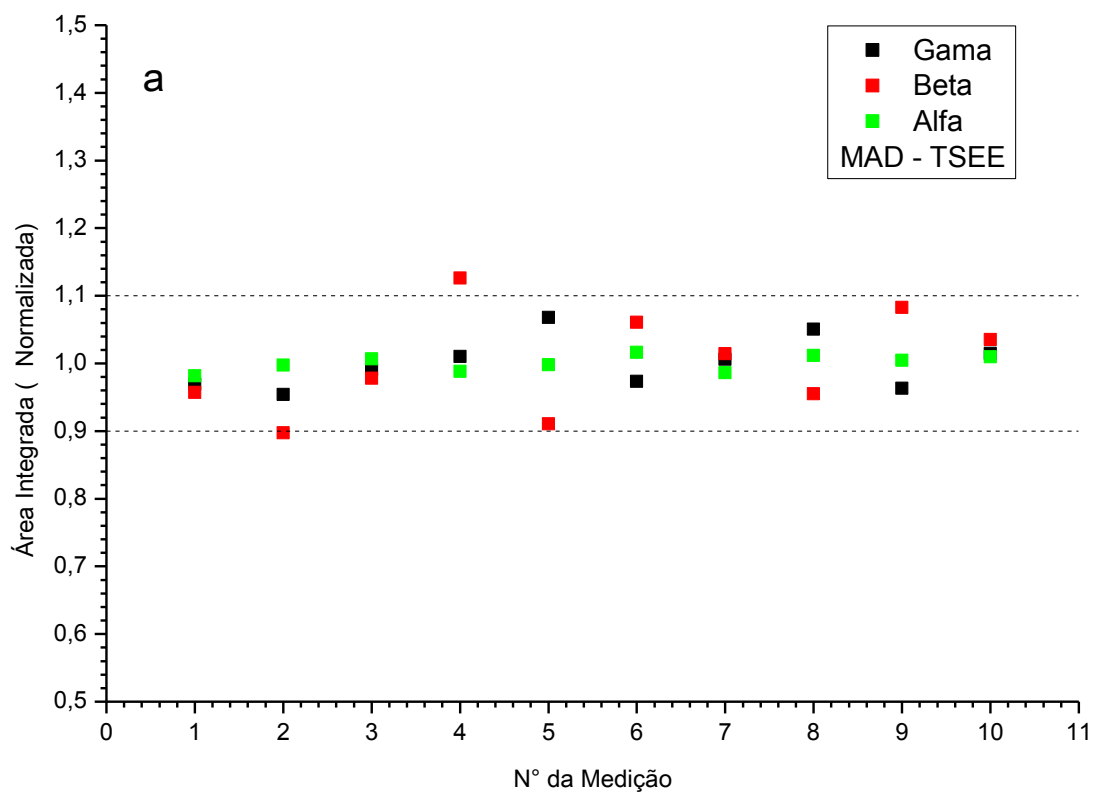


FIGURA 78 - Reprodutibilidade de resposta TSEE das amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

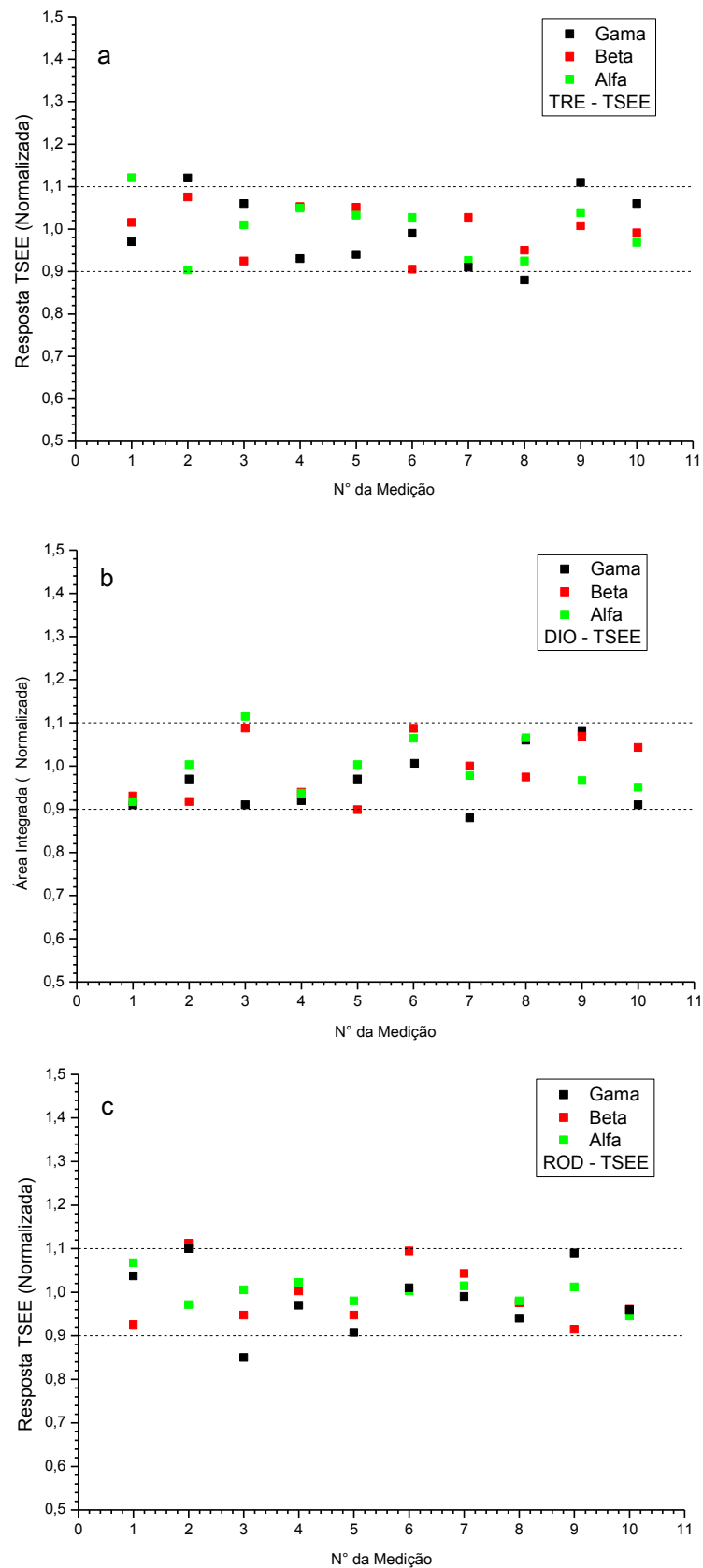


FIGURA 79 - Reprodutibilidade de resposta TSEE das amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (b) expostas às radiações gama, beta e alfa. As linhas pontilhadas indicam os limites de $\pm 10\%$.

4.8.2 SINAL RESIDUAL

Os valores do sinal residual (TABELA 26) das amostras expostas à radiação gama, utilizando a técnica de medição TSEE, foram obtidas da mesma forma que para as técnicas TL e LOE.

TABELA 26 - Sinal residual na resposta das amostras realizando-se medições subsequentes, utilizando a técnica TSEE.

Técnica de Medição	Amostra	Sinal Residual (%)
TSEE	OST	6,62±1,51
	COR	7,77±1,55
	MAD	5,63±1,13
	CON	10,45±0,69
	TRE	13,12±1,10
	DIO	15,09±3,16
	ROD	13,53±1,96

Como pode ser visto na TABELA 26, as amostras de silicatos apresentaram uma dose residual, no geral, maior do que para as amostras de biominerais. Os valores demonstram a necessidade de um tratamento térmico para a reutilização das amostras. O maior valor observado entre os silicatos foi para as amostras de DIO com (15,09 ± 3,16)% e, para os carbonatos de cálcio, foram as amostras de CON com (10,45 ± 0,69)%. O menor sinal residual observado foi para as amostras de MAD com (5,63 ± 1,13)%.

4.8.3 DOSE MÍNIMA DETECTÁVEL

A determinação da dose mínima detectável (D_{DMD}), assim como para as técnicas de medição TL e LOE, foi obtida por meio de dez medições de amostras não irradiadas de cada tipo de biomineral e silicato, sendo o resultado expresso em unidade de dose absorvida. Para os biominerais, o menor valor de dose mínima detectável foi obtido para as amostras de CON, quando expostas à radiação gama e para amostras de MAD quando expostas à radiação beta. Para os silicatos, as amostras de TRE apresentaram a menor D_{DMD} quando expostas à radiação gama e, para amostras expostas à radiação beta,

as amostras de ROD obtiveram a menor D_{DMD} . Estes resultados estão representados na TABELA 27.

TABELA 27 - Dose mínima detectável para as amostras de biominerais e silicatos, utilizando a técnica de medição TSEE.

