

# **Caracterização de Defeitos em Quartzo Natural Visando Aplicações em Dosimetria das Radiações Ionizantes**

**Milena Ribas de Miranda**

Bolsista de Iniciação Científica, Graduanda Engenharia de Minas, UFPE

**Adão Benvindo da Luz**

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

**Pedro Luiz Guzzo**

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

## **Resumo**

O objetivo deste estudo foi proceder à caracterização de defeitos microscópicos (inclusões) e defeitos pontuais associados à incorporação de impurezas de Al e OH em amostras de quartzo natural, procedentes de cinco depósitos com localização conhecida, cujas respostas termoluminescentes (TL) foram previamente avaliadas visando sua utilização na confecção de dosímetros sólidos. A estimativa da quantidade de inclusões presentes nas amostras foi realizada usando microscópio petrográfico e a concentração de defeitos relacionados aos grupos OH e dos centros Al-OH e Li-OH foram estimadas através da espectroscopia no infravermelho. A resposta TL das amostras caracterizadas foi determinada após irradiação com 10 mGy de raios gama de uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Os resultados mostram que a resposta TL das amostras depende da sua procedência geológica e sua intensidade diminui com o aumento da concentração de grupos OH. Constatou-se também que a quantidade de inclusões fluidas presentes nas amostras não afetou a sua resposta TL.

## **1. Introdução**

O quartzo é um material de grande abundância na superfície da terra. Ocupando aproximadamente 65% do território nacional, o que fornece várias procedências, apresentando variações em sua população de defeitos estruturais, devida sua formação geológica. A célula unitária do quartzo é constituída por três átomos de Si e por seis átomos de O. Sua estrutura é melhor representada por um átomo de Si cercado por um arranjo tetraédrico de átomos de O.

A termoluminescência (TL) é um fenômeno físico que corresponde à propriedade de certos materiais que, após serem expostos à radiação, emitem luz quando aquecidos (McKeever 1985). Os materiais termoluminescentes são em geral substâncias cristalinas onde a banda de valência é repleta de elétrons e a banda de condução está vazia. Quando exposto à radiação ionizante, o cristal recebe energia fazendo com que os elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução. Ao serem transferidos para a banda de condução, os elétrons deixam lacunas na banda de valência, que recebem o nome de buracos. Ao fornecer energia térmica ao sistema, os elétrons ganham energia que os possibilita moverem-se livremente pelo cristal e recombinarem-

se com os buracos dando origem aos chamados centros de recombinação. A emissão TL ocorre durante a recombinação entre elétrons e buracos. Recentemente, medidas da emissão TL do quartzo natural em função de sua origem geológica mostraram resultados favoráveis à sua aplicação como dosímetros das radiações ionizantes (Guzzo et al. 2003, GUZZO et al. 2006).

O efeito TL no quartzo advém centros de defeitos gerados por impurezas intersticiais e substitucionais associados aos íons  $Al^{+3}$ ,  $Li^+$  e  $OH^-$  (Halliburton 1985). Quando íons  $Al^{+3}$  substituem íons  $Si^{+4}$ , a compensação de cargas elétricas se faz através de íons monovalentes intersticiais ou por uma lacuna eletrônica. Por sua vez, quando exposto a radiações ionizantes, os centros Al-Li e Al-OH dão origem aos centros Al-buraco, responsável pela coloração enfumaçada do quartzo e pela emissão TL. Estudos anteriores mostraram que a formação dos centros Al-buraco no quartzo natural depende da relação entre as concentrações de Li e grupos OH, que por sua vez depende da ocorrência geológica dos cristais (Guzzo et. al. 1997). Verificou-se que os centros Al-buraco são formados mais facilmente em cristais cuja razão entre as concentrações de Li e grupos OH é alta. Por esse motivo, a caracterização das imperfeições cristalinas nos cristais de quartzo natural, sejam elas em nível atômico ou microscópico, é de grande importância para o estudo da viabilidade de utilizar este mineral para finalidades dosimétricas.

