

# **Análise do efeito do tamanho de partícula na resposta termoluminescente do quartzo natural**

**Marcos César V. Gomes**

Bolsista de Iniciação Científica, Graduando Engenharia de Minas, UFPE

**João Alves Sampaio**

Orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc., CETEM

**Pedro Luiz Guzzo**

Co-orientador, Engenheiro Mecânico, D. Sc., UFPE

## **Resumo**

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito do ataque químico na resposta TL do quartzo particulado sensibilizado com alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos. Nesse estudo, foram utilizados fragmentos de um quartzo natural classificados em seis faixas granulométricas, entre 38 e 1700  $\mu\text{m}$ . O material foi sensibilizado com uma dose de 25 kGy e quatro tratamentos térmicos à 400 °C por 1 h. O diâmetro médio ( $D_m$ ) de cada faixa foi medido com um granulômetro a laser e um microscópio digital. Parte do material foi atacado em solução de HF (40%) durante 15, 30 e 45 minutos. As curvas de intensidade TL foram obtidas em amostras com diferentes condições superficiais e irradiadas com dose-teste de 50 mGy. Os resultados mostraram que a intensidade do sinal TL do pico sensibilizado varia em função do  $D_m$ . O aumento observado no sinal TL para partículas atacadas durante 30 minutos foi explicado pela dissolução dos grãos ultrafinos, que se encontravam depositados sobre as partículas maiores; conforme observado por microscopia eletrônica.

## **Introdução**

Muitos cristais naturais tais como a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), o sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), apresentam propriedades termoluminescentes (TL) utilizadas, sobretudo para fins de datação geológica e arqueológica. Entre estes minerais, o quartzo tem maior destaque por ser facilmente encontrado nos fragmentos cerâmicos e nos sedimentos geológicos (Wintle, 1997). Embora muitos minerais sejam utilizados para medidas de datação geológica e arqueológica, poucos foram estudados no passado para fins dosimétricos (McKeever, 1985). Cabe ressaltar que o Brasil se destaca como um dos principais fornecedores de quartzo natural, possuindo as maiores reservas desse mineral, e também pelas grandes reservas de feldspato, fluorita e gipsita (Luz e Lins, 2008).

Recentemente, integrantes dos departamentos de Engenharia de Minas e Energia Nuclear da UFPE, vem realizando pesquisas sobre as propriedades TL de cristais de quartzo natural de diferentes procedências geológicas em função das impurezas e defeitos pontuais que atuam como armadilhas eletrônicas e centros de recombinação (Guzzo et al., 2009). Além disso, foi anteriormente constatado que a emissão TL do quartzo natural depende de uma sensibilização prévia com altas doses de radiação gama e tratamentos térmicos (Khoury et al., 2007). O processo de sensibilização favorece o surgimento de um pico TL bem definido na faixa de 300 °C. Esse pico, sensível a doses da ordem de 10 mGy, situa-se na região de interesse dosimétrico, a qual está compreendida entre 200 e 400 °C. Esses estudos, realizados em amostras monocristalinas, mostraram uma variação da resposta TL entre amostras retiradas de um mesmo cristal de pequenas dimensões. Esta variação

pode estar associada às diferentes concentrações de Al, Li e OH de uma amostra para outra, pois é comum ocorrer segregação de impurezas durante o crescimento de cristais naturais (Ihinger e Zink, 2000).

