

## Paramêtros Cinéticos do Pico Termoluminescente em 215°C do Espodumênio Lilás.

R. A. P. Oliveira; L. L. Lima; A. F. Lima; S. O. de Souza

*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil*

*raquelalinep@hotmail.com*

*(Recebido em 04 de agosto de 2008; aceito em 31 de agosto de 2008)*

O uso da termoluminescência (TL) na dosimetria da radiação ou da datação geológica requer o conhecimento das propriedades TL do material. Além dos cuidados necessários durante os experimentos, é de suma importância o conhecimento da forma da curva de emissão e da resposta em função da dose, conhecimento esse que pode ser apresentado na forma de modelo teórico capaz de prever resultados e também fornecer explicações no que tange a estrutura interna do material e tempo de vida do mesmo. Esse tempo de vida é calculado indiretamente utilizando-se os parâmetros cinéticos energia de ativação ( $E$ ), fator de frequência ( $s$ ) e ordem cinética ( $b$ ). Com esse intuito, os parâmetros cinéticos do pico em torno de 215°C de amostras do espodumênio lilás foram avaliados usando o método da forma do pico, bem como o de ajuste da curva. O valor encontrado para  $b$  indica que o pico do espodumênio lilás tem uma cinética de primeira ordem e os valores de  $E$  e  $s$  derivados de ambos os métodos em estudo mostraram um tempo de vida da ordem de 2 meses quando o material é submetido a uma temperatura de 15°C do meio ambiente.

Palavras-chave: termoluminescência, espodumênio, parâmetros cinéticos, dosimetria.

The use of thermoluminescence (TL) in radiation dosimetry or geological dating requires knowledge of the TL properties of the material. Besides the necessary care during the experiments, it is vitally important knowledge of the curve shape of the emission and the answer depending on dose, that can be presented as a theoretical model able to predict results and also provide explanations in terms of the material internal structure and provides the lifetime of the same. This lifetime is indirectly calculated using the kinetics activation energy ( $E$ ), the frequency factor ( $s$ ) and kinetic order ( $b$ ). With this aim, the kinetic parameters of the 215°C TL peak from a lilac spodumene sample were evaluated using the peak shape method, as well as the curve fitting. The  $b$  value found indicates that this TL peak has a first order kinetic and the values of  $E$  and  $s$  derived from both methods under study showed a lifetime of about 2 months when the material is subjected to a environment temperature of 15°C.

Keywords: Thermoluminescence, spodumene, kinetics parameters, dosimetry.

### 1. INTRODUÇÃO

O espodumênio é um silicato natural com fórmula  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  encontrado em diversas partes do mundo. No Brasil, ele é facilmente encontrado no Estado de Minas Gerais. Aparece como grandes cristais, quase perfeitos, sua estrutura cristalina pertence a família dos piroxênios. Diferentes amostras de espodumênio, originárias de várias localidades, têm sido analisadas quanto à sua composição química com variações muito pequenas. As variedades transparentes de belas colorações são consideradas jóias semi-preciosas: a incolor ou amarela (triphano), a cor-de-rosa (kunzita), e a verde (hiddenita). A cor é devido à absorção da luz por várias impurezas, principalmente Mn, Fe e Cr. O processo de irradiação causa mudanças na cor, tornando o espodumênio um material interessante para a indústria de jóias. Adicionalmente, algumas das variedades de espodumênio exibem luminescência impressionante. No tocante ao estudo em dosimetria das radiações, estas propriedades fazem do espodumênio um possível material interessante para aplicações em dosímetros, cintiladores ou datação geológica. No entanto até então não há na literatura muitos estudos que revele sua potencialidade nessa área.

Dentre os fenômenos luminescentes, uma das mais interessantes para a dosimetria é a termoluminescência (TL). Essa propriedade é observada quando a radiação incide sobre um material e parte de sua energia pode ser absorvida, e re-emitida em forma de luz com o

aquecimento posterior da amostra. Um dos caminhos para descrever as propriedades termoluminescentes de um material e, assim, saber se ele é útil para alguma aplicação dosimétrica é através da avaliação de seus parâmetros cinéticos. Esses parâmetros: energia de ativação (E), fator de frequência (s) e a ordem de cinética (b), podem ser obtidos a partir da forma da curva de emissão de termoluminescentes através de métodos experimentais [1,2].

Salis (1995) [3] encontrou no espodumênio natural incolor, um pico TL em 327°C com uma banda de emissão em 600nm. No espodumênio esverdeado (aparentemente contendo cromo) encontrou picos TL em 187 e 307°C com bandas de emissão em 615nm. Souza (2002) [4] investigou a curva de emissão TL de uma amostra natural lilás recozida em 600°C e irradiada com diversas doses, que revelou a presença de vários picos em torno de 145, 215, 350, 370 e 460°C, sendo o de 215°C o mais proeminente.

