



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

BRUNO DO RÊGO SOARES

**ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO
QUARTZO NATURAL DE SOLONÓPOLE (CE, BRASIL) SENSIBILIZADO POR
RADIAÇÃO GAMA E TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Recife

2020

BRUNO DO RÊGO SOARES

**ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO
QUARTZO NATURAL DE SOLONÓPOLE (CE, BRASIL) SENSIBILIZADO POR
RADIAÇÃO GAMA E TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Coorientadora: Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

- S676e Soares, Bruno do Rêgo.
Estudo da luminescência opticamente estimulada do quartzo natural de Solonópole (CE, Brasil) sensibilizado por radiação gama e tratamentos térmicos / Bruno do Rêgo Soares – Recife, 2020.
122 f.: figs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.
Coorientadora: Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2020.
Inclui referências.
1. Tecnologias Nucleares. 2. Quartzo natural. 3. Luminescência opticamente estimulada. 4. Termoluminescência. 5. Radiação ionizante. 6. Sinal pseudo linearmente modulado I. Guzzo, Pedro Luiz (Orientador). II. Asfora, Viviane Khoury (Coorientadora). III. Título.

UFPE

612.01448 CDD (22. ed.)

BCTG / 2021-75

BRUNO DO RÊGO SOARES

**ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO
QUARTZO NATURAL DE SOLONÓPOLE (CE, BRASIL) SENSIBILIZADO POR
RADIAÇÃO GAMA E TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em: 26 / 08 /2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Henry Socrates Lavalley Sullasi (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi (Examinador Externo)
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao professor Pedro Luiz Guzzo pela proposição do tema, discussões dos resultados e atenção dedicada ao mestrando. Aproveito a oportunidade para agradecer a oportunidade dada em 2012, que permitiu minha inserção no universo da pesquisa científica.

A professora Viviane Khoury Asfora pela viabilização e apoio nas medidas, disponibilidade para elucidar minhas dúvidas e incentivo em momentos decisivos.

Aos professores que fizeram parte da banca de avaliação dos seminários I e II, Vinicius Saito Monteiro de Barros, Henry Socrates Lavalle Sullasi e Leonardo Bruno Ferreira de Souza pelas discussões e críticas construtivas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos que fazem parte do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear – DEN/UFPE, em especial a Fania, Filipe, Boisguillebert, Lilian, Matheus, Dayana, Moema, Thalita, Charles, Rayane, Lelly, Jorge, Yelina, Egita e Ana Deyse.

A FACEPE pela concessão da bolsa.

Por fim, a minha esposa Daniele Rabello pela compreensão e apoio emocional pelo período deste trabalho. Aos meus pais Mário, Emerenciana e Dácia e meu irmão Victor.

RESUMO

A luminescência opticamente estimulada (LOE) utilizando grãos de quartzo é amplamente empregada na datação em arqueologia, geologia do Quaternário e na dosimetria retrospectiva. Dada sua complexidade, seja pela baixa intensidade da emissão luminescente ou pela mudança de sensibilidade pela exposição à luz, irradiação e/ou efeitos térmicos, o estudo do sinal LOE em cristais de quartzo de alta sensibilidade pode, no futuro, contribuir para aprimorar os protocolos de datação e dosimetria. Estudos anteriores mostraram a possibilidade de tornar cristais procedentes de pegmatitos localizados no município de Solonópole sensíveis a doses de mili-Gray (Gy) para dosimetria termoluminescente (TL) mediante sensibilização com altas doses radiação gama (dezenas de kGy) e tratamentos térmicos moderados. Porém, a caracterização do sinal LOE desse material, nestas condições, ainda não foi suficientemente investigada. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o sinal LOE de discos de quartzo-teflon preparados com um cristal de Solonópole nas condições sensibilizada e natural (não sensibilizada). Para atingir tal objetivo, foi avaliada a influência dos principais parâmetros de leitura (tempo de contagem por canal, temperatura de preaquecimento, potência de estimulação e filtros) na aquisição do sinal LOE em modo contínuo (MC). Na sequência, foi realizada a determinação do número de componentes do sinal LOE. Para tal, os sinais LOE-MC foram transformados matematicamente em sinais pseudo linearmente modulados (pLM) com o pacote *Luminescence* da linguagem de programação *R*. Na caracterização da intensidade LOE em função da dose-teste (0,5 a 40 Gy) observou-se considerável mudança de sensibilidade. Dessa forma, foi calculado um fator de mudança de sensibilidade para a correção das intensidades dos últimos ciclos de leitura. O modelo cinético empregado para simular os sinais TL e LOE do quartzo não foi satisfatório para reproduzir os resultados experimentais; indicando que as mudanças na configuração das armadilhas e/ou centros de recombinação decorrentes da sensibilização foram significativas. A comparação dos sinais LOE do quartzo de Solonópole nas condições não-sensibilizada (baixa intensidade da emissão luminescente) e sensibilizada mostrou que a sensibilização é responsável pelo surgimento das componentes rápida e média. Medidas exploratórias do sinal TL residual sugerem que a estimulação com LEDs azuis reduz a intensidade do pico TL sensibilizado (~ 300 °C) em $\sim 20\%$, sugerindo que os sinais LOE e TL são pelo menos em parte oriundos das mesmas armadilhas eletrônicas. Uma redução mais significativa foi observada para o pico TL a 110 °C. A diferença entre as intensidades LOE e TL foi explicada pelas emissões ocorrerem na região do violeta-azul e não na faixa do ultravioleta-próximo para o qual os sistemas de detecção dos equipamentos LOE são projetados.

Palavras-chave: Quartzo natural. Luminescência opticamente estimulada. Termoluminescência. Radiação ionizante. Sinal pseudo linearmente modulado.

ABSTRACT

Optically stimulated luminescence (OSL) using quartz grains is widely used in dating in archaeology, Quaternary geology and in retrospective dosimetry. Given its complexity, either due to low intensity of the luminescent emission or changes in sensitivity due to exposure to light, irradiation and/or thermal effects, the study of the OSL signal in highly sensitive quartz crystals can contribute to improve dating and dosimetry protocols. Previous studies have shown the possibility of making crystals from pegmatites located in the municipality of Solonópole sensitive to doses of milli-Gray (Gy) for thermoluminescent dosimetry (TL) through sensitization with high doses of gamma radiation (dozens of kGy) and moderate heat treatments. However, the characterization of the OSL signal of this material, under these conditions, has not been sufficiently investigated. Thus, the objective of this work was to characterize the OSL signal of quartz-teflon discs prepared with a Solonópole crystal in sensitized and natural (non-sensitized) conditions. To achieve this objective, the influence of the main reading parameters (channel time, preheating temperature, stimulation power and filters) on the acquisition of the OSL signal in continuous mode (CW) was evaluated. Then, was determined the number of components of the OSL signal. For that purpose, the CW-OSL signals were mathematically transformed into pseudo-linearly modulated signals (pLM) with the *Luminescence* package for R. In the characterization of the OSL intensity as a function of the dose (0.5 to 40 Gy), a considerable change in sensitivity was observed. Thus, a factor of sensitivity change was calculated to correct the intensities of the last reading cycles. The kinetic model used to simulate the quartz TL and OSL signals was not satisfactory to reproduce the experimental results; indicating that changes in the configuration of traps and/or recombination centers resulting from sensitization were significant. The comparison of OSL signals from Solonópole quartz in the non-sensitized (low intensity of luminescent emission) and sensitized conditions showed that sensitization is responsible for the appearance of the fast and medium components. Exploratory measurements of the residual TL signal suggest that blue LED stimulation reduces the intensity of the sensitized TL peak (~ 300 °C) by $\sim 20\%$, suggesting that the OSL and TL signals are at least partly from the same electronic traps. A more significant reduction was observed for the TL peak at 110 °C. The difference between the OSL and TL intensities was explained by the emissions occurring in the blue-violet region and not in the near-ultraviolet range for which the OSL equipment detection systems are designed.

Keywords: Natural quartz. Optically stimulated luminescence. Thermoluminescence. Pseudo linearly modulated signal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo dos níveis de energia que os elétrons podem ocupar em um (a) átomo isolado, (b) sistema de alguns átomos e (c) um sistema com N átomos.	20
Figura 2 - Esquema representativo do modelo de bandas de energia para os materiais (a) isolantes, (b) condutores e (c) semicondutores.	21
Figura 3 - Tipos de defeitos pontuais.	22
Figura 4 - Esquema dos tipos de transições eletrônicas em um cristal isolante. (a) Ionização; (b) e (e) armadilhamento de um elétron e um buraco respectivamente; (c) e (f) desarmadilhamento de um elétron e um buraco respectivamente; (d) e (g) recombinação indireta; (h) recombinação direta.....	24
Figura 5 - Intensidade da estimulação em função do tempo para os principais modos de estimulação: (a) modo contínuo, (b) linearmente modulado e (c) modo pulsado.	27
Figura 6 - Esquema do modelo de uma armadilha e um centro de recombinação.	28
Figura 7 – Sinal LOE-LM e ajuste por quatro componentes de uma amostra de quartzo irradiada com dose-teste de 8 Gy.....	31
Figura 8 – (a) Sinais LOE de uma amostra de feldspato nos modos MC, LM e pLM obtidos com potência de estimulação de 40 mW/cm ² e (b) sinais LOE de uma amostra de quartzo nos modos LM e pLM obtidos com medidas termicamente assistidas a 125 °C, precedidas de um preaquecimento a 180 °C e dose-teste de 51 Gy.	32
Figura 9 – Diagrama das fases polimórficas da sílica.	34
Figura 10 - Modelo apresentando dois tetraedros de silício e oxigênio compartilhando um átomo de oxigênio.	34
Figura 11 - Projeções da rede cristalina do quartzo- α paralela ao plano basal (0001).	35
Figura 12 – Esquema simplificado dos defeitos pontuais mais observados no quartzo- α	36
Figura 13 – Curvas de decaimento de amostras de quartzo sedimentar australiano.	36
Figura 14 – Logaritmo da intensidade do sinal LOE em função da energia dos fótons de estimulação obtidos a temperatura ambiente para uma dose-teste de 8 Gy de radiação beta.	37
Figura 15 – (a) Curva típica de emissão termoluminescente de grãos de quartzo sedimentar obtida com taxa de aquecimento de 5 °C/s e (b) sinais LOE termicamente assistidos a diferentes temperaturas de grãos de quartzo sedimentar.	38
Figura 16 – Diagrama configuracional do mecanismo de Mott-Seitz para explicar o <i>thermal quenching</i> do quartzo.	40

Figura 17 – Modelo cinético proposto por Pagonis et al. (2010) para o <i>quenching</i> térmico do quartzo baseado no mecanismo de Mott-Seitz.	42
Figura 18 - Sinais LM-LOE de quartzos de diferentes procedências e compostos por (a) três, (b) quatro, (c) cinco e (d) seis componentes LOE.	43
Figura 19 – Diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético de Bailey (2001) para o processo luminescente do quartzo.	44
Figura 20 – (a) Sinal TL e (b) LOE-MC simulados de acordo com o modelo cinético de	46
Figura 21 – Diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético de Bailey (2004) para o processo luminescente do quartzo.	47
Figura 22 – Sinal LOE-MC e LOE-TT, no detalhe o sinal LOE-TT é apresentado em escala linear.	48
Figura 23 – Diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético proposto Pagonis et al. (2008) para o processo luminescente do quartzo.	48
Figura 24 – (a) Distribuição dos buracos armadilhados proposta por Zimmerman (1971) nas armadilhas radiativas (L) e não-radiativas (K) no quartzo após o procedimento de pré-dose, (b) movimentação dos portadores de carga sob estimulação de radiação UV, (c) após a exposição à radiação UV e (d) movimentação dos portadores de carga durante o reaquecimento; os círculos abertos e fechados correspondem a buracos e elétrons, respectivamente.	50
Figura 25 – Modelo de Zimmerman (1971) com a alteração proposta por Chen (1979 apud CHEN; PAGONIS, 2004).	51
Figura 26 – (a) Curvas TL e (b) LOE-LM medidas a temperatura ambiente; S_{n0} , S_{n1} , S_{n2} , S_{n3} e S_{n4} representam a curva termicamente inativada, primeira, segunda, terceira e quarta sensibilização pelo efeito pré-dose, respectivamente.	52
Figura 27 – Curvas TL de cristais quartzo natural de diferentes procedências irradiados com dose-teste de 10 mGy de radiação gama (a) antes do procedimento de sensibilização e (b) após procedimento de sensibilização.	52
Figura 28 – Sinais LOE obtidos no modo contínuo de amostras de quartzo natural de duas procedências nas condições: sensibilizada e não-sensibilizada com dose-teste de 12 Gy.	54
Figura 29 – Sinais LOE obtidos no modo de estimulação linearmente modulado com dose-teste de 8 Gy em amostras de quartzo (a) MC e (b) PA sensibilizadas.	55
Figura 30 - (a) Intensidades relativas do sinal LOE-MC termicamente assistidos a 125 °C em função da temperatura de preaquecimento (10 s) utilizando dose-teste de 10 Gy e (b) sinais	

TL (2 °C/s) obtidos após estimulação óptica por 500 s e sem estimulação óptica e após um TL até 200 °C para uma dose-teste 50 mGy.	56
Figura 31 – Mapa de litotipos da região de Solonópole (CE).	58
Figura 32 - (a) Ilustração do disco de quartzo-teflon e (b) alguns dos discos produzidos.	58
Figura 33 – Programação utilizada na mufla para realizar os tratamentos térmicos do procedimento de sensibilização nas amostras de quartzo.	59
Figura 34 – Sinais TL nas condições natural e sensibilizada para uma dose-teste de 500 mGy.	60
Figura 35 - Transmitância em função do comprimento de onda para os pacotes de filtros da leitora utilizada nesse trabalho.	61
Figura 36: Sinais LOE-MC (a) com o zeramento óptico e (b) com o procedimento de <i>annealing</i> para a dose-teste de 30 Gy.	61
Figura 37- Sinais LOE-MC característicos de amostras de quartzo (a) sensibilizado e (b) natural com dose-teste de 30 Gy e sem dose-teste.	62
Figura 38: Exemplo de uso da função CW2pLM e sinais LOE-MC e LOE-pLM equivalentes.	64
Figura 39 - Exemplo de uso da função fit_CWCurve.	64
Figura 40 - Resposta numérica da função fit_CWCurve.	65
Figura 41 - Resposta gráfica da função fit_CWCurve.	66
Figura 42 - Exemplo do uso da função fit_LMCurve e a resposta numérica obtida.	67
Figura 43 - Resposta gráfica da função fit_LMCurve.	68
Figura 44 - Sequência de comandos utilizados para realizar a simulação do sinal LOE por meio de modelos cinéticos.	69
Figura 45 - Resposta obtida de uma simulação utilizando o modelo de Bailey (2001): (a) sinal LOE-MC e (b) respectivas variações das concentrações de cargas nas armadilhas descrita no modelo de Bailey (2001) (Figura 19).	70
Figura 46 - Sinais LOE-MC de um disco de quartzo sensibilizado obtidos com diferentes tempos de contagem por canal.	73
Figura 47 - Sinais LOE-pLM obtidos pela transformação dos sinais LOE-MC da Figura 14 medidos com diferentes tempos de contagem por canal.	74
Figura 48 - (a) Sinal LOE-MC medido com tempo de contagem por canal de 0,05 s e (b) sinal LOE-pLM obtidos de uma amostra de quartzo sedimentar (180-212 µm) para uma dose-teste de 18 Gy.	75

Figura 49 - (a) Sinais LOE-MC obtidos com o procedimento de preaquecimento a 200 °C por 10 s e sem o procedimento de preaquecimento e (b) sinais TL obtidos com taxa de aquecimento de 5 °C/s. No detalhe (b): sinal TL obtido após preaquecimento a 200 °C por 10 s até a temperatura de 425 °C de um disco de quartzo irradiado com dose-teste de 500 mGy.	77
Figura 50 - (a) Sinais LOE-MC termicamente assistidos a 125 °C e (b) sinais TL obtidos após procedimento de preaquecimento a 150, 200 e 250 °C por 10 s de uma amostra de quartzo sensibilizado para uma dose-teste de 30 Gy.	78
Figura 51 - Sinais LOE-MC obtidos com as seguintes potências de estimulação: 50, 60, 70 e 80 mW/cm ² e dose-teste de 30 Gy.	79
Figura 52 - Sinais LOE-MC obtidos com as potências de estimulação de (a) 50 e (b) 80 mW/cm ² deconvoluídos considerando um sinal composto por 3 componentes.	80
Figura 53 - Constantes de decaimento normalizadas de cada uma das componentes deconvoluídas em função da potência de estimulação.	82
Figura 54 - Sinais LOE-MC obtidos com os pacotes de filtros F330 e F380 de uma amostra de quartzo sensibilizado com uma dose-teste de 30 Gy.	83
Figura 55 - Sinais TL obtidos com os pacotes de filtros (a) F330 e F380 e (b) F330, F380 e F410 de uma placa monocristalina de quartzo sensibilizado e irradiada com dose-teste de 10 mGy.	84
Figura 56 - Sinais LOE-MC obtidos dos discos (a) 3 e (b) 4 para uma dose-teste de 30 Gy.	85
Figura 57 - Reprodutibilidade do sinal LOE-MC para uma dose-teste de 30 Gy.	85
Figura 58 - Resultado característico da deconvolução dos sinais LOE-pLM de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com (a) 10 Gy e (b) 30 Gy considerando um modelo com três componentes e (c) 10 Gy e (d) 30 Gy considerando um modelo com quatro componentes.	87
Figura 59 - Resultado característico da deconvolução do sinal LOE-pLM de um disco de quartzo sensibilizado utilizando o argumento <i>fit.advanced</i> para o modelo com quatro componentes.	89
Figura 60 - Sinais LOE-pLM sem tratamento prévio e com tratamento prévio para as doses-teste de (a) 10 e (b) 30 Gy.	90
Figura 61 - Resultado característico da deconvolução dos sinais LOE-pLM previamente tratados de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com (a) 10 e (b) 30 Gy considerando um modelo com três componentes e (c) 10 e (d) 30 Gy considerando um modelo com quatro componentes.	90

Figura 62 - Resultado característico da deconvolução dos sinais LOE-MC de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com (a) 10 Gy e (b) 30 Gy considerando um modelo com três componentes.	92
Figura 63 - Sinal LOE-MC de quartzo sensibilizado obtido com estimulação IV (880 nm) com potência de 150 mW/cm ² para uma dose-teste de 30 Gy.....	94
Figura 64 - Intensidade LOE em função da dose-teste até 30 Gy obtidas a partir da soma dos dez (a) primeiros canais, das componentes isoladas (b) 1, (c) 2 e (d) 3 e (e) do sinal total.	97
Figura 65 - Sinais LOE-pLM e no detalhe com os dois primeiros segundos dos sinais LOE-MC da primeira e segunda medida com a dose-teste de 5 Gy dos discos (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5.....	98
Figura 66 - Respostas do sinal total LOE-pLM sem a aplicação dos fatores de sensibilidade (a) e com a aplicação dos fatores de sensibilidade (b).....	100
Figura 67 - Resposta LOE em função da dose obtidas a partir (a) da soma dos dez primeiros canais, das componentes isoladas (b) 1, (c) 2 e (d) 3 e (e) do sinal total dos sinais corrigidos pelo fator de sensibilização.....	102
Figura 68 - Sinais LOE-MC simulado e experimental e no detalhe os respectivos sinais LOE-pLM para as doses-teste de (a) 10 Gy e (b) 30 Gy normalizados pela maior intensidade.	104
Figura 69 - (a) Sinais LOE e (b) TL simulados com o modelo de Bailey (2004) para evidenciar o efeito da temperatura de preaquecimento. Parâmetros: dose-teste: 30 Gy; preaquecimento: 150, 200 e 250 °C (10s); medidas LOE termicamente assistidas a 125 °C.	104
Figura 70 - Curvas de intensidade LOE em função da dose-teste obtidas experimentalmente e por simulações com o modelo cinético proposto por Bailey (2004) (a) com valores absolutos e (b) normalizadas pelas respectivas intensidades máximas.	105
Figura 71 - Sinais TL simulado e experimental para uma dose-teste de 500 mGy e taxa de aquecimento de 2 °C/s.....	105
Figura 72 - (a) Sinais LOE-MC (termicamente assistidas a 125 °C e precedidas de um preaquecimento a 200 °C por 10 s) e (b) respectivos LOE-pLM de amostras de quartzo na condição natural e sensibilizada irradiadas com uma dose-teste de 30 Gy a partir de medidas.....	107
Figura 73 – Curvas TL de quartzo de diferentes procedências (a) nas condições não “zerada”, (b) “zerada” e (c) diferença entre as curvas não “zerada” e “zerada”.	108

Figura 74 - (a;c) Sinais TL e TL residual e (b;d) o sinal LOE-MC de duas amostras de quartzo na condição sensibilizada irradiada com uma dose-teste de 500 mGy; menor e maior redução do sinal TL do lote de cinco amostras.	111
Figura 75 - (a;c) Sinais TL residuais e (b;d) LOE-MC (sem preaquecimento e sem assistência térmica nas leituras chamadas Estimulação Óptica) característicos de duas amostras de quartzo na condição sensibilizada irradiada com uma dose-teste de 500 mGy.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fontes de estimulação utilizada na aquisição de sinal LOE em amostras de quartzo reportadas pela literatura.	37
Tabela 2 – Número de componentes do sinal LOE do quartzo baseado em trabalhos experimentais segundo alguns autores.	43
Tabela 3 – Parâmetros utilizados no modelo cinético proposto por Bailey (2001).....	46
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos utilizados no modelo cinético de Bailey (2004).....	47
Tabela 5 – Seção de choque de fotoionização (σ) de amostras de quartzo MC e PA sensibilizados e reportados na literatura.	55
Tabela 6 - Média e desvio-padrão das constantes de decaimento (τ) de cada componente dos sinais LOE-MC obtidos em função da potência de estimulação para quatro discos de quartzo sensibilizado irradiados com 30 Gy.....	81
Tabela 7 - Média e desvio-padrão da fração de contribuição (f_c) de cada componente em relação ao sinal total em função da potência de estimulação de quatro discos de quartzo sensibilizado irradiados com 30 Gy.	81
Tabela 8 - Massas no início e ao final de todas as medidas dos discos do segundo lote e a variação de massa percentual.	86
Tabela 9 - Valores do parâmetro pseudo R^2 obtidos com as deconvoluções para os modelos com três e quatro componentes para as doses-teste de 10 e 30 Gy.	88
Tabela 10 - Valores do parâmetro pseudo R^2 obtidos com as deconvoluções realizadas com os sinais LOE-pLM previamente tratados para os modelos com três e quatro componentes para as doses-teste de 10 e 30 Gy.	91
Tabela 11 - Valores médios das seções de choque de fotoionização de cada uma das componentes obtidas pelas deconvoluções dos sinais LOE-pLM e LOE-MC para as doses-teste de 1, 5, 10, 20 e 30 Gy.	92
Tabela 12 - Seções de choque de fotoionização obtidas por Souza, Guzzo e Khoury (2014) de amostras de quartzo MC sensibilizado e de amostras de quartzo sedimentar obtidas por Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003) e Singarayer e Bailey (2003) utilizando estimulação com luz azul.....	94
Tabela 13 - Sequência em que foram realizadas as irradiações com diferentes doses-teste para avaliação da intensidade LOE em função da dose.	95
Tabela 14 - Respostas LOE das medidas 2 e 7 referentes aos sinais LOE-pLM para a dose-teste de 5 Gy e o fator de sensibilidade para cada um dos cinco discos.	99

Tabela 15 - Fator de sensibilidade intermediário utilizado para corrigir a resposta do sinal total LOE-pLM para cada um dos discos e medidas realizadas.	100
Tabela 16 – Protocolo experimental utilizado por Kitis et al. (2010) para obter os sinais TL “zerado” e “não zerado” e LOE-LM.	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	Fundamentos da luminescência	20
2.2	Luminescência opticamente estimulada.....	24
2.2.1	Desenvolvimento histórico: uma síntese.....	24
2.2.2	Modo de estimulação contínuo	27
2.2.3	Sinal LOE transformado matematicamente	30
2.3	Luminescência opticamente estimulada do quartzo	33
2.3.1	Quartzo: conceitos básicos sobre estrutura cristalina e defeitos pontuais	33
2.3.2	Curvas de decaimento LOE do quartzo	36
2.3.3	Número de componentes do sinal LOE	42
2.3.4	Simulação por modelos cinéticos.....	44
2.3.5	Sensibilização da emissão luminescente.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1	Amostra: procedência e preparação	57
3.2	Sensibilização.....	59
3.3	Medidas do sinal LOE	60
3.3.1	Parâmetros de leitura do sinal LOE	62
3.4	Análise e interpretação do sinal LOE	63
3.4.1	Transformação do sinal LOE-MC.....	63
3.4.2	Número de componentes.....	64
3.4.3	Simulação por modelos cinéticos.....	68
3.5	Reprodutibilidade do sinal LOE.....	71
3.6	Intensidade LOE em função da dose.....	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	Definição dos parâmetros de leitura.....	72
4.1.1	Tempo de contagem por canal	72
4.1.2	Temperatura de preaquecimento	75
4.1.3	Potência de estimulação	78
4.1.4	Filtro secundário	82
4.2	Reprodutibilidade do sinal LOE.....	84

4.3	Determinação do número de componentes	86
4.4	Seções de choque de fotoionização	91
4.5	Intensidade LOE em função da dose	95
4.6	Simulação do sinal LOE	102
4.7	Comparação com o sinal LOE na condição natural	106
4.8	Relação entre os sinais LOE e TL	107
5	CONCLUSÃO	114
	REFERÊNCIAS	116

1 INTRODUÇÃO

O quartzo- α é a fase estável da sílica (SiO_2) a temperatura ambiente, sendo um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Pode ser encontrado em diversos tipos de rochas, por exemplo, granitos, veios hidrotermais, pegmatitos, rochas vulcânicas e sedimentares. O quartzo natural é utilizado em diversas indústrias, quais sejam: construção civil, tintas, vidros convencionais e especiais para lentes e fibras óticas. Além disso, fragmentos de quartzo natural (lascas) são utilizados como insumo para a produção de quartzo sintético (GUZZO, 2008). A luminescência do quartzo é objeto de estudo desde o desenvolvimento de técnicas luminescentes como a termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (LOE). Nos anos de 1953, Du Fay, Daniels e colaboradores sugeriram o uso de uma técnica luminescente para determinação da idade de cerâmicas antigas empregando grãos de quartzo (McKEEVER, 1985). O primeiro trabalho a datar sedimentos utilizando a técnica LOE foi proposto Huntley, Godfrey-Smith e Thewalt (1985) também empregando grãos de quartzo. Dessa forma, considerando a disponibilidade de grãos de quartzo em uma grande diversidade de materiais construtivo (especialmente cerâmicas e argamassas) e sua resistência ao intemperismo tornou o quartzo bastante utilizado em conjunto com técnicas de reconstituição de dose. O quartzo é amplamente empregado para a datação em arqueologia, geologia do Quaternário e na dosimetria retrospectiva (BØTTER-JENSEN; McKEEVER; WINTLE, 2003).

Considerando que os protocolos de datação e dosimetria retrospectiva empregam as técnicas TL e/ou LOE, há o interesse em compreender melhor as propriedades luminescentes do quartzo. Em se tratando especificamente da técnica LOE, sabe-se que a emissão luminescente do quartzo por estimulação óptica apresenta baixa intensidade e o comprimento de onda da emissão é semelhante ao da estimulação, tornando o arranjo experimental desafiador (WINTLE; ADAMIEC, 2017). Sabe-se também que o sinal LOE do quartzo é afetado pela temperatura a qual é realizada a leitura e preaquecimento e pela potência de estimulação (YUKIHARA; McKEEVER, 2011). Além disso, Preusser et al. (2009) apontam que há grande variabilidade na forma e intensidade do sinal LOE entre amostras de procedências distintas e até mesmo da mesma procedência e que os estímulos térmicos aplicados no preaquecimento e durante a leitura, exposição à luz e irradiações podem ocasionar considerável mudança de sensibilidade nas amostras. As propriedades luminescentes do quartzo estão relacionadas aos defeitos pontuais presentes na estrutura do cristal, e às condições físico-químicas (pressão,

temperatura, etc.) durante o processo de cristalização influenciam a concentração de defeitos pontuais. Assim, as propriedades luminescentes variam de acordo com a procedência das amostras (GUZZO et al., 2009; GUZZO et al., 2017; PREUSSER et al., 2009). Como não há consenso na explicação dos mecanismos responsáveis pelas propriedades luminescentes do quartzo, há grande dificuldade na compreensão de como os defeitos pontuais contribuem para o fenômeno da luminescência (BØTTER-JENSEN; McKEEVER; WINTLE, 2003; PREUSSER et al., 2009). Portanto, a caracterização do sinal LOE de novas amostras submetidas a diferentes condições de tratamento térmico e/ou irradiação pode ajudar na compreensão dos mecanismos responsáveis pelas propriedades luminescentes do quartzo natural.

O grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) estuda o quartzo e suas propriedades luminescentes há vários anos. Foi constatado que é possível sensibilizar um pico TL entre 250 e 300 °C mediante exposição à alta dose de radiação gama (25 kGy) e tratamentos térmicos moderados (400 °C) (KHOURY et al., 2008). Foi observado que esse procedimento de sensibilização contribui para o aumento da quantidade das armadilhas eletrônicas e centros de recombinação através da interação da radiação ionizante com centros de defeitos relacionados às impurezas de Al e Li rede cristalina do quartzo (GUZZO et al., 2009). Foi proposto que o mecanismo de sensibilização do procedimento com altas doses de radiação gama e tratamentos térmicos consiste na redução e/ou inativação da competição entre as armadilhas profundas e as armadilhas diretamente responsáveis pelo pico sensibilizado, seguido da criação de armadilhas adicionais. Além disso, foi proposto que as armadilhas de elétrons responsáveis pela emissão TL acima de 220 °C são os centros $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$ e E'_1 tendo com centro de recombinação o $[\text{AlO}_4]^0$ (GUZZO et al., 2017). Os centros $[\text{GeO}_4]^0$ e $[\text{AlO}_4]^0$ são centros paramagnéticos produzidos pela radiação ionizante, tendo como precursores os centros diamagnéticos $[\text{GeO}_4]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ (GUZZO et al., 2017; PREUSSER et al., 2009).

Outra frente de estudo do quartzo sensibilizado diz respeito à sua aplicação na dosimetria das radiações ionizantes. Nascimento (2010) estudou as propriedades dosimétricas do quartzo sensibilizado visando sua utilização como dosímetro TL. Carvalho et al. (2012) desenvolveram um procedimento para se obter discos de quartzo sensibilizado particulado que apresentaram sinal TL linear para doses entre 4 e 200 mGy e caracterizaram as propriedades dosimétricas (TL) desses discos. Souza, Guzzo e Khoury (2014) investigaram o efeito do

procedimento de sensibilização por alta dose de radiação gama e tratamento térmico moderado no sinal LOE a partir de amostras monocristalinas. Propuseram que a sensibilização deu origem a uma componente LOE ultrarrápida e que existe uma relação entre a componente ultrarrápida LOE e o pico 300 °C TL. Desta forma, o presente trabalho propõe prosseguir na investigação do sinal LOE do quartzo sensibilizado considerando que no trabalho desenvolvido por Souza, Guzzo e Khoury (2014) a quantidade de medidas foi limitada e não foi possível realizar um estudo mais sistemático dos parâmetros utilizados para a obtenção do sinal LOE uma vez que o quartzo sensibilizado por alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos dessa procedência (Solonópole - CE) apresenta uma alta sensibilidade TL. Portanto, este trabalho propõe contribuições no âmbito dos trabalhos realizados anteriormente pelo GDOIN.

O objetivo deste trabalho é caracterizar o sinal LOE de discos de quartzo-teflon confeccionados com quartzo natural procedente do município de Solonópole (CE) sensibilizado por alta dose de radiação gama (30 kGy) e tratamentos térmicos moderados (400 °C) e comparar este sinal com o sinal LOE da mesma amostra de quartzo na condição natural (não sensibilizado). Para tanto, os objetivos específicos são:

1. definir os parâmetros de leitura para aquisição do sinal LOE do quartzo sensibilizado na forma de discos policristalinos preparados com teflon;
2. associar os resultados obtidos no modo de estimulação contínuo e matematicamente transformado (pseudo linearmente modulado) para identificar as componentes do sinal LOE dos discos quartzo-teflon de quartzo sensibilizado (pó sensibilizado);
3. estudar a reprodutibilidade do sinal LOE sensibilizado e não-sensibilizado e da resposta em função da dose;
4. estabelecer uma análise comparativa preliminar entre os sinais TL e LOE da amostra de quartzo em estudo nas condições natural e sensibilizada;
5. verificar a adequação do modelo cinético proposto por Bailey (2004) para descrever o sinal LOE do quartzo sensibilizado.

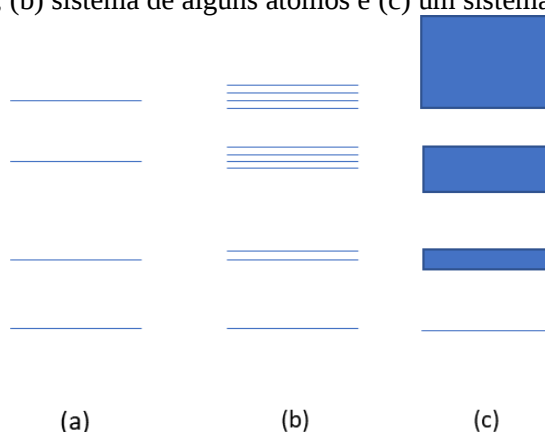
2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura inicia abordando o fenômeno da luminescência. Seguido de um histórico e alguns aspectos da técnica de luminescência opticamente estimulada. Por fim, é apresentada uma revisão a respeito do sinal LOE do quartzo.

2.1 Fundamentos da luminescência

O fenômeno da luminescência é caracterizado pela emissão de luz de um material, previamente submetido à radiação ionizante, em resposta a algum estímulo externo, quais sejam: calor (termoluminescência), estímulo óptico (luminescência opticamente estimulada), excitação mecânica (triboluminescência), por reações químicas, radiação eletromagnética e a própria radiação ionizante (radioluminescência) (CHEN; McKEEVER, 1997). No estado sólido, os isolantes e semicondutores cristalinos são os materiais que comumente apresentam esse comportamento. Para explicar esse fenômeno, o modelo de bandas de energia na estrutura dos sólidos é o mais difundido. Nesse modelo, a luminescência é explicada pelo transporte de cargas (elétrons e buracos) na estrutura do sólido (YUKIHARA; McKEEVER, 2011). A Figura 1 apresenta um esquema dos níveis de energia que os elétrons podem ocupar em um átomo isolado (a), sistema com alguns átomos (b) e um cristal (c). Os átomos isolados possuem níveis discretos de energia; quando os átomos se ligam para formar um sólido cristalino, esses níveis discretos tornam-se bandas de energia.