## 2. Procedimento Experimental

As amostras deste estudo foram preparadas de cristais procedentes de cinco depósitos de quartzo distintos, quais sejam: Batatal (MG) 3 amostras, Governador Valadares (MG) 5 amostras, Palmeira (CE) 4 amostras, Pium (TO) 4 amostras e Solonópole (CE) 4 amostras (Guzzo, 1992). As amostras foram cortadas paralelamente ao plano (0001) com dimensões aproximadas de 5 x 5 x 1 mm. Foram lapidadas utilizando SiC em #600 e  $Al_2O_3$  a #1000 e #2000, como material abrasivo, em placa de vidro. Foi feita a limpeza das amostras em ultra-som, utilizando acetona. Para o polimento, foi utilizada uma politriz com feltro, com suspensão de  $Al_2O_3$  de 1  $\mu m$ . Após o polimento, foi feita uma outra limpeza em acetona, para tirar resíduos que pudessem interferir nas análises. Foram feitas as medidas das massas das amostras em balança analítica com resolução de 0,0001g.

Para a leitura das respostas TL inicialmente as amostras foram tratadas termicamente em forno tipo mufla, marca PTW, a 400°C, durante uma hora, a fim de eliminar qualquer outro efeito associado à radiação sofrido por estas amostras anteriormente. Após o tratamento, as respostas TL das amostras, realizadas com um equipamento Victoreen 2800M, apresentaram valores da ordem de pC, correspondendo à leitura do branco. Em seguida as amostras foram encapsuladas e colocadas sobre um suporte de acrílico com espessura de 5 mm para garantir o equilíbrio eletrônico, para serem irradiadas com 10mGy de raios- $\gamma$  em uma fonte de  $^{137}Cs$  a uma taxa de dose de 42,99mGy/h. Depois de cada irradiação, as leituras TL eram realizadas em um equipamento Victoreen 2800M, no modo de aquecimento *step*, cujos parâmetros de aquecimento foram: 1º *step*, da temperatura ambiente a 160°C em 10 segundos (primeira região); 2º *step*, entre 160°C e 320°C em 20 segundos

(segunda região). As medidas TL de interesse para este trabalho correspondem ao sinal (nC) armazenado na segunda região de leitura.

Este processo foi feito por três vezes nas amostras de GV e de Pium, e quatro vezes nas amostras de Batatal, Palmeira e Solonópole, para obter uma média e uma variância das respostas TL das amostras.

O estudo da influência das impurezas na resposta TL do quartzo, é dado a partir da quantificação do OH na sua estrutura cristalina. Para tanto, é necessária a obtenção dos espectros de cada amostra. Estes espectros foram feitos com o infravermelho ABB Bomem FTLA 2000. Por as amostras terem pequenas dimensões, foi necessário o uso de uma janela de 3mm de diâmetro no equipamento. O ganho estava da ordem de 60%, em condições aceitáveis para o uso, e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Foi utilizado, em média, um background a cada duas leituras. Os espectros relacionam o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), com a transmitância (%) no material. Onde a faixa de número de onda de interesse do estudo de OH, varia de 2800 a 3800 $\text{cm}^{-1}$ . Por curvas francesas, sobre os espectros, foram traçadas uma curva de base (de onde é tomado o referencial) e uma curva de absorção, onde a área entre as curvas é feita através da calibração proposta por Paterson (Guzzo et al. 1997), a área fornece a concentração de OH (N/10<sup>6</sup>Si) presente em cada amostra. O erro de cálculo para quantificar o número de OH pode chegar a 30%. Nos espectros de infravermelho encontram-se bandas de absorção, onde a 3379 $\text{cm}^{-1}$  representa a quantidade das ligações Al-OH e a de 3484 $\text{cm}^{-1}$  as ligações Li-OH na estrutura. O coeficiente de absorção decimal ( $\alpha$ ), das bandas referidas, é calculado através da Equação 1 :