A caracterização dos parâmetros cinéticos dos picos TL do espodumênio é um estudo inédito que motiva este trabalho pelo mesmo exibir luminescência intensa [4], com grande possibilidade de utilização prática. Neste estudo, foram obtidos os parâmetros cinéticos do pico em torno de 215°C do espodumênio lilás usando o método da forma do pico e do ajuste da curva. A partir desses dados foi possível calcular o tempo de vida das armadilhas termoluminescentes quando o material for mantido a temperatura ambiente de 15°C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação das amostras

As amostras de espodumênio natural lilás (kunzita) utilizadas neste trabalho são provenientes da região de Governador Valadares, no Estado de Minas Gerais.

Para os experimentos de termoluminescência (TL) as amostras foram moídas em um almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de porcelana, e por fim, foram peneiradas e selecionados os grãos entre 0,180 mm e 0,075 mm a serem utilizados nas medições TL. Esses grãos sofreram um recozimento em forno de atmosfera aberta em 600°C por 1h.

Após o resfriamento, as amostras foram envolvidas em papel manteiga e acondicionadas em um saco plástico preto, que era selado para protegê-las da luz. Então foram expostas a raios gama de  $^{60}\text{Co}$  em temperatura ambiente, com uma fonte de radiação beta que apresentava taxa de 7,5 kGy/h, acumulando uma dose de 2 kGy.

### 2.2 Curva de emissão

A figura 1 mostra a curva de emissão TL obtida dessa amostra com taxa de aquecimento de 4°C/s. Como já havia sido relatado na literatura [4], o pico mais proeminente e alvo de nosso estudo (em torno de 215°C) é sobreposto por outros picos.

Como as técnicas de obtenção dos parâmetros cinéticos exigem o isolamento do pico em estudo, foi feito um tratamento térmico em 120°C na amostra e resultado obtido pode ser visto na figura 2. Esta curva foi a escolhida para os nossos estudos deste trabalho.

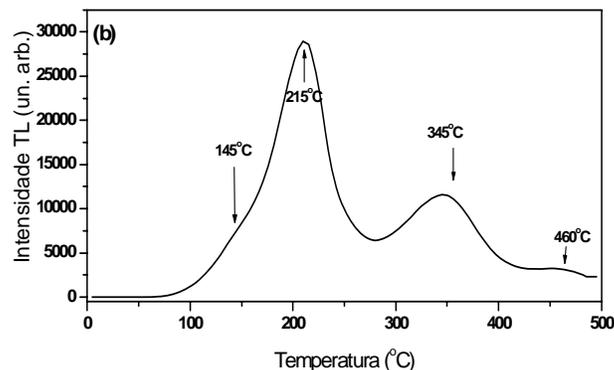


Figura 1: Curva de emissão TL do espodumênio lilás.

## 2.3 Análise dos parâmetros cinéticos

### 2.3.1. Método da forma do pico

Este método é facilmente aplicado, pois utiliza um número muito reduzido de pontos da curva. Estes pontos são correspondentes à temperatura de máxima intensidade ( $T_m$ ) e a metade da intensidade máxima de modo que  $T_1 < T_m$  e  $T_2 > T_m$ . Em seguida utilizam-se as relações  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $\omega$  como sendo:  $\delta = T_2 - T_m$ ;  $\tau = T_m - T_1$  e  $\omega = T_m - T_1$ .

Determina-se a ordem de cinética conhecendo o fator geométrico dado por  $\mu_g = \delta / \omega$ , que foi sugerido por Halperin e Braner (1960) [5]. Conforme foi mostrado por Chen em 1969 [5], os picos que obedecem à cinética de 1ª ordem são caracterizados por  $\mu_g = 0,42$  e os de 2ª ordem por  $\mu_g = 0,52$ . Além disso, Chen [5] apresentou a equação de obtenção da energia de ativação dada por:

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

A equação (1) relaciona a profundidade da armadilha com a meia largura à meia altura, e com a largura total à meia altura. Os valores para as constantes  $c_y$  e  $b_y$  desta equação são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Valores para as constantes  $c_y$  e  $b_y$  da equação (1) para o caso de primeira e segunda ordem.