Com a finalidade de utilizar o quartzo natural como dosímetro, busca-se encontrar um procedimento que minimize o efeito da heterogeneidade da distribuição de impurezas sobre a resposta TL. Segundo Mahesh et al., (1989), a utilização de materiais particulados contribui para uma diminuição da dispersão da resposta TL, o que permitiria a utilização de blocos de quartzo com distribuição heterogênea de impurezas. Vários materiais com propriedades TL são produzidos na forma particulada. Entretanto, sabe-se que a sensibilidade TL desses materiais é muito dependente do tamanho de partícula (Driscoll et al., 1981; Ranjbar et al., 1997). Em particular, para a sílica vítrea, foi observado que a intensidade TL do pico próximo a 200 °C, cresce com a diminuição do tamanho de partícula para doses inferiores a 23 Gy (Ranjbar et al., 1997). Portanto, um ponto de investigação necessário à viabilização do quartzo particulado como dosímetro TL, corresponde em esclarecer a dependência da resposta TL em função do tamanho de partícula e de sua condição superficial. Assim, visando aplicações na dosimetria das radiações ionizantes, o objetivo desse estudo foi investigar a influência do ataque químico com HF sobre a resposta TL do quartzo particulado sensibilizado.

### **Procedimento experimental**

Para a obtenção do quartzo particulado foram utilizados fragmentos de um bloco de quartzo natural procedente do município de Solonópole (CE). Esses fragmentos foram submetidos a um banho por ultrassom com acetona, durante 15 minutos. Em seguida, os fragmentos foram cominuídos manualmente utilizando um almofariz e pistilo de ágata. Após a moagem, o material particulado foi classificado em seis faixas granulométricas, utilizando peneiras da serie Tyler, quais sejam: 850x1700 µm, 300x425 µm, 150x300 µm, 75x150 µm, 38x75 µm, e < 38 µm. Para sensibilizar o quartzo particulado, o material foi encapsulado em invólucros de plástico e irradiado em uma fonte de <sup>60</sup>Co com uma dose de 25 kGy. Decorrido o processo de irradiação, o material foi submetido a quatro tratamentos térmicos consecutivos à 400 °C durante 1 hora. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla, com as amostras acondicionadas em uma bandeja de alumínio.

A análise granulométrica do quartzo particulado foi realizada em duas etapas. Para as faixas granulométricas inferiores a 300 µm, foram obtidas curvas de distribuição granulométrica utilizando um analisador de tamanho de partículas a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000. Para cada faixa granulométrica, foram utilizadas três alíquotas com massa de aproximadamente 1 g. As medidas foram feitas utilizando o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, e índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foram obtidos os parâmetros D<sub>50</sub>, D<sub>10</sub> e D<sub>90</sub>. Os parâmetros D<sub>10</sub> e D<sub>90</sub>, estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D<sub>50</sub> está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ). Para as faixas superiores a 300 µm, o valor de  $D_m$  corresponde ao diâmetro médio medido em 10 partículas, ao longo de três dimensões (x,y,z). As medidas foram feitas utilizando um microscópio digital Bodelin Technologies.

Uma alíquota de cada faixa granulométrica, com massa de aproximadamente 2 g, foi atacada em solução de HF (40%) à temperatura ambiente. As alíquotas foram colocadas separadamente em béquers de Teflon de 250 ml,

contendo 20 ml de HF (40%), os quais foram colocados dentro de béquers de vidro de 400 ml. Em seguida, cada conjunto foi submetido à agitação ultrassonora e atacados durante 15, 30 e 45 minutos. Ao término de cada ataque, foi determinada a perda de massa e o tamanho de partícula de cada alíquota.