$$\alpha = \frac{1}{t} \log \left( \frac{T_b}{T_a} \right) \quad (1)$$

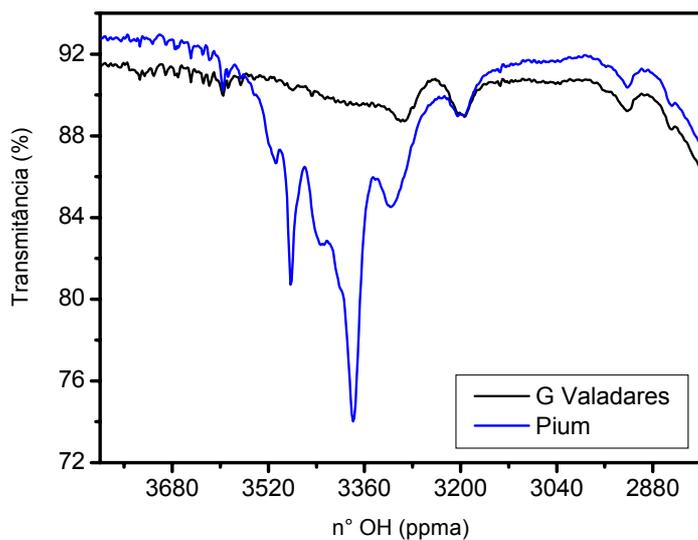
onde t é a espessura da amostra,  $T_b$  é o valor da transmitância da curva de base a 3800 $\text{cm}^{-1}$  e  $T_a$  é o valor da transmitância do espectro nos números de ondas específicos.

Para caracterização das inclusões as amostras foram analisadas em microscópio petrográfico Olympus BX40 de luz refletida e transmitida. Para melhor visualização das inclusões, foi utilizado óleo mineral, por ter o mesmo índice de refração do quartzo, facilitando a passagem de luz. As amostras foram observadas com lente objetiva de 4X. A porcentagem de inclusões foi determinada utilizando diagramas de estimativa em volume percentual.

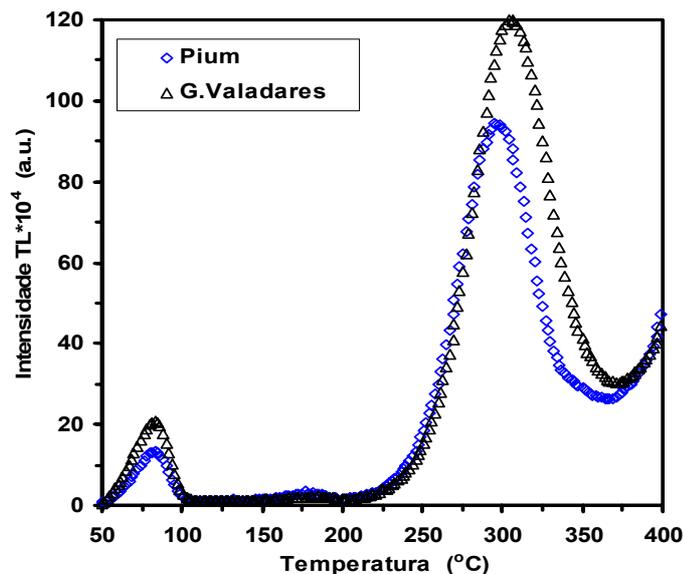
### 3. Resultados e Discussões

O estudo pontual da quantidade de OH, feito através dos espectros de infravermelho, onde alguns destes espectros estão presentes na Figura 1 (a). Onde podemos observar a diferença na escala entre as regiões, o espectro de Pium abrange uma ampla faixa de transmitância, enquanto que GV mostra pequena variação.

Na Figura 1 (b), podemos visualizar os picos de emissão TL das mesmas regiões. Onde o segundo pico de GV tem maior intensidade e relação ao de Pium.



(a)



(b)

Figura 1. Espectros IV (a) e curvas de emissão TL (b) das amostras de Governador Valadares e Pium.

As amostras apresentaram respostas TL bastante distintas entre as regiões e dentro da própria região. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos com a leitura das amostras. As amostras de Palmeira foram as que apresentaram menor resposta TL dentro as regiões, tendo grande variação entre suas amostras, com a amostra 07 respondendo aproximadamente cinco vezes maior que a amostra 09. As amostras de Pium apresentam respostas TL também baixas, mas com maior intensidade que Palmeira. Dentro da região de Pium não se encontra grande variação entre as respostas, mas a amostra 04 é duas vezes maior que a 03. Dentro das demais regiões não são encontradas grandes variações nas respostas TL entre as amostras, mas entre as regiões podem-se observar grandes variações. As amostras de GV e de Batatal, mostram proximidade em seus resultados, com Batatal respondendo com mais intensidade que GV. Solonópole é a região que apresenta maior intensidade nas respostas TL e suas amostras apresentam variações consideráveis.