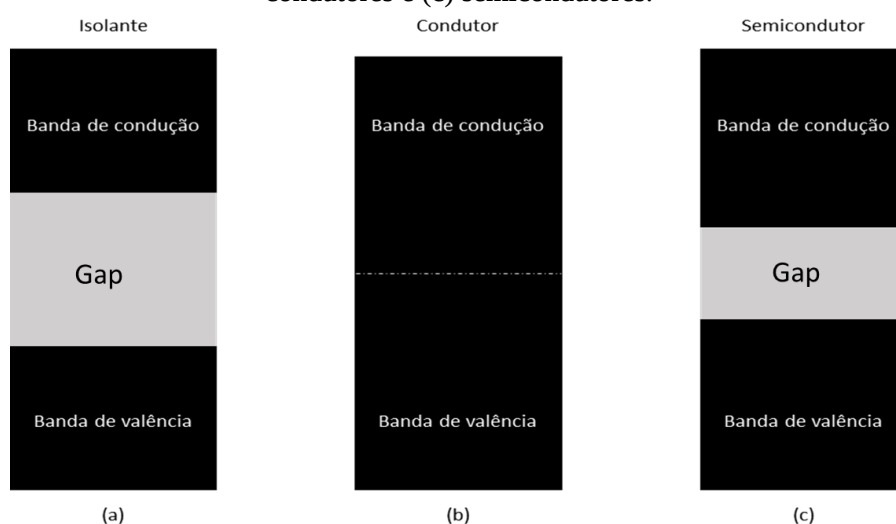
Figura 1 – Esquema representativo dos níveis de energia que os elétrons podem ocupar em um (a) átomo isolado, (b) sistema de alguns átomos e (c) um sistema com N átomos.



Fonte: Adaptada de Shackelford (2015).

A natureza e a disposição dos átomos na estrutura cristalina do sólido determinam os níveis de energia que os elétrons podem ocupar. As bandas de energia são classificadas como banda de valência e banda de condução. A banda de valência representa níveis de energia em que os elétrons estão fortemente ligados aos átomos e não possuem mobilidade de longo alcance através do sólido. Já os elétrons com níveis de energia da banda de condução estão livres para se mover pelo sólido. As bandas de valência e de condução estão separadas por um “*gap*” de energia. A Figura 2 apresenta um esquema do modelo de bandas de energia para os materiais isolantes, condutores e semicondutores. Para os isolantes, a banda de condução e de valência são separadas por um *gap* de pelo menos 2 eV (SHACKELFORD, 2015).

Figura 2 - Esquema representativo do modelo de bandas de energia para os materiais (a) isolantes, (b) condutores e (c) semicondutores.

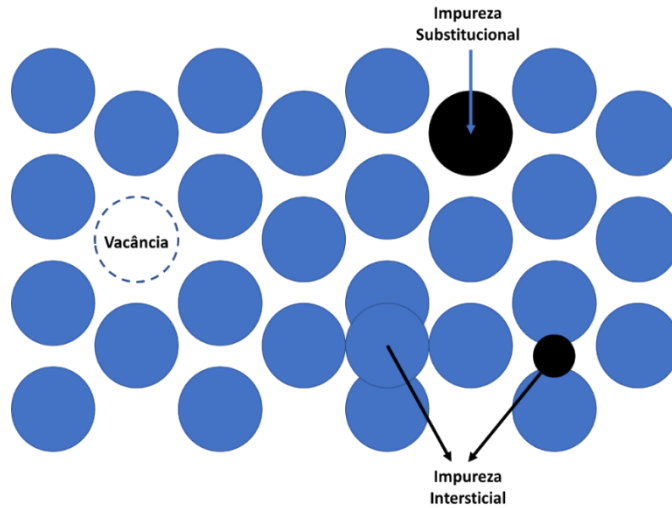


Fonte: Adaptada de Yukihiro e McKeever (2011).

Para os isolantes e semicondutores, os defeitos pontuais consistem em uma quebra na estrutura periódica da rede cristalina e/ou na composição dos materiais. As configurações mais simples de defeitos pontuais podem ser classificadas como: (i) vacâncias, (ii) impurezas intersticiais e (iii) impurezas substitucionais. As vacâncias se caracterizam pela ausência de algum átomo ou íon em posições que deveriam estar ocupadas na estrutura cristalina. As impurezas intersticiais se caracterizam pela presença de átomos ou íons em interstícios da estrutura cristalina e podem ser átomos ou íons da própria composição química do material ou ainda uma impureza e/ou dopante. Já as impurezas substitucionais, ocorrem quando átomos ou íons que não fazem parte da composição estequiométrica do material ocupam posições atômicas na estrutura cristalina. A Figura 3 apresenta uma ilustração simplificada dos tipos de defeitos

pontuais: (i) vacâncias, (ii) impurezas intersticiais e (iii) impurezas substitucionais (PUTNIS, 1992).

Figura 3 - Tipos de defeitos pontuais.



Fonte: Adaptada de Putnis (1992).

A presença de defeitos pontuais em cristais isolantes e semicondutores pode ocasionar o surgimento de níveis de energia no *gap*. Quando esses cristais são expostos à radiação ionizante, os níveis de energia criados pelos defeitos pontuais aprisionam elétrons e buracos. A liberação dessa energia depende de uma estimulação, seja ela, de natureza térmica, óptica ou mecânica. Na ausência de estimulação a concentração de elétrons e buracos armadilhados pode ser estável por longos períodos de tempo, que representa um estado metaestável do cristal.

Como dito anteriormente, os elétrons podem ocupar níveis de energia na banda de valência, de condução e eventuais níveis de energia no *gap* devida à presença de defeitos pontuais. No equilíbrio termodinâmico, a probabilidade de que um elétron ocupe determinado nível de energia E pode ser obtida pela distribuição de Fermi (Equação 1):

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (1)$$

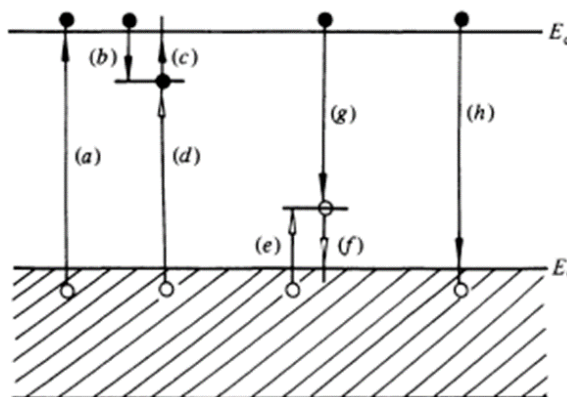
Em que T é a temperatura absoluta do sólido em Kelvin, k é a constante de Boltzmann ($13,8 \times 10^{-24} \text{ J/K}$) e E_f é a energia de Fermi.

Na temperatura do zero absoluto o maior nível de energia ocupado pelo elétron é conhecido com energia de Fermi (E_f). Dessa forma, os níveis de energia abaixo de E_f estão completamente preenchidos por elétrons. Já os níveis de energia acima do nível de Fermi estão vazios. Os níveis de energia localizados no *gap* podem ser classificados de acordo com o nível de energia da armadilha.

A Figura 4 apresenta um esquema das possíveis transições eletrônicas em um cristal isolante. A transição apresentada em (a) consiste na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Essa transição é uma consequência da absorção de energia devido a uma fonte externa, por exemplo, exposição à radiação ionizante. É importante explicitar que para cada elétron promovido à banda de condução surge um buraco na banda de valência. Assim, a ionização promove a criação de pares elétron-buraco. Após o processo de ionização, os elétrons promovidos e os buracos criados estão livres para se mover através do cristal, até que sejam armadilhados em níveis metaestáveis criados, por exemplo, pelos defeitos pontuais (transições (b) e (e)) e se tornem localizados. Os elétrons e buracos armadilhados podem ser desarmadilhados com o estímulo térmico ou óptico. No desarmadilhamento podem ocorrer dois tipos de transição: (i) os elétrons retornam para a banda de condução, os buracos para a banda de valência e o par elétron-buraco volta a se mover através da estrutura do cristal, conforme mostra as transições (c) e (f); ou (ii) os elétrons e os buracos podem se recombinar com a carga de sinal oposto diretamente como na transição (h) ou indiretamente com cargas previamente armadilhadas, conforme apresentam as transições (d) e (g) (McKEEVER, 1985).

Nas transições localizadas as armadilhas de elétrons e buracos estão próximas uma da outra, de maneira que a estimulação térmica ou óptica excita um dos portadores de carga em um estado que não sejam os das bandas de condução/valência seguido da recombinação com o portador de carga de sinal oposto. Alguns centros de recombinação podem ser não radioativos e dissipam a energia na forma de vibrações da rede cristalina (fônons). Além disso, é possível que os fótons emitidos estejam em uma faixa espectral que não é medido pelo dispositivo utilizado para aquisição do sinal luminescente e a análise dos resultados indicará erroneamente que esse centro não é radioativo (CHEN; PAGONIS, 2011).

Figura 4 - Esquema dos tipos de transições eletrônicas em um cristal isolante. (a) Ionização; (b) e (e) armadilhamento de um elétron e um buraco respectivamente; (c) e (f) desarmadilhamento de um elétron e um buraco respectivamente; (d) e (g) recombinação indireta; (h) recombinação direta.



Fonte: McKeever (1985).

2.2 Luminescência opticamente estimulada

A revisão sobre a luminescência opticamente estimulada foi dividida nos seguintes subitens: desenvolvimento histórico, modo de estimulação contínuo e sinal LOE transformado matematicamente.

2.2.1 Desenvolvimento histórico: uma síntese

A técnica de luminescência opticamente estimulada (LOE) é utilizada para quantificar a radiação ionizante ao qual um cristal foi previamente submetido mediante um estímulo luminoso. A técnica LOE é aplicada com sucesso na dosimetria pessoal e médica. Além das aplicações supracitadas, a LOE é amplamente empregada na datação geológica e arqueológica de eventos do Quaternário (HUNTLEY et al., 1985; YUKIHARA; McKEEVER, 2011).

A técnica LOE foi inicialmente proposta por Antonov-Romanovskii et al. (1956) para aplicação em dosimetria pessoal. Devido à falta de material luminescente com características apropriadas, isto é, um material com alta sensibilidade à radiação, alta eficiência à estimulação óptica, número atômico efetivo adequado ($Z \sim 7,6$) e desvanecimento do sinal (*fading*) compatível com os requisitos para a dosimetria pessoal, a LOE teve pouco desenvolvimento até o final da década de 1990. Até esta data, os materiais luminescentes utilizados eram MgS, CaS,

e SrS dopados com diferentes elementos terras raras como Ce, Sm e Eu (BØTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003).

Do final dos anos 1970 até a década de 1990 alguns grupos de pesquisa utilizaram um procedimento experimental em que a estimulação óptica era utilizada com o objetivo transferir os elétrons das armadilhas profundas para armadilhas rasas e assim medir a fosforescência a temperatura ambiente. Esse modo de leitura ficou conhecido como DOSL (“Delayed” OSL), no português LOE “tardio”. Na época, BeO, CaF₂:Mn e CaSO₄:Dy foram os materiais luminescentes empregados (BØTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003). Na década de 1990, com o desenvolvimento do monocrystal de óxido de alumínio dopado com carbono (Al₂O₃:C) por Akselrod et al. (1990) e Akselrod Kortov e Gorelova (1993) do *Urals Polytechnical Institute* (Rússia) e da técnica de LOE pulsada por McKeever, Akselrod e colegas (MARKEY; COLYOTT; MCKEEVER, 1995; MCKEEVER; AKSELROD; MARKEY, 1996), houve um grande impulso para a popularização da técnica LOE. O arranjo experimental da LOE pulsada permite observar o sinal luminescente sem a interferência da luz utilizada pelo sistema de estimulação, reduzindo a necessidade de filtros ópticos.

O uso da técnica LOE para datação geológica e arqueológica teve início em meados dos anos 1980 e rapidamente tornou-se bem difundida. O primeiro trabalho com a finalidade de datar sedimentos utilizando LOE foi realizado por Huntley et al. (1985). Huntley et al. (1985) utilizaram a técnica LOE para medir a dose acumulada em grãos de quartzo e feldspato provenientes de sedimentos devido à radiação ambiental e a partir da taxa de dose ambiental foi possível estimar o tempo que o sedimento ficou sem exposição à luz.

O grande passo para o uso da LOE como ferramenta de datação foi o desenvolvimento do protocolo SAR (do inglês, *single-aliquot regenerative-dose*) por Murray e Wintle (2000). Murray e Wintle (2000) estudaram as propriedades LOE do quartzo e desenvolveram o protocolo que atualmente é largamente utilizado pela comunidade científica para datação. (BØTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003).

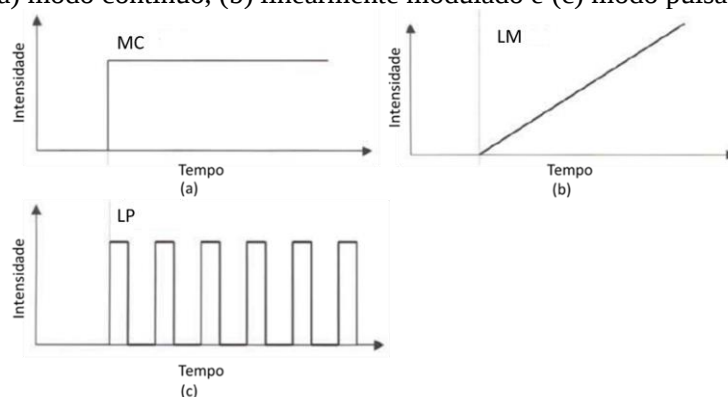
Outro fator importante no desenvolvimento da técnica LOE foi o desenvolvimento de fontes de estimulação mais eficientes e economicamente viáveis. Esse desenvolvimento deu-se com a utilização dos diodos emissores tipo LED (do inglês, *Light Emitting Diodes*) como fonte de estimulação. Vários trabalhos na década de 1990 estudaram a influência da fonte de estimulação. Nos anos de 1990, Spooner et al. (1990) utilizaram luz infravermelha (IV) para estimular a luminescência em feldspatos e observaram que a estimulação IV (880 nm) propicia

melhores resultados quando comparado com os da estimulação com luz verde (514 nm). Bøtter-Jensen e Duller (1992) utilizaram luz verde proveniente de uma lâmpada halógena filtrada para medir o sinal LOE do quartzo e Bøtter-Jensen et al. (1999) utilizaram um conjunto de LEDs azuis como fonte de estimulação em amostras de quartzo. Bøtter-Jensen et al. (1999) observaram que quando comparado com a fonte de luz halógena verde-azul, o uso dos LEDs é mais vantajoso, uma vez que os LEDs permitem maior controle da estimulação óptica (modulação da intensidade) e a dissipação de calor pelos LEDs não constitui um problema. Além disso, os LEDs possuem densidade de potência similar às lâmpadas halógenas e propiciam maior eficiência na estimulação do quartzo.

O grau de controle da estimulação LOE depende das características e propriedades da fonte de estimulação. Desta forma, o controle pode ser feito com a escolha do comprimento de onda, da modulação e da intensidade da estimulação (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011). Os principais modos de estimulação são: (i) contínuo (MC), (ii) linearmente modulado (LM), (iii) de luz pulsada (LP) e (iv) hiperbolicamente modulado (MHM) (WINTLE; ADAMIEC, 2017).

Nesta revisão o modo de estimulação contínuo (MC) e os sinais transformados matematicamente serão tratados em mais detalhes. No modo MC, a intensidade da luz é mantida constante durante todo o ensaio. Já no modo de estimulação linearmente modulado (LM), a intensidade varia a uma taxa constante até atingir um valor máximo. No modo de estimulação de luz pulsada (LP) ocorre a emissão de pulsos de luz em intervalos constantes de tempo. É importante pontuar que ao contrário do que ocorre nos modos MC e LM, no modo de LP a luminescência é medida sem a interferência da emissão da fonte de estimulação. Dessa forma, no modo LP a instrumentação requer uma quantidade menor de filtros ópticos, pois quando há a medida da luminescência não há a influência da luz de estimulação. Contudo, poucos materiais são compatíveis com o modo LP, pois o tempo de vida da emissão deve ser maior que o tempo do pulso da estimulação. A Figura 5 apresenta a intensidade da luz estimulação em função em função do tempo para os modos de estimulação citados.

Figura 5 - Intensidade da estimulação em função do tempo para os principais modos de estimulação: (a) modo contínuo, (b) linearmente modulado e (c) modo pulsado.



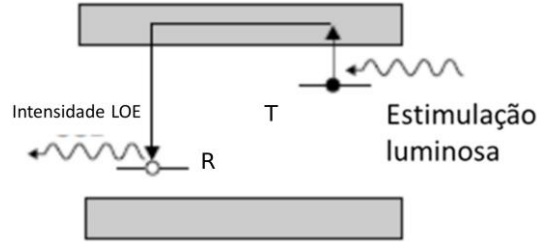
Fonte: adaptado de (BØTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003).

2.2.2 Modo de estimulação contínuo

Conforme mencionado, o modo MC se caracteriza pela estimulação com intensidade constante durante todo o ensaio. Nesse modo, a aquisição do sinal LOE ocorre concomitantemente à estimulação. As transições eletrônicas que ocorrem no processo de estimulação óptica podem ser descritas como uma série de equações não lineares relacionando parâmetros como intensidade de emissão, número de armadilhas, seção de choque de fotoionização das armadilhas e potência de estimulação. Devido à complexidade das equações, algumas simplificações são introduzidas como o objetivo de encontrar expressões matemáticas que possam descrever a intensidade do sinal LOE durante o período de estimulação e obter a relação entre o sinal LOE e a dose absorvida (BØTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003).

Dentre os modelos que existem para descrever as transições eletrônicas, o modelo de uma armadilha e um centro de recombinação *OTOR* (do inglês, *one-trap/one-centre model*) também chamado de modelo de primeira ordem é o mais simples e o mais utilizado. A Figura 6 apresenta um esquema do modelo *OTOR* considerando o modelo de bandas de energia.

Figura 6 - Esquema do modelo de uma armadilha e um centro de recombinação.



Fonte: adaptado de Yukihiro e McKeever (2011).

A condição de equilíbrio das cargas (elétrons e buracos) para o modelo *OTOR* pode ser descrita pela equação:

$$n_c + n = m_v + m \quad (2)$$

Em que n_c e n representam a concentração de elétrons na banda de condução e na armadilha T, respectivamente; m_v e m representam as concentrações de buracos na banda de valência e nos centros de recombinação, respectivamente.

Assumindo que durante o intervalo da estimulação óptica não ocorrem transições eletrônicas para a banda de valência ($\frac{dm_v}{dt} = 0$), o fluxo das cargas pode ser descrito por:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-dn_c}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (3)$$

A equação a seguir apresenta o fluxo de cargas considerando a probabilidade de rearmadilhamento (A), a quantidade elétrons disponíveis e a taxa de liberação pela luz estimulação dos elétrons (p) na armadilha T e N a quantidade de armadilhas de elétrons disponíveis.

$$\frac{dn}{dt} = np - n_c A (N - n) \quad (4)$$

A taxa de estimulação de elétrons da armadilha está relacionada à intensidade da estimulação $\phi(\lambda)$ e à seção de choque de fotoionização da armadilha $\sigma(\lambda)$ a qual o elétron está armadilhado e λ é o comprimento de onda da estimulação, conforme a equação:

$$p = \phi(\lambda)\sigma(\lambda) \quad (5)$$

O modelo *OTOR* assume que a população de cargas quasi-estacionária na banda de condução, isto é, que o fluxo de cargas e a carga são desprezíveis na banda de condução quando comparado com os valores das armadilhas e centros de recombinação, então, matematicamente é possível escrever que, $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}, \frac{dm}{dt}$ e $n_c \ll n, m$, logo:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad (6)$$

Outra condição assumida pelo modelo *OTOR* é que o re-armadilhamento é lento, isto é, $n_c A(N - n) \ll np$. Portanto:

$$\frac{-dn}{dt} = np \quad (7)$$

Logo, a solução da equação acima é dada por:

$$I_{LOE} = n_0 p e^{-tp} = I_0 e^{\frac{-t}{\tau_d}} = n_0 \phi \sigma e^{-\phi \sigma t} \quad (8)$$

Em que I_0 é a intensidade inicial do sinal LOE, τ_d é definida como a constante de decaimento (s), ϕ é a intensidade do sistema de estimulação (mW/cm²) e σ é a seção de choque de fotoionização (cm²).

Esse modelo simplificado mostra que a intensidade do sinal LOE decai exponencialmente em função do tempo. É importante observar que a intensidade inicial e a forma do sinal LOE são influenciadas pela intensidade e comprimento de onda da luz de estimulação.

As curvas experimentais apresentam uma variedade de formatos que em muitos casos não se adequam ao modelo *OTOR*. Essa variedade de formas observadas é uma consequência da presença de armadilhas com seções de choque de fotoionização diferentes (YUKIHARA; McKEEVER, 2011). Smith e Rhodes (1994) obtiveram o sinal LOE modo MC de uma amostra de quartzo e na caracterização da curva de decaimento identificaram que o sinal LOE possuía

três armadilhas com seções de choque de fotoionização distintas. Assim, o sinal LOE foi modelado como a soma de três exponenciais, cada exponencial com uma constante de decaimento própria. Assim, o sinal LOE é interpretado como a superposição de sinais LOE de primeira ordem. Yukihiro e McKeever (2011) sugerem que em um sistema multicomponente a utilização de uma componente que não seja de primeira ordem implica assumir que há interação entre as armadilhas, logo o princípio da superposição não poderá ser utilizado. Considerando essas questões, o sinal LOE será interpretado nesse trabalho como sendo o somatório de componentes de primeira ordem, a intensidade LOE total pode ser escrita como:

$$I_{LOE} = \sum_{i=1}^k I_{oi} \times \exp(-t\sigma\phi) \quad (9)$$

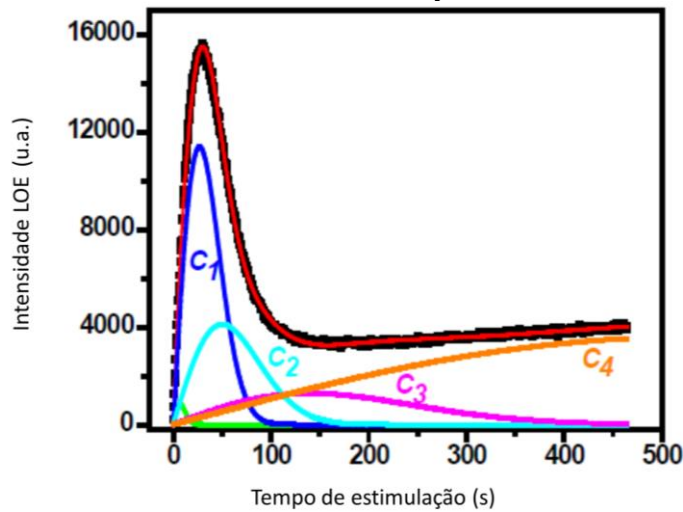
Em que k é o número total de componentes.

2.2.3 Sinal LOE transformado matematicamente

Na busca por aprimorar a visualização e determinação das componentes do sinal LOE foram desenvolvidos vários procedimentos experimentais. Tais como, o modo de estimulação linearmente modulado (LM) em que as componentes do sinal LOE se assemelham aos picos de um sinal TL. A Figura 7 apresenta um sinal LOE-LM obtido de uma amostra de quartzo irradiada com dose-teste de 8 Gy. Nota-se que Kitis et al. (2011) caracterizaram o sinal como a soma de quatro componentes LOE. Embora os sinais LOE-LM facilitem a visualização e caracterização do sinal LOE, a aquisição desses sinais exige uma quantidade de tempo consideravelmente maior quando comparado com a aquisição dos sinais LOE-MC (WINTLE; ADAMIEC, 2017). Wallinga, Bos e Duller (2008) compararam o efeito dos modos de estimulação LM, MC e HM na separação de componentes do sinal LOE em amostras de quartzo e apontam que os sinais obtidos no modo MC quando comparado com os sinais obtidos no modo LM, os sinais MC apresentam melhor relação sinal-ruído e necessitam de menos tempo para realização das medidas. Considerando as vantagens de realizar a aquisição dos sinais no modo MC, alguns autores sugeriram várias transformações matemáticas dos sinais LOE-MC para melhorar a visualização das componentes do sinal LOE. Esses sinais são chamados de pseudos, por exemplo, o sinal pseudo linearmente modulado (pLM). Esse sinal foi proposto

inicialmente por Bulur (2000) e permite a transformação matemática de um sinal medido no modo MC em um sinal equivalente ao obtido no modo LM.

Figura 7 – Sinal LOE-LM e ajuste por quatro componentes de uma amostra de quartzo irradiada com dose-teste de 8 Gy.



Fonte: adaptado de Kitis et al. (2011).

A transformação matemática do sinal LOE-MC para LOE-pLM pode ser realizada por dois métodos: o da interpolação e o do ponto-a-ponto (BOS; WALLINGA, 2012). Ressalta-se que os dois métodos de transformação, o sinal LOE assumem que o sinal LOE é governado pela cinética de primeira ordem. No método da interpolação para o tempo transformado t' a intensidade do sinal $I_{LOE}(t')$ é obtida pela interpolação logarítmica entre $I_{LOE}(t_1)$ e $I_{LOE}(t_2)$ em que t' está no meio de t_1 e t_2 . O método ponto-a-ponto foi proposto por Bulur (2000) e inicialmente introduz-se uma nova variável independente chamada u , que é definida como:

$$u = \sqrt{2tP} \quad (10)$$

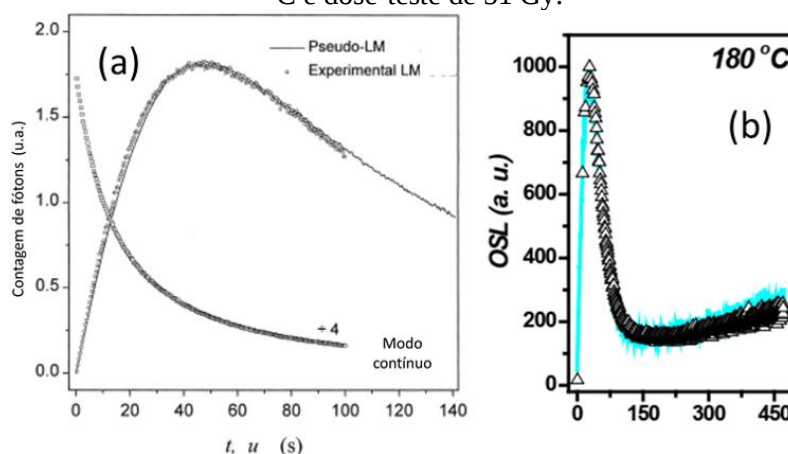
Em que u possui a unidade segundos assim como o tempo t e P que é o tempo de medida no modo MC multiplicado por dois.

Assim a intensidade do sinal LOE-pLM é obtida pela expressão:

$$I_{pLM}(u) = \frac{u}{P} I_{MC}(t) \quad (11)$$

Ankjærgaard et al. (2010) compararam a separação das componentes dos sinais LOE obtidos no modo LM e MC transformado matematicamente para pLM e concluíram que a separação das componentes do sinal LOE utilizando o sinal LOE-pLM produziu melhores resultados que os obtidos com os sinais LOE-LM. Ankjærgaard et al. (2010) concluíram que há a necessidade de adequar o tempo de contagem por canal nas medidas LOE-MC para que seja possível realizar a separação da componente rápida a partir do sinal transformado matematicamente. A Figura 8 apresenta (a) sinais obtidos nos modos LM e MC e o sinal transformado pLM a partir do sinal MC de uma amostra de feldspato e (b) LM e pLM de uma amostra de quartzo. Kitis et al. (2011) trataram da equivalência entre os sinais LOE-LM e LOE-pLM e concluíram que escolhendo apropriadamente a intensidade e o tempo de estimulação da medida LOE-MC, os sinais LM e pLM fornecem a mesma informação. Por fim, Huntley (2006) apontou que a separação das componentes LOE não depende obrigatoriamente do modo de estimulação utilizado para obtenção do sinal e que a separação pode ser realizada analiticamente ou experimentalmente.

Figura 8 – (a) Sinais LOE de uma amostra de feldspato nos modos MC, LM e pLM obtidos com potência de estimulação de 40 mW/cm^2 e (b) sinais LOE de uma amostra de quartzo nos modos LM e pLM obtidos com medidas termicamente assistidas a 125°C , precedidas de um preaquecimento a 180°C e dose-teste de 51 Gy .



Fonte: adaptado de Bulur (2000) e Kitis et al. (2011).

2.3 Luminescência opticamente estimulada do quartzo

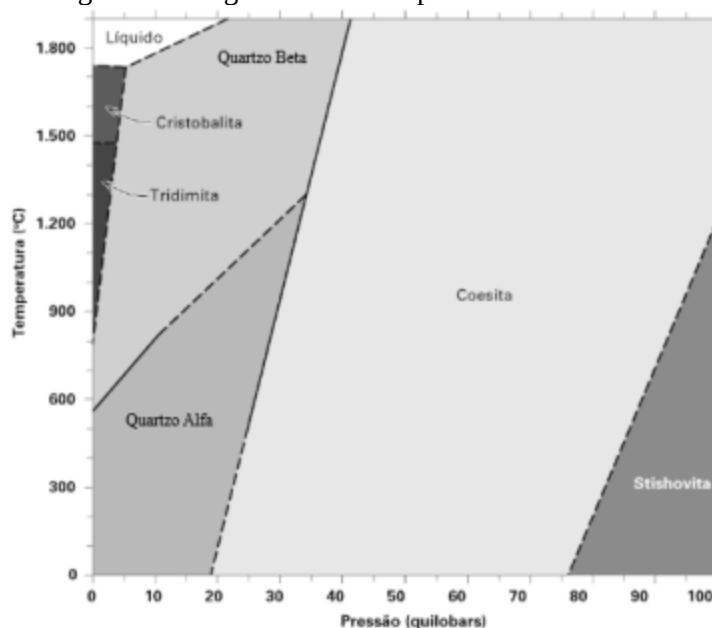
A luminescência opticamente estimulada do quartzo abordou os seguintes pontos: conceitos básicos sobre a estrutura cristalina e defeitos pontuais do quartzo, curvas de decaimento LOE do quartzo, número de componentes do sinal do quartzo, simulação por modelos cinéticos e a sensibilização da emissão luminescente do quartzo.

2.3.1 Quartzo: conceitos básicos sobre estrutura cristalina e defeitos pontuais

A sílica cristalina (SiO_2) pode ser encontrada nas seguintes fases: quartzo- α e quartzo- β , tridimita, cristobalita, coesita e stishovita. Essas fases possuem características próprias e são estáveis para determinadas condições de temperatura e pressão. O quartzo- α e o quartzo- β representam o quartzo de baixa e alta temperatura respectivamente (KLEIN; DUTROW, 2012). A Figura 9 apresenta o diagrama de fases (polimorfos) da sílica.

O quartzo (policristalino ou monocristalino) se apresenta na fase quartzo- α à temperatura ambiente. O quartzo- α é encontrado em granitos, veios hidrotermais, rochas vulcânicas e rochas sedimentares. Além disso, o quartzo- α pode ser encontrado como constituinte de materiais de construtivos como tijolos, argamassas e cerâmicas. Portanto, existe um enorme potencial para a utilização de grãos de quartzo por uma técnica de reconstituição de dose. Podendo ser utilizado como ferramenta de datação em arqueologia e geologia do Quaternário ou dosimetria retrospectiva (BØTTER-JENSEN; McKEEVER; WINTLE, 2003).

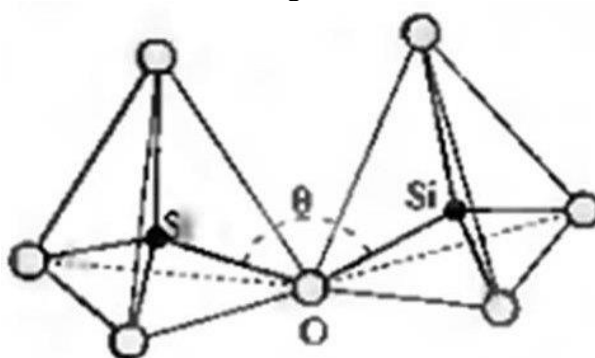
Figura 9 – Diagrama das fases polimórficas da sílica.



Fonte: adaptado de KLEIN E DUTROW (2012).

O quartzo- α possui hábito prismático piramidal, pertence ao sistema trigonal e sua classe de simetria cristalina é a 32. A célula unitária do quartzo é composta por três átomos de silício e seis de oxigênio. A Figura 10 apresenta um modelo do tetraedro de silício e oxigênio. Os íons Si^{4+} ocupam o centro do tetraedro cujos vértices são ocupados pelos íons O^{2-} , conforme apresenta a Figura 10. Os íons Si^{4+} e O^{2-} se mantêm ligados nos tetraedros por forças de natureza eletrostática. Já as ligações entre os tetraedros ocorrem por ligações covalentes. Portanto, as ligações no quartzo- α possuem natureza mista, sendo aproximadamente 40% iônica (coesão do tetraedro) e 60% covalente (ligação entre os tetraedros) (GUZZO, 2008).

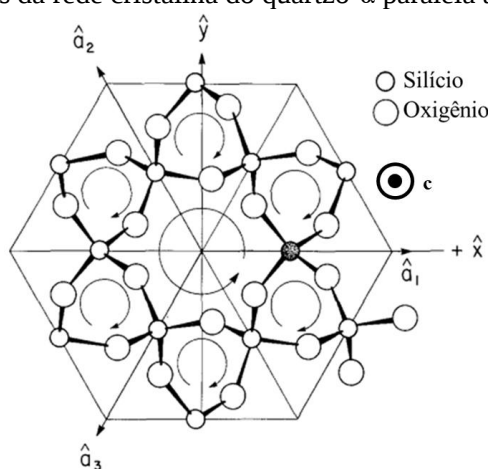
Figura 10 - Modelo apresentando dois tetraedros de silício e oxigênio compartilhando um átomo de oxigênio.



Fonte: adaptado de Putnis (1992).

A Figura 11 apresenta as projeções atômicas paralelas ao plano basal (0001) em um cristal de quartzo. A análise das projeções permite observar que o quartzo- α possui uma estrutura aberta, isto é, há espaços vazios que formam canais ao longo do eixo c . Esses canais também ocorrem paralelos ao eixo a , contudo possuem diâmetro menor que os paralelos ao eixo c . Íons como H^+ , Li^+ e Na^+ são exemplos de impurezas intersticiais presentes nesses canais. Esses canais possuem diâmetro da ordem de 1 Å.

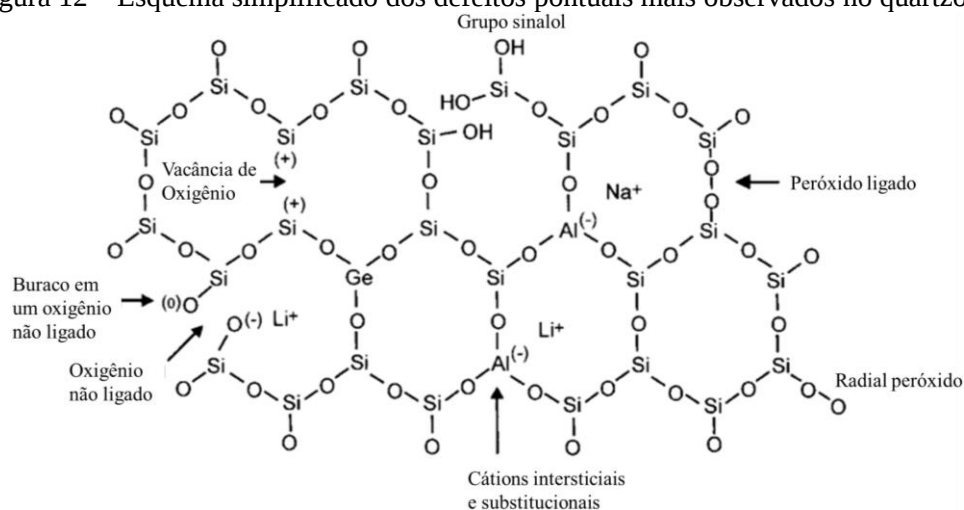
Figura 11 - Projeções da rede cristalina do quartzo- α paralela ao plano basal (0001).