Tipo de Radiação	Amostras						
	D_{DMD} (Gy)						
	OST	COR	MAD	CON	TRE	DIO	ROD
Gama	1,59	2,3	1,58	1,02	1,06	1,34	1,55
Beta	9,8	2,91	0,83	3,67	4,83	4,41	2,77

4.8.4 CURVAS DE DOSE-RESPOSTA

Como pode ser visto nas FIGURAS 80a e 80b; 81a e 81b; 82a, 82b e 82c, para as amostras de biominerais e silicatos, a resposta TSEE apresentou um comportamento crescente tendendo à saturação para doses próximas de 2 kGy, para os biominerais, e mostrando uma tendência à saturação para doses acima de 10 kGy no caso dos silicatos, quando expostos à radiação gama.

Para as amostras de OST (FIGURA 80a) foi observado um comportamento linear no intervalo de dose de 5 Gy a 20 Gy, para amostras expostas à radiação beta. As amostras de MAD apresentaram um comportamento linear de 20 Gy a 500 Gy quando expostas à radiação gama e um comportamento sublinear quando expostas à radiação beta. As amostras de CON (FIGURA 81b) expostas à radiação gama, apresentaram linearidade no intervalo de 1 Gy a 1 kGy e um comportamento sublinear quando expostas à radiação beta.

No caso das amostras TRE, quando expostas à radiação gama, apresentaram um comportamento linear de 50 Gy a 500 Gy e as amostras de ROD um comportamento linear de 100 Gy a 1 kGy, e ambas apresentaram um comportamento sublinear quando expostas à radiação beta. As amostras de DIO apresentaram um comportamento sublinear quando expostas à radiação beta e, quando expostas à radiação gama um comportamento linear no intervalo de 5 Gy a 200 Gy.

Na TABELA 28 são apresentados os comportamentos das curvas de dose-resposta das amostras estudadas, expostas às radiações gama e beta, para a técnica TSEE.

TABELA 28 - Comportamento das curvas de dose reposta das amostras expostas às radiações gama e beta, utilizando a técnica de medição TSEE (SUB significa sublinear).

Técnica de Medição	Amostras	Intervalo de Linearidade (Gy)	
		Gama	Beta
TSEE	OST	SUB	5 a 50
	COR	SUB	5 a 20
	MAD	20 a 500	SUB
	CON	1 a 1000	SUB
	TRE	50 a 500	SUB
	DIO	SUB	5 a 200
	ROD	100 a 1000	SUB

Como pode ser visto na TABELA 28 entre as amostras de carbonatos de cálcio, expostas à radiação beta, as amostras de OST e COR possuem um intervalo de linearidade de 5 Gy a 50 Gy e de 5 Gy a 20 Gy, respectivamente, e para as demais um comportamento sublinear.

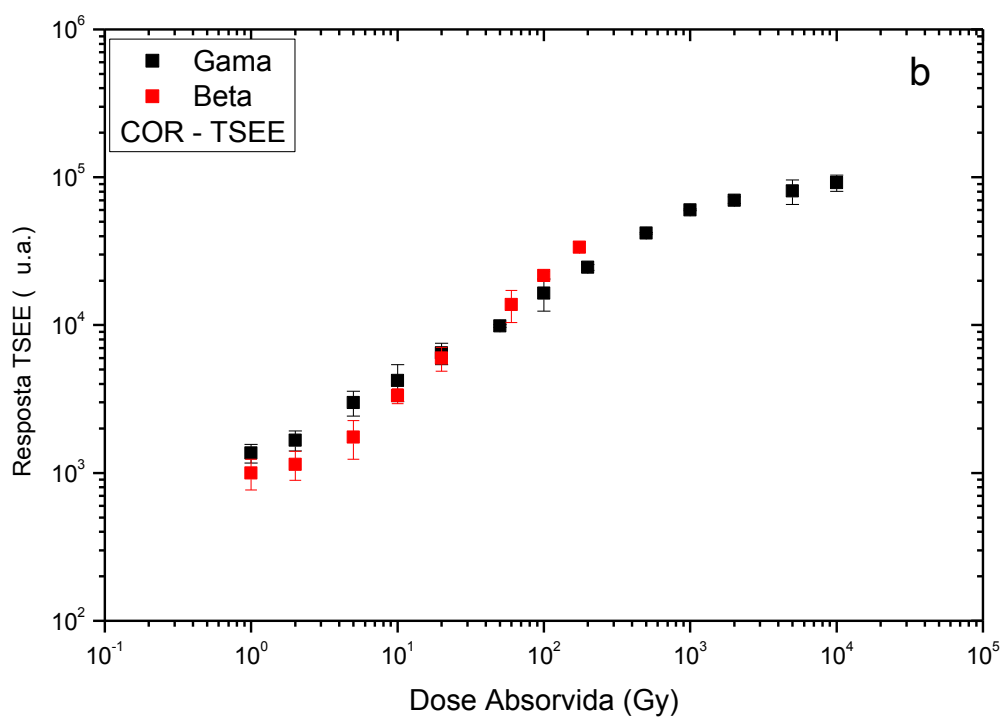
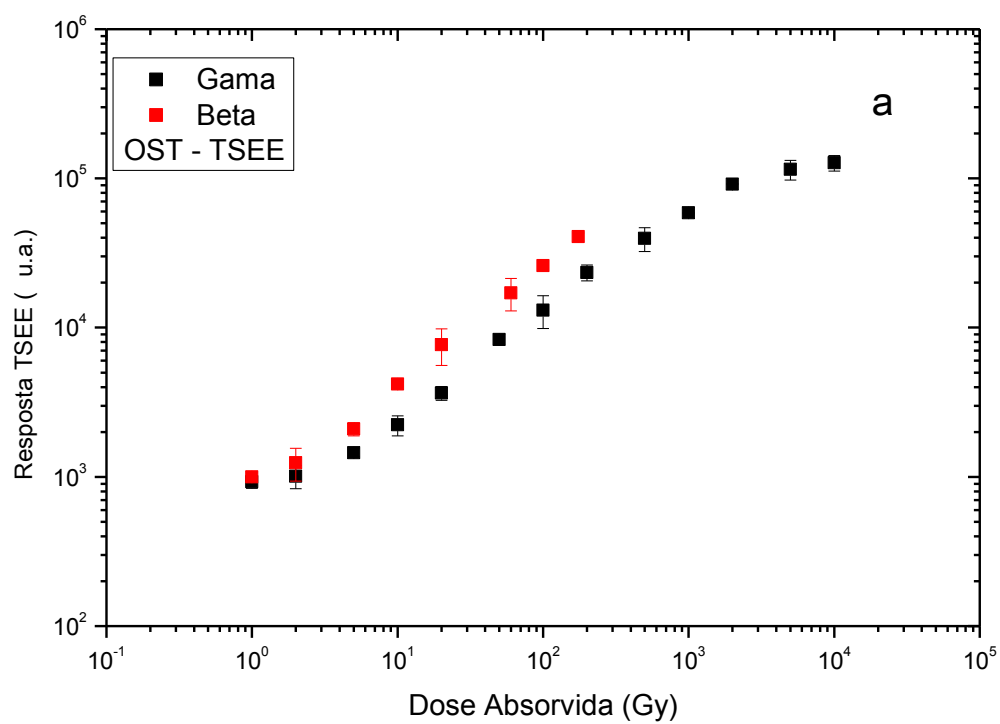


FIGURA 80 - Curvas de dose-resposta TSEE (área integrada) para as amostras de OST (a) e COR (b) expostas às radiações gama e beta.