A Tabela 1 também mostra a quantidade de OH (ppma) das amostras e seus respectivos  $\alpha$ , a 3500, 3484 e 3379 $\text{cm}^{-1}$ . Não foi possível determinar os  $\alpha$  a 3379 $\text{cm}^{-1}$  para Governador Valadares, pois não apresentavam pico de absorção. As regiões de menor média na quantidade de OH são GV e Solonópole, com valores próximos. Batatal apresenta valores sem maiores variações, um pouco maiores que GV e Solonópole. Pium tem uma média alta (menor apenas que Palmeira), onde tem grande variação na quantidade de OH entre as amostras, com amostra com quantidade de OH até três vezes maiores que a outra. Palmeira apresenta grande quantidade de OH, onde também é observada quantidade de OH quase quatro vezes maior uma amostra da outra.

Tabela 1. Resultados da quantidade de OH, bandas de absorção, média das respostas TL e desvio padrão, percentagem de inclusões das amostras analisadas.

amostra	OH(ppma)	$\alpha$ 3500	$\alpha$ 3484	$\alpha$ 3379	M(nC/mg)	desv pad	Inclusões(%)
GValadares01	17,6	0,034	0,051	-	8,60	0,75	-
GValadares02	21,9	0,032	0,057	-	9,24	0,31	<1%
GValadares03	14,2	0,014	0,041	-	7,92	0,96	<1%
GValadares04	15,1	0,027	0,053	-	7,05	0,52	-
GValadares05	19,6	0,026	0,047	-	7,82	0,52	-
Pium01	103,3	0,213	0,522	0,922	2,26	0,21	5%
Pium02	91,1	0,194	0,492	0,850	2,73	0,09	<1%
Pium03	131,2	0,280	0,647	1,057	1,42	0,10	-
Pium04	30,4	0,039	0,064	0,309	3,57	0,17	<1%
Palmeira06	689,86	1,866	2,851	3,53	0,21	0,01	-
Palmeira07	169,00	0,414	0,883	1,855	0,49	0,03	-
Palmeira08	443,72	1,342	2,046	2,548	0,32	0,02	1-2%
Palmeira09	635,52	1,958	2,83	3,303	0,10	0,01	1-2%
Batatal06	36,56	0,030	0,086	0,396	9,46	0,48	1%
Batatal07	31,94	0,034	0,085	0,359	8,27	0,20	-
Batatal08	36,98	0,035	0,087	0,382	8,86	0,46	<1%
Solenopole07	19,95	0,034	0,090	0,090	13,79	0,93	-
Solenopole08	20,86	0,036	0,092	0,091	11,87	0,83	-
Solenopole09	20,35	0,037	0,098	0,104	15,72	0,46	-
Solenopole10	18,23	0,030	0,090	0,091	12,78	0,50	<1%

- não observado

A análise por microscopia ótica das amostras revelou que as inclusões presentes eram, sobretudo de natureza fluida. Em uma amostra de Pium, foram encontrados minerais com forma bem definida, que provavelmente é a Goetita. Algumas amostras apresentaram inclusões regeladas, fraturas e manchas de óxido ou hidróxido de ferro. Também puderam ser observadas amostras sem inclusão, ou com quantidades desprezíveis. Além dessa observação, a Tabela 1 apresenta a percentagem de inclusões estimada para cada amostra. Observa-se que a quantidade de inclusões varia de forma independente da procedência das amostras, permanecendo, na maioria dos casos, em torno de 1%. As amostras de GV apresentaram uma baixa quantidade de inclusões, com três amostras sem inclusões. As de Pium já não mostra homogeneidade, uma amostra apresentou grande quantidade de inclusões, enquanto as outras foram observadas poucas ou nenhuma. As amostras de Palmeira também não se apresentam homogêneas, com porcentagens variadas e amostras sem inclusões. As amostras de Batatal e de Solonópole têm baixas quantidades de inclusões.