Fonte: adaptado de Weil (1984).

Os defeitos pontuais exercem papel fundamental sobre as propriedades luminescentes do quartzo- α . A formação desses defeitos ocorre no processo de cristalização em função da taxa de resfriamento ou pós-cristalização devido à ação mecânica, à exposição à radiação ionizante e a tratamentos térmicos (GUZZO, 2008; PREUSSER et al., 2009; PUTNIS, 1992;). Portanto, os tipos e quantidades de defeitos pontuais em um cristal estão diretamente relacionados com a procedência do cristal. Os defeitos comumente observados no quartzo- α são as vacâncias de oxigênio e a incorporação de impurezas como o alumínio e o radical OH (GUZZO; IWASAKI; IWASAKI, 1997). A Figura 12 apresenta um esquema simplificado dos defeitos mais observados no quartzo- α (a denominação α será suprimida). Além desses defeitos, é possível observar impurezas intersticiais como H^+ , Li^+ , Na^+ , e K^+ e impurezas substitucionais como Ti^{4+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} e P^{5+} (PREUSSER et al., 2009).

Figura 12 – Esquema simplificado dos defeitos pontuais mais observados no quartzo- α .

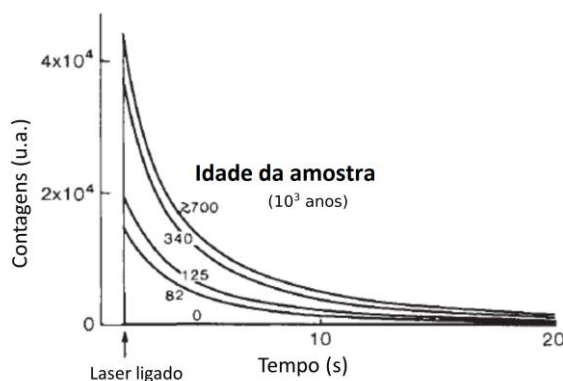


Fonte: adaptado de Bøtter-Jensen, McKeever e Wintle (2003).

2.3.2 Curvas de decaimento LOE do quartzo

As curvas de decaimento LOE do quartzo são obtidas no modo MC. Huntley, Godfrey-Smith e Thewalt (1985) foram os primeiros a observar curvas de decaimento do quartzo. Naquele trabalho, as amostras consistiram de grãos de quartzo sedimentar com granulometria de 100 μm proveniente do sudeste da Austrália. Utilizou-se como fonte de estimulação óptica um laser de argônio (514,5 nm) a temperatura ambiente. A Figura 13 apresenta as curvas de decaimento obtidas por Huntley, Godfrey-Smith e Thewalt (1985). Eles observaram que com o aumento da idade do sedimento, o sinal tornou-se mais intenso. Além disso, eles observaram que as curvas de decaimento apresentaram um decaimento não exponencial.

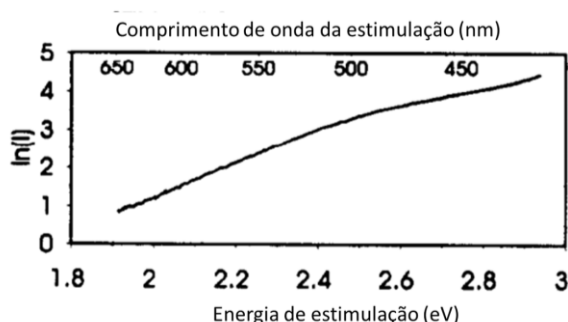
Figura 13 – Curvas de decaimento de amostras de quartzo sedimentar australiano.



Fonte: adaptado de Huntley, Godfrey-Smith e Thewalt (1985).

A Figura 14 apresenta o logaritmo da intensidade do sinal LOE em função da energia dos fótons de estimulação obtidos a temperatura ambiente para uma dose-teste de 8 Gy de radiação beta. Nota-se que a intensidade do sinal LOE aumenta à medida que a energia dos fótons aumenta.

Figura 14 – Logaritmo da intensidade do sinal LOE em função da energia dos fótons de estimulação obtidos a temperatura ambiente para uma dose-teste de 8 Gy de radiação beta.



Fonte: adaptado de Bøtter-Jensen, Duller e Poolton (1994).

A Tabela 1 apresenta algumas fontes de estimulação utilizadas na aquisição do sinal LOE de amostras de quartzo reportados por vários autores. Atualmente, a maioria dos trabalhos utiliza um conjunto de LEDs azuis para realizar a estimulação óptica das amostras de quartzo.

Tabela 1 – Fontes de estimulação utilizada na aquisição de sinal LOE em amostras de quartzo reportadas pela literatura.

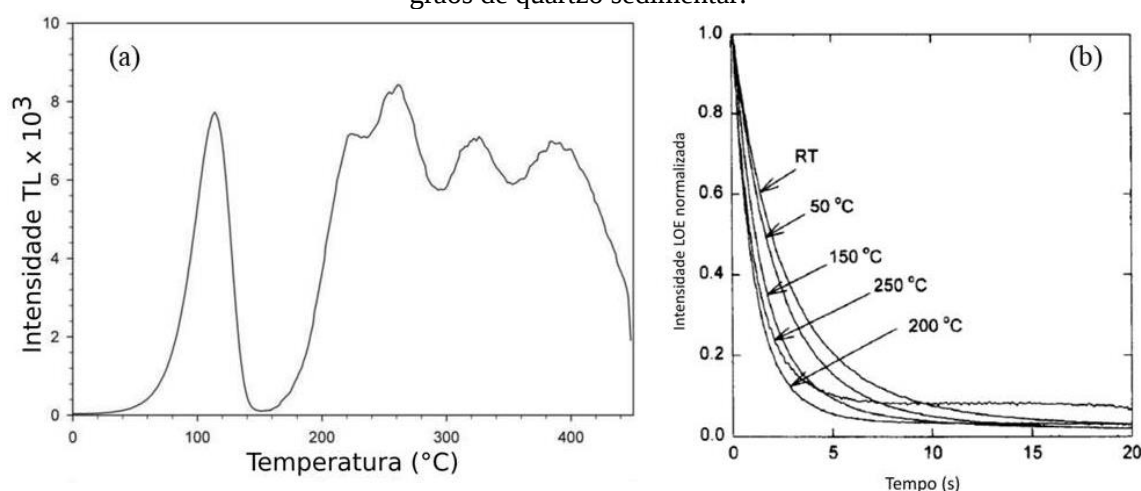
Fonte de estimulação	Potência de estimulação (mW/cm ²)	Comprimento de onda (nm)	Referência
Laser de argônio	50	514,5	Huntley, Godfrey-Smith E Thewalt (1985)
Lâmpada incandescente filtrada	16	420 -550	Bøtter-Jensen e Duller (1992)
LED azul	35-50	470	Bøtter-Jensen et al., (1999); Wintle e Murray (2006)

Fonte: o autor (2020).

A Figura 15 apresenta uma curva típica de emissão termoluminescente de uma amostra de grãos de quartzo sedimentar proveniente da Nigéria (a) e sinais LOE termicamente assistidos com diferentes temperaturas (ambiente, 50, 150, 200 e 250 °C) de uma amostra de grãos de

quartzo sedimentar proveniente da Dinamarca que foram obtidos após um preaquecimento a 125 °C por 20 s, estimulados com luz verde ($\sim 16 \text{ mW/cm}^2$) e dose-teste de 31 Gy (b). Na Figura 15 (a) é possível observar que o sinal TL apresenta picos a 110, 225, 265, 325 e 385 °C. Os estudos iniciais do sinal LOE do quartzo identificaram que as curvas de decaimento LOE obtidas com temperaturas inferiores a 100 °C são afetadas pela presença das armadilhas (armadilhas rasas) associadas ao pico TL a 110 °C. Quando a estimulação óptica ocorre a temperaturas inferiores a 100 °C, parte dos portadores de cargas desarmadilhados pela estimulação óptica é re-armadilhado nessas armadilhas rasas e então desarmadilhados com uma taxa mais lenta (BØTTER-JENSEN; McKEEVER; WINTLE, 2003). Smith e Rhodes (1994) e Wintle e Murray (1997) observaram esse armadilhamento de portadores de carga nas armadilhas associadas ao pico TL a 110 °C devido à estimulação óptica pelo estudo do sinal TL foto-transferido (no inglês, *phototransferred thermoluminescence (PTTL)*). Na Figura 15 (b) nota-se o sinal LOE apresenta um decaimento mais rápido à medida que a temperatura aumenta. O efeito das armadilhas responsáveis pelo pico TL a 110 °C sobre o sinal LOE torna necessário tomar cuidados especiais na realização das medidas. Por exemplo, realizar a medida com temperaturas acima de 110 °C e precedidas de um preaquecimento. Esses cuidados tem o objetivo de evitar que ocorra re-armadilhamento de portadores de carga que foram desarmadilhados pelo estímulo óptico nas armadilhas associadas ao pico TL a 110 °C.

Figura 15 – (a) Curva típica de emissão termoluminescente de grãos de quartzo sedimentar obtida com taxa de aquecimento de 5 °C/s e (b) sinais LOE termicamente assistidos a diferentes temperaturas de grãos de quartzo sedimentar.

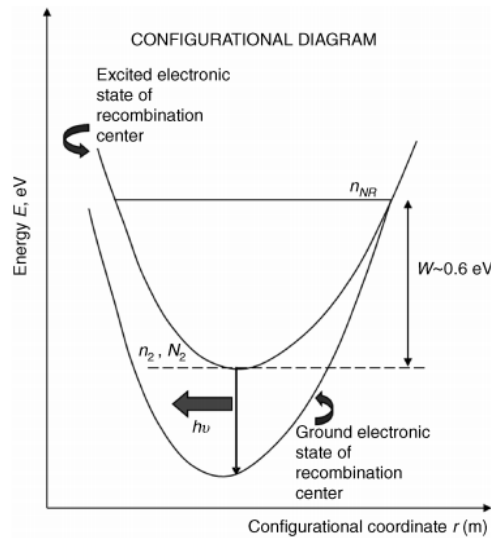


Fonte: adaptado de Preusser et al. (2009) e McKeever et al. (1997).

Outro efeito térmico observado no sinal LOE é o *quenching* térmico. O *quenching* térmico consiste na redução na intensidade da luminescência à medida que a amostra é aquecida acima de uma determinada temperatura. Esse fenômeno é observado em amostras de quartzo para experimentos TL e LOE. Além da redução na intensidade luminescente, o *quenching* térmico pode afetar o tempo de vida do sinal. Os mecanismos de Mott-Seitz e Schön-Klasens são os mais utilizados para explicar o efeito do *quenching* térmico. No modelo de Schön-Klasens a redução da intensidade do sinal LOE ocorre pelo decréscimo de centros L do modelo de Zimmerman (1971) devido à transferência de buracos armadilhados para a banda de valência pelo estímulo térmico. Então, no modelo de Schön-Klasens a redução do sinal LOE ocorre durante o processo térmico. Bailey (2001) observou que o efeito do *quenching* térmico experimentalmente observado é consideravelmente menor, ~90% de acordo com o modelo de Schön-Klasens enquanto experimentalmente a redução de ~3%. Bailey (2001) concluiu que o modelo de Schön-Klasens não explica satisfatoriamente o *quenching* térmico. No modelo de Mott-Seitz o *quenching* térmico ocorre devido ao aumento da probabilidade de recombinação em centros não-radiativos. Bailey (2001) apresenta resultados consistentes para assumir que o *quenching* térmico observado para o quartzo ocorre segundo o modelo de Mott-Seitz.

O mecanismo de Mott-Seitz é apresentado esquematicamente pelo diagrama configuracional da energia do centro de recombinação nos estados excitado e fundamental, como mostrado na Figura 16. Nesse mecanismo, os elétrons são capturados no estado excitado e existem duas transições competidoras para o estado fundamental. A primeira é a transição em que ocorre recombinação direta (radiativa) e resulta na emissão luminescente. A segunda transição é indireta e termicamente assistida (não-radiativa). Para que essa transição ocorra é necessária uma energia de ativação W . A energia emitida nessa transição não-radiativa é absorvida pelo cristal na forma de calor. Uma das principais suposições do mecanismo de Mott-Seitz é que o processo de competição dessas transições ocorre dentro dos limites do centro de recombinação, portanto essas transições são definidas como transições localizadas. Em um modelo de transições deslocalizadas as transições ocorrem a partir ou para as bandas de valência e condução (CHEN; PAGONIS, 2011).

Figura 16 – Diagrama configuracional do mecanismo de Mott-Seitz para explicar o *thermal quenching* do quartzo.



Fonte: adaptado de Pagonis et al. (2010).

A intensidade luminescente observada experimentalmente depende da razão de eficiência do processo de luminescência (η) definida pela probabilidade relativa das transições radiativas e não-radiativas, ou seja:

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + (A_{NR}/A_R) \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right)} \quad (12)$$

Em que A_{NR} (s^{-1}) é a probabilidade do processo não radiativo ocorrer e apresenta dependência térmica; W é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann e A_R (s^{-1}) é a probabilidade do processo radiativo ocorrer.

Experimentalmente observa-se que as intensidades dos sinais LOE-MC e TL de vários materiais apresentam uma equação similar à equação anterior, qual seja:

$$I = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right)} \quad (13)$$

Em que I_0 é a intensidade da luminescência no zero absoluto e C uma constante adimensional.

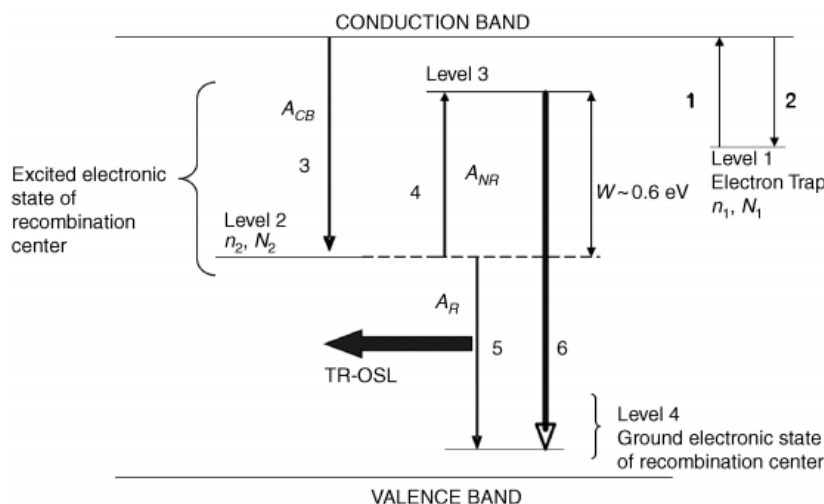
Akserold et al. (1998) e Chitambo (2007) evidenciaram que há uma dependência térmica para o tempo de vida do sinal luminescente (τ) do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ e do quartzo, respectivamente. Essa dependência térmica é similar à observada para a intensidade do sinal LOE e pode é descrita pela Equação 14. Logo, a temperatura pode influenciar a intensidade do sinal LOE e o tempo de vida da luminescência.

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + C \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right)} \quad (14)$$

Em que τ_0 é tempo de vida do sinal luminescente observado em medidas obtidas em baixa temperatura (zero absoluto).

A Figura 17 apresenta o modelo cinético proposto por Pagonis et al. (2010) para explicar o *quenching* térmico do quartzo baseado no mecanismo de Mott-Seitz. Nesse modelo as transições estão localizadas nos centros de recombinação. O modelo consiste de uma armadilha de elétrons apresentada como nível 1 e três níveis de energia representando os estados de energia associados ao centro de recombinação apresentados como níveis 2, 3 e 4. Na transição 1, elétrons são opticamente estimulados e promovidos da armadilha de elétrons para a banda de condução. A transição 2 mostra que parte desses elétrons promovidos na transição são rearmadilhados (probabilidade de re-armadilhamento, A_n). A transição 3 corresponde a uma transição eletrônica da banda de condução para o estado excitado do centro de recombinação com probabilidade A_{CB} . A transição 5 representa uma transição radiativa do estado excitado para o fundamental do centro de recombinação. Essa transição possui probabilidade A_R . A transição 4 é uma rota termicamente assistida e competidora da transição 5. Por ser uma rota termicamente assistida, a probabilidade é dada por $A_{NR} \times e^{\frac{-W}{k_B T}}$ em que W representa a energia de ativação do processo e A_{NR} é a probabilidade da transição não-radiativa. A transição 6 representa a transição termicamente assistida do estado excitado para o estado fundamental. A seta mais grossa foi utilizada para indicar que esse processo de perda de energia não é discreto e essa perda de energia resulta em calor (CHEN; PAGONIS, 2011; PAGONIS et al., 2010).

Figura 17 – Modelo cinético proposto por Pagonis et al. (2010) para o *quenching* térmico do quartzo baseado no mecanismo de Mott-Seitz.



Fonte: adaptado de Chen e Pagonis (2011).

2.3.3 Número de componentes do sinal LOE

Uma explicação para o fato de curvas de decaimento LOE não se comportarem como uma exponencial simples é a existência de mais de uma armadilha opticamente ativa (BAILEY; SMITH; RHODES, 1997). Armadilhas que possuem uma seção de choque de fotoionização menor esvaziarão mais lentamente e por consequência podem ser observadas durante tempos maiores de estimulação e são chamadas de componentes lentas. Vários autores relataram, a partir de trabalhos experimentais, que o sinal LOE do quartzo é composto por três ou quatro componentes e suas seções de choque de fotoionização diferem por um fator 10 entre si (SINGARAYER; BAILEY, 2003; JAIN; MURRAY; BØTTER-JENSEN, 2003; WINTLE; ADAMIEC, 2017). A Tabela 2 apresenta algumas referências e o número de componentes que compõe os sinais analisados.

A Figura 18 apresenta sinais obtidos no modo LM de amostras de quartzos de diferentes procedências e que apresentam três, quatro, cinco e seis componentes. O sinal LM apresentado na Figura 18 (a) foi obtido utilizando um conjunto de LEDs verdes (526 nm) com potência máxima de 20 mW/cm². A dose-teste foi de 93,6 Gy de radiação beta aplicada a uma amostra proveniente de depósito sedimentar. Na Figura 18 (b) a amostra de quartzo foi irradiada com uma dose-teste de 25 Gy e estimulada com um conjunto de LEDs azul e potência máxima de 25 mW/cm². Na Figura 18 (c) o sinal foi obtido com uma dose-teste de 20 Gy e estimulada com

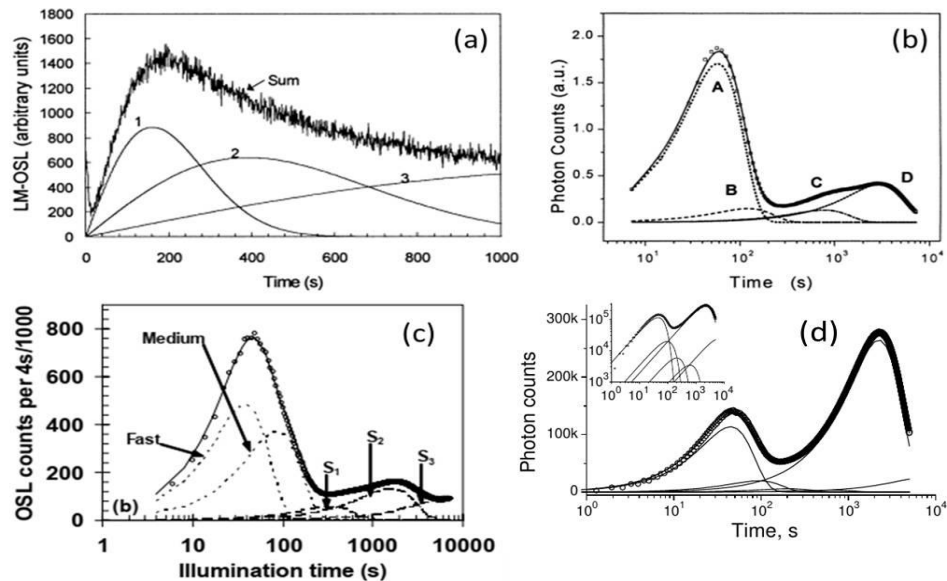
um conjunto de LEDs azuis e potência máxima de 32 mW/cm². Na Figura 18 (d) o sinal foi obtido com uma dose-teste de 100 Gy e potência máxima de 47 mW/cm² com um conjunto de LEDs azuis. Observa-se que cada um dos sinais apresenta características distintas, evidenciando o efeito da procedência no formato e intensidade do sinal LOE.

Tabela 2 – Número de componentes do sinal LOE do quartzo baseado em trabalhos experimentais segundo alguns autores.

Condições das medidas	Tipo de sinal	Características da amostra	Número de componentes	Referência
20 mW/cm ² ; 526 nm; 93,6 Gy	MC e LM	Sedimentar	3	Kunhs, Larsen e McKeever (2000)
25 mW/cm ² ; LED azul; 25 Gy	LM	-	4	Bulur, Bøtter-Jensen e Murray (2000)
50 mW/cm ² ; LED azul; 0,1; 29 e 55 Gy	LM	Sedimentar	5	Schilles et al. (2001); Singarayer e Bailey (2003)
47 mW/cm ² ; LED azul; 100 Gy	LM	Sedimentar	6	Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003)

Fonte: Fonte: o autor (2020).

Figura 18 - Sinais LM-LOE de quartzos de diferentes procedências e compostos por (a) três, (b) quatro, (c) cinco e (d) seis componentes LOE.



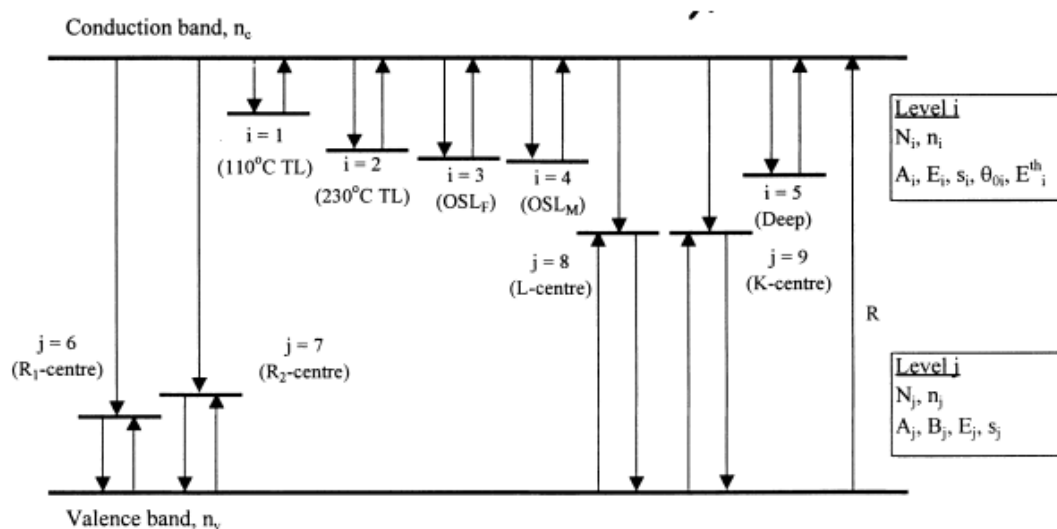
Fonte: adaptado de Kuhns, Larsen e McKeever (2000)^(a), Bulur, Bøtter-Jensen e Murray (2000)^(b), Singarayer e Bailey (2003)^(c) e Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003)^(d).

2.3.4 Simulação por modelos cinéticos

Modelos cinéticos vêm sendo extensivamente utilizados para simular a luminescência do quartzo. Esses modelos simulam uma ampla variedade de comportamentos da luminescência do quartzo e ajudam na compreensão dos mecanismos físicos associados à luminescência. São simulados os procedimentos de irradiação, de preaquecimento, de estimulação térmica e óptica. As simulações permitem observar sinais TL e LOE em diversas condições e observar como ocorrem as mudanças de concentrações dos portadores de carga em cada uma das armadilhas e bandas de valência/condução durante a emissão do sinal. As simulações contribuem para melhorar a compreensão da luminescência do quartzo e identificar fatores que influenciam na precisão e acurácia dos protocolos experimentais utilizados na datação de sedimentos e dosimetria retrospectiva (PENG; PAGONIS, 2016). A seguir serão apresentados os modelos cinéticos propostos por Bailey (2001), Bailey (2004) e Pagonis et al. (2008).

A Figura 19 apresenta o diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético de Bailey (2001). Esse modelo considera a existência de cinco armadilhas de elétrons e quatro centros de recombinação representados pelas letras *i* e *j*, respectivamente. As transições eletrônicas permitidas nesse modelo estão representadas no diagrama por setas.

Figura 19 – Diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético de Bailey (2001) para o processo luminescente do quartzo.



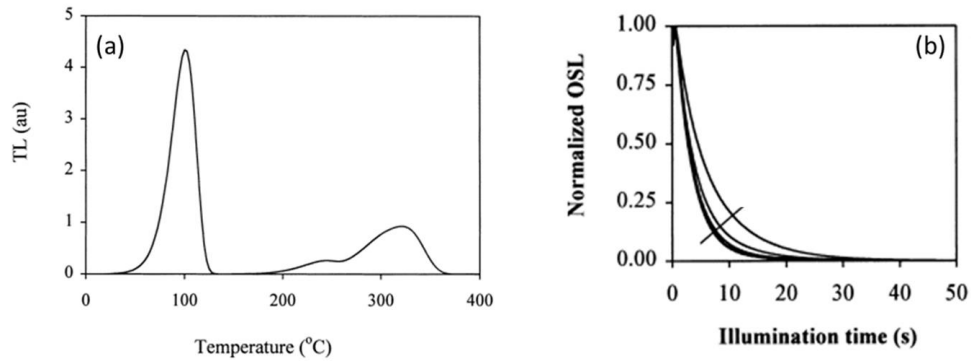
Fonte: adaptado de Bailey (2001).

O nível 1 ($i=1$) é uma armadilha de elétrons relativamente rasa. Esse nível está associado ao pico TL a 110 °C. O nível 2 ($i=2$) é uma armadilha de elétrons de estabilidade intermediária associada ao pico TL a 230 °C. Em amostras de quartzo sedimentar é possível observar uma série de picos TL na faixa de temperatura entre 100 e 300 °C. Bailey (2001) relata que na maioria das amostras esses picos possuem magnitude significativamente inferior quando comparado com os picos TL a 110 e 330 °C. Consequentemente, desempenham um papel minoritário na movimentação dos portadores de cargas. Contudo, para algumas amostras as armadilhas relacionadas ao pico TL de 230 °C são significativas. Nesses casos, há necessidade de ajustes no modelo. Além disso, o modelo não permite a estimulação óptica dessas armadilhas, isto é, o modelo não prevê sinal LOE associado a esses picos TL. Os níveis 3 e 4 ($i=3$ e $i=4$, respectivamente) estão associados ao pico TL a ~330 °C e às componentes LOE lenta e média, respectivamente. O nível 5 ($i=5$) representa uma armadilha profunda, que é termicamente estável, isto é, não é ativada termicamente.

Os níveis 6 e 7 ($j=6$ e $j=7$), termicamente instáveis e não-radiativos, sendo importantes para simular o comportamento do *quenching* térmico. São equivalentes ao centro R, que explicam a sensibilização pelo efeito pré-dose no modelo de Zimmerman (1971). O nível 8 ($j=8$) é termicamente estável e radiativo. No nível 8, centros L do modelo de Zimmerman (1971) ocorre a recombinação de elétrons com buracos armadilhados. A recombinação nesse nível é responsável pela luminescência TL e LOE com emissão de ~380 nm. O nível 9 ($j=9$) é termicamente estável e não-radiativo. Esse nível representa todos os centros de recombinação não-radiativos (no inglês, *killer centers*) ou que emitem fótons energias fora da faixa de detecção da fotomultiplicadora que não sejam os níveis 6 e 7.

A Figura 20 apresenta os sinais TL e LOE-MC simulados de acordo com o modelo de Bailey (2001). O sinal TL foi simulado para uma dose-teste de 10 Gy e foi obtido com uma taxa de aquecimento de 5 °C/s. A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados no modelo cinético proposto por Bailey (2001). Os parâmetros que caracterizam as armadilhas são utilizados em equações diferenciais que permitem simular a movimentação dos portadores de carga. Esses parâmetros dizem respeito principalmente às concentrações de armadilhas e às energias térmicas e ópticas capazes de realizar o desarmadilhamento.

Figura 20 – (a) Sinal TL e (b) LOE-MC simulados de acordo com o modelo cinético de Bailey (2001).



Fonte: adaptado de Bailey (2001).

Tabela 3 – Parâmetros utilizados no modelo cinético proposto por Bailey (2001).

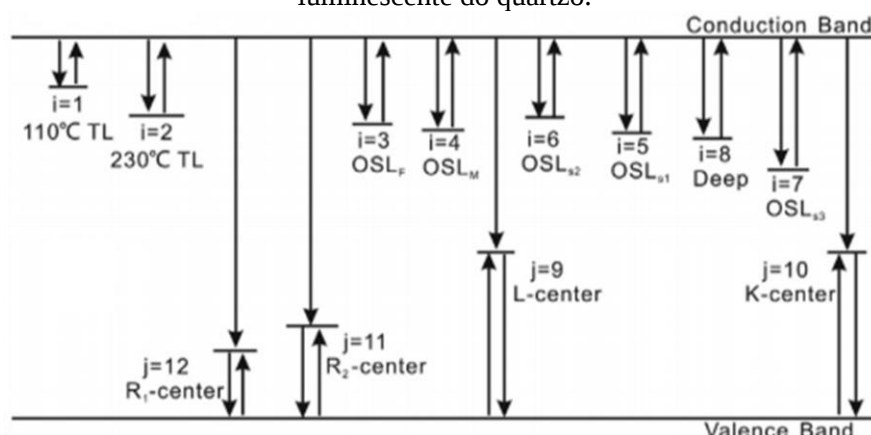
Níveis	Parâmetros						
	N_i (cm ⁻³)	E_i (eV)	s_i (s ⁻¹)	A_i (s ⁻¹)	B_i (s ⁻¹)	θ_{0i} (s ⁻¹)	E_i^{th} (eV)
1 (110 °C TL)	$1,5 \times 10^7$	0,97	5×10^{12}	1×10^{-8}	—	0,75	0,10
2 (230 °C TL)	$1,0 \times 10^7$	1,55	5×10^{14}	1×10^{-8}	—	—	—
3 (LOE _{Rápida})	$1,0 \times 10^9$	1,70	5×10^{13}	1×10^{-9}	—	6,00	0,10
4 (LOE _{Média})	$2,5 \times 10^8$	1,72	5×10^{14}	5×10^{-10}	—	4,50	0,13
5 (Profunda)	$5,0 \times 10^{10}$	2,00	1×10^{10}	1×10^{-10}	—	—	—
6 (Centro R ₁)	$3,0 \times 10^8$	1,43	5×10^{13}	5×10^{-7}	5×10^{-9}	—	—
7 (Centro R ₂)	$1,0 \times 10^{10}$	1,75	5×10^{14}	1×10^{-9}	5×10^{-10}	—	—
8 (Centro L)	$1,0 \times 10^{11}$	5,00	1×10^{13}	1×10^{-9}	1×10^{-9}	—	—
9 (Centro K)	$5,0 \times 10^9$	5,00	1×10^{13}	1×10^{-10}	1×10^{-10}	—	—

Fonte: adaptado de Bailey (2001)

N_i corresponde à concentração de armadilhas eletrônicas; E_i a energia de ativação; s_i é o fator de frequência; A_i a probabilidade de transição de um elétron da banda de condução para a armadilha i ; B_i a probabilidade de transição de um buraco da banda de valência para um elétron armadilhado em i ; θ_{0i} a constante de foto-ejeção (foto-eviction constant) e E_i^{th} a energia de assistência térmica.

O modelo proposto por Bailey (2001) não contempla armadilhas que descrevam as componentes lentas do sinal LOE, que são observadas experimentalmente. Dessa forma, Bailey (2004) propôs um novo modelo cinético considerando três componentes lentas e realizou aprimoramento do algoritmo responsável pelo processo de irradiação. Essas componentes possuem as seguintes seções de choque de fotoionização: 4×10^{-18} , 3×10^{-19} e 2×10^{-21} cm². A Figura 21 apresenta o diagrama de transições eletrônicas do modelo proposto por Bailey (2004).

Figura 21 – Diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético de Bailey (2004) para o processo luminescente do quartzo.



Fonte: adaptado de Peng e Pagonis (2016).

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos utilizados no modelo cinético de Bailey (2004).

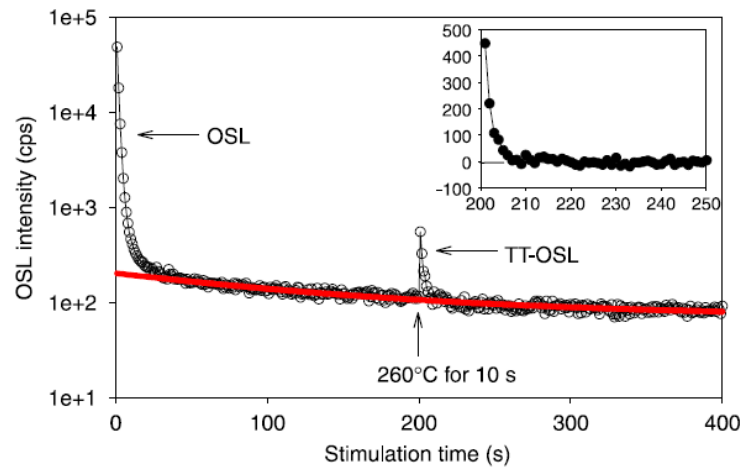
Níveis	Parâmetros						
	$N_i \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$E_i \text{ (eV)}$	$s_i \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$A_i \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$B_i \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\sigma \text{ (cm}^2\text{)}$	$E_i^{\text{th}} \text{ (eV)}$
1 (110 °C TL)	$1,42 \times 10^{10}$	0,97	5×10^{12}	1×10^{-8}	-	1×10^{-19}	0,1
2 (230 °C TL)	$1,50 \times 10^9$	1,55	5×10^{14}	1×10^{-8}	-	0	0
3 (LOE _{Rápida})	$2,05 \times 10^{11}$	1,7	5×10^{12}	1×10^{-9}	-	1×10^{-16}	0,1
4 (LOE _{Média})	$7,04 \times 10^{10}$	1,72	5×10^{13}	8×10^{-10}	-	3×10^{-17}	0,13
5 (LOE _{Lenta1})	$1,77 \times 10^{11}$	1,8	5×10^{13}	8×10^{-10}	-	4×10^{-18}	0,2
6 (LOE _{Lenta2})	$2,53 \times 10^{11}$	1,65	5×10^{13}	5×10^{-10}	-	3×10^{-19}	0,2
7 (LOE _{Lenta3})	$3,58 \times 10^{12}$	2,6	5×10^{13}	2×10^{-10}	-	2×10^{-21}	0,2
8 Profunda	$1,28 \times 10^{13}$	2	1×10^{10}	1×10^{-10}	-	0	0
9 Centro L	$8,83 \times 10^{13}$	5	1×10^{13}	1×10^{-9}	1×10^{-10}	-	-
10 Centro K	$1,15 \times 10^{14}$	5	1×10^{13}	1×10^{-10}	1×10^{-10}	-	-
11 Centro R ₂	$4,16 \times 10^{12}$	1,75	5×10^{14}	1×10^{-9}	5×10^{-10}	-	-
12 Centro R ₁	$4,20 \times 10^{11}$	1,43	5×10^{13}	5×10^{-8}	5×10^{-9}	-	-

Fonte: adaptado de Bailey (2004).