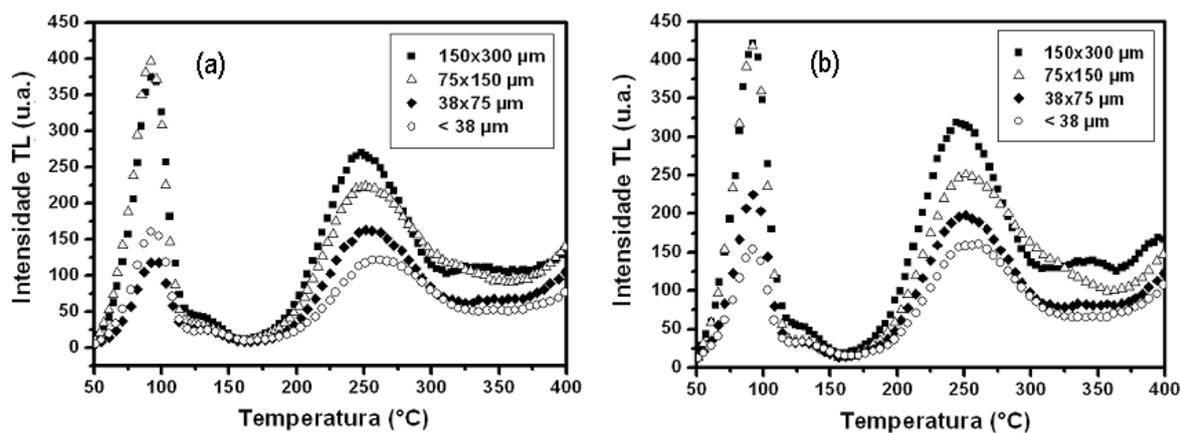
Para caracterizar a curva de intensidade TL, quatro alíquotas com massa de aproximadamente 5 mg das faixas 300x425  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$ , e < 38  $\mu\text{m}$ , foram irradiadas em uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  com uma dose-teste de 50 mGy. Para a faixa granulométrica 850x1700  $\mu\text{m}$ , quatro fragmentos de monocristal com massa de aproximadamente 6,5 mg foram utilizados. As curvas de intensidade TL foram obtidas com uma leitora TL Harshaw-Bicron 3500, utilizando o modo de aquecimento rampa, no intervalo entre 50 e 400  $^{\circ}\text{C}$ . A taxa de aquecimento utilizada foi de 2  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . As medidas de interesse para esse estudo correspondem ao sinal TL integrado na segunda região de leitura, entre 175 e 350  $^{\circ}\text{C}$ . Após as leituras, o sinal TL integrado foi normalizado em relação à dose e massa das respectivas amostras.

A morfologia das partículas antes e após o ataque químico foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesta etapa, foram separadas alíquotas das faixas 300x425  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$  e 38x75  $\mu\text{m}$ . As medidas foram feitas no Departamento de Eletrônica e Sistemas - UFPE, usando um microscópio eletrônico, modelo JEOL-JSM-6460, com 30 kV. As partículas foram recobertas com filme de carbono.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas de intensidade TL em função da temperatura para o quartzo particulado sensibilizado classificado nas faixas granulométricas entre 38 e 300  $\mu\text{m}$ , e irradiado com dose-teste de 50 mGy. A Figura 1 (a) mostra as curvas de intensidade TL para o quartzo particulado antes do ataque químico. Estas curvas apresentam um intenso pico à aproximadamente 90  $^{\circ}\text{C}$  e outro pico de menor intensidade próximo à 250  $^{\circ}\text{C}$ . Nota-se também que a intensidade do pico próximo a 250  $^{\circ}\text{C}$  cresce com o aumento do tamanho de partícula. Após 30 minutos de ataque químico, as curvas de intensidade TL apresentadas na Figura 1 (b) são semelhantes às aquelas apresentadas antes do ataque químico, conforme mostrado a Figura 1 (a). Entretanto, um aumento sistemático na intensidade TL do pico próximo a 250  $^{\circ}\text{C}$  é observado para todas as faixas de tamanho. Este comportamento foi anteriormente observado por outros autores para picos TL acima de 200  $^{\circ}\text{C}$  de partículas de quartzo natural irradiadas com dose-teste de 1 kGy (Takeuchi et al., 2006). Estes autores sugerem que o aumento da intensidade pode estar associado à redução dos centros de defeitos gerados pela moagem na superfície de partículas a partir da quebra de ligações Si-O e que podem atuar como armadilhas de elétrons.

Figura 2 apresenta as curvas de distribuição granulométrica para o quartzo particulado classificado nas faixas entre 38 e 300  $\mu\text{m}$ , antes e após 30 minutos de ataque químico. A Figura 2 (a) mostra as curvas de distribuição granulométrica para o quartzo particulado antes do ataque químico. Nesta figura, observar-se na região entre 0,3 e 10  $\mu\text{m}$  que a faixa granulométrica < 38  $\mu\text{m}$  apresenta o maior percentual em volume de material ultrafino, em relação às demais faixas. Nota-se ainda que o volume de partículas ultrafinas decresce para as faixas com maior granulometria.