Como foi apresentado anteriormente, a natureza das amostras geram grande influência nas suas respostas TL e na quantidade de OH medida através dos espectros IV. A Figura 1 mostra também que as características dos os

espectros IV estão diretamente relacionadas à procedência das amostras e, conseqüentemente, ao tipo de formação do quartzo. Por outro lado, não encontramos qualquer relação entre a quantidade de inclusões para amostras de um mesmo lote, o que contradiz os resultados já esperados das diferenças regionais.

Comparamos os resultados do número de inclusões com suas respectivas respostas TL. Ao verificar os resultados, não foi observada qualquer relação entre as inclusões fluidas e as respostas TL das amostras. Estes dados podem ser observados comparando os resultados apresentados na Tabela 1. Amostras com baixa resposta TL estão com baixa quantidade de inclusões tanto quanto as com alta resposta, como pode ser observado nas amostras de Pium03 e Pium04, tendo Pium 01 com grande quantidade de inclusões (em relação a elas), com uma resposta TL intermediária. Da mesma forma, a amostra 01 de Governador Valadares, que apresenta resposta TL intermediária entre as amostras 02 e 03, não apresenta inclusões enquanto as outras duas apresentam. As amostras de Palmeira, Batatal e de Solonópole, apresentam quantidades desprezíveis de inclusões, com isso confirma-se que a quantidade de inclusão não influencia nas suas respostas TL. Desta forma, pode-se concluir que as inclusões fluidas não interferem na resposta TL do quartzo.

As regiões de menor média na quantidade de OH são GV e Solonópole, com valores próximos, que são regiões que tiveram respostas TL com intensidades altas. Observando as bandas de absorção de infravermelho, podemos verificar que o coeficiente de absorção decimal ( $\alpha$ ) a  $3379\text{cm}^{-1}$ , representa bem a quantificação dos defeitos Al-OH. Ao compararmos  $\alpha_{3379}$ , com suas respostas TL percebemos uma coerência nos resultados, que pode ser observado na Figura 2 (a). Quanto maior o valor do  $\alpha_{3379}$ , menor é a intensidade de sua resposta TL. Ao plotar o gráfico para log-log, nota-se certa linearidade nos resultados. As intensidades das respostas TL decrescem linearmente com o aumento do  $\alpha$  a  $3379\text{cm}^{-1}$  em gráfico log-log, como pode ser visto na Figura 2 (a).