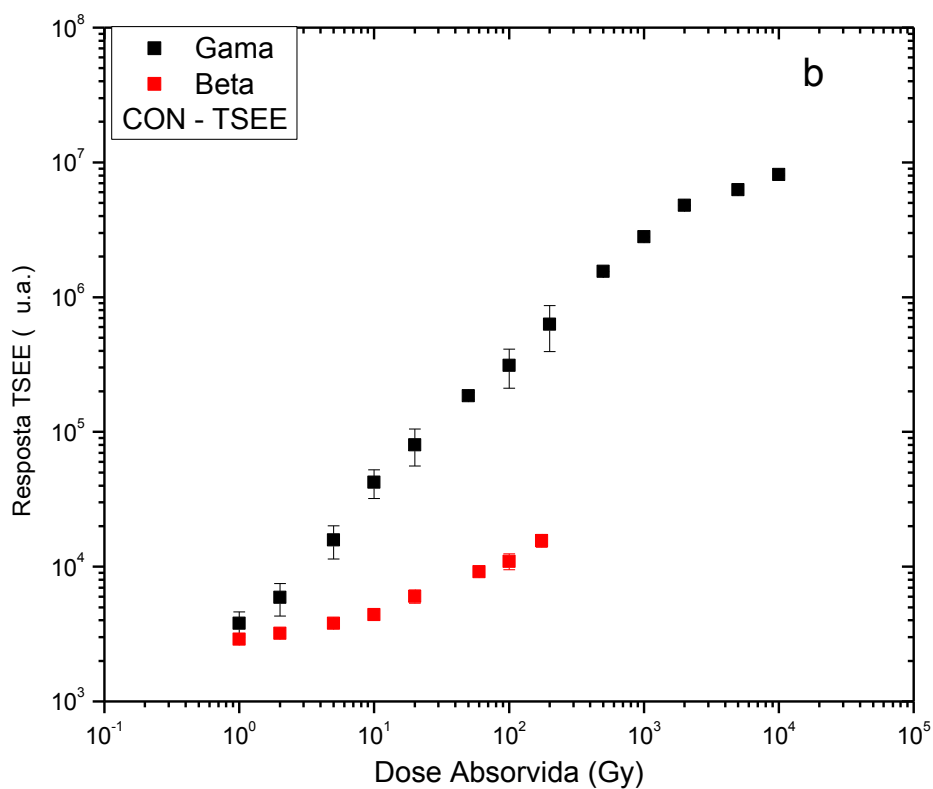
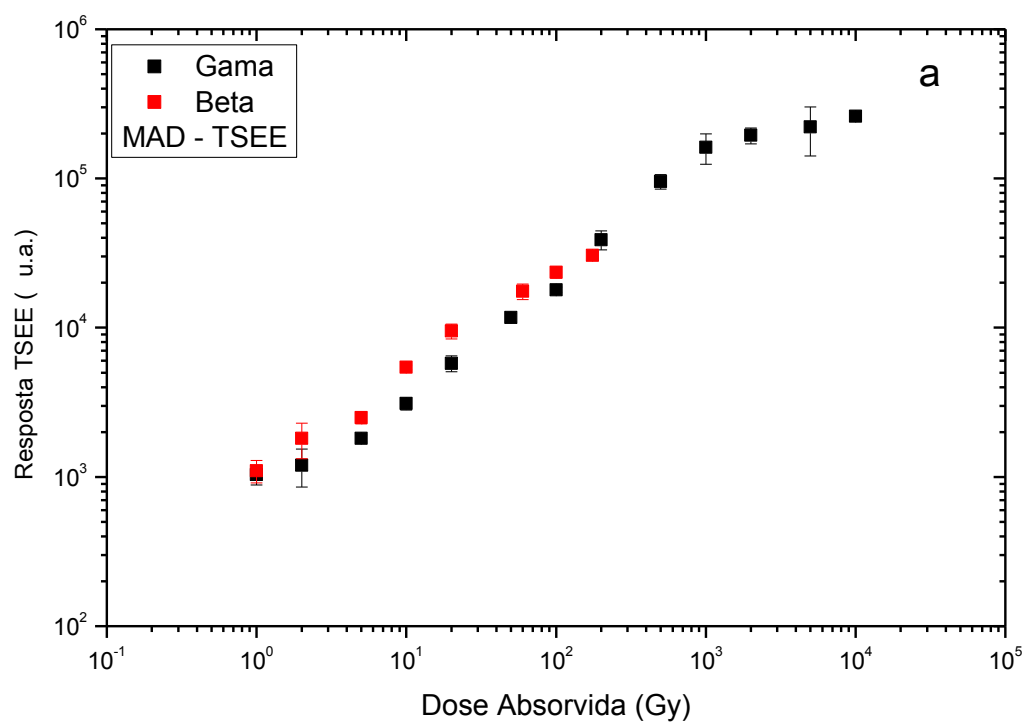


FIGURA 81 - Curvas de dose-resposta TSEE (área integrada) para as amostras de MAD (a) e CON (b) expostas às radiações gama e beta.

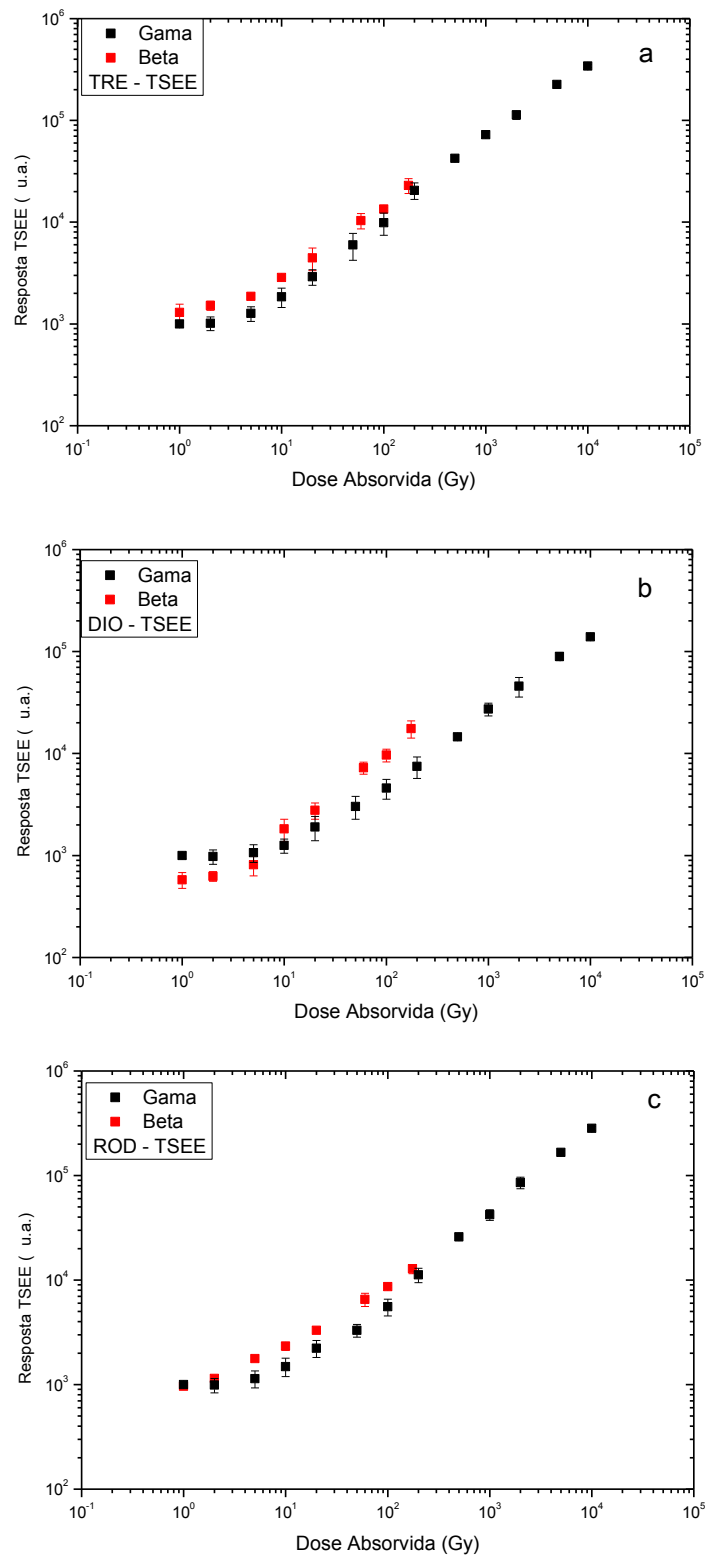


FIGURA 82 - Curvas de dose-resposta TSEE (área integrada) para as amostras de TRE (a), DIO (b) e ROD (b) expostas às radiações gama e beta.

4.8.5 DESVANECIMENTO

O desvanecimento das amostras de carbonato de cálcio e de silicatos foi estudado após exposição, às radiações gama e beta com doses de 1 kGy e 100 Gy, respectivamente, e em intervalos de tempo de 0h a 720 h. Como pode ser visto na TABELA 29, para as amostras de carbonatos de cálcio, o maior desvanecimento foi obtido para as amostras de CON quando expostas às radiações gama e de MAD quando expostas à radiação beta. Para as amostras de silicatos, o maior desvanecimento foi obtido para as amostras de TRE quando expostas à radiação gama, e quando expostas à radiação beta as amostras de ROD obtiveram o menor valor.

TABELA 29 - Valores do desvanecimento da resposta TSEE dos carbonatos de cálcio e dos silicatos expostos às radiações gama e beta.