A

A Figura 2 (b) mostra as curvas de distribuição granulométrica para o quartzo particulado após 30 minutos de ataque químico. Neste caso, observa-se que na região entre 0,3 e 10  $\mu\text{m}$  houve uma redução acentuada no volume de partículas ultrafinas para a faixa granulométrica  $< 38 \mu\text{m}$ . Nas demais faixas, as partículas ultrafinas foram quase que removidas. Devido à diminuição acentuada das partículas ultrafinas, as faixas de tamanho investigadas apresentaram curvas de distribuição granulométrica mais uniforme.

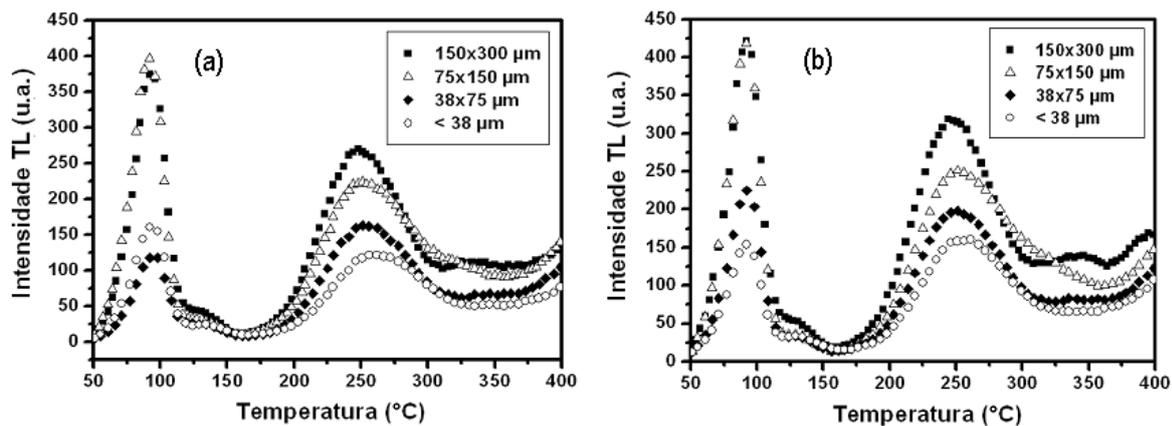


Figura 1. Curva de intensidade TL normalizada em relação à dose e massa do quartzo particulado sensibilizado, antes do ataque químico (a) e após ataque químico (b) (dose-teste: 50 mGy).