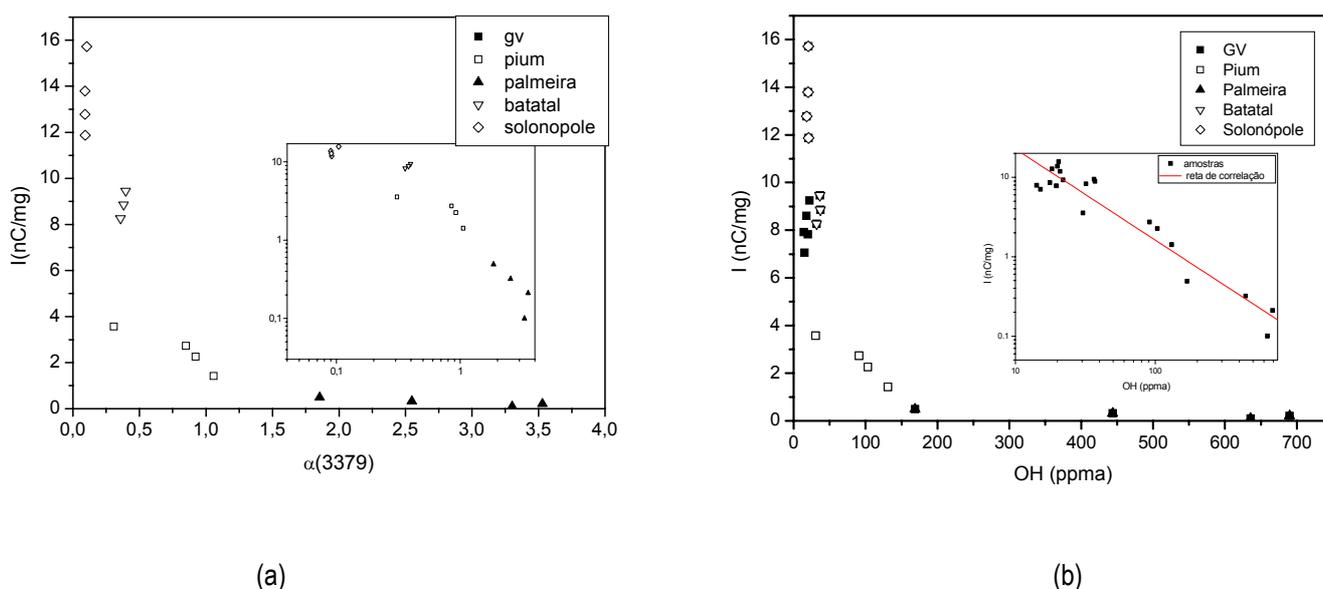


Figura 2. Variação da média das intensidades TL em função do coeficiente de absorção a  $3379\text{ cm}^{-1}$  (a) e da concentração de OH (b).

A comparação das intensidades TL com a quantidade de OH (ppma) podem ser vistas nas Tabelas 1. Nas amostras de Pium pode-se ver com mais clareza o resultado desta variação, a amostra 03, que tem maior quantidade de OH foi a que apresentou menor resposta TL, enquanto que a amostra 04, que tem a menor quantidade de OH foi a que apresentou maior resposta TL. A Figura 2 (b) mostra bem a dependência da resposta TL em relação à quantidade de OH. As amostras de Solonópole, Batatal e Governador Valadares são as que apresentam menores quantidades de OH e maiores respostas TL. As amostras de Palmeira são as que apresentam menor resposta TL e maior quantidade de OH. Observamos na Figura 2 (b) que as regiões estão bem separadas e as que apresentam maiores semelhanças aparecem juntas, que é Governador Valadares e Batatal. Mesmo separadas as regiões mostram a mesma lógica das bandas de absorção, quanto maior o número de OH menor está sendo a média das respostas TL. As intensidades decaem rapidamente com o aumento de OH. Mesmo com quantidades próximas de OH, algumas amostras apresentaram respostas TL muito distintas. A quantidade de OH na estrutura cristalina do quartzo não é a única influência na sua resposta TL.

#### **4. Conclusão**

Foi explicitada neste trabalho a variação das respostas TL do quartzo em função da quantidade de impurezas OH presente em sua estrutura cristalina. A quantidade desta impureza influencia a resposta termoluminescente do quartzo, fazendo com que esta diminua com o aumento da quantidade de OH. Logo, os resultados mostram que as altas respostas TL observadas nas amostras de Solonópole, G. Valadares e Batatal se deve à incorporação de outros defeitos pontuais. Conclui-se também que tanto a concentração de OH quanto a resposta TL estão diretamente relacionadas à procedência dos cristais. Por fim, não foi encontrado qualquer vínculo entre a quantidade de inclusões fluidas com suas respectivas respostas TL e conteúdo de OH.

#### **5. Agradecimentos**

Aos professores Sandra Brito (DEGEO), Armando Shinohara (DEMEC) e Hellen Khoury (DEN) da UFPE pelo uso dos laboratórios de microscopia, espectroscopia infravermelho e de metrologia das radiações ionizantes, respectivamente. Ao M.Sc. Álvaro Carvalho pelo auxílio na preparação das amostras. Um dos autores (MRM) agradece ao Programa PIBIC/CETEM/CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

#### **6. Referências Bibliográficas**

Guzzo PL, Iwasaki F, Iwasaki H. 1997. *Phys. Chem. Minerals*, **24** : 254-263.

Guzzo PL, Costa FL, Khoury HJ. 2003. VIII Congresso Brasileiro de Física Médica, Porto Alegre, pp. 1-5.

Guzzo PL, Khoury HJ, Souza CP, Souza Jr AM, Schwartz MOE, Azevedo WA. 2006. *Radiat. Prot. Dosim.*, **119** : 168-171.

Halliburton LE. 1985. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, **12** : 163-190.

McKeever SWS. 1985. *Thermoluminescence in Solids*, Cambridge Univ., 376p.