Pagonis et al. (2008) realizaram uma modificação no modelo cinético proposto por Bailey (2001) e adicionaram dois níveis ($i=10$ e $i=11$) com o objetivo de simular o sinal LOE termicamente transferido (LOE-TT). Esse sinal é observado ao final de uma sequência que a irradiação, preaquecimento para esvaziar termicamente as armadilhas rasas associadas ao sinal TL, estimulação óptica termicamente assistida a 125 °C, um novo preaquecimento e então uma nova estimulação óptica, que dá origem ao sinal LOE-TT (WINTLE; ADAMIEC, 2017). O

modelo proposto por Pagonis et al. (2008) foi aplicado com sucesso na avaliação de vários protocolos de datação que utilizam o sinal LOE-TT (PENG e PAGONIS, 2016).

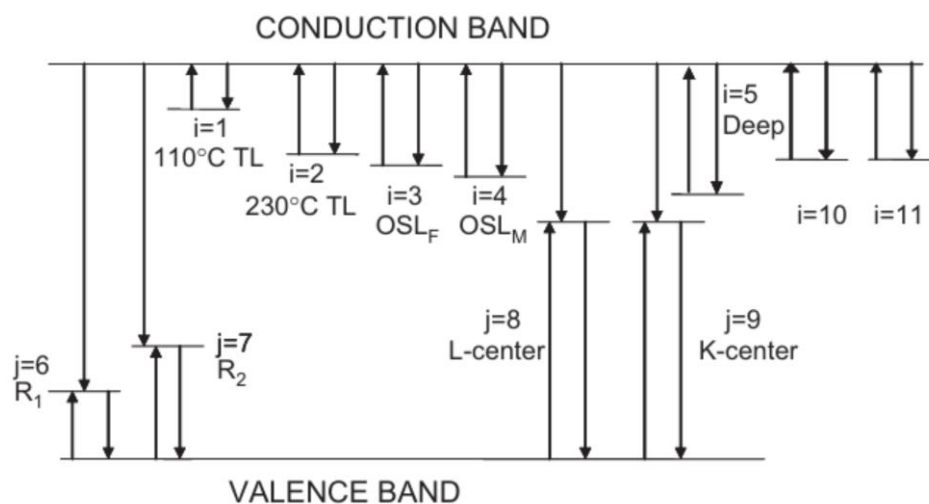
Figura 22 – Sinal LOE-MC e LOE-TT, no detalhe o sinal LOE-TT é apresentado em escala linear.



Fonte: adaptado de Wang et al. (2006).

A Figura 23 apresenta o diagrama das transições eletrônicas do modelo proposto por Pagonis et al. (2008) para o processo luminescente do quartzo.

Figura 23 – Diagrama das transições eletrônicas do modelo cinético proposto Pagonis et al. (2008) para o processo luminescente do quartzo.



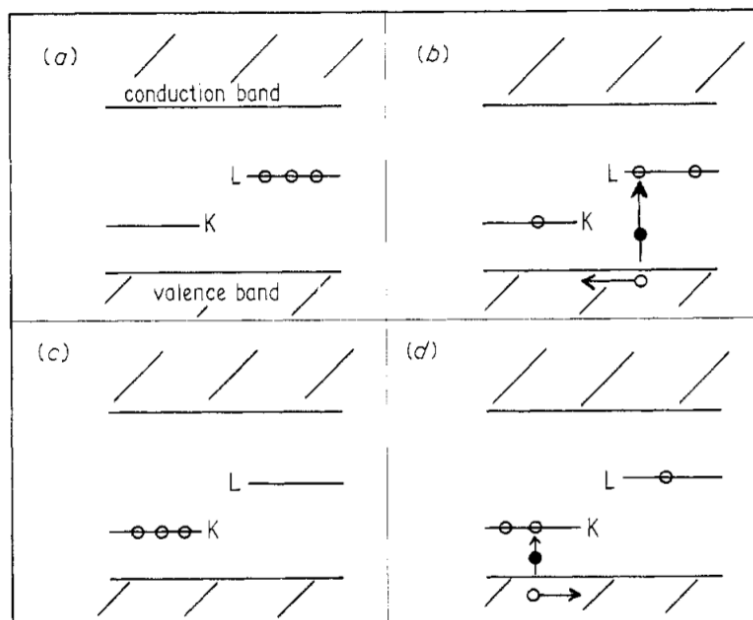
Fonte: adaptado de Pagonis et al. (2008).

2.3.5 Sensibilização da emissão luminescente

A sensibilidade de um material luminescente pode ser expressa pela a intensidade da luminescência por unidade de dose e a sensibilização é o aumento de sensibilidade devido à irradiação com a alta dose e seguida de um tratamento térmico (FURETTA, 2010). Porém, nem toda exposição à radiação resulta no aumento da sensibilidade. Pois, a intensidade do sinal luminescente depende do número de portadores de carga armadilhados, da presença de armadilhas competidoras e da proporção entre centros de recombinação luminescentes e centros não luminescentes (WINTLE; MURRAY, 2006).

Quanto à sensibilização do sinal TL do quartzo, foi observado aumento de sensibilidade do pico TL a 110 °C após tratamentos térmicos com temperaturas acima de 573 °C (transição de fase do quartzo- α em quartzo- β) e que essa sensibilização é mais intensa quando o tratamento térmico é precedido de exposição à radiação. Esse procedimento é conhecido como pré-dose e consiste na exposição à radiação com dose de ~ 10 Gy seguido de tratamento térmico a 500 °C (ZIMMERMAN, 1971). Zimmerman (1971) estudou o efeito pré-dose utilizando medidas de radioluminescência, de emissão exoelétrica termicamente estimulada e de termoluminescência em amostras de quartzo (2 a 5 μm) que passaram previamente por um tratamento térmico a 700 °C por 15 min, Zimmerman (1971) denomina as amostras que passaram por este tratamento térmico de *fired quartz*. Zimmerman (1971) assume que a principal causa para o aumento da sensibilidade do pico TL a 100 °C é a transferência de portadores de carga positivos da uma armadilha de buracos não-radiativa (K) para a radiativa (L). Zimmerman (1971) também observou redução da sensibilidade do sinal TL após exposição à radiação UV. A Figura 24 apresenta o mecanismo proposto por Zimmerman (1971) para a redução da sensibilidade TL após exposição à radiação UV. O autor atribui esse comportamento à transferência de portadores de carga da armadilha de buracos radiativa para a não-radiativa. Chen (1979 apud CHEN; PAGONIS, 2004) propôs uma alteração ao modelo de Zimmerman (1971). Considerando que a intensidade TL para uma determinada dose-teste aumenta com o aumento da concentração de buracos armadilhados em L e que também se observa um aumento da intensidade TL com o aumento da dose-teste, Chen (1979 apud CHEN; PAGONIS, 2004) argumenta que há a necessidade de incluir no modelo uma segunda armadilha de elétrons.

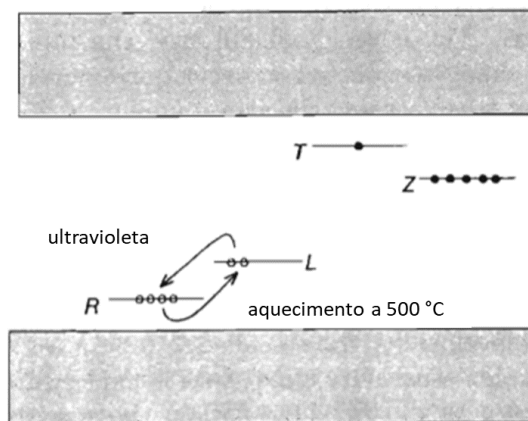
Figura 24 – (a) Distribuição dos buracos armadilhados proposta por Zimmerman (1971) nas armadilhas radiativas (L) e não-radiativas (K) no quartzo após o procedimento de pré-dose, (b) movimentação dos portadores de carga sob estimulação de radiação UV, (c) após a exposição à radiação UV e (d) movimentação dos portadores de carga durante o reaquecimento; os círculos abertos e fechados correspondem a buracos e elétrons, respectivamente.



Fonte: adaptado de Zimmerman (1971).

O modelo de Zimmerman (1971) alterado por Chen (1979 apud CHEN; PAGONIS, 2004), apresentado na Figura 25, é composto por duas armadilhas de elétrons e duas armadilhas de buracos. Uma das armadilhas de elétrons está associada ao pico TL a 110 °C (T) enquanto a outra está associada a um nível de energia mais profundo (Z). A armadilha de buraco L atua como centro de recombinação radiativo da armadilha T e a outra armadilha de buraco, R, é um centro de recombinação não-radiativo. Durante a etapa de exposição à radiação há o preenchimento das armadilhas de elétrons e devido à baixa energia de ativação da armadilha T os elétrons não permanecem armadilhados. Considera-se que a probabilidade de armadilhar buracos de R é maior que a de L e que a população de buracos em R seja proporcional à dose utilizada na etapa de exposição à radiação, isto é, uma exposição com uma dose baixa resulta em poucos elétrons em T e poucos buracos em L. Quando há aquecimento acima de 500 °C ocorre transferência de buracos de R para L (supostamente pela banda de valência) e não há alteração na população na armadilha Z. Alguns trabalhos relacionaram o efeito pré-dose observado para o pico TL com o sinal LOE.

Figura 25 – Modelo de Zimmerman (1971) com a alteração proposta por Chen (1979 apud CHEN; PAGONIS, 2004).



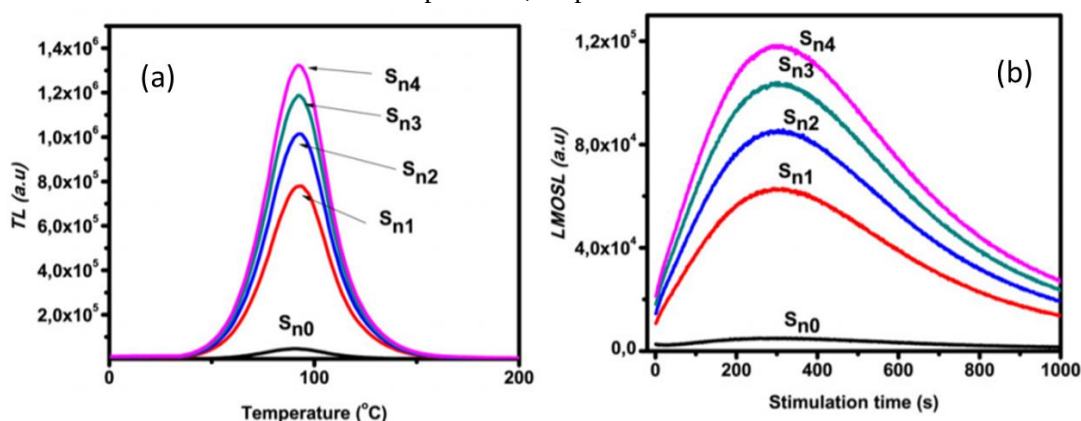
Fonte: adaptado de Chen e McKeever (1997).

Koul e Chougankar (2007) relacionaram a componente rápida do sinal LOE-MC com o efeito pré-dose observado para o pico TL a 110 °C. Os autores comparam as curvas de resposta em função da dose, curvas de ativação térmica e efeitos da exposição à radiação UV na sensibilização promovida pelo efeito pré-dose obtidas para o pico TL a 110 °C com os obtidos para o sinal LOE e observaram comportamentos semelhantes. Posteriormente, Oniya et al. (2012) relacionaram efeito pré-dose para o pico TL a 110 °C com o sinal LOE-LM medida a temperatura ambiente. A Figura 26 apresenta as curvas TL e LOE-LM medidas a temperatura ambiente após sucessivos procedimentos de sensibilização pelo procedimento de pré-dose. É possível observar o aumento da sensibilidade do sinal TL e LOE. Embora existam muitos trabalhos a respeito da sensibilização do pico TL a 110 °C, não existem muitos trabalhos tratando da sensibilização de picos TL a temperaturas maiores.

Khoury et al. (2007) relataram que os estudos da sensibilização do quartzo estavam restritos à sensibilização do pico TL a 100 °C (ZIMMERMANN, 1971; BAILIFF; HASKELL, 1983; ITOH; STONEHAM; STONEHAM, 2001). Khoury et al. (2007) realizaram a sensibilização de um pico TL a ~300 °C em amostras de quartzo de várias procedências utilizando alta dose de radiação gama (25 –175 kGy) e tratamentos térmicos (400 °C por 1 h; 100 °C por 2h). A Figura 27 apresenta curvas TL obtidas por Khoury et al. (2007) para amostras de quartzo de diferentes procedências que foram irradiadas com uma dose-teste de 10 mGy de radiação gama antes e depois do procedimento de sensibilização. Os autores constataram que o fator de sensibilização, tendo como referência o sinal de *background*, uma vez que não foi observado sinal TL significativo em amostras na condição natural, foi de 5000 para uma dose

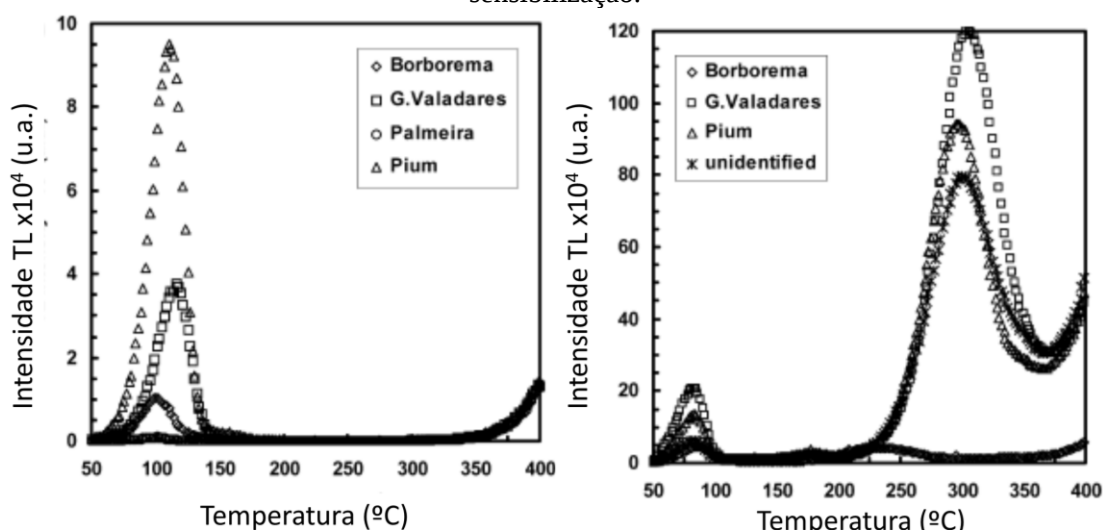
de sensibilização de 50 kGy. Além disso, o procedimento de sensibilização utilizou doses muito superiores quando comparados com outros trabalhos que realizaram a sensibilização do primeiro pico pelo efeito pré-dose.

Figura 26 – (a) Curvas TL e (b) LOE-LM medidas a temperatura ambiente; S_{n0} , S_{n1} , S_{n2} , S_{n3} e S_{n4} representam a curva termicamente inativada, primeira, segunda, terceira e quarta sensibilização pelo efeito pré-dose, respectivamente.



Fonte: adaptado de Oniya et al. (2012).

Figura 27 – Curvas TL de cristais quartzo natural de diferentes procedências irradiados com dose-teste de 10 mGy de radiação gama (a) antes do procedimento de sensibilização e (b) após procedimento de sensibilização.



Fonte: adaptado de Khoury et al. (2007).

Khoury et al. (2008) investigaram o efeito isolado e combinado de tratamentos térmicos e exposição a alta dose de radiação em amostras de um cristal de quartzo proveniente de um depósito localizado no município de Solonópole (CE). Os tratamentos térmicos empregados

foram com as temperaturas de 500, 800 e 1000 °C por 2 h e a dose utilizada para a sensibilização foi de 25 kGy de radiação gama. Khoury et al. (2008) observaram que o tratamento térmico isolado não resultou no surgimento do pico sensibilizado e a exposição à radiação isolada resultou em um pico sensibilizado com intensidade inferior à do pico a 110 °C. Dessa forma, os autores concluíram que o efeito combinado da exposição à radiação gama e o tratamento térmico a 400 °C é responsável pela obtenção do pico sensibilizado intenso.

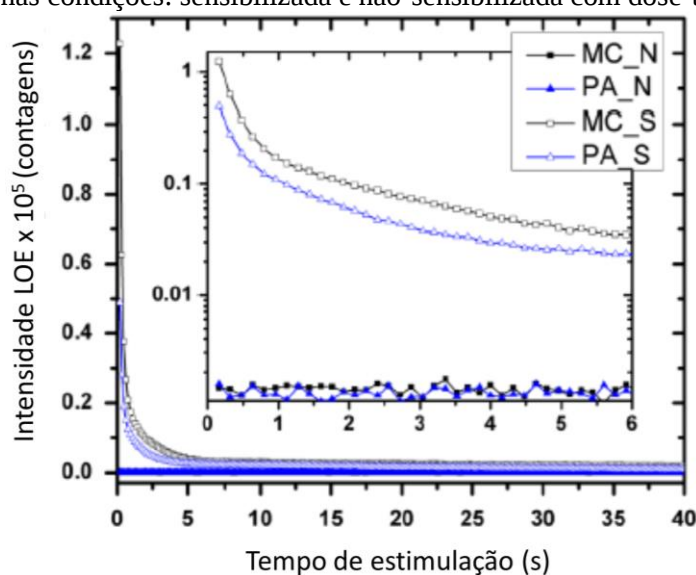
Guzzo et al. (2009) investigaram os requisitos estruturais necessários para realizar a sensibilização do pico TL a ~300 °C. Foram utilizadas amostras de cinco procedências, previamente irradiadas com dose de sensibilização de 175 kGy de radiação gama e que passaram por tratamento térmico a 400 °C. Medidas de espectroscopia infravermelho foram utilizadas para avaliar o teor de OH, a população de inclusões foi avaliada por microscopia óptica e o escurecimento das amostras induzido pela alta dose de radiação gama foi quantificado por espectroscopia óptica. Os autores concluíram que a sensibilização do pico TL a ~300 °C pode ser obtida pelo procedimento que combina exposição à alta dose de radiação (100 kGy) e tratamentos térmicos a 400 °C quando é alta a relação Li/Al e Li/OH. Além disso, os autores relatam que os íons de sódio e potássio não atuam como compensadores de carga para o silício e alumínio substitucionais e que os íons de lítio e hidrogênio atuam como compensadores de carga para o íon Al^{3+} e dão origem aos centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$. A exposição à alta dose de radiação gama promove a dissociação do centro $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ no centro $[\text{AlO}_4]^0$, que atua como centro de recombinação no processo TL a temperaturas acima de 200 °C.

Guzzo et al. (2017) investigaram a origem dos defeitos pontuais relacionados com o pico TL entre 200 e 400 °C em amostras de quartzo natural que foram sensibilizadas pelo procedimento sugerido por Khoury et al. (2008). Para tanto, foram utilizadas as espectroscopias de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e de infravermelho (IV) para avaliar os defeitos pontuais relacionados às vacâncias de silício e oxigênio e impurezas de Al, Ge, Li e OH. Guzzo et al. (2017) concluíram que as armadilhas de elétrons $[\text{GeO}_4]^0$ e E'_1 em conjunto com centros de recombinação $[\text{AlO}_4]^0$ são responsáveis pela emissão TL acima de 220 °C.

Souza, Guzzo e Khoury (2014) estudaram o efeito da sensibilização empregado por Khoury et al. (2008) no sinal LOE em amostras monocristalinas de quartzo natural de duas procedências, que apresentam sensibilidade TL distintas. A amostra denominada MC (Mina dos Cavalos) é proveniente do município Solonópole (CE) e possui maior sensibilidade TL que a PA (Pouso Alegre) proveniente do município de Pouso Alegre (MG). A Figura 28 apresenta

os sinais LOE-MC com estimulação de LEDs azuis por 40 s em amostras sensibilizadas e não sensibilizadas das procedências MC e PA irradiados com dose-teste de 12 Gy. As amostras não-sensibilizadas das duas procedências não apresentaram sinal significativo. Já as amostras sensibilizadas apresentaram sinal significativo nos primeiros segundos de estimulação. As medidas foram realizadas em uma leitora *Risø DA-20*.

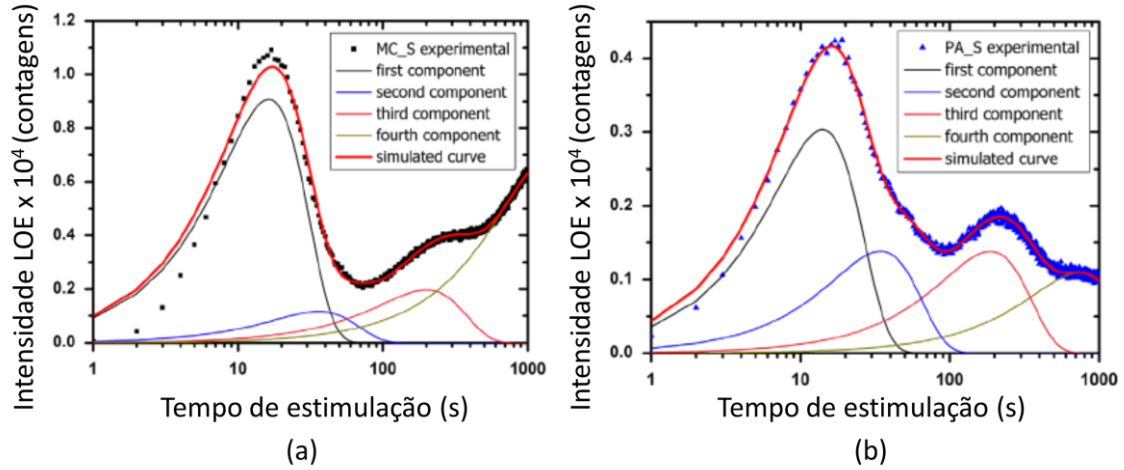
Figura 28 – Sinais LOE obtidos no modo contínuo de amostras de quartzo natural de duas procedências nas condições: sensibilizada e não-sensibilizada com dose-teste de 12 Gy.



Fonte: adaptado de Souza; Guzzo e Khoury (2014).

Souza, Guzzo e Khoury (2014) realizaram deconvoluções dos sinais LOE-LM apresentados na Figura 29. Os autores concluíram que para os cristais das duas procedências o sinal LOE é composto por quatro componentes e que as seções de choque de fotoionização são semelhantes para as duas procedências. A Tabela 5 apresenta os valores das seções de choque fotoionização para as amostras MC e PA sensibilizados e de amostras de quartzo sedimentar obtidos por alguns trabalhos. A comparação com esses trabalhos permitiu concluir que as componentes possuem seções de choque de fotoionização compatíveis com as componentes ultrarrápida, rápida, média e lenta.

Figura 29 – Sinais LOE obtidos no modo de estimulação linearmente modulado com dose-teste de 8 Gy em amostras de quartzo (a) MC e (b) PA sensibilizadas.



Fonte: adaptado de Souza, Guzzo e Khoury (2014).

Tabela 5 – Seção de choque de fotoionização (σ) de amostras de quartzo MC e PA sensibilizados e reportados na literatura.

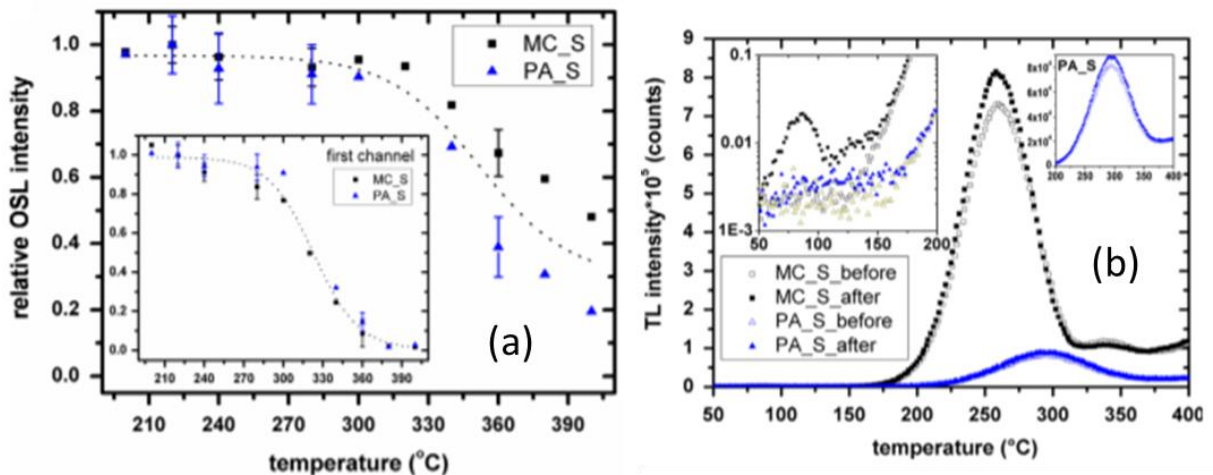
Componente	σ (cm ²)		
	MC e PA sensibilizados	Jain et al (2003)	Singarayer E Bailey (2003)
1ª/Ultrarrápida	$(2,90 \pm 0,44) \times 10^{-16}$	$2,9 \times 10^{-16}$	$7,0 \times 10^{-15}$
2ª/Rápida	$(4,67 \pm 1,22) \times 10^{-17}$	$(2,32 \pm 0,16) \times 10^{-17}$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-17}$
3ª/Média	$(3,74 \pm 1,95) \times 10^{-18}$	$(5,59 \pm 0,44) \times 10^{-18}$	$(5,90 \pm 2,0) \times 10^{-18}$
4ª/Lenta	$(7,09 \pm 4,37) \times 10^{-20}$	$(2,06 \pm 0,16) \times 10^{-20}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-20}$

Fonte: Souza, Guzzo e Khoury (2014).

Souza, Guzzo e Khoury (2014) também investigaram o efeito da temperatura de preaquecimento na intensidade do sinal LOE e o sinal TL fototransferido. A Figura 30 apresenta as intensidades relativas dos sinais LOE-MC termicamente assistidos a 125 °C em função da temperatura de preaquecimento (10 s) utilizando dose-teste de 10 Gy (a) e sinais TL (2° C/s) obtidos após estimulação óptica por 500 s e sem estimulação óptica (470 nm; FWHM de 20 nm) precedidos de uma medida TL até 200 °C para uma dose-teste de 50 mGy (b). Na Figura 30 (a) observa-se a diminuição do sinal LOE a partir do preaquecimento a ~300 °C. Os autores relacionaram as intensidades LOE e TL relativas e sugeriram que os níveis de energia responsáveis pela componente ultrarrápida do sinal LOE e o pico TL sensibilizado estão

diretamente associados. Na Figura 30 (b) observa-se um aumento do pico TL sensibilizado após estímulo óptico com um conjunto de 20 LEDs azuis (470 nm) por 500 s. Souza et al (2014) sugerem que esse sinal TL fototransferido ocorre pela transferência de portadores de carga de uma armadilha profunda opticamente instável para as armadilhas associadas ao pico TL sensibilizado. Cabe ressaltar que Souza, Guzzo e Khoury (2014) observaram uma redução maior que 50 vezes do sinal TL utilizando um filtro *Hoya U-340* (2 mm de espessura) para aquisição do sinal TL. Esse filtro é semelhante ao utilizado para aquisição dos sinais LOE-MC.

Figura 30 - (a) Intensidades relativas do sinal LOE-MC termicamente assistidos a 125 °C em função da temperatura de preaquecimento (10 s) utilizando dose-teste de 10 Gy e (b) sinais TL (2 °C/s) obtidos após estimulação óptica por 500 s e sem estimulação óptica e após um TL até 200 °C para uma dose-teste 50 mGy.



Fonte: Souza, Guzzo e Khoury (2014).

Souza, Guzzo e Khoury (2014) conseguiram evidenciar o efeito do procedimento de sensibilização por alta dose de radiação e tratamento térmico no sinal LOE e conseguiram separar as componentes do sinal. Contudo, a quantidade de medidas foi limitada e não foi possível investigar a influência dos parâmetros de leitura na aquisição do sinal. Cabe destacar que a sensibilidade TL das amostras das procedências utilizadas é muito maior que a sensibilidade LOE. Além disso, utilizaram amostras de quartzo natural que consistiram de placas monocristalinas com as seguintes dimensões: 5x5x1 mm³. A maior parte da literatura trata do sinal LOE do quartzo pulverizado com granulometrias variadas, de maneira geral na ordem de ~100 µm.

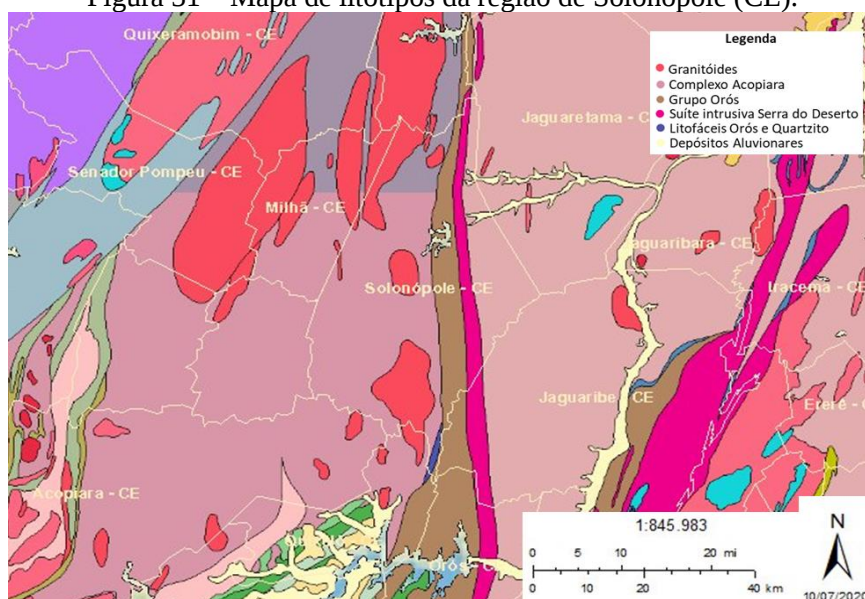
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta características da amostra, procedimentos de sensibilização e de medida do sinal LOE e a maneira como os sinais LOE foram analisados e interpretados.

3.1 Amostra: procedência e preparação

Nesta dissertação foram utilizadas amostras de um bloco de quartzo natural proveniente do pegmatito Mina dos Cavalos, localizado no município de Solonópole (CE). A Figura 31 apresenta um mapa dos litotipos da região de Solonópole (CE). Os pegmatitos dessa região são de heterogêneos e de pequeno porte. Esses pegmatitos estão localizados próximo aos granitóides. O bloco utilizado neste trabalho é o mesmo que deu origem às amostras utilizadas por Souza, Guzzo e Khoury (2014). A partir desse bloco foram preparados dois lotes de quartzo particulado. A adequação granulométrica do primeiro lote foi realizada previamente por Freire (2012) que obteve 38 g na faixa granulométrica 75 x 150 μm . A adequação granulométrica do segundo lote foi realizada pelo autor, que obteve ~10 g na mesma faixa granulométrica. O processo de adequação granulométrica consistiu na fragmentação com almofariz e pistilo de ágata seguido de classificação com peneiras de aço inox. A escolha da faixa granulométrica orientou-se pelo trabalho de Carvalho et al. (2010) que estudou o efeito do tamanho de partícula no sinal TL do quartzo natural sensibilizado por alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos.

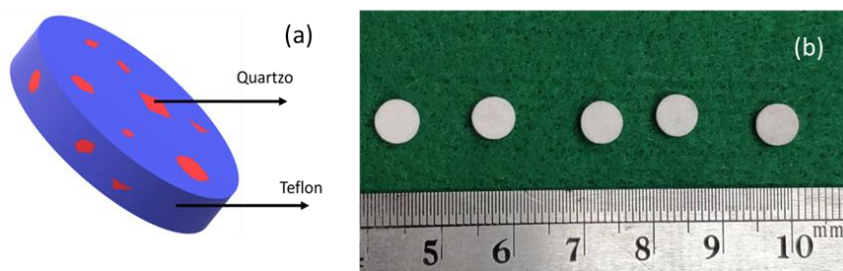
Figura 31 – Mapa de litotipos da região de Solonópolis (CE).



Fonte: adaptado de Serviço Geológico do Brasil.

Os discos de quartzo-teflon foram produzidos utilizando alíquotas de 25 mg de quartzo e 25 mg de teflon. As alíquotas de quartzo-teflon foram homogeneizadas manualmente em um vidro relógio com a ajuda de uma espátula. A mistura homogeneizada foi compactada em uma matriz de aço-inox com auxílio de uma prensa hidráulica *SPECAC 15T* com 1000 kgf por 10 s. A Figura 32 apresenta uma ilustração do disco de quartzo-teflon (a) e alguns discos produzidos (b). Os discos possuem as seguintes dimensões: 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura com massa de aproximadamente 50 mg. Inicialmente havia um lote de cem discos produzidos pelo autor como atividade complementar no programa de iniciação científica no ano de 2016. Durante o período deste trabalho foram produzidos outros trinta discos entre amostras de quartzo natural e sensibilizado, totalizando cento e trinta discos.

Figura 32 - (a) Ilustração do disco de quartzo-teflon e (b) alguns dos discos produzidos.

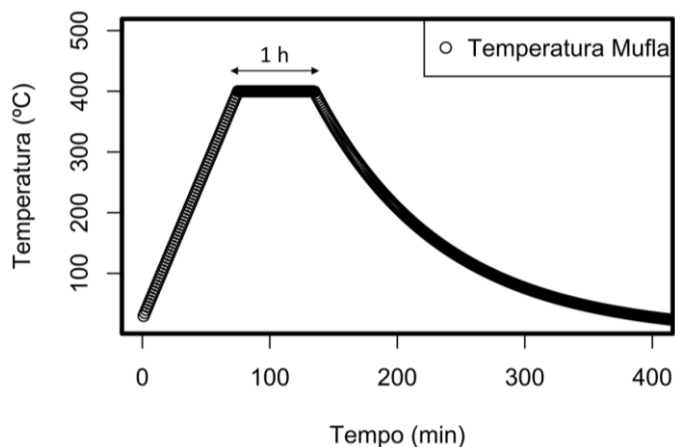


Fonte: o autor (2020).