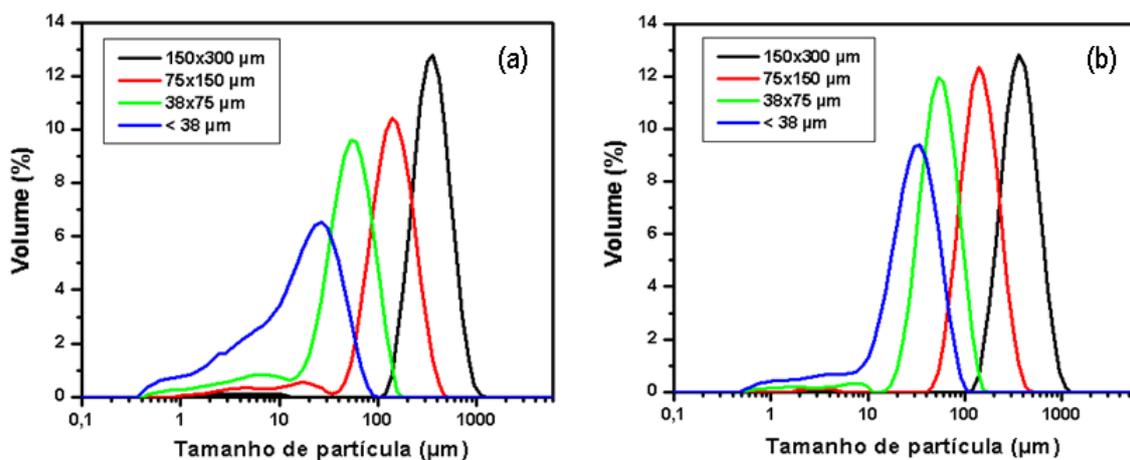


Figura 2. Curva de distribuição granulométrica característica do quartzo particulado, antes (a) e após ataque químico durante 30 minutos (b).

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros  $D_m$ ,  $D_{10}$  e  $D_{90}$  obtidos, a partir das curvas de distribuição granulométrica, antes e após ataque químico. Nesta tabela, observa-se que os valores de  $D_m$  para as faixas entre 38 e 300  $\mu\text{m}$  tendem a aumentar após os 15 primeiros minutos de ataque. Este fato pode ser explicado pela remoção das partículas ultrafinas, as quais foram anteriormente computadas no cálculo do diâmetro médio para as faixas não atacadas, reduzindo assim o valor de  $D_m$ . Para tempos de ataque maiores que 30 minutos, observa-se uma diminuição para os valores de  $D_m$ . Isto indica que além da remoção das partículas ultrafinas, tempos de ataque maiores que 30 minutos reduzem o diâmetro médio das partículas para faixas de tamanho entre 38 e 300  $\mu\text{m}$ . Nos fragmentos de monocristal 850x1700  $\mu\text{m}$ , não foram observadas variações significativas nos valores de  $D_m$  para os diferentes tempos de ataque. Os valores da relação  $D_{90}/D_{10}$  diminuem para tempos de ataque entre 15 e 30 minutos. Os menores valores encontrados para  $D_{90}/D_{10}$  indicam menor dispersão para as curvas de distribuição granulométrica após o ataque químico.

Tabela 1. Valores dos parâmetros  $D_m$ ,  $D_{90}/D_{10}$  e perda de massa obtidos antes e após ataque químico a partir das curvas de distribuição granulométrica.

Parâmetro	Tempo de ataque (min.)	Faixa de tamanho ( $\mu\text{m}$ )					
		< 38	38x75	75x150	150x300	300x425	850x1700
$D_m$ ( $\mu\text{m}$ )	0	15,24	53,54	127,08	333,01	545	2481
	15	21,76	59,76	135,85	321,32	-	2395
	30	23,43	56,60	131,72	343,60	-	2455
	45	23,51	53,32	127,96	321,04	-	2255
$D_{90}/D_{10}$	0	16,00	9,00	4,00	3,00	-	-
	15	7,43	3,10	2,97	2,79	-	-
	30	6,90	3,24	3,02	2,89	-	-
	45	6,57	3,79	3,17	2,90	-	-
Perda de massa (%)	0	0	0	0	0	0	0
	15	51,20	36,73	15,69	10,27	4,92	2,47
	30	69,26	47,82	28,54	16,65	11,84	4,36
	45	73,06	51,92	31,98	23,34	15,31	5,87

- não medido

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas por MEV das partículas classificadas nas faixas 150x300  $\mu\text{m}$  e 38x75  $\mu\text{m}$ , antes e após 30 minutos de ataque. As Figuras 3 (a) e 3 (b) mostram as partículas de quartzo antes do ataque químico. Nestas figuras, é possível observar a presença de grãos muito finos depositados na superfície das partículas. As Figuras 3 (c) e (d) mostram as micrografias das partículas após 30 minutos de ataque químico. Nestas figuras, não é observada a presença de grãos ultrafinos depositados na superfície das partículas maiores. Este resultado também foi constatado por outros autores em partículas de quartzo natural classificadas em faixas semelhantes e atacadas com HF (24%) durante 15 minutos (Takeuchi et al., 2008).