Radiação	Tempo (h)	OST (%)	COR (%)	MAD (%)	CON (%)	TRE (%)	DIO (%)	ROD (%)
Gama	0	100±3	100±2	100±2	100±6	100±7	100±9	100±4
	24	94±3	95±4	91±8	50±10	74±4	74±11	64±3
	72	82±10	88±7	78±12	33±4	41±4	50±6	44±3
	120	76±6	83±8	67±7	24±5	23±7	38±7	39±5
	168	74±3	79±9	64±8	21±7	21±5	34±6	34±7
	720	72±4	70±9	62±9	18±7	18±3	30±3	29±8
Beta	0	100±2	100±1	100±5	100±9	100±5	100±3	100±6
	24	92±14	67±5	64±8	92±3	74±6	87±9	92±17
	72	79±15	57±8	51±14	81±10	67±15	78±3	81±7
	120	75±3	51±11	42±8	68±9	63±2	66±6	71±5
	168	74±9	45±12	39±3	58±5	58±2	56±16	62±6
	720	71±9	40±8	35±3	40±6	50±9	49±3	47±4

O desvanecimento do sinal TSEE pode ser observado nas FIGURAS 83a e 83b; 84a e 84b; 85a, 85b e 85c. Dentre as amostras estudadas, os silicatos apresentaram um grande desvanecimento quando expostos às radiações gama e beta em comparação com as amostras de carbonato de cálcio. As amostras de CON (FIGURA 84b), quando expostas à radiação gama, apresentaram um grande desvanecimento dentre os biominerais e, para os silicatos, as amostras de TRE apresentaram o maior desvanecimento com aproximadamente 18%.

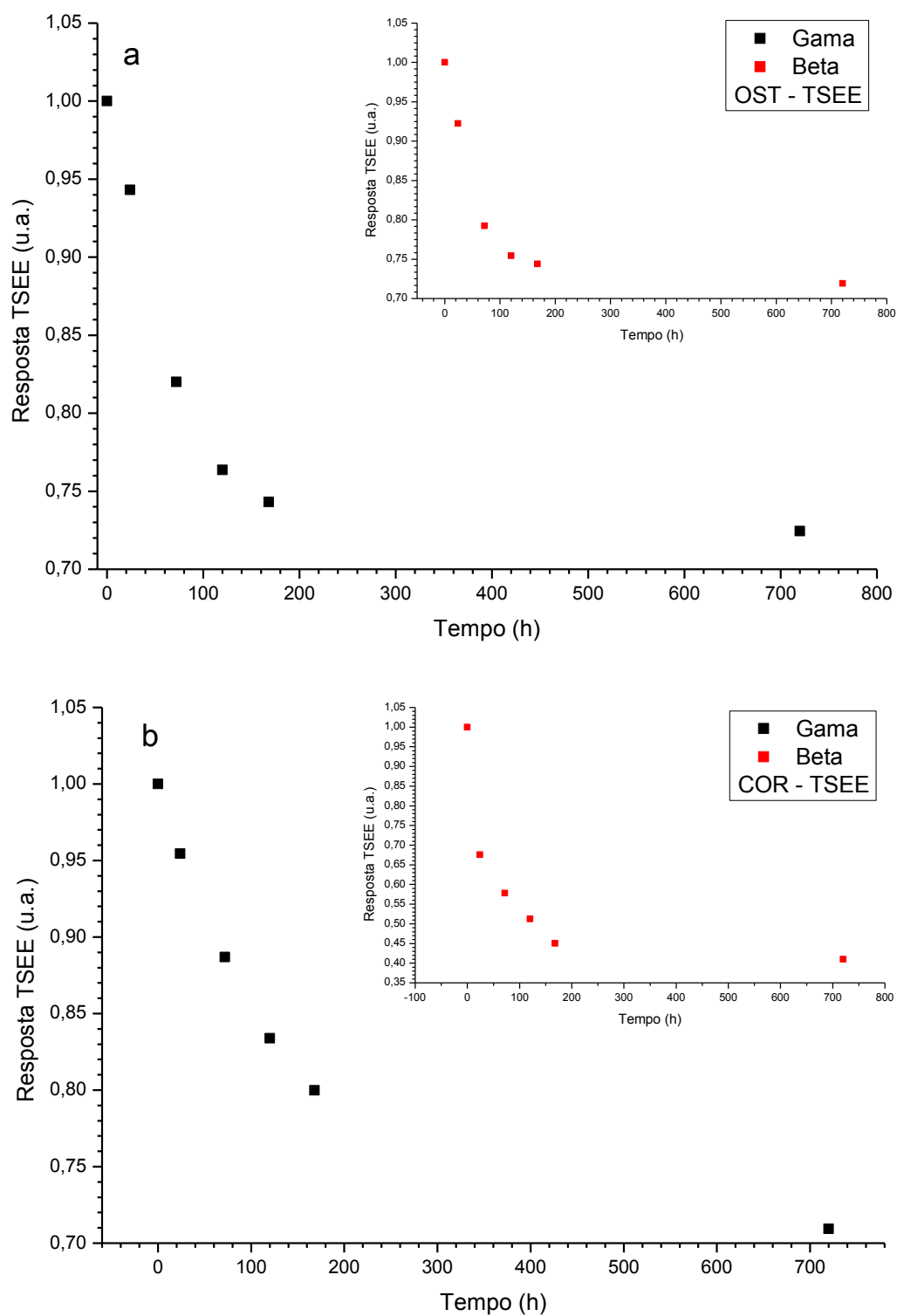


FIGURA 83 - Desvanecimento da resposta TSEE (normalizada), de amostras de OST(a) e COR(b) expostas às radiações gama e beta.

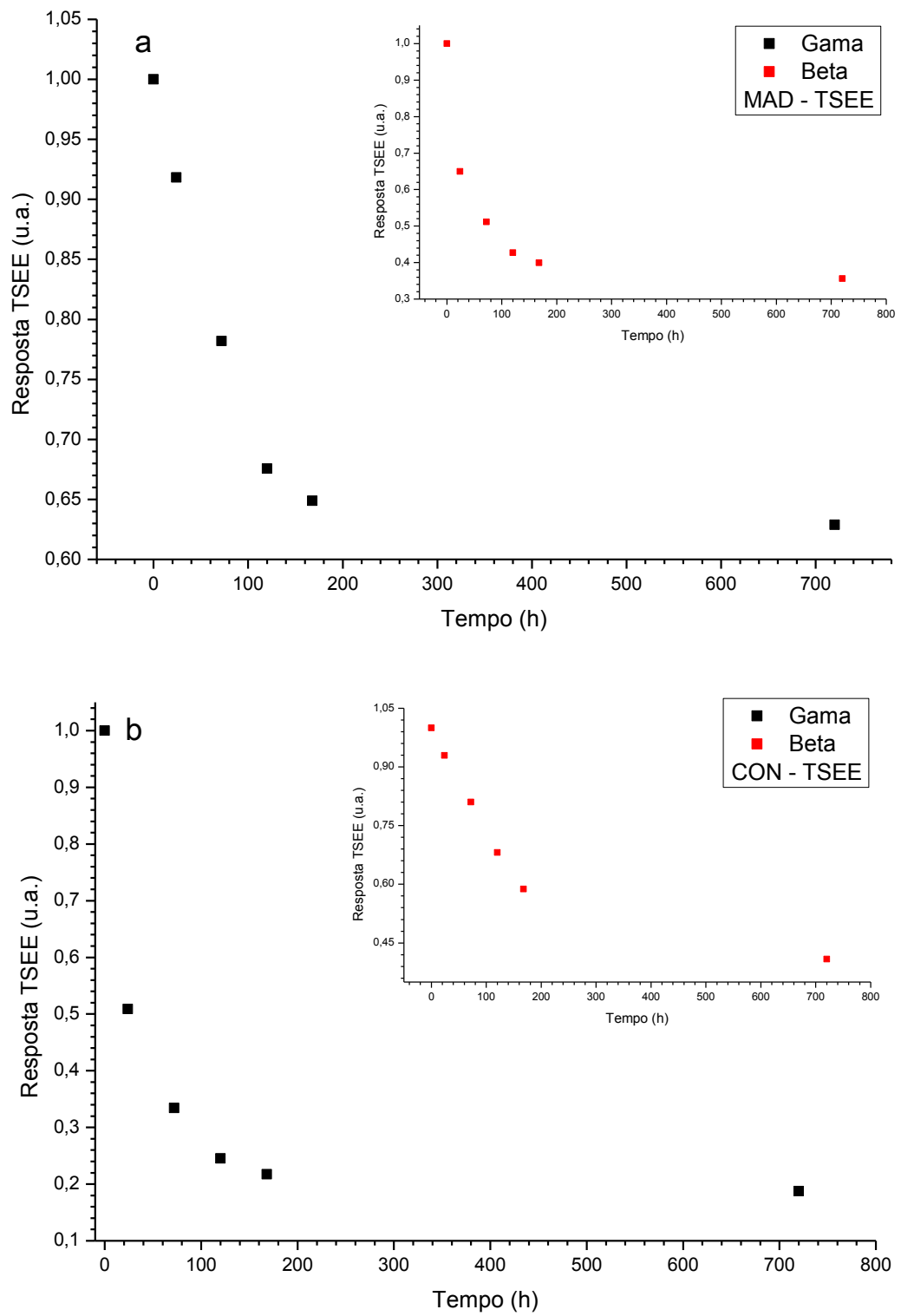


FIGURA 84 - Desvanecimento da resposta TSEE (normalizada), de amostras de MAD(a) e CON(b) expostas às radiações gama e beta.