3.2 Sensibilização

O procedimento de sensibilização do quartzo foi idêntico para os dois lotes. Consistiu da irradiação com alta dose de radiação gama (^{60}Co) e tratamentos térmicos, conforme proposto por Khoury et al. (2008). As amostras foram irradiadas com uma dose de 30 kGy no equipamento *Gammacell 220 Excel*, com uma taxa de dose de $\sim 1,9$ kGy/h (novembro de 2019). Na sequência foram realizados tratamentos térmicos em uma mufla *EDG F3000* que consistiram de um aquecimento com taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e permanência de 60 min nessa temperatura seguido de um resfriamento lento no interior da mufla. Ressalta-se que esse procedimento foi realizado com o quartzo particulado, isto é, antes da produção dos discos de quartzo-teflon. A Figura 33 apresenta a programação utilizada na mufla para realizar os tratamentos térmicos. Esse tratamento foi realizado três vezes com um intervalo de 24 h entre um tratamento e outro.

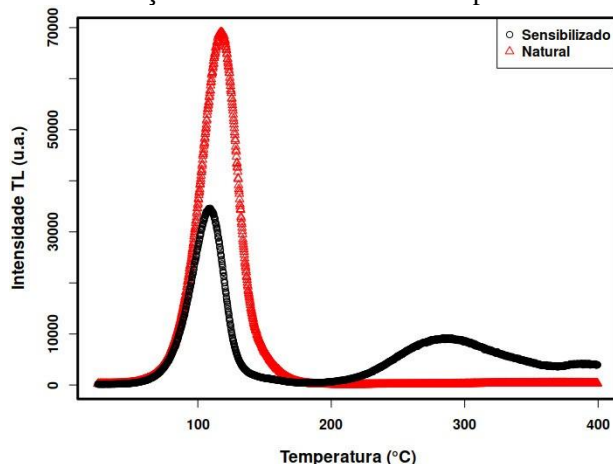
Figura 33 – Programação utilizada na mufla para realizar os tratamentos térmicos do procedimento de sensibilização nas amostras de quartzo.



Fonte: o autor (2020).

A Figura 34 apresenta os sinais TL de uma amostra de quartzo nas condições natural e sensibilizada para uma dose-teste de 500 mGy. É possível observar que o procedimento de sensibilização promoveu o surgimento do pico TL sensibilizado.

Figura 34 – Sinais TL nas condições natural e sensibilizada para uma dose-teste de 500 mGy.

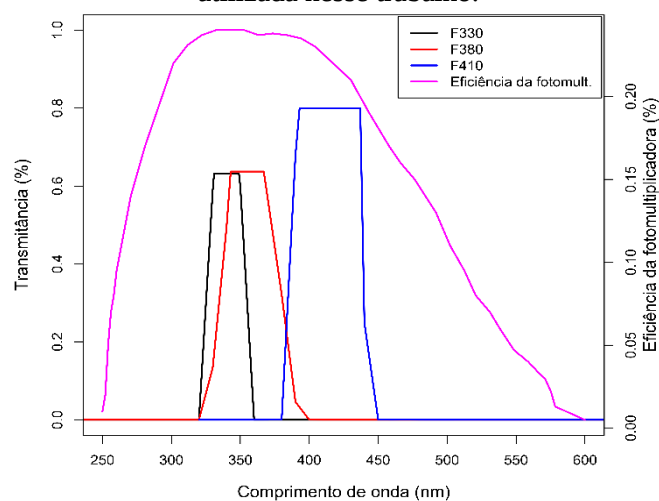


Fonte: o autor (2020).

3.3 Medidas do sinal LOE

As medidas do sinal LOE foram realizadas na leitora automática *Lexsyg Smart*. O equipamento possui uma fonte de radiação beta (^{90}Sr) com taxa de dose de 0,1 Gy/s, conjunto de LEDs azuis (465 ± 5 nm; 100 mW/cm²) e infravermelhos (850 ± 20 nm; 300 mW/cm²) e fotomultiplicadora *HAMAMATSU H7360*. Além das medidas LOE o equipamento é capaz de realizar medidas TL. Foram realizadas medidas LOE-MC e TL. As medidas LOE-MC foram realizadas com estimulação com LEDs azuis. Algumas medidas foram realizadas com LEDs vermelhos. As medidas foram termicamente assistidas a 125 °C. As amostras foram irradiadas com a fonte de radiação disponível na leitora. As medidas com estimulação por luz azul permitem a escolha de dois pacotes de filtros secundários: F330 (340/29 nm) e F380 (360/46 nm). O pacote de filtros F330 é composto pelos filtros *Hoya U340* e *AHF HC*. Já o F380 é composto pelos filtros *Schott-KG 3* e *Delta BP*. A Figura 35 apresenta a transmitância dos pacotes de filtros supracitados e do pacote de filtros F410 (411/51 nm), que está disponível para as medidas TL. As transmitâncias foram obtidas a partir das especificações disponibilizadas pelos fabricantes. As espessuras dos filtros utilizados no equipamento não necessariamente correspondem às disponibilizadas nas especificações, que foram utilizadas para obter as transmitâncias. Portanto, a intensidade da transmitância observada no equipamento pode ser diferente da apresentada na Figura 35. Contudo, é possível observar que entre 342 a 350 nm os pacotes F330 e F380 permitem a passagem da luz, isto é, existe uma certa faixa de comprimento de onda em que os dois pacotes permitem a passagem da luz.

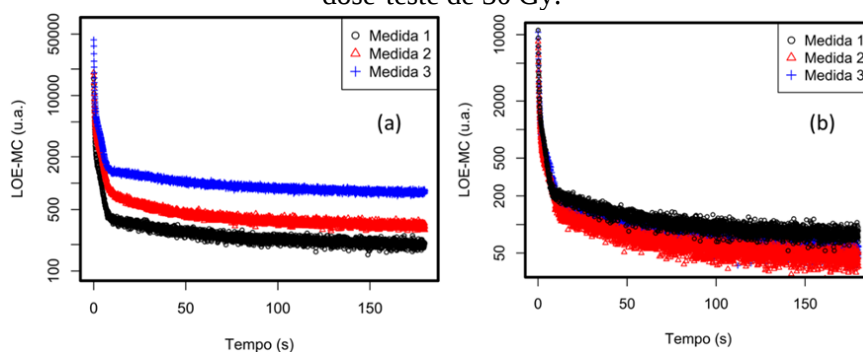
Figura 35 - Transmitância em função do comprimento de onda para os pacotes de filtros da leitora utilizada nesse trabalho.



Fonte: o autor (2020).

Inicialmente percebeu-se que o estímulo luminoso durante a medida não era capaz de realizar o apagamento completo do sinal. Dessa forma, foi utilizado um tratamento térmico de zeramento, chamado de *annealing*, entre uma medida e outra. O procedimento de *annealing* foi o mesmo utilizado por Khoury et al. (2008) em medidas TL e consistiu de um tratamento térmico a 400 °C por 1 h, como ilustrado na Figura 33. A Figura 36 apresenta sinais LOE-MC com o zeramento óptico (a) e com o procedimento de *annealing* (b) para a dose-teste de 30 Gy. Na Figura 36 (a) observa-se um aumento progressivo do sinal à medida que foram realizadas as leituras. Considerando esse aumento progressivo do sinal, decidiu-se utilizar o procedimento de *annealing* supracitado. Após a utilização do procedimento de *annealing* não se observou aumento progressivo do sinal.

Figura 36: Sinais LOE-MC (a) com o zeramento óptico e (b) com o procedimento de *annealing* para a dose-teste de 30 Gy.

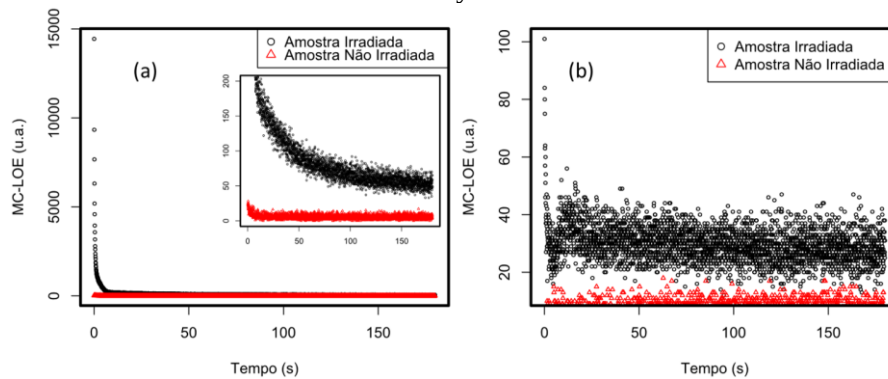


Fonte: o autor (2020).

3.3.1 Parâmetros de leitura do sinal LOE

Com o objetivo de determinar os parâmetros de leitura do sinal LOE-MC em amostras de quartzo sensibilizado que permitam a obtenção de um sinal intenso e adequado para transformações matemáticas do sinal, foram realizadas medidas com o objetivo de avaliar a influência dos seguintes parâmetros: tempo de contagem por canal (*channel time*); potência de estimulação; filtros secundários (posicionados antes da fotomultiplicadora) e temperatura de preaquecimento. Essas medidas foram realizadas utilizando os discos do primeiro lote. A Figura 37 apresenta os sinais LOE-MC característicos de amostras de quartzo sensibilizado (a) e natural (b) que foram irradiadas com dose-teste de 30 Gy e sem dose-teste. Nota-se que a amostra sensibilizada apresenta um sinal bem mais intenso que a natural quando exposta à mesma dose-teste. Por outro lado, o sinal de fundo (*background*), isto é, sinal medido sem dose-teste é similar para as amostras nas condições sensibilizada e natural. Além disso, observa-se que os sinais de fundo possuem baixa intensidade quando comparados ao sinal da amostra sensibilizada.

Figura 37- Sinais LOE-MC característicos de amostras de quartzo (a) sensibilizado e (b) natural com dose-teste de 30 Gy e sem dose-teste.



Fonte: o autor (2020).

Na avaliação do tempo de contagem por canal foram avaliados os seguintes tempos, nesta ordem: 0,1; 0,05; 0,02 e 0,01 s. Considerando a capacidade do equipamento, foram avaliadas as seguintes potências de estimulação: 50, 60, 70 e 80 mW/cm². Outro aspecto avaliado foi a influência do filtro secundário com os pacotes de filtros F330 e F380. A temperatura de preaquecimento é um parâmetro importante para o esvaziamento das armadilhas rasas. Foram avaliados procedimentos de preaquecimento a 150, 200 e 250 °C por 10 s com

taxa de aquecimento de 5 °C/s. Ressalta-se que após o preaquecimento e antes de iniciar as medidas assistidas termicamente à 125 °C as amostras foram resfriadas a temperatura de 25 °C para mitigar qualquer efeito de *lag* térmico.

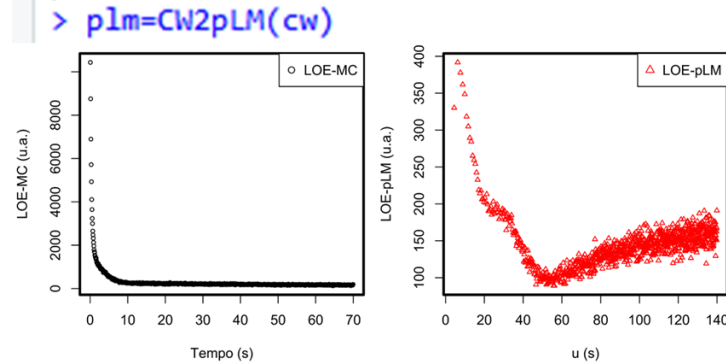
3.4 Análise e interpretação do sinal LOE

Kreutzer et al. (2012) desenvolveram um pacote para análise de dados de luminescência para R, que é um *software* voltado para estatística gráfica e computacional. Esse pacote chama-se *Luminescence* e possui uma série de funções dedicadas ao estudo e caracterização de sinais luminescentes. Por exemplo: importação de dados da leitora; deconvolução de sinais LOE-MC e LOE-LM; transformações matemáticas no sinal, etc. Nas análises e interpretações dos sinais LOE, utilizou-se as funções desse pacote para realizar as análises. Além disso, ressalta-se que o sinal LOE foi interpretado pela cinética de primeira, pois a transformação do sinal LOE-MC para LOE-pLM considera que o sinal ocorre de acordo com essa cinética.

3.4.1 Transformação do sinal LOE-MC

A função do pacote *Luminescence* utilizada para realizar a transformação matemática do sinal LOE-MC para LOE-pLM chama-se *CW2pLM*. Essa função transforma matematicamente o sinal LOE-MC para um sinal LOE-pLM pelo método ponto-a-ponto, que foi proposto por Bulur (1996). Para utilizar essa função basta utilizar o sinal que se deseja transformar como argumento da função. A Figura 38 ilustra o uso da função *CW2pLM* e apresenta os sinais LOE-MC chamado pela variável *cw* e o sinal LOE-pLM equivalente atribuído à variável *plm*. Antes da transformação do sinal foi realizado um tratamento do sinal para obter o sinal LOE-MC líquido. Para tanto, subtraiu-se do sinal a média dos últimos cinco canais.

Figura 38: Exemplo de uso da função CW2pLM e sinais LOE-MC e LOE-pLM equivalentes.

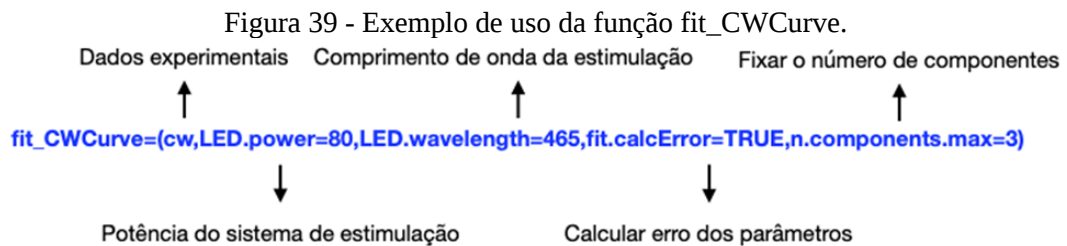


Fonte: o autor (2020).

3.4.2 Número de componentes

Nesta etapa buscou-se caracterizar o sinal LOE obtido experimentalmente pela identificação do número de componentes do sinal das amostras de quartzo sensibilizado e natural.

A função `fit_CWCurve` do pacote *Luminescence* foi utilizada para realizar deconvoluções de sinais LOE-MC. A Figura 39 apresenta um exemplo de uso desta função. O primeiro argumento representa o conjunto de dados experimentais, representado na Figura 39 por `cw`. Além disso, a função permite a utilização de outros argumentos. Por exemplo: comprimento de onda e potência da estimulação e número máximo de componentes.



Fonte: o autor (2020).

A deconvolução é realizada de acordo com a Equação 16. Os valores iniciais utilizados para a deconvolução do sinal são estimados pela própria função, atualmente não há opção de ajustar esses valores. Os argumentos de comprimento de onda e potência de estimulação são utilizados para calcular as seções de choque de fotoionização. A função não permite determinar o número exato de componentes que compõe o sinal; o argumento `n.components.max` permite

apenas limitar o número máximo de componentes. Essa função retorna uma resposta numérica e uma gráfica.

$$y = I_{01}\lambda_1 e^{\lambda_1 x} + \dots + I_{0i}\lambda_i e^{\lambda_i x}; 1 < i < 8 \quad (16)$$

Em que λ corresponde a probabilidade de desarmadilhamento, que é equivalente a $1/\tau$ e I_0 se relaciona com a concentração inicial de portadores de carga armadilhados.

A Figura 40 apresenta a resposta numérica da função *fit_CWCurve*. É possível observar que a função retorna os valores obtidos da deconvolução na forma de uma tabela. A tabela apresenta os valores de I_0 e λ com os respectivos erros e os valores das seções de choque de fotoionização para cada uma das componentes. Sendo c1, c2 e c3 as três componentes obtidas pela deconvolução. Além disso, a função retorna um parâmetro chamado pseudo R^2 que pode ser utilizado para avaliar a qualidade do ajuste entre o modelo e o sinal experimental. A Equação 17 é utilizada para calcular esse parâmetro.

Figura 40 - Resposta numérica da função *fit_CWCurve*.

```
[fit_CWCurve()]

Fitting was finally done using a 3-component function (max=3):
-----
y ~ I0.1 * lambda.1 * exp(-lambda.1 * x) + I0.2 * lambda.2 * exp(-lambda.2 * x)

      I0      I0.error      lambda lambda.error      cs cs.rel
c1  415.5899   6.603497  3.950898976  0.0628332491  2.109744e-17  1.0000
c2   876.8806   9.407310  0.463918947  0.0098769384  2.477284e-18  0.1174
c3  5329.3658  158.739551  0.005401923  0.0002421997  2.884577e-20  0.0014
(errors quoted as 1-sigma values)
-----
pseudo-R^2 = 0.993
```

Fonte: o autor (2020).

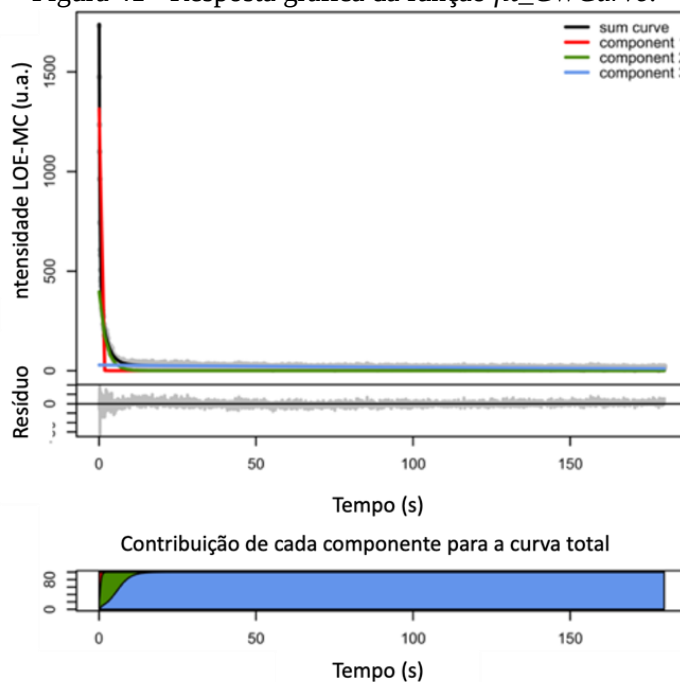
$$pseudoR^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (17)$$

Em que y_i representa o valor de contagens do canal i , $\hat{y}_i$ o valor de contagens previsto pelo modelo e $\bar{y}$ é a média aritmética dos valores experimentais.

A Figura 41 apresenta a resposta gráfica da função *fit_CWCurve*. A resposta gráfica apresenta o gráfico principal que contém os dados utilizados como argumento na cor cinza, a curva que representa a soma das componentes na cor preta, e as demais representam as componentes isoladas. Abaixo do gráfico principal temos o gráfico do resíduo, que permite

observar os tempos em que ocorrem as diferenças entre o modelo e os dados experimentais. O último gráfico apresenta a contribuição de cada componente para a soma das componentes em função do tempo.

Figura 41 - Resposta gráfica da função *fit_CWCurve*.



Fonte: o autor (2020).

A deconvolução do sinal LOE-pLM obtido com a função *CW2pLM* foi realizada com outra função do pacote *Luminescence* chamada *fit_LMCurve*. A Figura 42 apresenta um exemplo do uso da função *fit_LMCurve* e sua resposta numérica. O primeiro argumento utilizado são os dados obtidos da transformação matemática. O segundo argumento apresentado, chamado *start_values* consiste de um vetor com pares (x_{mi} ; I_{mi}) que correspondem à intensidade máxima do pico e o tempo em que ocorre a intensidade máxima; no exemplo, trata-se da variável *inicial*. Esses valores são utilizados como parâmetros de inicialização para a deconvolução. Caso não sejam fornecidos os parâmetros de inicialização e se utilize do argumento *fit.advanced=TRUE*, a função realizará automaticamente a determinação dos parâmetros de inicialização aplicando tentativas estocásticas a partir de valores de x_m e I_m que foram calculados a partir de valores de desarmadilhamento obtidos por Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003). Essa função permite ainda determinar o número de componentes do sinal, utilizando o argumento *n.components=k*, em que k corresponde ao número de componentes

desejado. Também é possível informar o comprimento de onda e potência de estimulação para o cálculo da seção de choque de fotoionização. Além disso, é possível informar se o conjunto de dados corresponde a um sinal LOE-LM ou LOE-pLM utilizando o argumento *input.dataType*. A resposta numérica apresenta o modelo de acordo com as equações propostas por Kitis e Pagonis (2008) e Bulur (1996). Também apresenta o parâmetro pseudo R^2 , que é calculado conforme a Equação 17.

Figura 42 - Exemplo do uso da função *fit_LMCurve* e a resposta numérica obtida.

```
fit_LMCurve(plm,start_values=inicial,log="x",LED.power=80,LED.wavele
ngth=465,input.dataType="pLM",n.components = 3)
[fit_LMCurve()]

Fitting was done using a 3-component function:

      xm1      xm2      xm3      Im1      Im2      Im3
6.124192 18.902850 143.881195 281.749228 169.499890 158.849064

(equation used for fitting according Kitis & Pagonis, 2008)
Waiting for profiling to be done...
-----
(1) Corresponding values according the equation in Bulur, 1996 for b and n0:

b1 = 3.730097e+00 +/- 2.131061e-01
n01 = 2.844846e+03 +/- 1.978347e+02

b2 = 3.915283e-01 +/- 1.246782e-02
n02 = 5.282554e+03 +/- 2.426049e+02

b3 = 6.757867e-03 +/- 3.19992e-04
n03 = 3.768217e+04 +/- 1.293545e+03

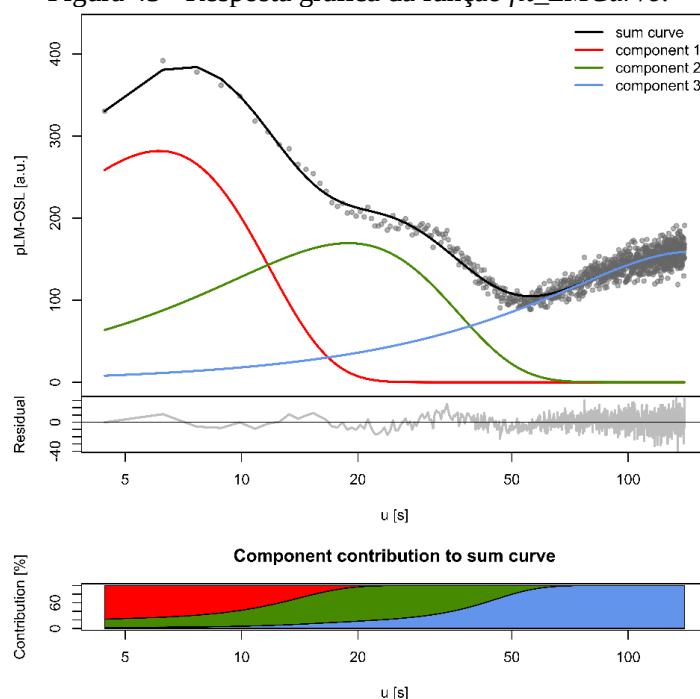
cs from component.1 = 1.992e-17 cm^2    >> relative: 1
cs from component.2 = 2.091e-18 cm^2    >> relative: 0.105
cs from component.3 = 3.609e-20 cm^2    >> relative: 0.0018

(stimulation intensity value used for calculation: 1.872692e+17 1/s 1/cm^2)
(errors quoted as 1-sigma uncertainties)
-----

pseudo-R^2 = 0.8867
```

Fonte: o autor (2020).

A Figura 43 apresenta a resposta gráfica da função *fit_LMCurve*. No primeiro gráfico, os pontos cinza representam o sinal LOE-pLM utilizados como entrada, a linha preta representa a soma das componentes e as demais linhas representam as componentes isoladas. No segundo gráfico é apresentado o resíduo em função do tempo. Por fim, é apresentada a contribuição das componentes para o sinal total em função do tempo.

Figura 43 - Resposta gráfica da função *fit_LMCurve*.

Fonte: o autor (2020).

3.4.3 Simulação por modelos cinéticos

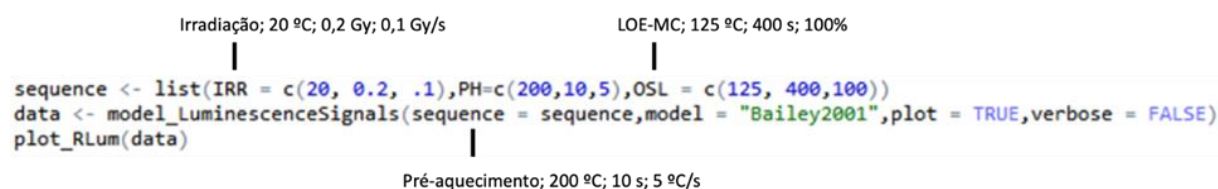
Nesta etapa foi utilizado o pacote *RLumModel* proposto por Friedrich, Kreutzer e Schmidt (2016). Esse pacote permite simular algumas etapas dos procedimentos de excitação e leitura do sinal luminescente; por exemplo: procedimentos de irradiação, preaquecimento e medidas LOE-MC, LOE-LM e TL de acordo com modelos cinéticos. Atualmente o pacote oferece modelos cinéticos para quartzo e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. Para o quartzo destaca-se a possibilidade de realizar simulações com os modelos cinéticos propostos por Bailey (2001), Bailey (2004) e Pagonis et al. (2008). As simulações foram realizadas com o objetivo de verificar se os modelos cinéticos disponíveis na literatura são capazes de descrever o comportamento observado experimentalmente em amostras de quartzo sensibilizado utilizado nesse trabalho.

O pacote *RLumModel* oferece a opção de realizar as simulações com os seguintes modelos cinéticos: Bailey (2001), Bailey (2002), Bailey (2004), Pagonis, Chen e Wintle (2007) e Pagonis et al. (2008). Os modelos cinéticos de Bailey (2001), Pagonis et al (2007) Pagonis et al (2008) não apresentam níveis de energia associados à componentes lentas do sinal LOE. Como observado anteriormente, as amostras de quartzo sensibilizado utilizadas nesse trabalho apresentam pelo menos uma componente lenta. Dessa forma, os modelos cinéticos propostos

por Bailey (2002) e Bailey (2004) estão mais de acordo com os resultados experimentais observados anteriormente para o quartzo de Solonópole. Considerando que o modelo Bailey (2004) foi um aprimoramento do modelo de Bailey (2001), as simulações foram realizadas utilizando apenas o modelo de Bailey (2004). Além disso, foi necessário utilizar o argumento *simulate_sample_history=TRUE* para evitar que fossem incluídos os parâmetros relacionados às concentrações de portadores de carga associadas ao processo geológico das amostras, proposto por Bailey (2004). Esse argumento permite que a simulação seja realizada sem processos prévios de irradiação e exposição à luz.

A Figura 44 apresenta a sequência de comandos utilizados para realizar a simulação. Nesse caso, a sequência consistiu de três etapas: irradiação, preaquecimento e leitura LOE-MC. Para simular a irradiação são fornecidas três informações: temperatura (°C), dose-teste (Gy) e taxa de dose (Gy/s). Para o preaquecimento as informações são: temperatura (°C), duração (s) e taxa de aquecimento (°C/s). Para a leitura LOE-MC os parâmetros são: temperatura da leitura (°C), duração (s) e potência de estimulação (%). Para a potência de estimulação, 100% representa uma estimulação de 20 mW/cm². Dessa forma, para uma potência de estimulação de 40 mW/cm² devemos utilizar o valor de 200%.

Figura 44 - Sequência de comandos utilizados para realizar a simulação do sinal LOE por meio de modelos cinéticos.

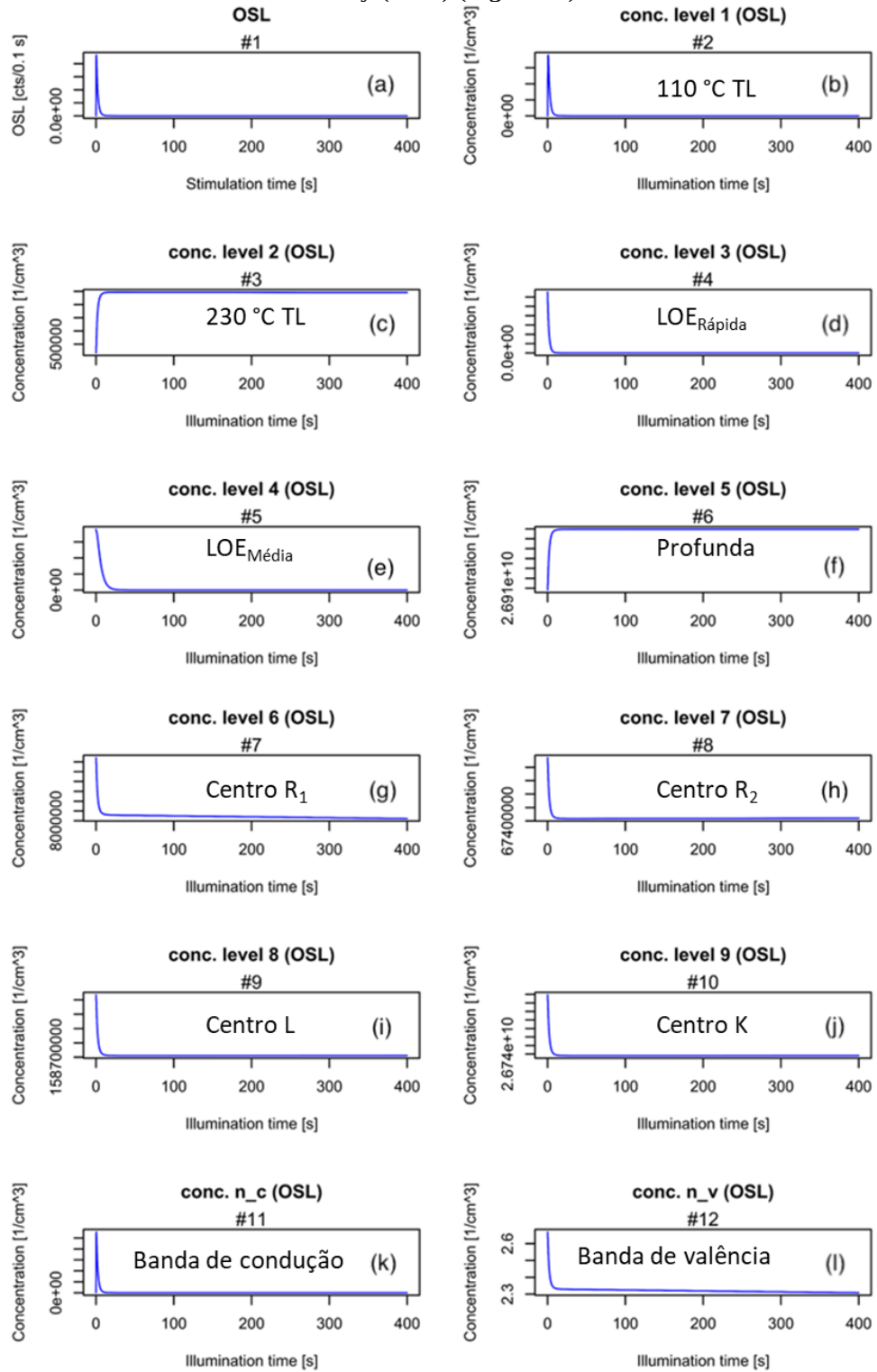


```
sequence <- list(IRR = c(20, 0.2, .1), PH=c(200,10,5), OSL = c(125, 400,100))
data <- model_LuminescenceSignals(sequence = sequence,model = "Bailey2001",plot = TRUE,verbose = FALSE)
plot_RLum(data)
```

Fonte: o autor (2020).

A Figura 45 apresenta a resposta obtida a partir da sequência de simulação apresentada na Figura 44. É possível observar o sinal LOE-MC obtido (a), a variação das concentrações de portadores de cargas em cada um dos níveis de energia que compõe o modelo cinético de Bailey (2001) (b; c; d; e; f; g; h; i e j) e concentração de portadores de carga nas bandas de valência e condução (k e l).

Figura 45 - Resposta obtida de uma simulação utilizando o modelo de Bailey (2001): (a) sinal LOE-MC e (b) respectivas variações das concentrações de cargas nas armadilhas descrita no modelo de Bailey (2001) (Figura 19).



Fonte: o autor (2020).

3.5 Reprodutibilidade do sinal LOE

O estudo da reprodutibilidade do sinal LOE foi realizado com os discos do segundo lote. Para tanto, os discos foram submetidos a mesma sequência de medida por três vezes. A sequência consistiu de irradiação com uma dose-teste de 30 Gy de radiação beta. Na sequência foi realizado um preaquecimento a 200 °C por 10 s. Por fim, foi realizada a medida LOE-MC com potência de estimulação de 80 mW/cm², termicamente assistida a 125 °C, tempo de contagem por canal de 0,05 s e foi utilizado o pacote de filtros secundários F380. Entre as medidas foi realizado o procedimento de *annealing* para realizar o apagamento do sinal residual. Nesta etapa, a resposta LOE foi tomada como a soma dos dez primeiros canais.

3.6 Intensidade LOE em função da dose

Nesta etapa as amostras foram irradiadas com as seguintes doses-teste: 30; 5; 10; 20; 1; 0,5; 5 e 40 Gy de radiação beta (⁹⁰Sr) disponível na própria leitora, nesta ordem. Foram obtidos sinais LOE-MC precedidos de procedimento de preaquecimento a 200 °C por 10 s. As leituras foram obtidas com tempo de contagem por canal de 0,05 s, termicamente assistido a 125 °C e pacote de filtros secundários F380. Nessa etapa foram avaliados os seguintes procedimentos de cálculo da resposta LOE: soma dos dez primeiros canais, sinal das componentes isoladas e sinal total (soma de todas as componentes).

No cálculo da resposta LOE da soma dos primeiros dez canais foi utilizado o sinal LOE-MC. Para os sinais totais e componentes isoladas foram utilizados os sinais LOE-pLM. A resposta das componentes isoladas foi calculada a partir da integral de cada uma das componentes. Já o sinal total foi calculado pela integral do sinal LOE-pLM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta medidas LOE e TL do cristal proveniente da Mina dos Cavalos (Solonópole - CE) sensibilizado por alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos. Inicialmente foi realizado o estudo para avaliar a influência dos parâmetros de leitura (tempo de contagem por canal, temperatura de preaquecimento, potência de estimulação e filtro secundário) na aquisição do sinal LOE. Após a determinação dos parâmetros de leitura, foi realizado o estudo da reprodutibilidade do sinal LOE do quartzo sensibilizado. Na sequência foi realizada a caracterização do sinal LOE através da determinação do número de componentes e suas respectivas seções de choque de fotoionização. Caracterizou-se a curva de resposta em função da dose-teste de irradiação considerando diferentes procedimentos para o cálculo da intensidade LOE. Ainda neste capítulo, foi realizada uma comparação de sinais obtidos experimentalmente com um dos modelos cinéticos apresentado na revisão de literatura. Por fim, foi realizada a comparação das características dos sinais LOE do quartzo em estudo nas condições natural e sensibilizada.