A Figura 4 sumariza o comportamento do sinal TL para o quartzo particulado sensibilizado, irradiado com dose-teste de 50 mGy, em função do  $D_m$ , antes e após diferentes tempos de ataque químico. Na Figura 4 (a), observa-se que antes do ataque químico, a intensidade do sinal TL integrado na região entre 175 e 350  $^{\circ}\text{C}$ , cresce com o aumento das partículas de 15 para 330  $\mu\text{m}$ . Depois disso, observa-se uma queda acentuada na intensidade TL para partículas com  $D_m > 330 \mu\text{m}$ .

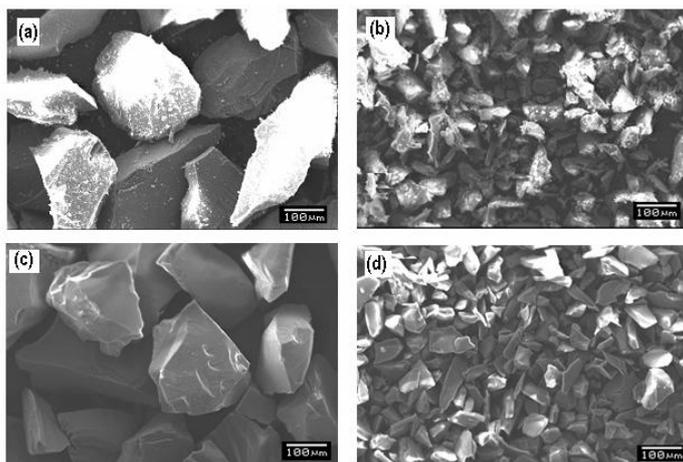


Figura 3. MEV das partículas de quartzo para as faixas 150x300  $\mu\text{m}$  e 38x75  $\mu\text{m}$  antes do ataque (a) e (b), e após 30 minutos de ataque (c) e (d).

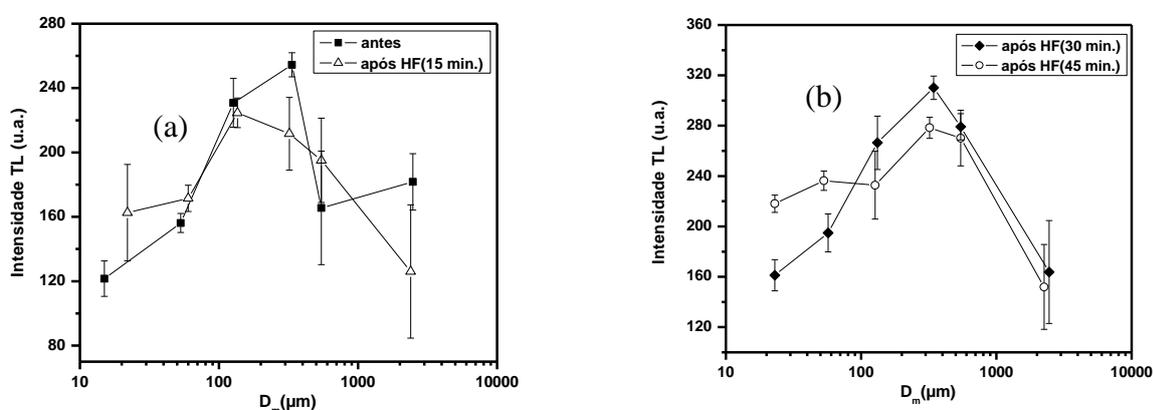


Figura 4. Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 350  $^{\circ}\text{C}$  e o  $D_m$ , para o quartzo particulado sensibilizado antes e após diferentes tempos de ataque químico (dose-teste: 50 mGy).