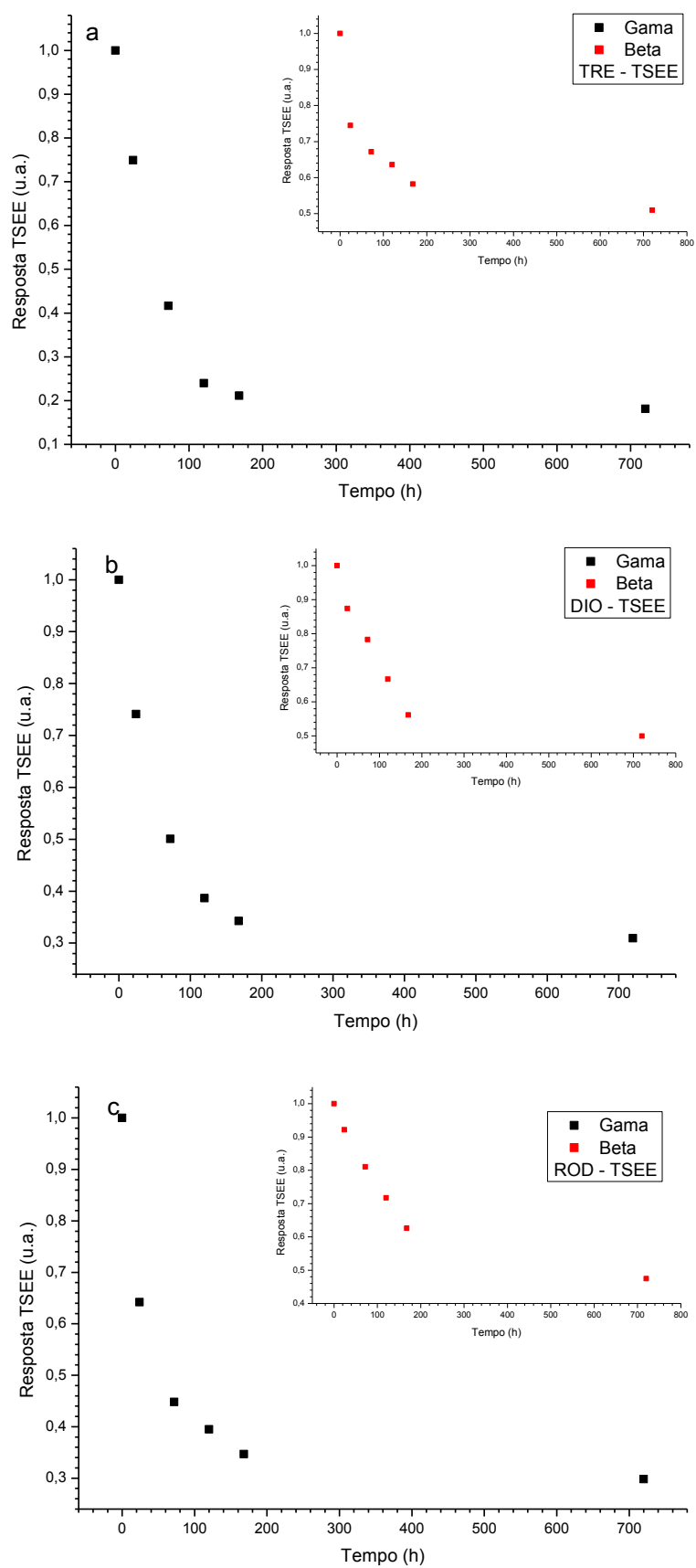


FIGURA 85 - Desvanecimento da resposta TSEE (normalizada), de amostras de TRE(a), DIO (b) e ROD(c) expostas às radiações gama e beta.

5 CONCLUSÕES

Foi possível verificar, por meio de um estudo sistemático das amostras de biominerais OST, COR, MAD e COM, que a fase aragonita é a estrutura predominante em amostras sem tratamento térmico. Para todas as amostras (com exceção da MAD), tratadas termicamente a 500°C uma vez (1x) e doze vezes (12x), a assinatura da calcita é observável, devido à transformação da aragonita em calcita. Para as amostras de MAD tratadas doze vezes (12x), à taxa de 10°C/s, surge, mesmo que de forma pouco intensa, a assinatura da calcita em aproximadamente 29,403°, sugerindo que há mudança de fase, assim como no caso das amostras de COR, dependendo da taxa de aquecimento. Portanto, verificou-se a necessidade de limitar as leituras TL à temperatura máxima de 400°C.

As análises dos constituintes, assim como de traços de elementos incorporados em sua estrutura, revelaram uma alta quantidade de impurezas substitucionais e intersticiais. Os biominerais chegaram a perder mais de 43% do seu peso em massa devido à presença de material orgânico e água. Como esses materiais são constituídos de carbonato de cálcio, uma grande quantidade de CaO foi encontrada em todas as amostras. Para os silicatos, a quantidade de material orgânico foi no máximo de 2,2% para as amostras de TRE. Esses materiais possuem como maior elemento constituinte o SiO. Dentre os elementos traço encontrados, o cálcio está presente em grande quantidade nas amostras estudadas. Contudo, nas amostras de COR o elemento em maior abundância é o bário. Nas amostras de OST e COR, o ferro é o segundo elemento mais abundante, mas nas amostras de MAD este elemento aparece com uma quantidade menor do que $7\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, mas como sendo também o segundo elemento mais abundante.

A análise dos defeitos induzidos pela radiação às amostras de OST e CON, quando não expostas à radiação, não demonstraram as linhas características das transições do Mn^{2+} como as amostras de COR e MAD. Para amostras irradiadas algumas espécies paramagnéticas importantes puderam ser visualizadas no espectro de RPE dos carbonatos, como radicais, e num intervalo de g entre 2,0010 e 2,0062.

O estudo por meio da técnica termoluminescente dos biominerais mostraram a viabilidade do seu uso em dosimetria das radiações. Os picos termoluminescentes das amostras de biominerais surgiram para temperaturas acima de 100°C e no caso dos silicatos acima de 150°C, para os três tipos de feixes de radiação utilizados neste trabalho.

Para as medições TSEE, os biominerais expostos à radiação gama apresentaram uma boa reprodutibilidade, dentro dos $\pm 10\%$. Os valores do coeficiente de variação determinados para a reprodutibilidade de resposta das amostras variou de 3,8 % a 6,2%, para os biominerais. Para as medições TL as amostras de biominerais, expostas à radiação gama, obtiveram um CV que variou de 3,8% a 9,9%, e para as radiações beta e alfa o CV variou de 2,5% a 6,3% e de 2,8% a 8,7%, respectivamente. Para os silicatos, o CV variou de 4,3% a 6,7% e de 2,5% a 4,3% para as radiações gama e beta, respectivamente. Considerando a técnica de medição LOE, o CV, para as amostras de biominerais expostas à radiação gama, variou de 5,2% a 9,5% e para os silicatos a variação foi de 9,1% a 10,2%. Para radiações beta e alfa, as amostras de biominerais obtiveram, respectivamente, variações do CV de 2,3% a 9,7% e de 1,7% a 5,2% e para os silicatos variações de 2,5% a 9,7% e de 6,6% a 10,4%, respectivamente.

O menor valor de sinal residual determinado para as amostras estudadas, levando-se em consideração a técnica de medição TL, foi obtido para as amostras de COR ($0,77 \pm 0,05\%$). As amostras de MAD apresentaram o menor sinal residual levando-se em consideração as técnicas LOE ($2,63 \pm 0,16\%$) e TSEE ($5,63 \pm 1,13\%$).

A menor dose mínima detectável, entre os materiais estudados, foi obtida para as amostras de CON quando expostas à radiação beta e utilizando a técnica de medição LOE. Levando-se em consideração a exposição à radiação gama, as amostras de MAD apresentaram a menor dose detectável (20,21 Gy), para a mesma técnica de medição. Considerando a técnica de medição TL, as amostras que obtiveram a menor dose mínima detectável foram as de COR (0,22 Gy) quando expostas à radiação beta. Para a técnica de medição TSEE, as amostras de MAD e CON mostraram os menores valores de D_{DMD} quando expostas às radiações gama e beta, respectivamente.

O comportamento das curvas de dose-resposta das amostras estudadas, quando expostas à radiação gama, utilizando a técnica de medição TL, mostrou ser linear para as amostras de DIO, entre os silicatos, e para as amostras de COR e CON, entre os biominerais. Para técnica de medição LOE, as amostras de MAD e ROD obtiveram o maior intervalo de linearidade e, para técnica de medição TSEE, as amostras de CON obtiveram um intervalo de linearidade de 1 Gy a 1 kGy. Para radiação beta e para as técnicas TL e LOE, as amostras apresentaram comportamentos sublineares e supralineares, respectivamente. No caso da técnica de medição TSEE, as amostras de DIO mostraram um intervalo de linearidade de 5Gy a 200Gy.