4.1 Definição dos parâmetros de leitura

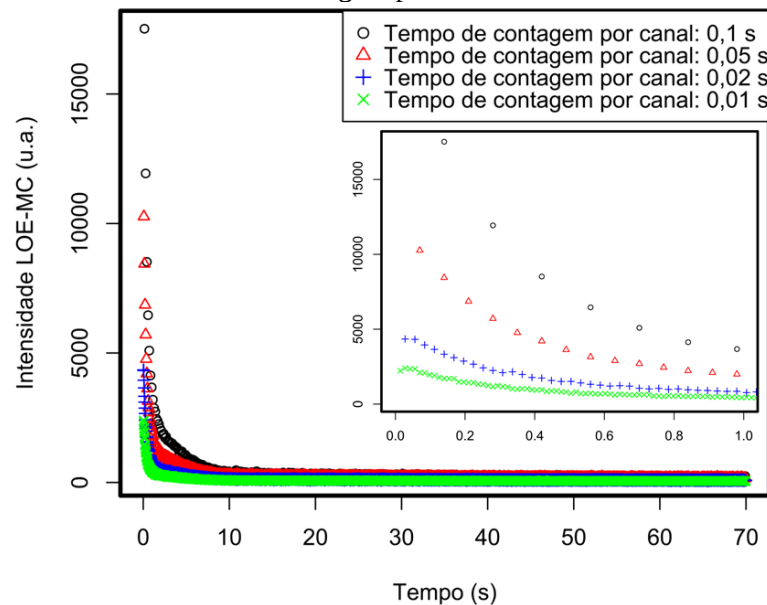
As medidas do sinal LOE são bastante sensíveis em relação aos parâmetros de leitura. Rawat et al (2014) apontam a possibilidade de diminuir a dose mínima detectável até ~100 vezes com a otimização dos parâmetros de leitura. Considerando a escassa literatura sobre o sinal LOE do quartzo sensibilizado com o procedimento de alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos, foi necessário realizar um estudo da influência desses parâmetros no sinal LOE da amostra em estudo. Os parâmetros de leitura avaliados foram: tempo de contagem por canal, potência do sistema de estimulação e pacotes de filtros. No estudo da definição dos parâmetros de leitura foram utilizados os discos quartzo-teflon do primeiro lote.

4.1.1 Tempo de contagem por canal

Foram realizados ensaios com os seguintes tempos de contagem por canal: 0,01; 0,02; 0,05 e 0,1 s em um disco de quartzo sensibilizado com potência de estimulação de 80 mW/cm² por 70 s, termicamente assistida a 125 °C com o pacote de filtros F380 e dose-teste de 20 Gy.

Após a irradiação e anterior à leitura foi realizado um preaquecimento a 200 °C por 10 s. A Figura 46 apresenta sinais LOE-MC obtidos com diferentes tempos de contagem por canal. Não é possível observar mudança na forma do sinal em função do tempo de contagem por canal. A resolução do sinal é melhorada com a redução do tempo de contagem por canal. Contudo, à medida que diminuimos o tempo de contagem por canal foi observado uma diminuição da intensidade do sinal nos primeiros 10 s da leitura.

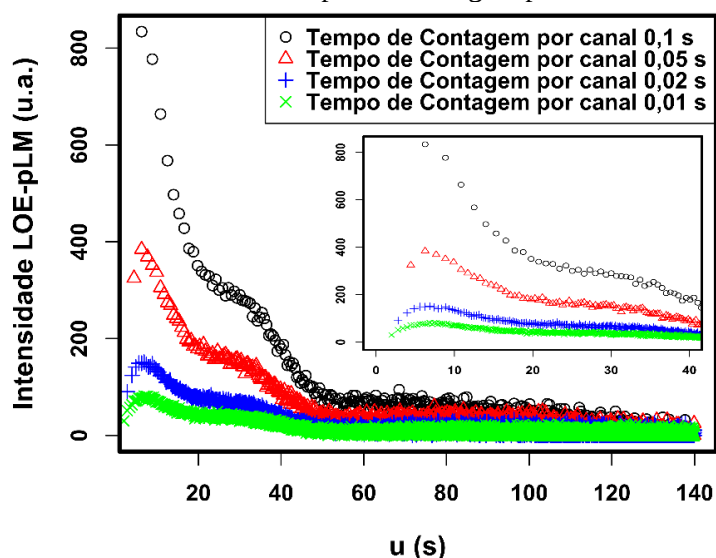
Figura 46 - Sinais LOE-MC de um disco de quartzo sensibilizado obtidos com diferentes tempos de contagem por canal.



Fonte: o autor (2020).

Os sinais LOE-MC serão utilizados para obtenção dos sinais LOE-pLM. Logo, é necessário observar que Bulur (2000) aponta que na transformação do domínio do tempo t para u pela Equação 15 há perda considerável dessa resolução. A Figura 47 apresenta os sinais LOE-pLM obtidos pela transformação dos sinais LOE-MC medidos com diferentes tempos de contagem por canal, apresentados na Figura 46. Nota-se que para o tempo de contagem por canal de 0,1 s a primeira componente não é bem definida. Somado a isso, há uma recomendação na documentação da função *CW2pLM* do pacote *Luminescence* (<https://github.com/cran/Luminescence/blob/master/R/CW2pLM.R>) para utilização de uma resolução de pelo menos 0,05 s/canal. Portanto, considerando que o tempo de contagem por canal menor acarretará diminuição do sinal e o interesse de transformar os sinais LOE-MC em LOE-pLM para doses-teste menores, o tempo de contagem por canal escolhido foi de 0,05 s.

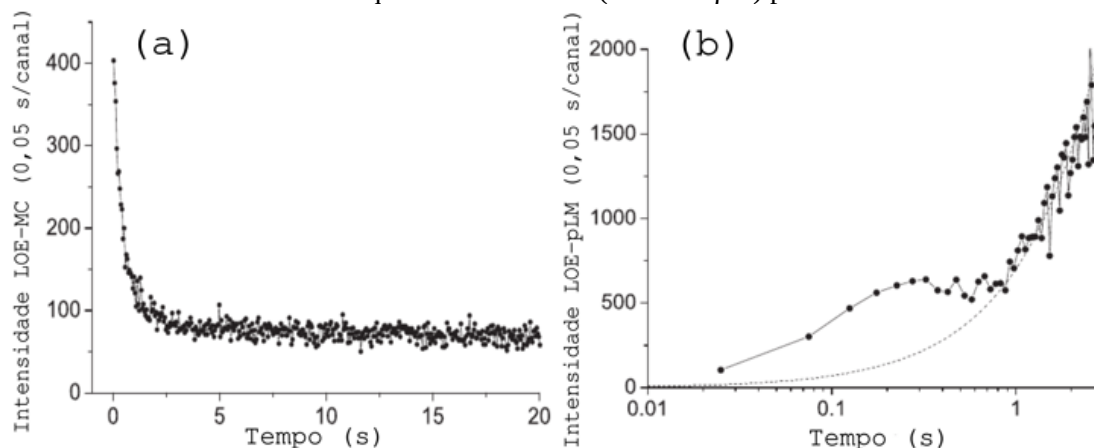
Figura 47 - Sinais LOE-pLM obtidos pela transformação dos sinais LOE-MC da Figura 14 medidos com diferentes tempos de contagem por canal.



Fonte: o autor (2020).

Bos e Wallinga (2012) realizaram uma série de medidas em amostra de quartzo. Um dos objetivos do trabalho foi mostrar que é preferível trabalhar com sinais LOE-MC transformados matematicamente do que modular a estimulação durante a medida. Os autores realizaram medidas utilizando tempos de contagem por canal de 0,01; 0,02; 0,05 e 0,1 s. A Figura 48 apresenta um sinal LOE-MC (a) obtido da amostra de quartzo sedimentar proveniente do sudeste da Espanha (*NCL-2108074*) com a seguinte granulometria: 180 – 212 μm . A leitura foi termicamente assistida a 125 °C com tempo de contagem por canal de 0,05 s para uma dose-teste de 18 Gy de radiação beta e seu sinal equivalente LOE-pLM (b). Na Figura 48 (b), que mostra o sinal pLM, a linha pontilhada representa a componente lenta. Comparando os sinais apresentados na Figura 47 e Figura 48 (b) observa-se que os sinais da Figura 47 decrescem ao longo do tempo, o que não ocorre com o sinal da Figura 48 (b). Bos e Wallinga (2012) atribuem esse aumento do sinal na porção final à presença de uma componente lenta intensa. Dessa forma, esse resultado sugere que os sinais obtidos a partir dos discos de quartzo sensibilizado possuem componentes rápida ou ultrarrápida intensas.

Figura 48 - (a) Sinal LOE-MC medido com tempo de contagem por canal de 0,05 s e (b) sinal LOE-pLM obtidos de uma amostra de quartzo sedimentar (180-212 μm) para uma dose-teste de 18 Gy.



Fonte: Adaptada de Bos e Wallinga (2012).

4.1.2 Temperatura de preaquecimento

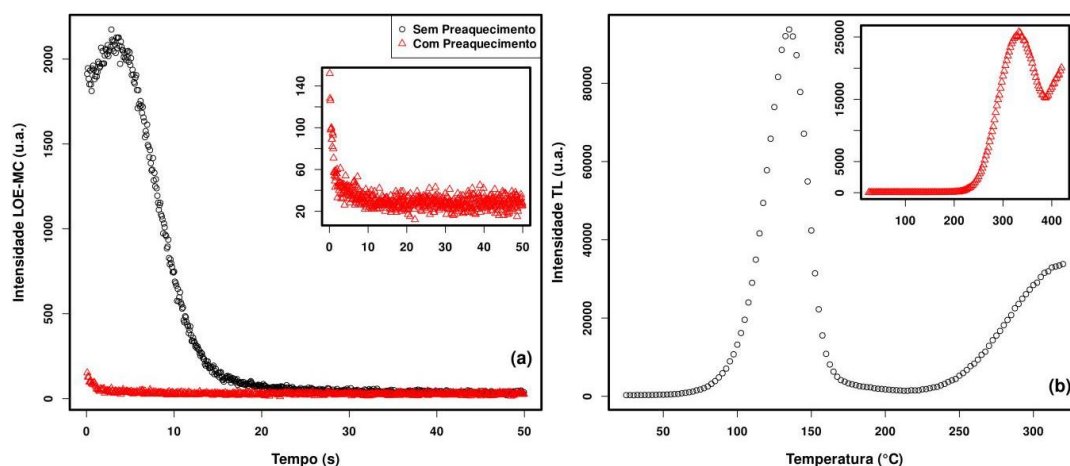
O procedimento de preaquecimento é realizado com o objetivo de esvaziar os portadores de carga associados às armadilhas rasas. Dessa forma, a escolha da temperatura de preaquecimento é fundamental para atingir esse objetivo. A Figura 49 apresenta os sinais LOE-MC (a) obtidos com o preaquecimento a 200 °C por 10 s e sem o procedimento de preaquecimento e sinais TL (b) obtidos com taxa de aquecimento de 5 °C/s. No detalhe desta figura, é mostrado o sinal que foi obtido após um preaquecimento a 200 °C por 10 s até a temperatura de 425 °C de um disco irradiado com dose-teste de 500 mGy. Os sinais LOE-MC foram obtidos com o tempo de contagem por canal de 0,05 s, potência de estimulação de 50 mW/cm², pacote de filtros F380 (bastante semelhante ao utilizado na aquisição do sinal TL) e as medidas foram termicamente assistidas à 125 °C. Na Figura 49 (a) observa-se que o sinal LOE obtido sem o procedimento de preaquecimento apresenta comportamento semelhante ao descrito por Yukihiro e McKeever (2011) para a presença de armadilhas rasas, isto é, um aumento inicial do sinal seguido de um decaimento do tipo exponencial. De acordo com esse e outros trabalhos, esse comportamento está associado a transferência de carga das armadilhas profundas (*deep traps*) para as armadilhas rasas (*shallow traps*). As armadilhas rasas podem estar associadas tanto a luminescência térmica quanto óptica. Por esse motivo, quando realizamos uma leitura LOE termicamente assistida sem realizar previamente o procedimento de preaquecimento observa-se aumento do sinal LOE até o momento em que as armadilhas rasas estejam esvaziadas. Ainda, devido à temperatura em que a medida foi realizada (125 °C),

não ocorre re-armadilhamento, permitindo observar o decréscimo exponencial do sinal LOE. Além disso, Yukihiro (2001) sugere que esse crescimento inicial do sinal LOE está relacionado à presença armadilhas rasas, que são termicamente instáveis na temperatura em que o sinal LOE é medido. Dessa forma, acredita-se que o efeito combinado do preaquecimento (esvaziando os níveis de energia associados a armadilhas rasas) e leituras termicamente assistidas (eliminando o re-armadilhamento) o efeito das armadilhas rasas é eliminado.

Observando os sinais LOE (Figura 49 (a)) e o sinal TL (Figura 49 (b)) da mesma amostra acredita-se que o sinal LOE sem preaquecimento esteja relacionado com o pico TL a 110 °C, pois o sinal foi obtido a 125 °C e quando a medida LOE é realizada após o preaquecimento não ocorre aumento inicial no sinal. Nas medidas realizadas após o preaquecimento (200 °C por 10 s), as armadilhas rasas associadas ao pico TL a 110 °C são esvaziadas antes da realização da medida.

Nos sinais da Figura 49 percebe-se também que o sinal TL é consideravelmente mais intenso do que o sinal LOE. Ainda na Figura 49 (b) no detalhe é possível notar o pico TL a ~320 °C (pico sensibilizado) mostrado por Carvalho et al (2012) na temperatura de ~310 °C. O pico TL sensibilizado em amostras monocristalinas ocorre a ~280 °C, conforme mostra Souza et al. (2010). Esse avanço do pico TL sensibilizado nas amostras em pó é explicado pela presença de teflon nos discos, que atua como um isolante térmico. A diferença observada entre as medidas obtidas por Carvalho et al. (2012) e as apresentadas neste trabalho pode ser explicada pela diferença entre as leitoras e taxas de aquecimentos diferentes. As medidas TL de Carvalho et al. (2012) foram obtidas com a leitora 3500 Harshaw e nesse equipamento as amostras são posicionadas diretamente na bandeja de aquecimento. Nas medidas com a leitora Lexsyg Smart, as amostras são posicionadas em um suporte e, portanto, existe um meio entre a amostra e o aquecedor. Além disso, Carvalho et al. (2012) utilizou uma taxa de aquecimento de 2 °C/s e nas medidas apresentadas na Figura 49 (b) foi utilizada uma taxa de 5 °C/s. Portanto, ressalta-se que esse pico não corresponde ao pico TL clássico do quartzo a 325 °C. Destaca-se que a alta sensibilidade TL dificultou a avaliação do sinal TL residual, pois as intensidades das luminescências são distintas, isto é, o efeito TL ocorre para doses-teste da ordem de mGy, enquanto para a LOE as doses-teste são da ordem de Gy.

Figura 49 - (a) Sinais LOE-MC obtidos com o procedimento de preaquecimento a 200 °C por 10 s e sem o procedimento de preaquecimento e (b) sinais TL obtidos com taxa de aquecimento de 5 °C/s. No detalhe (b): sinal TL obtido após preaquecimento a 200 °C por 10 s até a temperatura de 425 °C de um disco de quartzo irradiado com dose-teste de 500 mGy.



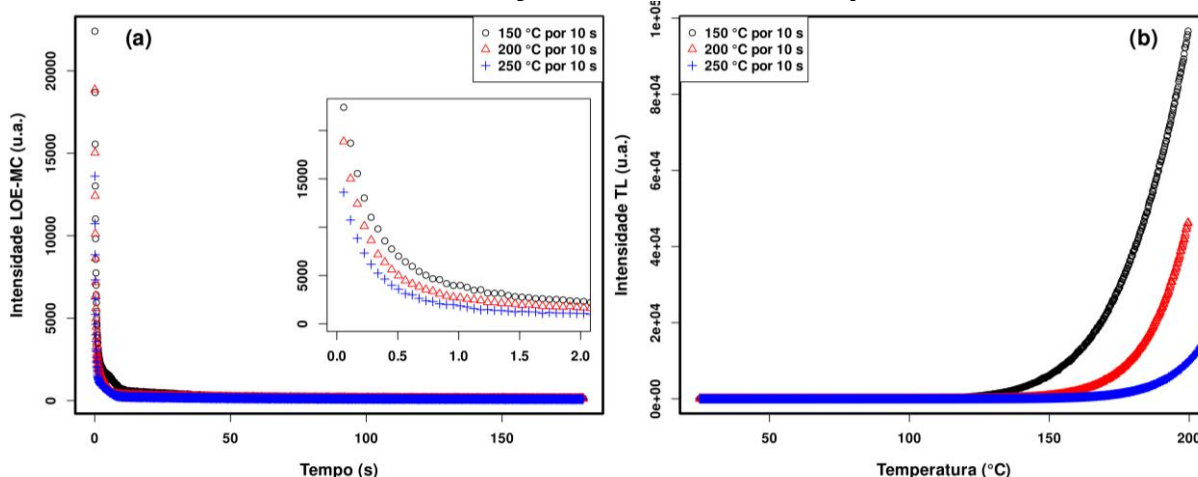
Fonte: o autor (2020).

Na sequência foi avaliado o efeito da temperatura de preaquecimento no sinal LOE-MC e TL. A Figura 50 apresenta os sinais LOE-MC e TL obtidos após preaquecimento a 150, 200 e 250 °C por 10 s para uma dose-teste de 30 Gy. As medidas LOE foram realizadas com potência de estimulação de 80 mW/cm² e termicamente assistidas à 125 °C. É possível observar na Figura 50 (a) que à medida que a temperatura de preaquecimento aumenta a intensidade do sinal LOE decresce. Considerando a resposta LOE-MC como a soma dos dez primeiros canais, temos uma redução de 22% da resposta para a temperatura de preaquecimento de 200 °C e de 44% para 250 °C. Não foi possível identificar mudança na forma do sinal LOE-MC em função da temperatura de preaquecimento.

Com o objetivo de avaliar o efeito do procedimento de preaquecimento nas armadilhas rasas (responsáveis pelo pico TL a 110 °C) foram realizadas medidas TL após o procedimento o preaquecimento. A Figura 50 (b) apresenta sinais TL obtidos com taxa de aquecimento de 2 °C/s até 200 °C. Observa-se a diminuição do sinal à medida que a temperatura de preaquecimento aumenta. Pelo cálculo área abaixo da curva, a redução foi de 66% para a temperatura de preaquecimento de 200 °C e 91% para a temperatura de 250 °C. Esse resultado indica uma relação entre o pico TL sensibilizado e o sinal LOE. Pois, sabe-se que o pico TL sensibilizado ocorre a ~280 °C em amostras cristalinas e que devido ao efeito de defasagem térmico se manifesta em temperatura mais alta em amostras policristalinas. No preaquecimento a amostra é submetida à temperatura pelo tempo de 10 s e a defasagem térmica é mitigada.

Acredita-se que parte dos portadores de carga associados ao pico TL sensibilizado são desarmadilhados. Dessa forma, à medida que há diminuição do pico TL observa-se também uma diminuição do sinal LOE.

Figura 50 - (a) Sinais LOE-MC termicamente assistidos a 125 °C e (b) sinais TL obtidos após procedimento de preaquecimento a 150, 200 e 250 °C por 10 s de uma amostra de quartzo sensibilizado para uma dose-teste de 30 Gy.



Fonte: o autor (2020).

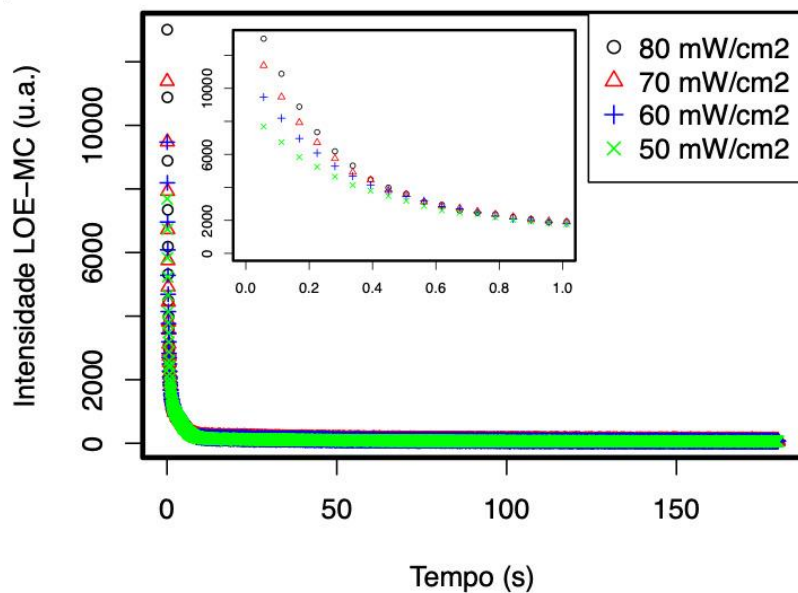
Wintle e Murray (1998) apresentaram um resumo dos procedimentos de preaquecimento aplicados à datação até então utilizados. Os autores pontuam a necessidade de ajustar o procedimento de preaquecimento para cada amostra. Wintle e Murray (1998) recomendam na sequência do protocolo SAR um preaquecimento com temperatura entre 160 e 300 °C por 10 s. Dessa forma, a temperatura de preaquecimento de 200 °C foi escolhida considerando que essa temperatura garante que não ocorra contribuição das armadilhas rasas no sinal LOE-MC pela ausência de picos TL de baixa temperatura após o procedimento com essa temperatura. Além disso, essa temperatura proporciona um sinal LOE-MC bem definido e com o dobro do sinal caso utilizássemos a temperatura de 250 °C.

4.1.3 Potência de estimulação

A Figura 51 apresenta os sinais LOE-MC obtidos com as seguintes potências de estimulação: 50, 60, 70 e 80 mW/cm², dose-teste de 30 Gy, preaquecimento a 200 °C por 10 s, tempo de contagem por canal de 0,05 s e pacote de filtros secundários F380. Como esperado, foi observado diminuição da intensidade do sinal com a diminuição da potência de estimulação.

Considerando a resposta LOE-MC como a soma dos 10 primeiros canais, a redução do sinal foi de 30% para a potência de 50 mW/cm² em relação ao obtido com 80 mW/cm². A inspeção visual das curvas não permite observar diferenças em relação à forma do sinal. Desta forma, foram realizadas deconvoluções dos sinais LOE-MC obtidos de quatro discos de quartzo sensibilizado. Esses sinais permitiram avaliar as constantes de decaimento e as frações de contribuição de cada componente nos sinais LOE-MC.

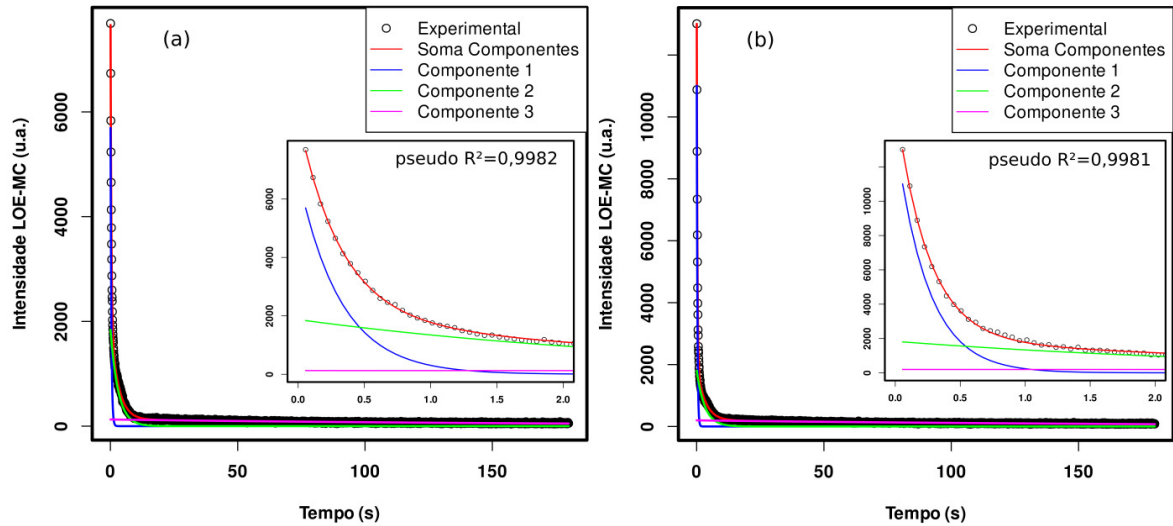
Figura 51 - Sinais LOE-MC obtidos com as seguintes potências de estimulação: 50, 60, 70 e 80 mW/cm² e dose-teste de 30 Gy.



Fonte: o autor (2020).

A Figura 52 apresenta os sinais LOE-MC característicos obtidos com as potências de estimulação de 50 (a) e 80 (b) mW/cm² deconvoluídos, considerando um sinal composto por 3 componentes de primeira ordem. Um dos resultados obtidos com as deconvoluções foi a constante de decaimento (τ) de cada uma das componentes do sinal. Nota-se que a deconvolução foi capaz de descrever o sinal observado experimentalmente. O parâmetro pseudo R^2 foi bastante semelhante para os sinais analisados.

Figura 52 - Sinais LOE-MC obtidos com as potências de estimulação de (a) 50 e (b) 80 mW/cm² deconvoluídos considerando um sinal composto por 3 componentes.



Fonte: o autor (2020).

A Tabela 6 apresenta a média e o desvio-padrão das constantes de decaimento (τ) em função da potência de estimulação. Nota-se que o aumento da potência de estimulação resultou em uma diminuição progressiva da constante de decaimento das três componentes. A Equação abaixo apresenta a relação entre a constante de decaimento, a probabilidade de desarmadilhamento (p), a seção de choque de fotoionização (σ) e a potência de estimulação (ϕ):

$$\frac{1}{\tau} = p = \sigma \times \phi \quad (18)$$

Portanto, com o aumento da potência de estimulação é esperado uma diminuição da constante de decaimento para armadilhas com a mesma seção de choque.

A Tabela 7 apresenta a média e o desvio-padrão da fração de contribuição (f_c) de cada uma das componentes em relação ao sinal total em função da potência de estimulação. Observa-se que o aumento na potência de estimulação resulta em aumento de contribuição das componentes 1 e 3 e uma diminuição da contribuição da componente 2. Observa-se que a

contribuição da componente 1, da ordem de 20%, foi a que menos variou em função da potência de estimulação.

Tabela 6 - Média e desvio-padrão das constantes de decaimento (τ) de cada componente dos sinais LOE-MC obtidos em função da potência de estimulação para quatro discos de quartzo sensibilizado irradiados com 30 Gy.

Componente	τ (s)			
	50 (mW/cm ²)	60 (mW/cm ²)	70 (mW/cm ²)	80 (mW/cm ²)
1	0,3240 $\pm$ 0,0076	0,3078 $\pm$ 0,0195	0,2697 $\pm$ 0,0174	0,2481 $\pm$ 0,0185
2	3,1452 $\pm$ 0,2398	3,2168 $\pm$ 0,8061	3,0442 $\pm$ 0,6412	2,8168 $\pm$ 0,3972
3	51,934 $\pm$ 0,634	48,774 $\pm$ 2,145	46,043 $\pm$ 0,507	43,919 $\pm$ 1,601

Fonte: o autor (2020).

Tabela 7 - Média e desvio-padrão da fração de contribuição (f_c) de cada componente em relação ao sinal total em função da potência de estimulação de quatro discos de quartzo sensibilizado irradiados com 30 Gy.

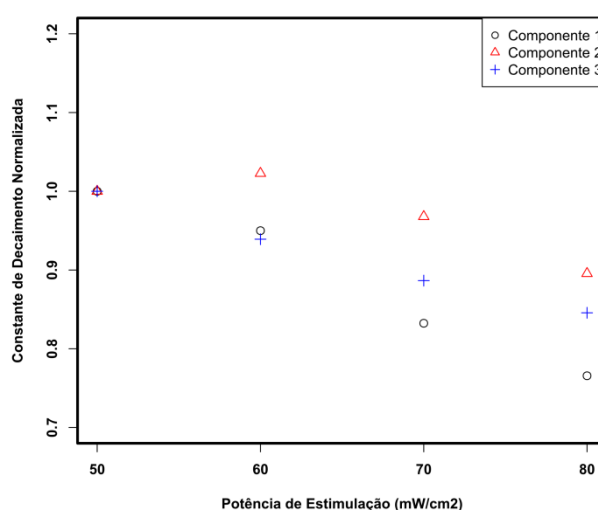
Componente	f_c			
	50 (mW/cm ²)	60 (mW/cm ²)	70 (mW/cm ²)	80 (mW/cm ²)
1	0,187 $\pm$ 0,007	0,199 $\pm$ 0,022	0,208 $\pm$ 0,019	0,214 $\pm$ 0,008
2	0,451 $\pm$ 0,009	0,419 $\pm$ 0,020	0,381 $\pm$ 0,010	0,356 $\pm$ 0,011
3	0,362 $\pm$ 0,009	0,382 $\pm$ 0,012	0,411 $\pm$ 0,011	0,431 $\pm$ 0,014

Fonte: o autor (2020).

A Figura 53 apresenta os valores das constantes de decaimento (τ) normalizados pela potência de 50 mW/cm² de cada uma das componentes deconvoluídas em função da potência de estimulação. É possível observar que as constantes de decaimento reduzem progressivamente com o aumento da potência de estimulação. Para a potência de 80 mW/cm², a redução para a componente 1 é de ~23%, para a componente 2 é de ~10% e para a componente

3 é de ~15%. Essa redução maior da constante de decaimento da componente 1 em relação à componente 2 e 3 pode contribuir para a separação das componentes, pois a componente 1 se "afasta" das demais à medida que a potência de estimulação aumenta. Esse comportamento pode ser observado na Figura 53. Para a potência de estimulação de 50 mW/cm² a intersecção da componente 1 e 3 (a partir desse ponto a componente 1 torna-se praticamente constante) ocorre em ~1,25 s. Já para a potência de 80 mW/cm² ocorre em ~1 s. Portanto, a potência de 80 mW/cm² foi selecionada por propiciar maior resposta LOE-MC e possivelmente propiciar uma melhor separação das componentes do sinal.

Figura 53 - Constantes de decaimento normalizadas de cada uma das componentes deconvoluídas em função da potência de estimulação.



Fonte: o autor (2020).

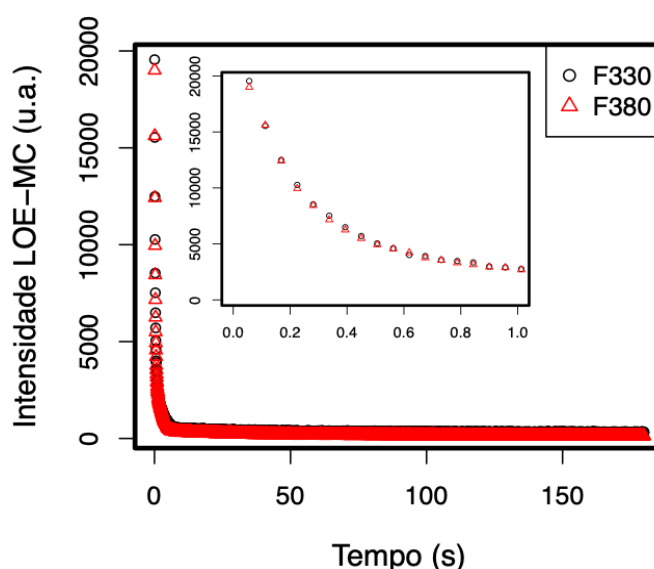
Bulur, Bøtter-Jensen e Murray (2001) e Jain, Choi e Thomas (2008) apontam que a relação de linearidade da probabilidade de desarmadilhamento da componente em função da potência de estimulação é um indicativo de que a componente pode ser descrita pela equação de primeira ordem.

4.1.4 Filtro secundário

A Figura 54 apresenta sinais LOE-MC obtidos com os pacotes de filtros F330 e F380 para uma dose-teste de 30 Gy. As medidas foram realizadas com o procedimento de preaquecimento a 200 °C por 10 s, tempo de contagem por canal de 0,05 s e potência de

estimulação de 80 mW/cm^2 . Nota-se que os sinais são muito parecidos. Provavelmente a semelhança dos sinais se deve ao fato dos pacotes de filtros possuírem banda de passagem semelhante (Figura 35).

Figura 54 - Sinais LOE-MC obtidos com os pacotes de filtros F330 e F380 de uma amostra de quartzo sensibilizado com uma dose-teste de 30 Gy.



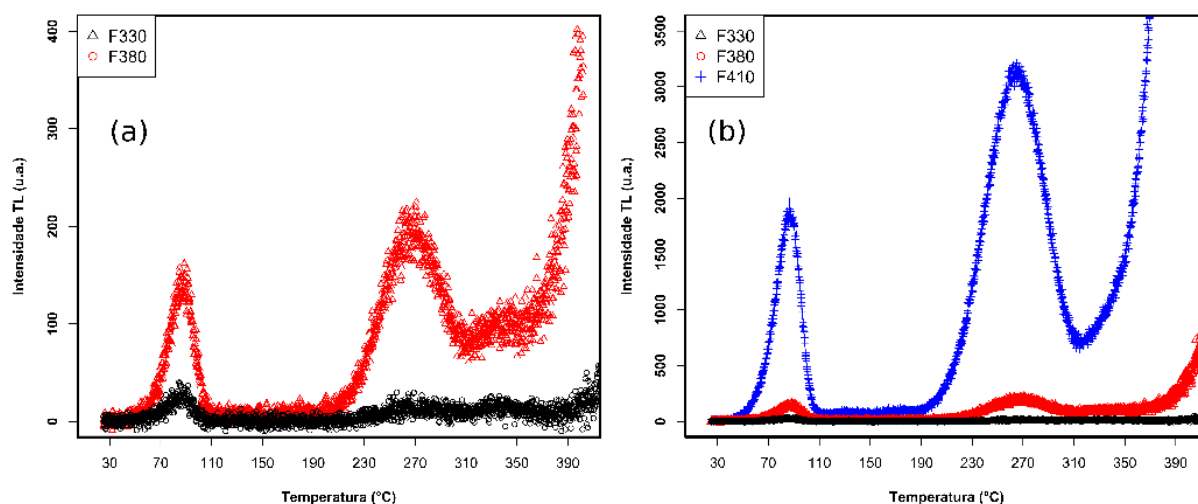
Fonte: o autor (2020).

A Figura 55 apresenta sinais TL obtidos com taxa de aquecimento de $2 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ e os pacotes de filtros F330 (340/29 nm), F380 (360/46 nm) e F410 (411/51 nm) obtidos recentemente por Fania Caicedo Mateus usando uma amostra (monocristalina) de quartzo da mesma procedência e sensibilizada pelo mesmo procedimento de alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos. A amostra foi irradiada com dose-teste de 10 mGy de radiação gama (^{137}Cs) e mantida no gelo até o momento da leitura para preservar ao máximo o pico TL que ocorre à $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e que corresponde ao pico de $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se que o sinal TL registrado com o pacote de filtros F410, é significativamente mais intenso, tanto para o primeiro pico TL quanto para o pico sensibilizado cuja intensidade máxima ocorre a aproximadamente $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Considerando que um dos objetivos deste trabalho foi verificar se as armadilhas que originam o sinal LOE são as mesmas que participam do pico TL sensibilizado, o critério de escolha priorizou o pacote de filtros cujas características ópticas mais se aproximam do pacote de filtros em que o sinal TL é mais intenso. Portanto, foi escolhido o pacote de filtros F380. Uma vez que o pacote F410 não está disponível para as medidas LOE com estimulação azul e

o sinal TL obtido com o pacote F380 é mais intenso quando comparado com o obtido com o pacote F310.