Após 15 minutos de ataque, observa-se um aumento na intensidade TL para partículas com  $D_m$  entre 22 e 60  $\mu\text{m}$ . Entretanto, uma queda na intensidade TL é observada para partículas com  $D_m > 136 \mu\text{m}$ . A Figura 4 (b) apresenta a intensidade do sinal TL para partículas atacadas nos tempos de 30 e 45 minutos. Após 30 minutos de ataque, o comportamento da intensidade TL é semelhante àquele observado para partículas não atacadas, conforme mostrado na Figura 4 (a). Porém, nota-se que a intensidade TL para todos os tamanhos de partículas apresentam uma menor dispersão. Para o tempo de 45 minutos, nota-se um novo aumento na intensidade TL para partículas com  $D_m$  entre 23 e 53  $\mu\text{m}$ . Para as partículas com  $D_m = 321 \mu\text{m}$ , ocorre uma diminuição na intensidade TL; enquanto que para as maiores ( $D_m > 545 \mu\text{m}$ ), não foi observado mudanças significativas.

## Conclusão

Os resultados mostraram que a intensidade do pico TL a 250  $^{\circ}\text{C}$  varia em função do tamanho médio das partículas de quartzo. As partículas classificadas entre 150x300  $\mu\text{m}$  e 75x150  $\mu\text{m}$  apresentaram as maiores respostas TL antes e após o ataque químico de 30 minutos. O aumento observado para o sinal TL após o ataque químico foi atribuído à remoção das partículas ultrafinas e, provavelmente, à remoção de defeitos gerados pela

moagem na superfície das partículas pela quebra de ligações Si-O. Conclui-se que partículas classificadas entre 150x300 µm e 75x150 µm e atacadas com HF por 30 minutos são as indicadas para aplicações dosimétricas.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à professora Hellen Khoury (Dep. De Energia Nuclear, UFPE) pelo uso da infraestrutura do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes. Um dos autores (M.C.V.G.) agradece ao doutorando Álvaro Carvalho pelo auxílio no planejamento dos experimentos e na discussão dos resultados e ao Programa PIBIC/CETEM/CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

### **Referências Bibliográficas**

DRISCOLL, C.M.H.; BARTHE, J.R.; OBERHOFER, M.; BUSUOLI G.; HICKMAN C. Annealing procedures for commonly used radiothermoluminescent materials. **Radiation Protection Dosimetry**, v.14, n.1, p.17-32, 1986.

GUZZO,P.L.; KHOURY,H.J.; MIRANDA,M.R.; BARRETO,S.B.; SHINOHARA,A.H. Point Defects and Pre-dose Requirements for Sensitization of the 300°C TL peak in natural quartz.**Phys. Chem. Minerals**,v.36,p.75-85, 2009.

IHINGER, P.D.; ZINK, S.L. Determination of relative growth rates of natural quartz crystals. **Nature**, v.404, p.865-869, 2000.

KHOURY, H. J.; GUZZO, P. L.; BRITO, S.B.; HAZIN, C. A. Effect of high gamma doses on the sensitization of natural quartz using TL dosmetry. **Radiation Effects & Defects in Solids**, v.162, p.101-107, 2007.

LUZ A. B.; LINS F. F. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, **Centro de Tecnologia Mineral**, 2.ed. Rio de Janeiro. 2008. 989p.

MAHESH, K.; WENG P. S.; FURETTA C. **Thermoluminescence in Solids and its Applications**. Nuclear Technology Publishing, 1989, 306p.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence in Solids**. Cambridge Univ. 1985. 376p.

RANJBAR, A.H.; DURRANI, S.A.; RANDLE, K. Electron spin resonance and thermoluminescence in powder form of clear fused quartz: effects of grinding. **Radiation Measurements**, v.30, p.73-81, 1999.

WINTLE, A. G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. **Radiation Measurements**, v. 27, p.769-817, 1987.

TAKEUCHI, A.; NAGAHAMA, H.; HASHIMOTO, T. Surface resetting of thermoluminescence in milled quartz grains. **Radiation Measurements**, v. 41, p.826-830, 2006.

TAKEUCHI, A.; HASHIMOTO, T. Milling-induced reset of thermoluminescence and Deformation of hydroxyl species in the near-surface Layers of quartz grains. **Geochronometria**, v.32, p.61-68, 2008.