No estudo do desvanecimento da resposta, as amostras de OST e DIO obtiveram o maior valor de desvanecimento quando expostas às radiações gama e beta respectivamente, pela técnica de medição TL. Para a técnica de medição LOE, as amostras de ROD obtiveram o maior valor de desvanecimento após exposição à radiação gama e à radiação beta. No caso da técnica de medição TSEE e exposição à radiação gama, as amostras de CON e TRE obtiveram o mesmo valor de desvanecimento e, quando expostas à radiação beta, as amostras de COR e CON obtiveram valores iguais de desvanecimento.

Os valores dos parâmetros das armadilhas TL, para os carbonatos de cálcio e silicatos, que descrevem o fenômeno da termoluminescência, foram determinados pelos métodos da subida inicial e GCD.

As características dosimétricas estudadas neste trabalho mostram que todas as amostras de biominerais e de silicatos apresentam possibilidade de aplicação em detecção/dosimetria das radiações ionizantes gama e beta, considerando o intervalo de dose. No entanto, levando-se em consideração as técnicas de caracterização dosimétrica aplicadas, as amostras de CON e DIO apresentaram melhores características para dosimetria das radiações quando avaliadas por meio da técnica TL, as amostras de MAD e ROD quando avaliadas por meio da técnica LOE e as amostras de CON e ROD quando avaliadas por meio da técnica TSEE.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONOV-ROMANOVSKII, V. V.; KEIRUM-MARCUS, I. F.; POROSHINA, Z. A.; TRAPEZNIKOVA, Z. A., 1956. IR stimuable phosphors. In: Conference of the Academy of Sciences of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy. **Proceedings**... p.239-250. Moscow.
- BAER, D.; BLANCHARD JR., D. L., 1993. Studies of the calcite cleavage surface for comparison with calculation. **Applied Surface Science**, v. 72, n. 4, p. 295-300.
- BARABAS, M.; BACH, A.; MUDELSEE, M.; MANGINI, A., 1992. General properties of the paramagnetic centre at $g = 2.0006$ in carbonates. Quaternary Science Reviews, **Proceedings of the 6th International Specialist Seminar on Thermoluminescence and Electron Spin Resonance Dating.**, v. 11, n. 1-2, p. 165-171.
- BARROS, V. S. DE., 2008. **Síntese e caracterização da alumina para dosimetria termoluminescente**. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco.
- BECKER, K., 1973. **Solid State Dosimetry**. Cleveland: CRC.
- BERMAN, H., 1937. Constitution and classification of the natural silicates. **American Mineralogist**, v. 22, n. 5, p. 342-405.
- BEVAN, D. J. M.; ROSSMANITH, E.; MYLREA, D. K.; NESS, S. E.; TAYLOR, M. R.; CUFF, C., 2002. On the structure of aragonite – Lawrence Bragg revisited. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 58, n. 3, p. 448-456.
- BHATTI, I. A.; LEE, J.; YUN-DEUK, J.; KYONG-SU, K.; JOONG-HO, K., 2008. Analysis of shellfish by thermoluminescence and X-ray diffraction methods: Knowledge of gamma-ray treatment and mineral characterization. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 5, p. 663–668
- BØTTER-JENSEN, L., 2000. **Development of optically stimulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their application to retrospective dosimetry**. PhD Thesis, Copenhagen: Faculty of Science, University of Copenhagen.
- BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S., 2001. Optically stimulated luminescence techniques in retrospective dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 61, n. 3-6, p. 181-190.
- BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G., 2003. **Optically Stimulated Luminescence Dosimetry**. Amsterdam: Elsevier.
- BRAGG, W. L., 1924. The structure of aragonite. **Proceedings of the Royal Society A**. v. 105, p. 16-39.
- BURNS, R.G., 1985. Thermodynamic data from crystal field spectra. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. v. 14, p. 277–316.
- CALDAS, L. V. E., 1980. **Alguns métodos de calibração e de dosimetria da radiação beta**. Tese de Doutorado, São Paulo: Universidade de São Paulo.
- CALDAS, L. V. E., 1989. Utilização de vidros como detectores de radiação para altas doses. **Publicação IPEN - PUB** -261.
- CALDAS, L. V. E.; SOUZA, C. N., 1991. High dose dosimetry using glass detectors in electron beams. In: International Symposium on High Dose Dosimetry for Radiation Processing. **Proceedings**... p.93-99. Vienna.
- CALDERON T.; AGUILAR M.; JAQUE F.; COY-YLL R., 1984. Thermoluminescence from natural calcites. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 11, n. 11, p. 2027-2038.
- CARMICHAEL, L. A.; SANDERSON, D. C. W.; NI RIAIN, S., 2002. Thermoluminescence measurement of calcite shells. **Radiation Measurements**, v.

- 23, n. 2-3, p. 455-463.
- CHEN, R. 1969 a. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 2, p. 570-585.
- CHEN, R. 1969 b. Glow curves with general order kinetics. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 116, n. 9, p; 1254-1257.
- CHEN, R.; McKEEVER. S. W., 1997. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. New Jersey: World Scientific, 1997.
- CHEN R.; WINER, S.A.A., 1970. Effects of Various Heating Rates on Glow Curves. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 13, p. 5227-5232.
- COLE, T.; HARDING, J. T.; PELLAM, J. R.; YOST, D. M., 1957. EPR spectrum of solid nitrogen afterglow at 4.2°K. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 2, p. 593-594.
- CRASE, K. W., 1971. **Parameters affecting the radiation induced thermally stimulated exoelectron emission from ceramic beryllium**. PhD Thesis, The University of Tennessee. Disponível em: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1971PhDT.....117C>. Acesso em: 15/12/2012.
- DA COSTA, Z. M.; MELO, A. P.; GIEHL, J. M.; LUDWIG, V.; PONTUSCHKA, W. M.; CALDAS, L. V. E., 2007. Defects induced in bioglass by gamma radiation for dosimetric purposes. **Physica Status Solidi (C)**, v. 4, n. 3, p. 1118-1121.
- DAVISON, S.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J., 1956. Glass dosimetry. **Nucleonics**, v. 14, n. 1, p. 34-39.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J., 1974. **An Introduction to the Rock Forming Minerals**. London: Longman.
- DE LEEUW, N. H.; PARKER, S. C., 1998. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: An atomistic approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 16, p. 2914-2922.
- DULLER, G.; PENKMAN, K.; WINTLE, A., 2009. Assessing the potential for using biogenic calcites as dosimeters for luminescence dating. **Radiation Measurements**, v. 44, n. 5-6, p. 429-433.
- EISBERG, R.; RESNICK, R., 1985. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles**. 2 ed., New York: Wiley.
- FARRUKH, M. A., 2012. **Advanced Aspects of Spectroscopy**. Publisher: InTech, Published: August 29, 2012. ISBN 978-953-51-0715-6. Disponível em <http://www.intechopen.com/books/advanced-aspects-of-spectroscopy>. Acesso em 15/12/2012.
- FISLER, D. K.; GALE, J. D.; CYGAN, R. T., 2000. A shell model for the simulation of rhombohedral carbonate minerals and their point defects. **American Mineralogist**, v. 85, n. 1, p. 217-224.
- FOX, M., 2002. **Optical Properties of Solids**. 1st ed., New York: Oxford University Press.
- GAFT, M.; NAGLI, L.; PANCZER, G.; WAYCHUNAS, G.; PORAT, N., 2008. The nature of unusual luminescence in natural calcite CaCO₃. **American Mineralogist**, v. 93, n. 1, p. 158-167.
- GALLOWAY, R. B., 2002. Does limestone show useful optically stimulated luminescence? **Ancient TL**, v. 20, n. 1, p. 1-5.
- GARLIK, G. F. J.; GIBSON, A. F., 1948. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proceedings of the Physical Society**. London, v. 60, p. 574 - 590.
- GLAEFEKE, H., 1979. **Exoemission**. In: Topics in Applied Physics. Thermally Stimulated Relaxation in Solids. Editado por Bräunlich, P. Berlin: Springer, v. 37, p. 225-272.
- GOPAL, N.; NARASIMHULU, K.; RAO, J., 2004. EPR, optical, infrared and Raman