	Primeira ordem			Segunda ordem		
	$\omega$	$\tau$	$\Delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$
$c_y$	2,52	1,51	0,976	3,54	1,58	1,71
$b_y$	1,0	1,58	0	1,0	2,0	0

Esse método usa o fato de que a temperatura de máximo dos picos na emissão TL muda se aplicada uma taxa de aquecimento  $\beta$  diferente. A importância de  $\beta$  pode ser demonstrada para o caso de cinética de primeira ordem no cálculo do fator de frequência numa cinética de primeira ordem, como podemos observar na equação (2):

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

Chen & Winer (1970) [6] estenderam esse conceito para o caso de cinética de ordem geral e, encontraram:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \left[ 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right] \exp(-E / kT_m) \quad (3)$$

O tempo de vida independente da ordem cinética é, então, calculado indiretamente por meio da equação:

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

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

### 2.3.2. Método do ajuste da curva.

Este método consiste em estabelecer a posição aproximada do pico mais proeminente da curva de emissão e estimar os valores de E, s e b. Uma curva teórica é então gerada, seja pelo

modelo geral em que  $b \neq 1$ , ou através da equação de primeira ordem em que  $b = 1$ . A curva computada é comparada com a curva de dados experimentais e o desvio entre as duas é calculado. O procedimento é continuado variando-se  $E$ ,  $s$  e  $b$  até que o mínimo desvio seja alcançado. Para isso, é deve-se ressaltar a necessidade de resolver numericamente a integral [6].

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT) \times dT \quad (5)$$

No presente trabalho foi utilizado a equação (6) pelo modelo de ordem geral, em que  $b \neq 1$ , e a equação (7) pelo modelo de primeira ordem, em que  $b = 1$ .

$$I(T) = I_m [b]^{b/(b-1)} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \times \left[ (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{-b/(1-b)} \quad (6)$$

com  $\Delta = 2kT/E$  e  $\Delta_m = 2kT_m/E$ .

$$I(T) = I_m \exp\left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left\{ \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right\} (1-\Delta) - \Delta \right] \quad (7)$$

onde:

$$\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \quad \Delta = \frac{2kT}{E}, \quad I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} Z_m^{-1} \left[ \frac{b}{Z_m} \right]^{b/(1-b)} \quad \text{e} \quad Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$$

As duas equações descritas acima, possuem vantagens na sua execução pelo fato que somente a energia de ativação necessita de ajuste, já que os parâmetros  $T_m$  e  $I_m$  são facilmente obtidos da curva experimental. O procedimento consistiu em escrever estas equações no programa Origin® versão 7.0 da Borland. Este programa possui uma rotina que ajusta a curva gerada com a equação definida pelo usuário e retorna uma curva sobreposta aos dados experimentais, mostrando o ajuste e relatando o valor do teste Chi-quadrado.

### 3. RESULTADOS E DISCUSÃO

#### 3.1. Forma do Pico

A figura 2 apresenta a curva de emissão TL do espodumênio irradiado e em seguida tratado termicamente em 120°C para eliminação dos picos sobrepostos no início. A taxa de aquecimento usada foi de 4° C.s<sup>-1</sup>.

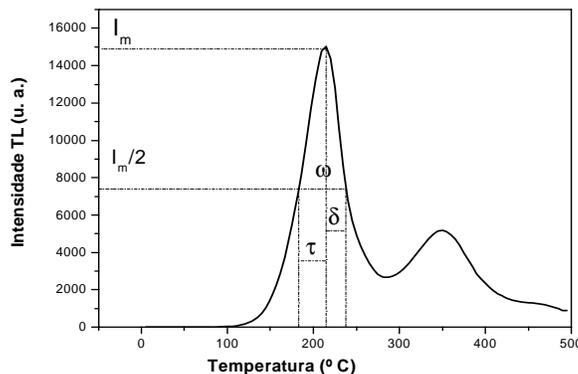


Figura 2: Curva de emissão TL do espodumênio lilás irradiado com subsequente tratamento térmico em 120°C com parâmetros geométricos para aplicação do método da forma do pico TL.

Vale lembrar que devido à forma do pico ser fortemente afetada pela ordem de cinética, então, o método é dependente da mesma. Assim, o primeiro passo a ser realizado foi a obtenção do fator geométrico que determina a ordem de cinética do pico. O valor encontrado foi  $\mu_g = 0,41 \pm 0,02$ , que conduziu a conclusão de que este pico possui uma cinética de primeira ordem. A partir daí, os valores de  $E$ ,  $s$  e  $\tau$  puderam ser determinados. O fator de frequência e os valores para os parâmetros cinéticos encontrados estão dispostos na tabela 2.