Figura 55 - Sinais TL obtidos com os pacotes de filtros (a) F330 e F380 e (b) F330, F380 e F410 de uma placa monocristalina de quartzo sensibilizado e irradiada com dose-teste de 10 mGy.



Fonte: o autor (2020).

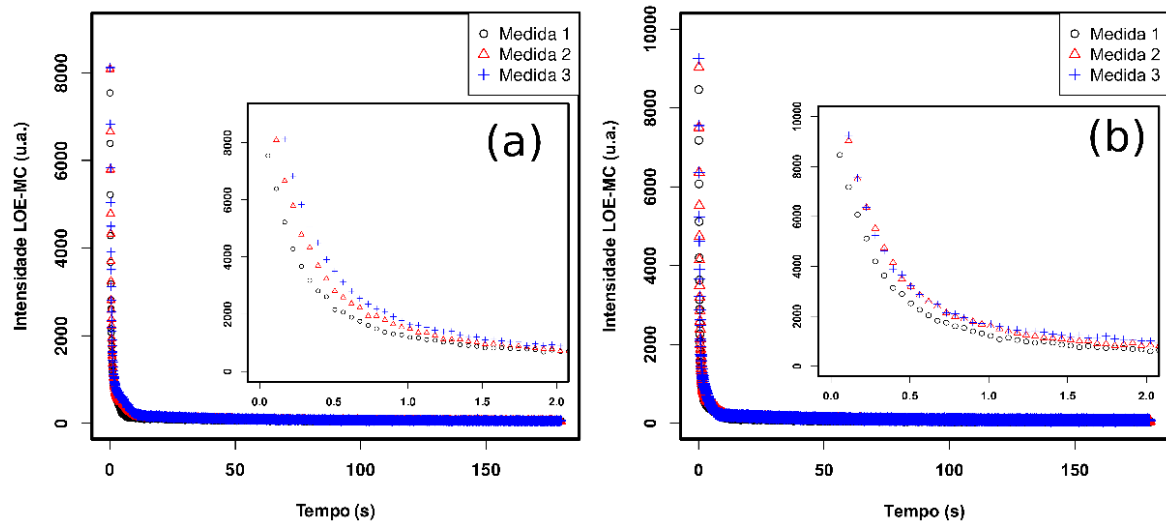
4.2 Reprodutibilidade do sinal LOE

Foram realizadas três medidas do sinal LOE-MC para cada um dos discos utilizando uma dose-teste de 30 Gy de radiação beta (^{90}Sr). A Figura 56 apresenta os sinais LOE-MC obtidos com os discos 3 (a) e 4 (b). Entre uma medida e outra, observa-se diferenças significativas nas curvas de decaimento até 1 s, sobretudo para o disco 3. Uma das possíveis causas para variação dos sinais em um mesmo disco pode ser o procedimento experimental. Uma vez que não foi realizada uma marcação nos discos, não foi possível garantir que as medidas foram realizadas com a mesma face voltada para a fotomultiplicadora. Dessa forma, é possível que alguma das medidas tenha sido realizada com um conjunto de grãos distintos. Uma segunda causa para a diferença observada entre as medidas é a mudança de sensibilidade dos discos devido aos seguidos procedimentos de irradiação e *annealing*. Essa hipótese será abordada posteriormente.

A Figura 57 apresenta a reprodutibilidade do sinal LOE-MC para o lote de cinco discos de quartzo-teflon sensibilizado. As intensidades foram normalizadas pelo valor de média e são apresentados as médias e o desvio-padrão do lote. A intensidade LOE foi tomada como a soma

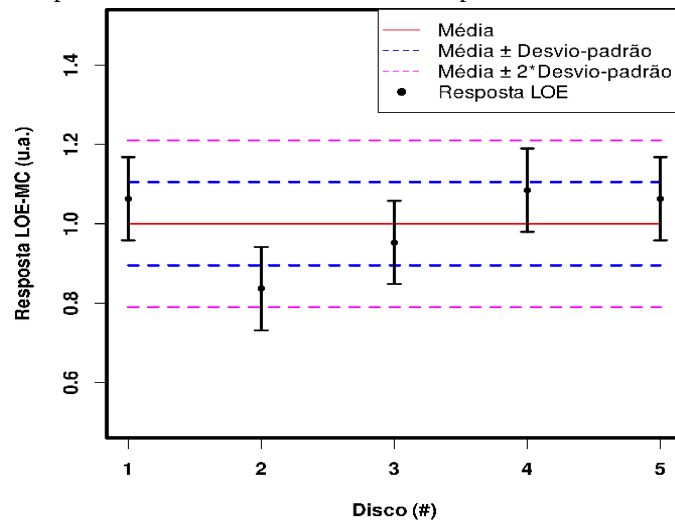
dos 10 primeiros canais. É possível observar que as médias das intensidades estão dentro do campo de um desvio-padrão, exceto aquela para o disco 2. Portanto, eliminando o disco 2, podemos considerar que a reprodutibilidade da intensidade LOE-MC dos discos produzidos é satisfatória tendo em vista os objetivos do presente trabalho.

Figura 56 - Sinais LOE-MC obtidos dos discos (a) 3 e (b) 4 para uma dose-teste de 30 Gy.



Fonte: o autor (2020).

Figura 57 - Reprodutibilidade do sinal LOE-MC para uma dose-teste de 30 Gy.



Fonte: o autor (2020).

A Tabela 8 apresenta as massas no início e no final de todas as medidas dos discos do segundo lote e a variação de massa percentual. Observa-se que a variação de massa foi menor

que 2%, exceto para o disco 1 que teve uma perda de massa de 3,7%. A variação da massa do disco 2 é comparável com os valores encontrados para os discos 3, 4 e 5. Dessa forma, é possível concluir que a variação da intensidade LOE daquele disco não está associada com a perda de massa. Conforme observado anteriormente por Carvalho et al. (2012), a integridade dos discos quartzo-teflon é adequada para os estudos de luminescência do quartzo particulado.

Tabela 8 - Massas no início e ao final de todas as medidas dos discos do segundo lote e a variação de massa percentual.

Disco (#)	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Variação (%)
1	48,8	47,0	-3,7
2	49,6	48,7	-1,8
3	50,5	49,9	-1,2
4	49,7	49,0	-1,4
5	50,5	49,8	-1,4

Fonte: o autor (2020).

4.3 Determinação do número de componentes

Para o estudo do número de componentes do sinal LOE foram realizadas deconvoluções dos sinais LOE-pLM. Foram testados sinais compostos por três e quatro componentes. Kitis e Pagonis (2008) propõem a equação abaixo para descrever o sinal das componentes LOE-LM de primeira ordem:

$$I(t) = 1,6487I_m \frac{t}{t_m} \exp\left(\frac{-t^2}{2t_m^2}\right) \quad (19)$$

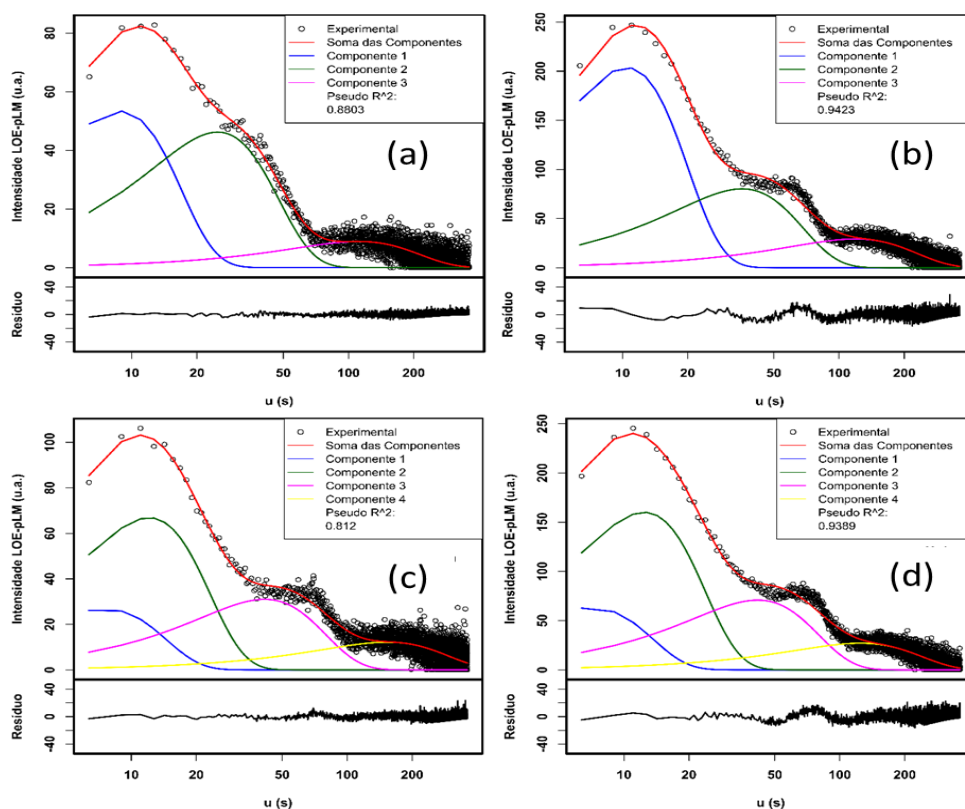
Em que I_m representa a intensidade máxima correspondente ao pico LOE e t_m ao tempo em que ocorre a intensidade máxima.

Inicialmente foram realizadas as deconvoluções para o modelo com três componentes utilizando a função *fit_LMCurve* para os sinais obtidos com cinco discos e doses-teste de 10 e 30 Gy. Foram utilizados os seguintes parâmetros de inicialização: $I_m=c(60,40,10)$ e $t_m=c(8,25,110)$. Os valores correspondem, na sequência, à primeira, segunda e terceira

componente. Por exemplo, para o primeiro pico LOE o algoritmo de deconvolução iniciará pelo par (60,8), que representa um pico de intensidade máxima de 60 u.a. no tempo de 8 s.

A Figura 58 apresenta os sinais LOE-pLM característicos de um disco de quartzo sensibilizado e os resultados da deconvolução com um modelo de três componentes para as doses-teste de 10 (a) e 30 Gy (b). Nota-se que o ruído a partir de ~ 90 s afeta o ajuste dos dois sinais. Para a dose-teste de 30 Gy observa-se que a qualidade do ajuste foi superior. Este fato provavelmente se deve à melhor relação sinal-ruído. Na sequência foram realizadas as deconvoluções para o modelo com quatro componentes. A Figura 58 também apresenta os resultados da deconvolução com um modelo de quatro componentes. Foram utilizados os seguintes parâmetros de inicialização: $I_m=c(80,50,20,20)$ e $t_m=c(2,10,50,100)$. Para os modelos observa-se que os valores do parâmetro pseudo R^2 foram superiores para o sinal obtido com dose-teste de 30 Gy. Comparando agora os valores desse parâmetro entre os modelos com três e quatro componentes, observa-se que o modelo com três componentes resultou em um melhor ajuste.

Figura 58 - Resultado característico da deconvolução dos sinais LOE-pLM de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com (a) 10 Gy e (b) 30 Gy considerando um modelo com três componentes e (c) 10 Gy e (d) 30 Gy considerando um modelo com quatro componentes.



Fonte: o autor (2020).

A Tabela 9 apresenta os valores do parâmetro pseudo R^2 obtidos pelas deconvoluções com os modelos de três e quatro componentes e para as doses-teste de 10 e 30 Gy para as cinco amostras analisadas. É possível observar a ausência de valores para algumas amostras cujos sinais foram deconvoluídos com o modelo de quatro componentes. Nesses casos não houve convergência do modelo aos resultados experimentais. Como os valores do parâmetro pseudo R^2 não foram muito satisfatórios, foram realizadas duas tentativas para aprimorar as deconvoluções: (i) usando a função *fit.advanced* do pacote *Luminescence* para os sinais em que a função *fit_LMCurve* não encontrou solução com os parâmetros de inicialização empregados; (ii) realizando um tratamento do sinal experimental antes de realizar a deconvolução com a função *fit_LMCurve*.

Tabela 9 - Valores do parâmetro pseudo R^2 obtidos com as deconvoluções para os modelos com três e quatro componentes para as doses-teste de 10 e 30 Gy.

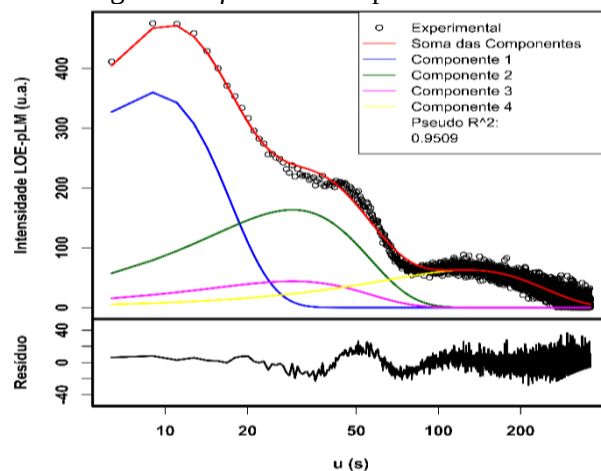
Pseudo R^2				Pseudo R^2		
	Disco (#)	10 Gy	30 Gy		Disco (#)	10 Gy 30 Gy
3 Comp.	1	0,8589	0,9509	1	0,8595	-
	2	0,8114	0,9380	2	0,8120	0,9389
	3	0,8803	0,9423	3	-	0,9426
	4	0,8037	0,9235	4	-	0,9240
	5	0,7447	0,9121	5	-	-

Fonte: o autor (2020).

-. Não houve convergência do modelo aos resultados experimentais.

A Figura 59 apresenta o resultado da deconvolução utilizando o argumento *fit.advanced* para o disco 1 e a dose-teste de 30 Gy usando o modelo com quatro componentes. É possível observar que as componentes 2 e 3 ocorrem ao mesmo tempo. Dessa forma, o resultado obtido com esse argumento, embora apresente quatro componentes, na realidade é o mesmo resultado obtido com o modelo de três componentes. Isso pode ser verificado, pois o valor do pseudo R^2 (0,9509) com essa deconvolução é o mesmo obtido para o modelo com três componentes apresentado na Tabela 9.

Figura 59 - Resultado característico da deconvolução do sinal LOE-pLM de um disco de quartzo sensibilizado utilizando o argumento *fit.advanced* para o modelo com quatro componentes.

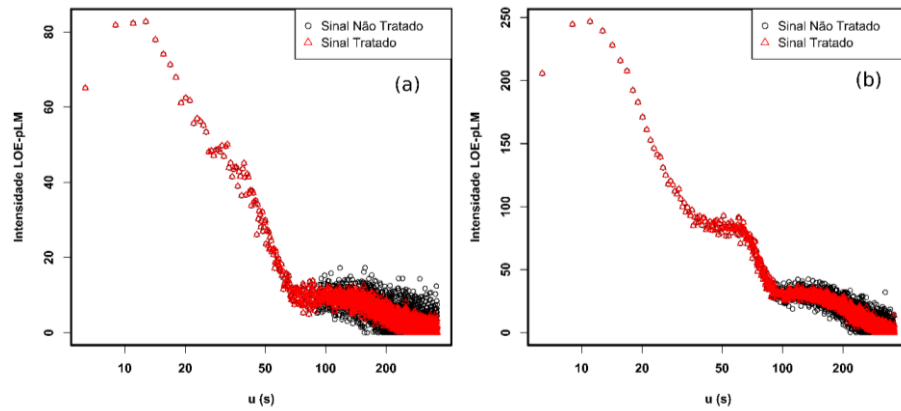


Fonte: o autor (2020).

Com o objetivo de melhorar o ajuste, foi também realizado um tratamento no sinal LOE-pLM. O tratamento do sinal LOE-pLM foi realizado com o objetivo de reduzir o ruído que se observa a partir de ~ 90 s ($i > 200$) e consistiu na média aritmética da intensidade LOE do canal i (I_i) com os três canais consecutivos (I_{i+1} , I_{i+2} , I_{i+3}). Esse tratamento foi aplicado a partir do canal 200, que representa o tempo de ~ 90 s. A Figura 60 apresenta os sinais LOE-pLM que receberam o tratamento e o sinal original para as doses-teste de 10 (a) e 30 Gy (b). É possível observar que o tratamento prévio possibilitou uma redução do ruído, especialmente para dose-teste mais baixa. Além disso, nota-se que não houve alteração na forma original dos sinais.

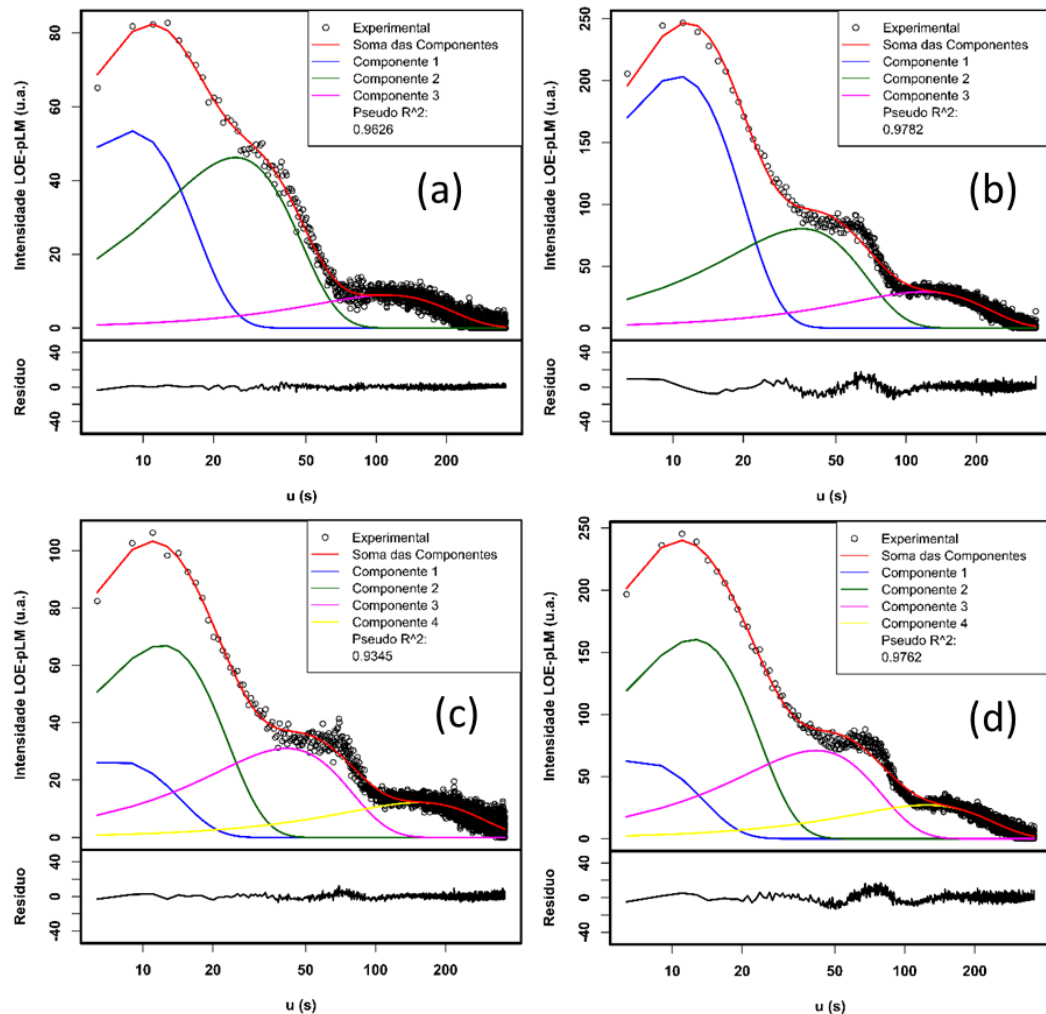
A Figura 61 apresenta os resultados característicos da deconvolução dos sinais LOE-pLM tratados de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com 10 (a) e 30 Gy (b) considerando um modelo com três componentes e 10 (c) e 30 Gy (d) considerando um modelo com quatro componentes. Observa-se que o tratamento dos sinais LOE-pLM resultou na melhora do ajuste para os dois modelos, pois o parâmetro pseudo R^2 tornou-se mais próximo de 1. Além disso, o ajuste em função da dose-teste tornou-se mais parecido, isto é, houve um decréscimo na diferença entre o pseudo R^2 obtidos com as doses-teste de 10 e 30 Gy.

Figura 60 - Sinais LOE-pLM sem tratamento prévio e com tratamento prévio para as doses-teste de (a) 10 e (b) 30 Gy.



Fonte: o autor (2020).

Figura 61 - Resultado característico da deconvolução dos sinais LOE-pLM previamente tratados de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com (a) 10 e (b) 30 Gy considerando um modelo com três componentes e (c) 10 e (d) 30 Gy considerando um modelo com quatro componentes.



Fonte: o autor (2020).

A Tabela 10 apresenta os valores do parâmetro pseudo R^2 obtidos com os sinais LOE-pLM previamente tratados para o modelo com três e quatro componentes para as doses-teste de 10 e 30 Gy. Novamente, foi possível realizar o ajuste de todos os sinais utilizando o modelo com três componentes. Para o modelo com quatro componentes, a função não convergiu para cinco dentre os dez resultados experimentais testados, mesmo utilizando o argumento *fit.advanced*. Considerando os resultados obtidos, concluiu-se que o modelo com três componentes é o mais adequado para descrever o sinal LOE do quartzo sensibilizado em estudo. Logo, nas etapas subsequentes o sinal LOE será modelado com três componentes.

Tabela 10 - Valores do parâmetro pseudo R^2 obtidos com as deconvoluções realizadas com os sinais LOE-pLM previamente tratados para os modelos com três e quatro componentes para as doses-teste de 10 e 30 Gy.

10 e 30 Gy.							
Pseudo R ²				Pseudo R ²			
	Disco (#)	10 Gy	30 Gy		Disco (#)	10 Gy	30 Gy
3 comp.	1	0,9517	0,9831	4 comp.	1	-	-
	2	0,9338	0,9752		2	0,9345	0,9762
	3	0,9626	0,9782		3	-	0,9785
	4	0,9235	0,9715		4	-	0,9721
	5	0,9069	0,9703		5	0,9069	-

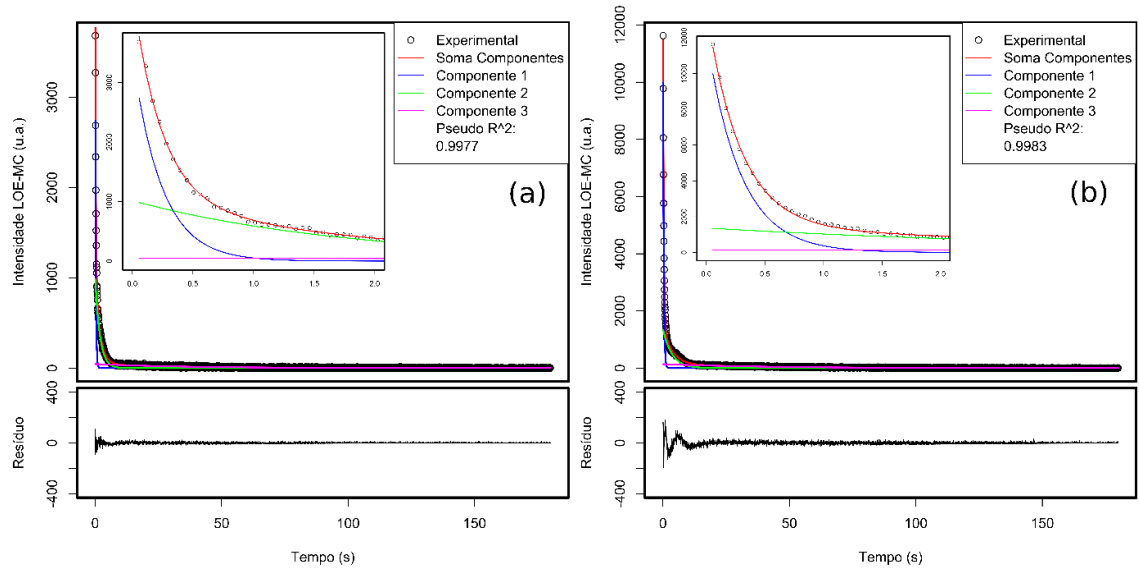
Fonte: o autor (2020).

-. Não houve convergência do modelo aos resultados experimentais.

4.4 Seções de choque de fotoionização

Na sequência, foram determinadas as seções de choque de fotoionização considerando os sinais LOE-MC e LOE-pLM deconvoluídos com um modelo de três componentes. A Figura 62 apresenta o resultado característico dos sinais LOE-MC de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com 10 (a) e 30 Gy (b). A determinação das seções de choque com os dois tipos de sinais foi realizada, pois o parâmetro pseudo R^2 é maior nas deconvoluções realizadas com o sinal LOE-MC, conforme pode ser observado na Figura 62.

Figura 62 - Resultado característico da deconvolução dos sinais LOE-MC de um disco de quartzo sensibilizado irradiado com (a) 10 Gy e (b) 30 Gy considerando um modelo com três componentes.



Fonte: o autor (2020).

A Tabela 11 apresenta os valores médios das seções de choque de fotoionização de cada uma das componentes obtidas pelas deconvoluções dos sinais LOE-pLM e LOE-MC para as doses-teste de 1, 5, 10, 20 e 30 Gy. Observa-se que as seções de choque de fotoionização obtidas com os dois sinais são estatisticamente iguais. Além disso, nota-se que o valor relacionado à componente 3 apresenta maior desvio-padrão. A causa provável desse comportamento reside na presença do ruído associado à intensidade máxima que é menor para esta componente nos dois sinais.

Tabela 11 - Valores médios das seções de choque de fotoionização de cada uma das componentes obtidas pelas deconvoluções dos sinais LOE-pLM e LOE-MC para as doses-teste de 1, 5, 10, 20 e 30 Gy.

Componente	Seção de choque de fotoionização (cm ²)	
	LOE-MC	LOE-pLM
1	$(2,13 \pm 0,33) \times 10^{-17}$	$(2,03 \pm 0,33) \times 10^{-17}$
2	$(2,12 \pm 0,64) \times 10^{-18}$	$(2,03 \pm 0,66) \times 10^{-18}$
3	$(9,86 \pm 3,85) \times 10^{-20}$	$(9,74 \pm 3,72) \times 10^{-20}$

Fonte: o autor (2020).

A Tabela 12 apresenta as seções de choque de fotoionização de amostras de quartzo sensibilizado da Mina dos Cavalos obtidas por Souza, Guzzo e Khoury (2014) e de amostras

de quartzo sedimentar obtidas por Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003) e Singarayer e Bailey (2003). Comparando os resultados é possível descrever as componentes obtidas nesse trabalho como sendo: rápida, média e lenta. A componente rápida apresenta média e desvio-padrão compatíveis com os resultados obtidos por Jain, Choi e Thomas (2008) e Singarayer e Bailey (2003). O modelo utilizado por Souza, Guzzo e Khoury (2014) não se ajusta de maneira satisfatória até ~ 10 s dos dados experimentais. Esse fato pode explicar a ligeira diferença observada para a componente rápida. Para a componente média, a seção de choque de fotoionização é ligeiramente menor que as obtidas por Jain, Choi e Thomas (2008) e Singarayer e Bailey (2003) e possui desvio-padrão semelhante e é estatisticamente igual a obtida por Souza, Guzzo e Khoury (2014). A componente lenta obtida neste trabalho é estatisticamente igual à obtida por Souza, Guzzo e Khoury (2014) e difere dos resultados obtidos por Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003) e Singarayer e Bailey (2003). Inicialmente essa diferença pode ser explicada pela intensidade do ruído associada a essa componente. Além disso, Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003) e Singarayer e Bailey (2003) observaram a presença de quatro e três componentes lentas, respectivamente. Dessa forma, para uma caracterização mais precisa da componente lenta da amostra deste trabalho, é necessário a aquisição de um sinal mais intenso. Além disso, não foi possível observar a presença de componente com seção de choque compatível com a componente ultrarrápida. Jain, Choi e Thomas (2008) realizaram um estudo com o objetivo de compreender a natureza e a origem da componente ultrarrápida do sinal LOE do quartzo. Os autores concluíram que essa componente se origina de uma armadilha de elétrons rasa, com profundidade óptica de 0,9 a 1,4 eV. Devido a essa pequena profundidade óptica, o sinal da componente ultrarrápida foi estimulado utilizando luz infravermelha (1,49 eV; 830 nm).

Para tentar evidenciar a componente ultrarrápida no quartzo sensibilizado, foi realizado um ensaio exploratório com estimulação infravermelha em um disco irradiado com dose-teste de 30 Gy. A Figura 63 apresenta o sinal LOE-MC obtido com estimulação infravermelha (880 nm) com potência de estimulação de 150 mW/cm^2 . O sinal LOE foi coletado com o pacote de filtros *wide-band blue* (412/139 nm) e foi realizado um preaquecimento a 200°C por 10 s. Foi possível observar que a estimulação com luz infravermelha não produziu sinal LOE. Ressalta-se que Wintle e Adamiec (2017) apontam que a componente ultrarrápida é raramente observada nos sinais LOE de amostras de quartzo. Portanto, considerando os valores da seção de choque

de fotoionização e a medida exploratória com estimulação IV, conclui-se que as amostras de quartzo sensibilizado particulado não apresentam evidência da componente ultrarrápida.

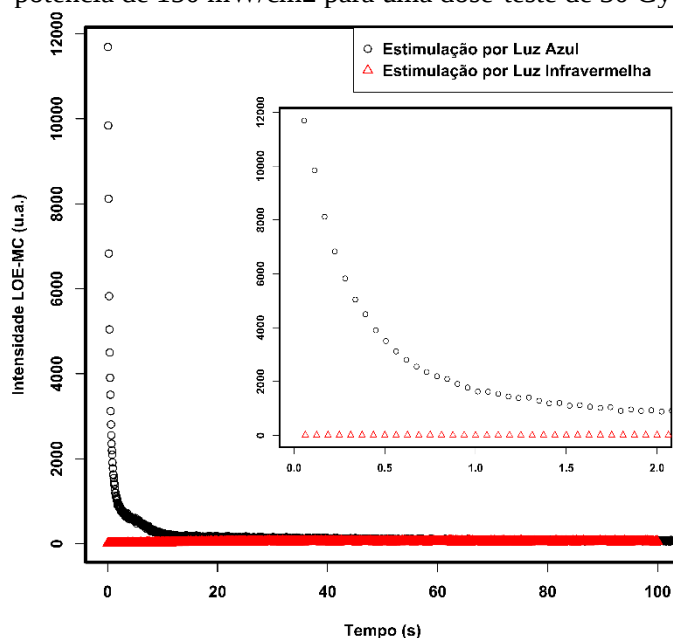
Tabela 12 - Seções de choque de fotoionização obtidas por Souza, Guzzo e Khoury (2014) de amostras de quartzo MC sensibilizado e de amostras de quartzo sedimentar obtidas por Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003) e Singarayer e Bailey (2003) utilizando estimulação com luz azul.

Seção de choque de fotoionização (cm ²)			
Componente	Souza, Guzzo e Khoury (2014)	Jain, Murray e Bøtter-Jensen (2003)	Singarayer e Bailey (2003)
Ultrarrápida	$(2,90 \pm 0,44) \times 10^{-16}$	$2,9 \times 10^{-16}$	$7,0 \times 10^{-15}$
Rápida	$(4,67 \pm 1,22) \times 10^{-17}$	$(2,32 \pm 0,16) \times 10^{-17}$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-17}$
Média	$(3,74 \pm 1,95) \times 10^{-18}$	$(5,59 \pm 0,44) \times 10^{-18}$	$(5,90 \pm 2,0) \times 10^{-18}$
Lenta	$(7,09 \pm 4,37) \times 10^{-20}$	$(2,06 \pm 0,16) \times 10^{-20}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-20}$

Fonte: Adaptado de Souza, Guzzo e Khoury (2014).

*: Jain et al (2003) encontraram quatro componentes lentas e Singarayer e Bailey (2003) encontraram três componentes lentas, o valor apresentado corresponde à componente Lenta 3 e 2, respectivamente.

Figura 63 - Sinal LOE-MC de quartzo sensibilizado obtido com estimulação IV (880 nm) com potência de 150 mW/cm² para uma dose-teste de 30 Gy.



Fonte: o autor (2020).

4.5 Intensidade LOE em função da dose

A intensidade LOE em função da dose foi avaliada considerando a soma dos primeiros dez canais do sinal LOE-MC, o sinal das componentes isoladas do sinal LOE-pLM e o sinal LOE-pLM total. A Tabela 13 apresenta a sequência em que foi realizada a aquisição dos sinais com as respectivas doses-teste. Esta ordem foi implementada para garantir uma aleatoriedade nas determinações das intensidades, tendo em vista uma possível mudança de sensibilização das amostras. Por esse motivo, na sequência sete, a dose-teste de 5 Gy foi repetida. Ressalta-se que para cada dose-teste foram irradiadas cinco amostras diferentes.

Tabela 13 - Sequência em que foram realizadas as irradiações com diferentes doses-teste para avaliação da intensidade LOE em função da dose.