- spectral studies of actinolite mineral. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 11, p. 2441-2448.
- GORBICS, S. G.; ATTIX, F. H.; KERRIS, K., 1973. Thermoluminescent dosimeters for high-dose applications. **Health Physics**, v. 25, n. 5, p. 499-506.
- GOROBETS, B. S.; PORTNOV, A. M.; ROGOZHIN, A. A., 1995. Luminescence spectroscopy of the earth. **Radiation Measurements**, v. 24, n. 4, p. 485-491.
- GRONCHI, C.; CALDAS, L. V. E., 2010. Detectores Al₂O₃:C InLight expostos à radiação ultravioleta de um processo de soldagem elétrica. In: I Simpósio de Dosimetria do Estado Sólido e suas Aplicações. **Anais...** Recife.
- GROSSWEINER, L. I., 1953. A note on the analysis of first-order glow curves. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 10, p. 1306.
- GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G., 2008. Optical absorption and EPR studies on some natural carbonate minerals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, n. 2, p. 383-390.
- HALPERIN, A.; BRANER, A. A. 1960. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. **Physical Review**, v. 117, n. 2, p. 408-415.
- HASSAN, G. M.; SHARAF, M., 2005. ESR dosimetric properties of some biomineral materials. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 62, n. 2, p. 375-381.
- HAWTHORNE, F. C.; GRUNDY, H. D., 1976. The crystal chemistry of the amphiboles; IV, X-ray and neutron refinements of the crystal structure of tremolite. **Canadian Mineralogist**, v. 14, n. 3, p. 334-345.
- HERBAUT, Y.; RODRIGUEZ NETO, A.; PETEL, M.; PORTAL, G., 1983. Thermally stimulated exoelectron emission from lithium fluoride for beta and gamma dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 4, n. 3-4, p. 140-143.
- HOROWITZ, Y.S.; YOSSIAN, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 60, p. 1-114.
- HOSSAIN, F. M.; MURCH, G. E.; BELOVA, I. V.; TURNER, B. D., 2009. Electronic, optical and bonding properties of CaCO₃ calcite. **Solid State Communications**, v. 149, n. 29-30, p. 1201-1203.
- ICRP 103., 2007. International Commission on Radiation Protection. **1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. Oxford Pergamon Press: England (Publication 103).
- ICRU 85., 2011. International Commission on Radiation Units and Measurements. **Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation**. Bethesda: MD (Publication 60).
- IKEYA M.; OHMURA K., 1981. Dating of Fossil Shells with Electron Spin Resonance. **The Journal of Geology**, v. 89, n. 2, p. 247-251
- IKEYA, M., 1993. **New Application of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy** Singapore: World Scientific Publishing Company.
- INRIG, E.; GODFREY-SMITH, D.; KHANNA, S., 2008. Optically stimulated luminescence of electronic components for forensic, retrospective, and accident dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2-6, p. 726-730.
- JAEK, I.; HÜTT, G.; RAMMO, I.; VASILCHENKO, V., 2001. Search for the dose sensitive optically stimulated luminescence response in natural carbonates. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Geology**, v. 50, n. 3, p. 139-148.
- KAMHI, S. R., 1963. On the structure of vaterite CaCO₃. **Acta Crystallographica**, v. 16, n. 8, p. 770-772.
- KIRSH, Y. 1992. Kinetic analysis of thermoluminescence: Theoretical and practical

- aspects. **Physica Status Solidi (A)**, v. 129, n. 1, p. 15-48.
- KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J. M.; TUYN, J. W. N., 1998. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. **Journal of Physics. D: Applied Physics**, v. 31, p. 1636-1641.
- KITTEL, C., 1976. **Introduction to Solid State Physics**. Amsterdam: John Wiley & Sons.
- KIVITS, P.; HAGEBEUK H. J. L., 1977. Evaluation of the model for thermally stimulated luminescence and conductivity; reliability of trap depth determinations. **Journal of Luminescence**, v. 15, p. 1-27.
- KLEIN, C.; DANA, J. D., 2002. **Manual of Mineral Science**. 22 ed. New York: John Wiley and Sons.
- KÖSEOĞLU, R.; KÖKSAL, F.; ÇİFTÇİ, E., 2004. EPR study of radicals produced by gamma-irradiation in marine mollusc (*Venus* sp.) fossils. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 159, n. 8-9, p 497-502.
- LARSSON, C.; KLOEOWSKY, V.; GAO, H.; KHANNA, S.; ESTAN, D., 2005. Optically stimulated luminescence in forensics. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 63, n. 5-6, p. 689-695.
- LIEBAU, F.; HILMER, W.; LINDEMANN, G., 1959. Über die Kristallstruktur des Rhodonits (Mn,Ca)SiO₃. **Acta Crystallographica**, v. 12, n. 3, p. 182-187.
- LIPPMANN, F., 1973. **Sedimentary Carbonate Minerals**. Berlin, New York: Springer-Verlag.
- LOEFFLER, B. M.; BURNS, R. G., 1976. Shedding light on the color of gems and minerals. **American Scientist**, v. 64, n. 6, p. 636-647. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/1976AmSci..64..636L>>. Acesso em: 10/12/2012.
- LUSHCHIK, C.B., 1956. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching. **Soviet Physics JETP**, n. 3, p. 390-399.
- MACIEJEWSKI, M.; OSWALD, H.; RELLER, A., 1994. Thermal transformations of vaterite and calcite. **Thermochimica Acta**, v. 234, p. 315-328.
- MAMANI, N. F. C., 2007. **Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio**. Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Física - Universidade de São Paulo.
- MAMEDOV, K. S., 1958. The crystal structure of rhodonite. **Doklady Akademiya Nauk Azerbajdzhanskoj SSR**, v. 16, p. 445-450.
- MARFUNIN, A., 1979. **Spectroscopy: Luminescence and Radiation Centers in Minerals**. Berlin: Springer.
- MASCARENHAS S.; FILHO O. B.; IKEYA M., 2005. Electron spin resonance dating of human bones from Brazilian shell-mounds (*Sambaquís*). **American Journal of Physical Anthropology**, v. 59, n. 4, p. 413-417.
- MASCARENHAS, Y., 2008. Proteção é tudo. **Núcleo da Matéria**, n. 18, p. 12, março/abril. Entrevista concedida a Adriana Brito.
- MASLEN, E. N.; STRELTSOV, V. A.; STRELTSOVA, N. R., 1993. X-ray study of the electron density in calcite, CaCO₃. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 49, n. 4, p. 636-641.
- MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A., 1964. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. **Journal of Physics: Condensed Matter** v. 5, p. 633-636.
- McKEEVER, S. W. S., 1985. **Thermoluminescence of solids**. London: Cambridge University Press.
- McKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D.; 1995. **Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses**. England: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- McLAUGHLIN, W. L.; BOYD, A. W.; CHADWICK, K. H.; McDINALD, J. C.;

- MILLER, A., 1989. **Dosimetry in Radiation Processing**. London: Taylor & Francis.
- MEDEIROS, S.; ALBUQUERQUE, E.; MAIA JR., F.; CAETANO, E.; FREIRE, V., 2006. Structural, electronic, and optical properties of CaCO₃ aragonite. **Chemical Physics Letters**, v. 430, n. 4-6, p. 293-296.
- MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N., 2007a. First-principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO₃ vaterite. **Chemical Physics Letters**, v. 435, n. 1-3, p. 59-64.
- MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA, F. F.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N., 2007b. Electronic and optical properties of CaCO₃ calcite, and excitons in Si@CaCO₃ and CaCO₃@SiO₂ core-shell quantum dots. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 18, p. 5747-5752.
- MEDLIN, W. L., 1961. Thermoluminescence in aragonite and magnesite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 65, n. 7, p. 1172-1177.
- MEDLIN, W. L., 1964. Trapping centers in thermoluminescent calcite. **Physical Review**, v. 135, n. 6A, p. A1770.
- MELO, A. P. D., 2007. **Caracterização do jade e dos silicatos da família do jade para aplicação em dosimetria das radiações**. Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo.
- MEYER, H. J., 1969. Structure and disorder in vaterite. **Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik and Kristallchemie**, v. 128, n. 3-6, p. 183.
- MEYERS, M. A.; CHEN, P.; LIN, A. Y.; SEKI, Y., 2008. Biological materials: Structure and mechanical properties. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 1, p. 1-206.
- MIKI T.; KAI A., 1990. Rotating CO₂⁻ Centers in Coral and Related Materials. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 29, p. 2191-2192.
- MOLODKOV A., 1988. ESR dating of quaternary shells: Recent advances. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, n. 3-4, p. 477-484.
- NAHUM, J., HALPERIN, A., 1963. Thermoluminescence and the relation between thermal and optical activation energies in diamond. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, n. 7, p. 823-834.
- NAIDU, Y. N.; RAO, J. L.; LAKSHMAN, S. V. J., 1992. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of fresh water mussel *Lamellidens marginalis* shells. **Polyhedron**, v. 11, n. 6, p. 663-669.
- NAMBI, K.; MITRA, S., 1978. Thermoluminescence investigations of natural calcite crystals of differing genesis. **Thermochimica Acta**, v. 27, n. 1-3, p. 61-67.
- NARASIMHULU, K. V.; RAO, J. L., 2000. EPR and IR spectral studies of the sea water mussel *Mytilus conradinus* shells. **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 56A, n. 7, p. 1345-1353.
- NASCIMENTO, L. F., 2007. **Dosimetria usando luminescência opticamente estimulada: Aplicações, propriedades físicas e caracterização de materiais dosimétricos**. Dissertação de Mestrado, São Carlos: Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo.
- NASCIMENTO, L. F.; HORNOS, Y., 2010. Proposal of a Brazilian accreditation program for personal dosimetry using OSL. **Radiation Measurements**, v. 45, n. 1, p. 51-59.
- NASSAU, K., 1978. The origins of color in minerals. **American Mineralogist**, v. 63, n.3-4, p. 219-229.
- NICHOLAS, K. H.; WOODS, J, 1964. The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide. **British Journal of Applied Physics**, v. 15, n. 7, p. 783-794.