### 3.2. Ajuste da curva

Na figura 3 é apresentada a curva de dados experimentais ajustados pela curva teórica obtida para o caso de cinética de primeira ordem. O mesmo procedimento foi feito para uma possível cinética de ordem geral. Aqui, vale lembrar que para a correta aplicação desse método é necessário que o pico esteja completamente isolado dos picos adjacentes. Como foi observada na figura 1 a curva de emissão do espodumênio em estudo apresenta outros picos adjacentes ao de 215°C, o que tornou necessário eliminá-los por meio de tratamento térmico [3]. Os valores encontrados para os parâmetros cinéticos resultantes da aplicação desse método estão resumidos na tabela 2.

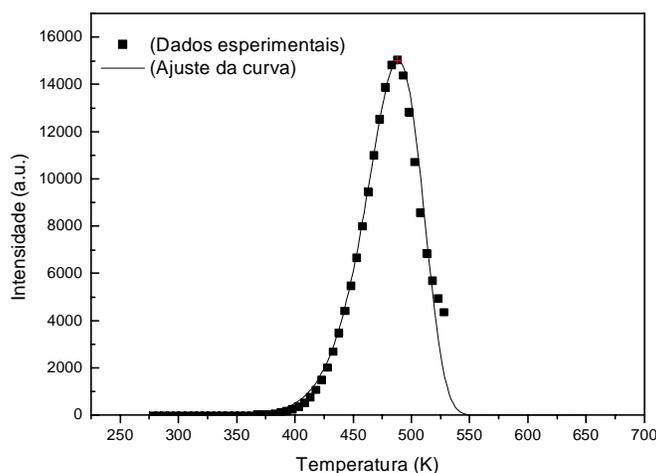


Figura 3: Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL supondo uma possível cinética de primeira ordem.

A tabela 2 sumariza os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos do pico em torno 215°C.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos do pico de 215°C do espodumênio lilás. MFP – método da forma do pico; MAC – método do ajuste da curva.

Temperatura do Pico (°C)	Profundidade da armadilha (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )	Método utilizado	Tempo de vida à 15°C (dias)
214,9 ± 1,0	0,87 ± 0,04	1,6 ± 0,4) × 10 <sup>8</sup>	MFP	67,0 ± 0,6
215,1 ± 1,0	0,82 ± 0,01	(0,4 ± 0,5) × 10 <sup>8</sup>	(1ª ordem) MAC	58,0 ± 0,4
			(1ª ordem) Chi <sup>2</sup> = 0,98646	
215,1 ± 1,0	0,91 ± 0,02	4,3 ± 0,5) × 10 <sup>8</sup>	MAC (ordem geral) Chi <sup>2</sup> = 0,99133	234,3 ± 0,5

Todos os dados encontrados parecem estar em bom acordo dentro das incertezas experimentais. Apesar da simulação ter resultado em ajuste um pouco melhor para ordem de cinética geral, a diferença nos ajustes não foi bastante significativa e a ordem cinética encontrada foi de  $b = 1.216 \pm 0.049$ , que também é muito próximo de primeira ordem. Portanto, os dados encontrados parecem indicar que o pico se trata mesmo de primeira ordem, confirmando uma avaliação prévia, pela qual o pico não mudava de posição com o aumento da dose de radiação, que é uma característica de picos com cinética de primeira ordem.

Já o tempo de vida para ambos os métodos utilizados, considerando a primeira ordem cinética e sob temperatura de 15°C, aponta em torno de 2 meses, o que é relativamente curto para uma aplicação em dosimetria termoluminescente. Porém, um uso prático do espodumênio lilás poderia se dar como cintilador, já que foi observado experimentalmente que este material emite luz intensa durante o processo de irradiação com UV, gama e raios X. Assim, os próximos passos devem focar na análise de radioluminescência desse material. Os outros picos TL também devem ser avaliados quanto a seus parâmetros cinéticos.

#### 4. CONCLUSÕES

Os métodos aplicados indicaram que o pico TL em torno de 215°C no espodumênio lilás possui cinética de primeira ordem. O reduzido tempo de vida encontrado para esse pico mostra sua pouca utilidade para a produção de dosímetros devendo, porém, ser investigado quanto às suas características como cintilador.

- 
1. MCKEEVER, Stephen W. S. *Thermoluminescence of solids*. 1<sup>st</sup> ed. Cambridge Uni. Press, (1997).
  2. AITKEN, M. J. *Thermoluminescence Dating – Academic Press, London* (1985)
  3. SALIS, M. (1995), “*Lattice defects in natural  $\alpha$ -spodumene*”, *Nuovo Cimento D*, **17D**(6), 649-651.
  4. S.O. SOUZA, Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 6:179-180 (2002).
  5. CHEN, Reuven & MCKEEVER, Stephen W. S. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. 1<sup>st</sup> ed. Singapore: World Scientific. (1999)
  6. Pagonis, Vasilis, Kitis, George, Furetta, Claudio. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. 2006, XXII, Hardcover.