- NOTHIG-LASLO, V.; BRECEVIC, L., 1999. An EPR study of Cd^{2+} incorporation in vaterite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 15, p. 3697-3700.
- OKUNO, E.; YOSHIMURA, E., 2010. **Física das Radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.
- PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C., 2006. **Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence**. New York: Springer, 2006.
- PAIÃO, J. R. B., 2005. **Propriedades de termoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica da rodonita natural e sintética**. Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Física - Universidade de São Paulo.
- PANKOVE, J. I. **Optical Process in Semiconductors**. New York: Dover Publication, Inc. 1975.
- PARKER, J. E.; THOMPSON, S. P.; LENNIE, A. R.; POTTER, J.; TANG, C. C., 2010. A study of the aragonite-calcite transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy. **CrystEngComm**, v. 12, n. 5, p. 1590-1599.
- PEACOR, D. R.; ESSENE, E. J.; BROWN, P. E.; WINTER, G. A., 1978. The crystal chemistry and petrogenesis of a magnesian rhodonite. **American Mineralogist**, v. 63, n. 1-2, p. 1137 - 1142.
- PEACOR, D. R.; NIIZEKI, N., 1963. The redetermination and refinement of the crystal structure of rhodonite $(\text{Mn,Ca})\text{SiO}_3$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 119, n. 1-2, p. 98-116.
- PINTO, T.; CECATTI, S.; GRONCHI, C.; CALDAS, L., 2008. Application of the OSL technique for beta dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2-6, p. 332-334.
- RAFFI, J.; HASBANY, C.; LESGARDS, G.; OCHIN, D., 1996. ESR detection of irradiated seashells. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 47, n. 11-12, p. 1633-1636.
- RAJU, CH. L.; MARASIMHULU, N. O.; RAO, G. J. L.; REDDY, B. C. V., 2002. Electron paramagnetic resonance, optical and infrared spectral studies on the marine mussel *Arca burnesi* shell. **Journal of Molecular Structure**, v. 608, p. 201-211.
- RANDALL, J. T.; WILKINS M. H. F., 1945. Phosphorescence and electron traps. I. The study of distribution. **Proceedings of the Royal Society A (London)**, 184:366.
- RASHEEDY, M. S., 1993. On the general-order of the thermoluminescence glow peak. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, pp. 633-636.
- REDDY, S. L.; FROST, R. L.; SOWJANYA, G.; REDDY, N. C. G.; REDDY, G. S.; REDDY, B. J., 2008. EPR, UV-visible, and Near-Infrared Spectroscopic Characterization of Dolomite. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2008, p. 1-8.
- REEDER, R. J.; LAMBLE, G. M.; NORTHRUP, P. A., 1999. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite. **American Mineralogist**, v. 84, n. 7-8, p. 1049.
- REZENDE, S., 2004. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo: Livraria da Física.
- ROCHA, F. D. G., 1997. **Desenvolvimento de um sistema de emissão exoeletrônica termicamente estimulada para aplicação em dosimetria**. Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo.
- SANTANA, S. T., 2006. **Desenvolvimento de um equipamento para dosimetria por luminescência opticamente estimulada (LOE)**. Dissertação de Mestrado, Recife: Departamento de Energia Nuclear - Universidade Federal de Pernambuco.
- SELETCHI, E. D.; DULIU, O. G., 2007. Comparative study of ESR spectra of carbonates.

- Romanian Journal of Physics**, v. 52, n. 5-7, p. 657-666.
- SHARAF, M. A.; HASSAN, G. M., 2004. ESR dosimetric properties of modern coral reef. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 217, n. 4, p. 603-610.
- SHOPOV, Y. Y., 2009. 20 years of speleothem paleoluminescence records of environmental changes: An overview. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2009arXiv0909.1538S>>. Acesso em: 10/12/2012.
- SMETANA, F.; HAJEK, M.; BERGMANN, R.; BRUSL, H.; FUGGER, M.; GRATZL, W.; ET AL., 2008. A portable multi-purpose OSL reader for UV dosimetry at workplaces. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2-6, p. 516-519.
- SUNTA, C., 1984. A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 8, n. 1-2, p. 25 -44.
- TATUMI, S. H.; KOWATA, E. A.; GOZZI, G.; KASSAB, L. R. P.; SUGUIO, K.; BARRETO, A. M. F.; ET AL., 2003a. Optical dating results of beachrock, eolic dunes and sediments applied to sea-level changes study. **Journal of Luminescence**, v. 102-103, p. 562-565.
- TATUMI, S. H.; PEIXOTO, M. N. O.; MOURA, J. R. S.; MELLO, C. L.; CARMO, I. O.; KOWATA, E. A.; SUGUIO, K., 2003b. Optical dating using feldspar from quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian Plateau, Brazil. **Journal of Luminescence**, v. 102-103, p. 566-570.
- TATUMI, S. H.; GOZZI, G.; YEE, M.; DE OLIVEIRA, V. I.; SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K., 2006. Luminescence dating of quaternary deposits in geology in Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 119, n. 1-4, p. 462 -469.
- TATUMI, S. H.; SILVA, L. L. D.; PIRES, E. L.; ROSSETTI, D. F.; GÓES, A. M.; MUNITA, C. S., 2008. Datação de sedimentos pós-barreiras no Norte do Brasil: implicações paleogeográficas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 3, p. 514-524.
- TEIXEIRA, M. I., 2004. **Propriedades dosimétricas de vidros comerciais e de areia para altas doses**. Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo.
- THACKERAY, D. J.; SIDERS, P. D., 1998. Molecular-orbital and empirical-potential descriptions of CaCO₃. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 18, p. 2653-2661.
- THOMSEN, K.; BØTTER-JENSEN, L.; JAIN, M.; DENBY, P.; MURRAY, A., 2008. Recent instrumental developments for trapped electron dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2-6, p. 414-421.
- TSUKAMOTO, S.; MURRAY, A.; ANKJÆRGAARD, C.; JAIN, M.; LAPP, T., 2010. Charge recombination processes in minerals studied using optically stimulated luminescence and time-resolved exo-electrons. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 32, p. 325502.
- UGUMORI, T.; IKEYA, M., 1980. Luminescence of CaCO₃ under N₂ laser excitation and application to archaeological dating. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 19, p. 459-465.
- UMISEDO, N. K.; YOSHIMURA, E. M.; GASPARIAN, P. B.; YUKIHARA, E., 2010. Comparison between blue and green stimulated luminescence of Al₂O₃:C. **Radiation Measurements**, v. 45, n. 2, p. 151-156.
- VIJ, D. R., 1998. **Luminescence of Solids**. New York: Plenum Press, 1998.
- WARREN, B. E., 1969. **X-ray diffraction**. New York: Dover Publication, 1969.
- WARREN, B.; BRAGG, W. L., 1928. The structure of diopside (CaMgSi₂O₆). **Zeitschrift**

- für Kristallographie**, v. 69, p. 168-193.
- WILBUR, K. M.; WILBER, K. M.; YONG, C. M., 1964. **Physiology of Mollusca**, v. 2. New York: Academic Press.
- WIN, D. T., 2004. Neutron Activation Analysis (NAA). **Au Journal of Technology**, v. 8, n. 1, p. 8-14.
- YOON, G. L.; KIM, B.T.; KIM, B. O.; HAN, S. H., 2003. Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, v. 23, n. 9, p. 825-34.
- YOSHIMURA, E., 2009. Física das radiações: interação da radiação com a matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 3, n. 1, p. 57-67
- YOSHIMURA, E.; YUKIHARA, E., 2006. Optically stimulated luminescence: Searching for new dosimetric materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 250, n. 1-2, p. 337-341.
- YUKIHARA, E.; MITTANI, J.; VANHAVERE, F.; AKSELROD, M., 2007. Development of new optically stimulated luminescence (OSL) neutron dosimeters. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2-6, p. 309-314.