Sequência de irradiação	Dose-teste (Gy)
1	30
2	5
3	10
4	20
5	1
6	0,5
7	5
8	40

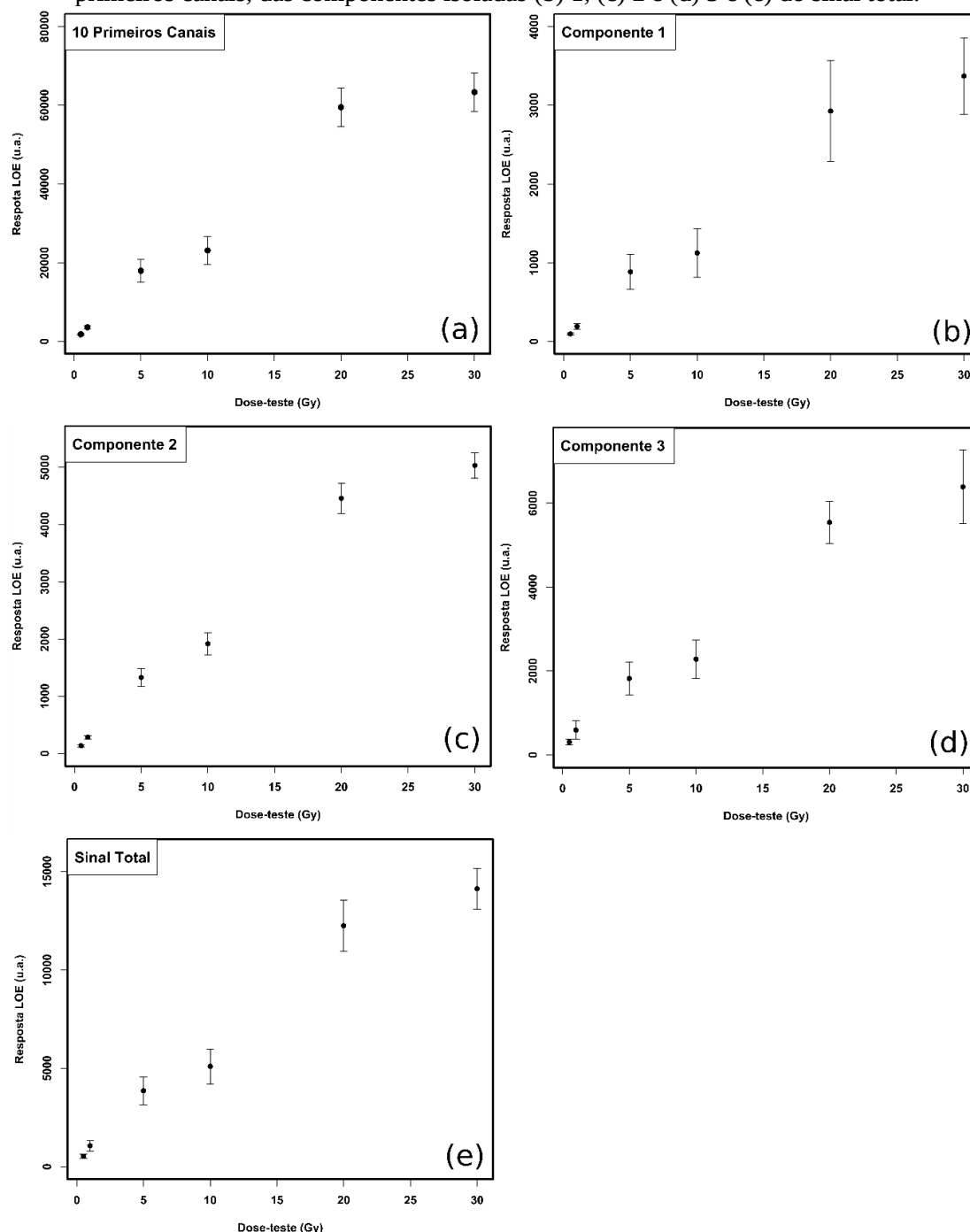
Fonte: o autor (2020).

A Figura 64 apresenta as intensidades obtidas até a sequência 6 de irradiação (0,5 a 30 Gy) considerando a soma dos dez primeiros canais dos sinais LOE-MC (a), das componentes isoladas 1 (b), 2 (c) e 3 (d) e do sinal total (e) a partir dos sinais LOE-pLM. Para todas as respostas é possível observar que há linearidade entre as doses-teste 0,5 e 20 Gy e possível saturação da resposta para a dose de 30 Gy. Observa-se que a resposta obtida com a componente 2 apresenta menor desvio-padrão em relação às demais.

Wintle e Murray (2000) concluíram que o sinal LOE do quartzo é afetado por tratamentos térmicos e pela temperatura da medida. E que os tratamentos térmicos podem afetar a população de elétrons armadilhados e os centros de recombinação (concentração de buracos

armadilhados). Além do efeito do tratamento térmico, Preusser et al. (2009) relataram que mudanças de sensibilidade no sinal LOE podem ser resultado da exposição à luz e irradiações prévias. Na datação este fenômeno é denominado de *reworking*. Considerando que as amostras em questão passaram por diversos procedimentos de *annealing* (tratamento térmico), foram irradiadas com diferentes doses-teste e sofreram exposição à luz, foi, então, realizada uma nova irradiação com dose-teste de 5 Gy (sequência 7) com o objetivo de avaliar a mudança de sensibilidade devido ao efeito acumulado de tratamentos, irradiações e leituras.

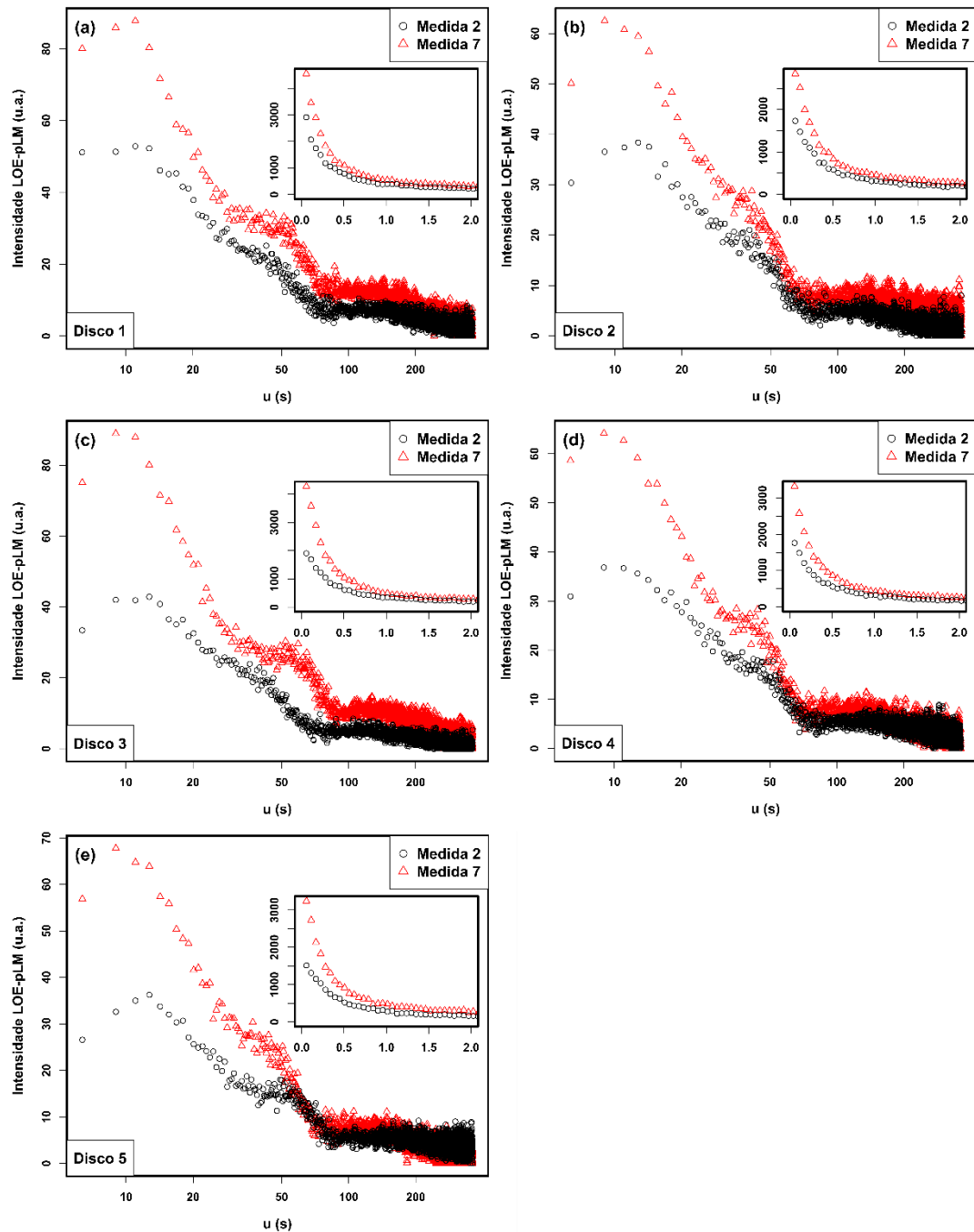
Figura 64 - Intensidade LOE em função da dose-teste até 30 Gy obtidas a partir da soma dos dez (a) primeiros canais, das componentes isoladas (b) 1, (c) 2 e (d) 3 e (e) do sinal total.



Fonte: o autor (2020).

A Figura 65 apresenta os sinais LOE-pLM completos e os dois primeiros segundos dos sinais LOE-MC (detalhe) das sequências 2 e 7 obtidas com dose-teste de 5 Gy para os discos 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 (e). É possível observar que todos os discos sofreram mudança de sensibilidade, evidenciado pelo aumento significativo do sinal LOE na sequência 7.

Figura 65 - Sinais LOE-pLM e no detlahe com os dois primeiros segundos dos sinais LOE-MC da primeira e segunda medida com a dose-teste de 5 Gy dos discos (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5.



Fonte: o autor (2020).

A Tabela 14 apresenta as intensidades dos sinais LOE-pLM calculadas pela integral do sinal total das sequências 2 e 7, que utilizaram a dose-teste de 5 Gy e o fator de sensibilidade (FS). Esse fator foi calculado conforme a Equação 20 e possibilitou a correção das intensidades obtidas na sequência 7. Além disso, observa-se que a mudança de sensibilidade foi distinta para

cada um dos discos; devido aos diferentes FS calculados. Portanto, a correção da intensidade foi realizada disco-a-disco.

$$FS = \frac{RespostaMedida2}{RespostaMedida7} \quad (20)$$

Tabela 14 - Respostas LOE das medidas 2 e 7 referentes aos sinais LOE-pLM para a dose-teste de 5 Gy e o fator de sensibilidade para cada um dos cinco discos.

Medida	Disco				
	1	2	3	4	5
2	3035,5	2124,3	2201,5	2429,6	2588,0
7	4756,1	3587,5	4469,0	3261,5	3222,7
FS	0,64	0,59	0,49	0,74	0,80

Fonte: o autor (2020).

Supondo que o efeito da mudança de sensibilidade é resultado majoritariamente do procedimento de *annealing*, acredita-se que exista uma mudança de sensibilidade após cada procedimento de *annealing*. Como não houve o monitoramento sistemático da mudança de sensibilidade e considerando as medidas realizadas entre as sequências 2 e 7, foi proposto um fator de sensibilidade intermediário (FSI) para cada uma dessas medidas intermediárias a partir do FS obtido pela comparação das sequências 2 e 7, conforme a Equação 26.

$$FSI = FS^{\frac{1}{5} \times (n-2)} \quad (21)$$

Em que n é o número da sequência.

A Tabela 15 apresenta os valores de FSI utilizados para realizar a correção das intensidades obtidas pelo sinal LOE-pLM total para cada disco e medida realizada.

A Figura 66 apresenta as intensidades do sinal LOE-pLM total sem a aplicação dos fatores de sensibilidade (a) e com a aplicação dos fatores de sensibilidade (b). Observa-se que a aplicação dos fatores de sensibilidade proporciona uma curva de intensidade LOE aproximadamente linear para o intervalo de dose empregado. Além disso, a intensidade LOE para a dose-teste de 30 Gy observadas nas figuras Figura 64 e Figura 66 (a) não se deve à

saturação do sinal decorrente do preenchimento das armadilhas de elétrons ou do número limitado de centros de recombinação.

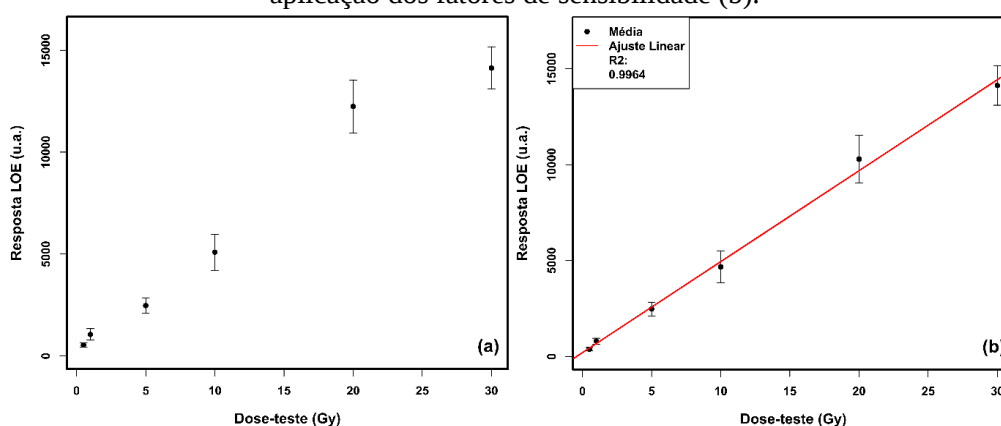
Tabela 15 - Fator de sensibilidade intermediário utilizado para corrigir a resposta do sinal total LOE-pLM para cada um dos discos e medidas realizadas.

Sequência	FSI				
	Disco 1	Disco 2	Disco 3	Disco 4	Disco 5
3	0,91	0,90	0,87	0,94	0,96
4	0,84	0,81	0,75	0,89	0,92
5	0,76	0,73	0,65	0,84	0,88
6	0,70	0,66	0,57	0,79	0,84

Fonte: o autor (2020).

Considerando que a correção das intensidades pelo *FSI* possibilitou a linearização da intensidade LOE em função da dose-teste, foram calculados os fatores de sensibilidade para as intensidades obtidas com a soma dos primeiros dez canais do sinal LOE-MC e das componentes isoladas obtidas a partir do sinal LOE-pLM.

Figura 66 - Respostas do sinal total LOE-pLM sem a aplicação dos fatores de sensibilidade (a) e com a aplicação dos fatores de sensibilidade (b).



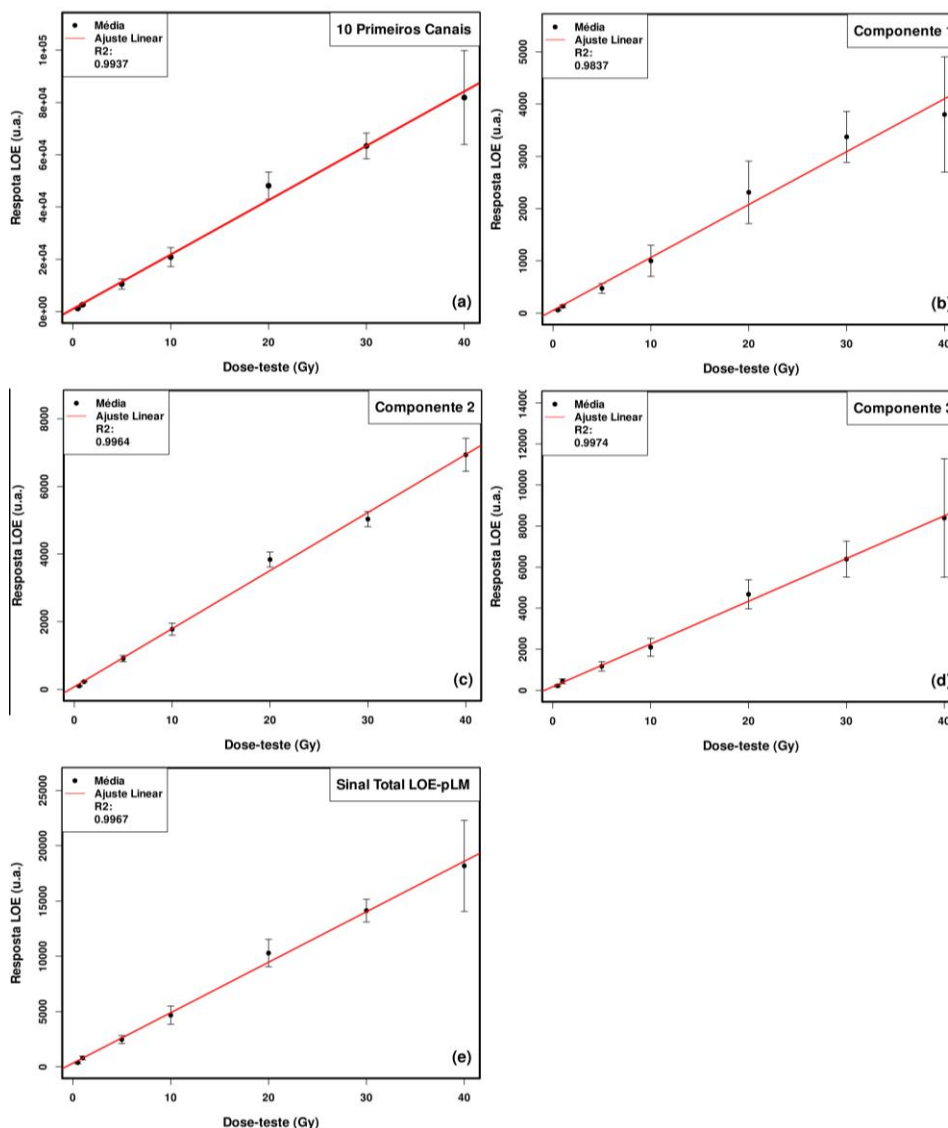
Fonte: o autor (2020).

A Figura 67 apresenta as intensidades LOE em função da dose obtidas a partir da soma dos dez primeiros canais (a), das componentes isoladas 1 (b), 2 (c) e 3 (d) e do sinal total (e) corrigidas pelo *FSI*. É possível observar que a aplicação do *FSI* proporcionou intensidades LOE em função da dose aproximadamente lineares para todos os métodos utilizados. Destaca-se que

o fator de sensibilidade para a dose-teste de 40 Gy foi calculado de acordo com a Equação 21. Além disso, o ajuste linear da intensidade LOE em função da dose obteve coeficientes R^2 maiores que 0,99, exceto para a componente 1 que obteve 0,983. Observa-se que o desvio-padrão apresentado pela componente 2 é o menor do conjunto das curvas.

Esse resultado preliminar mostra que o tratamento térmico é o principal fator para a mudança de sensibilidade. Pois, nas sequências houve variação da dose-teste aplicada enquanto o *annealing* manteve-se fixo e a mudança sensibilidade ocorreu por um fator dado pela Equação 21, isto é, uma progressão geométrica. Outro ponto importante é que essa mudança de sensibilidade não ocorreu de maneira imediata, isto é, durante as medidas de reprodutibilidade esse fenômeno não se manifestou de maneira evidente. Acredita-se preliminarmente que a partir de um determinado número de ciclos essa mudança de sensibilidade comece a ocorrer.

Figura 67 - Resposta LOE em função da dose obtidas a partir (a) da soma dos dez primeiros canais, das componentes isoladas (b) 1, (c) 2 e (d) 3 e (e) do sinal total dos sinais corrigidos pelo fator de sensibilização.



Fonte: o autor (2020).

4.6 Simulação do sinal LOE

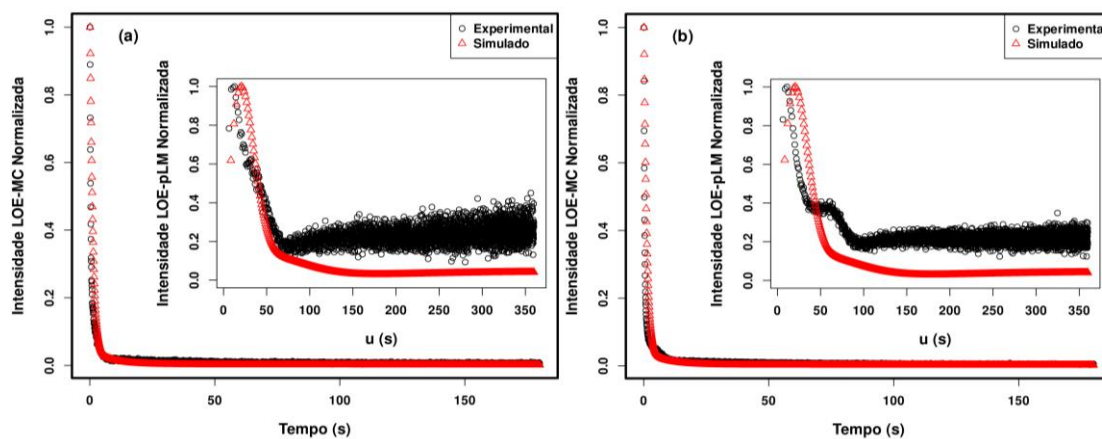
A Figura 68 apresenta sinais LOE-MC e LOE-pLM (inseridos em detalhes) simulado e experimental para as doses-teste de 10 Gy (a) e 30 Gy (b) normalizados pelas respectivas intensidades máximas. A comparação entre os sinais LOE-MC não possibilita evidenciar, de imediato, diferença significativa entre os sinais. Contudo, observando os sinais LOE-pLM (nos detalhes) percebe-se diferença entre os sinais simulado e experimental. Percebe-se que o primeiro pico ocorre ligeiramente antes para o resultado experimental e que a partir de ~60 s o

sinal simulado é significativamente inferior. Na Figura 68 (b), observa-se que há melhor definição da componente média no sinal experimental. Já no sinal simulado esse comportamento não é observado.

Realizaram-se simulações variando a temperatura de preaquecimento com o objetivo de observar se os resultados obtidos por simulações apresentam as mesmas tendências observadas experimentalmente. A Figura 68 Sinais LOE e TL simulados com o modelo de Bailey (2004) com os seguintes parâmetros: dose-teste: 30 Gy; preaquecimento: 150, 200 e 250 °C (10s); medidas LOE termicamente assistidas a 125 °C. Ressalta-se que as simulações foram realizadas com os mesmos parâmetros de leitura das medidas apresentadas na Figura 50. É possível observar na Figura 68 (a) que o modelo cinético de Bailey (2004) apresenta um aumento da intensidade do sinal LOE com o aumento da temperatura de preaquecimento. Contudo, foi observado experimentalmente que à medida que a temperatura de preaquecimento aumenta o sinal LOE diminui (Figura 50 (a)). Observa-se que para os sinais TL simulados obtidos após preaquecimento a 150 e 200 °C são semelhantes. Contudo, para os sinais TL experimentais apresentados na Figura 50 (b) observa-se que o sinal obtido com preaquecimento a 200 °C se aproxima mais do sinal obtido após o preaquecimento a 250 °C.

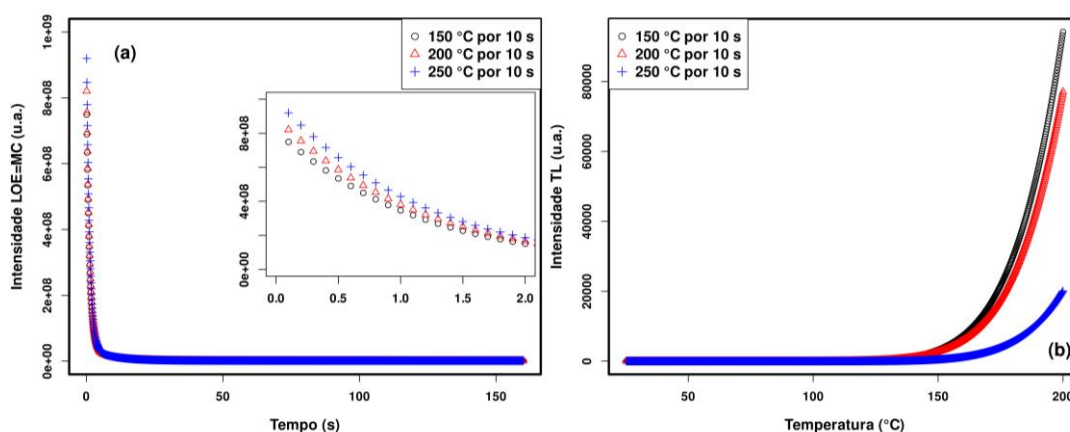
A Figura 70 apresenta curvas de intensidade em função da dose-teste obtidas experimentalmente e pela simulação com o modelo de Bailey (2004). Na Figura 70 (b), as intensidades foram normalizadas pelas respectivas intensidades máximas. Observa-se que a curva simulada apresenta supralinearidade para doses maiores que 10 Gy. Esse efeito não foi observado na curva experimental.

Figura 68 - Sinais LOE-MC simulado e experimental e no detalhe os respectivos sinais LOE-pLM para as doses-teste de (a) 10 Gy e (b) 30 Gy normalizados pela maior intensidade.



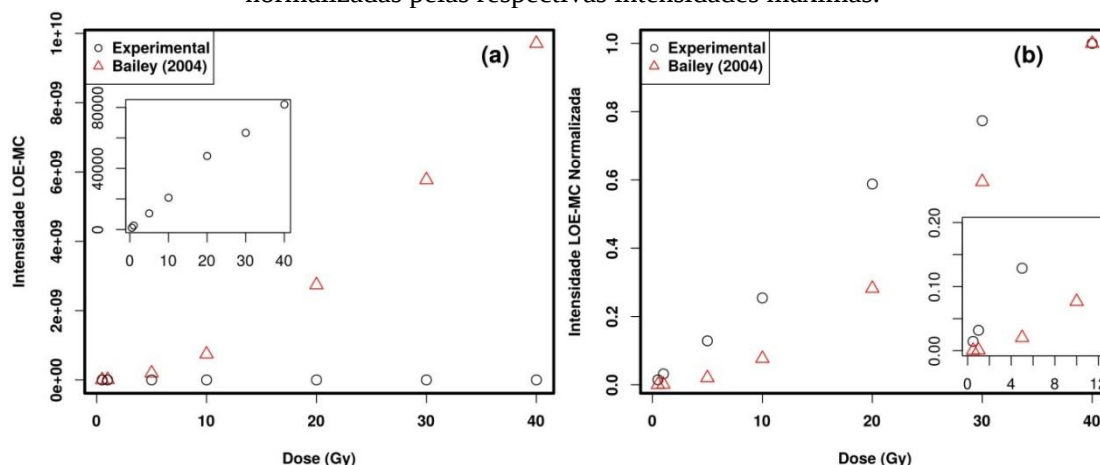
Fonte: o autor (2020).

Figura 69 - (a) Sinais LOE e (b) TL simulados com o modelo de Bailey (2004) para evidenciar o efeito da temperatura de preaquecimento. Parâmetros: dose-teste: 30 Gy; preaquecimento: 150, 200 e 250 °C (10s); medidas LOE termicamente assistidas a 125 °C.



Fonte: o autor (2020).

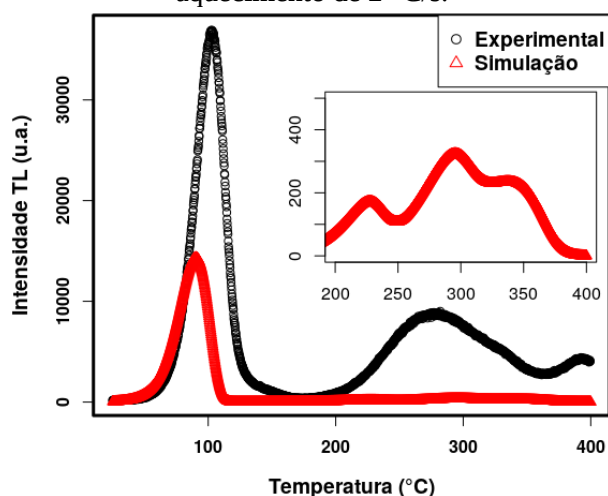
Figura 70 - Curvas de intensidade LOE em função da dose-teste obtidas experimentalmente e por simulações com o modelo cinético proposto por Bailey (2004) (a) com valores absolutos e (b) normalizadas pelas respectivas intensidades máximas.



Fonte: o autor (2020).

Por fim, foi realizada uma simulação de um sinal TL com o objetivo de realizar a comparação com um sinal obtido experimentalmente. A Figura 71 apresenta sinais TL simulado e experimental para uma dose-teste de 500 mGy e taxa de aquecimento de 2 °C/s. Observa-se que os sinais são distintos. O sinal experimental apresenta um pico TL a 110 °C significativamente mais intenso e o sinal simulado apresenta pelo menos três picos TL acima de 200 °C, enquanto o sinal experimental apresenta o pico sensibilizado e um pico incompleto a ~400 °C.

Figura 71 - Sinais TL simulado e experimental para uma dose-teste de 500 mGy e taxa de aquecimento de 2 °C/s.



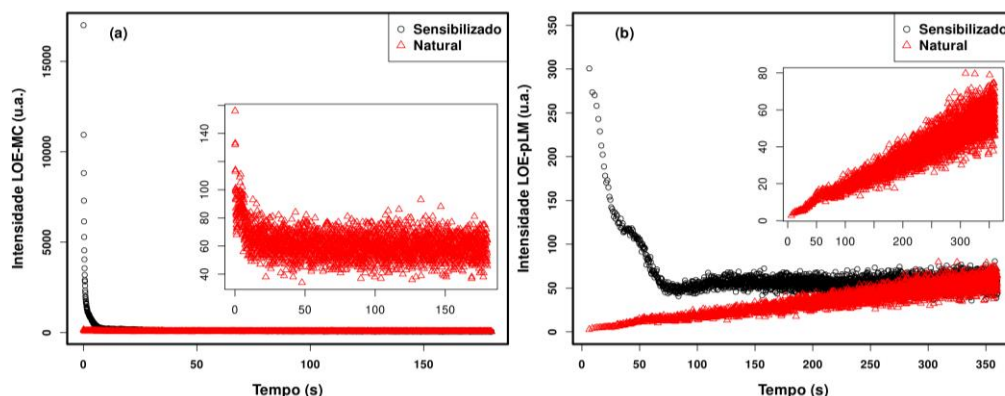
Fonte: o autor (2020).

Os resultados das simulações a partir do modelo cinético proposto por Bailey (2004) não reproduziram os resultados observados experimentalmente. Uma possível explicação para a discrepância observada é a seguinte: Friedrich, Kreutzer e Schmidt (2016) relatam que os modelos cinéticos simulam emissões na faixa do ultravioleta e acredita-se que a emissão LOE do quartzo sensibilizado esteja mais próxima da banda do violeta e/ou do azul, como ocorre para a emissão TL do pico sensibilizado (Figura 55 (b)). Além disso, outros fatores como a concentração de armadilhas/centros de recombinação e suas características podem explicar a divergência entre o modelo e os resultados experimentais. Dessa forma, esses resultados sugerem a necessidade da elaboração de um modelo cinético que possa ter êxito na simulação de sinais TL e LOE de quartzo sensibilizado.

4.7 Comparação com o sinal LOE na condição natural

Inicialmente foi realizada uma comparação entre os sinais LOE-MC e LOE-pLM de amostras de quartzo na condição natural (não sensibilizada) e na condição sensibilizada. A Figura 72 apresenta os sinais LOE-MC (a) (medidas termicamente assistidas a 125 °C e precedidas de um preaquecimento a 200 °C por 10 s) e os respectivos LOE-pLM (b) de amostras de quartzo nas condições natural e sensibilizada irradiadas com uma dose-teste de 30 Gy. Na Figura 72 (a) observa-se que o sinal LOE-MC da amostra na condição natural é extremamente baixo, com intensidade do primeiro canal de aproximadamente 140 contagens. Já para o sinal obtido da amostra na condição sensibilizada, o primeiro canal apresenta aproximadamente 15000 contagens. Nota-se que o procedimento de sensibilização resultou em aumento significativo do sinal LOE. Além disso, na Figura 72 (b) nota-se que o sinal LOE da amostra na condição natural não apresenta as componentes rápida e média. Considerando a intensidade LOE-MC como a soma dos dez primeiros canais, foi observado um aumento da intensidade LOE de aproximadamente 59 vezes para a condição sensibilizada. Khoury et al. (2008) relataram o aumento de sensibilidade TL causado pelo mesmo procedimento de sensibilização foi da ordem de 1000 vezes. Cabe ressaltar que Khoury et al. (2008) utilizaram uma amostra de quartzo monocristalina proveniente do pegmatito Mina dos Tonhos, que é distinto do utilizado neste trabalho (policristalina e proveniente da Mina dos Cavalos). A sensibilização promove o surgimento de componentes LOE rápida e média. Foi realizada uma tentativa de identificar componentes do sinal na condição natural. Contudo, não houve convergência.

Figura 72 - (a) Sinais LOE-MC (termicamente assistidas a 125 °C e precedidas de um preaquecimento a 200 °C por 10 s) e (b) respectivos LOE-pLM de amostras de quartzo na condição natural e sensibilizada irradiadas com uma dose-teste de 30 Gy a partir de medidas.



Fonte: o autor (2020).

4.8 Relação entre os sinais LOE e TL

Com o objetivo de investigar a correlação entre o sinal TL e LOE, Kitis et al. (2010) desenvolveram um protocolo experimental, que é apresentado na Tabela 16. Por sinal TL “zerado” entende-se o sinal TL medido após uma medida LOE-LM. O sinal TL “não zerado” trata-se de um sinal TL convencional. Os parâmetros de leituras das medidas LOE-LM foram escolhidos para que o sinal obtido possua apenas a componente rápida e com contribuição negligenciável das componentes média e lenta.

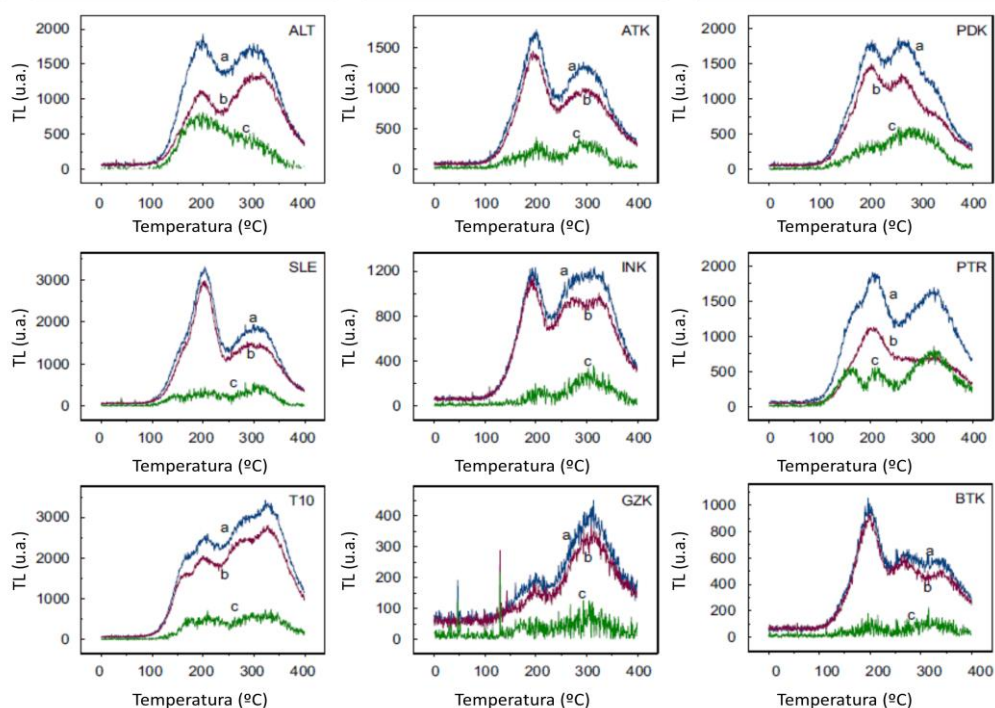
A Figura 73 apresenta o sinal TL “não zerado” (curva *a*), o sinal TL “zerado” (curva *b*) e a curva *c* é a diferença entre as curvas *a* e *b*. Observa-se que a redução do sinal TL devido à estimulação óptica pela obtenção do sinal LM-LOE não resultou na redução de um pico TL específico. Kitis et al. (2010) sugerem que a componente rápida do sinal LOE deve estar associada a todas as armadilhas de elétrons responsáveis por picos TL na região entre 150 e 400 °C. Uma vez que o sinal LOE-LM foi obtido sem a influência das componentes média e lenta. Além disso, observaram que para a maior parte das amostras foi observado que a redução do sinal TL variou entre 10 e 20%.

Tabela 16 – Protocolo experimental utilizado por Kitis et al. (2010) para obter os sinais TL “zerado” e “não zerado” e LOE-LM.

Parte	Passo	Procedimento
A: Obter sinal TL “não zerado”	1	TL até 500 °C; 1 °C/s; apagar sinal natural
	2	Dose-teste de 100 Gy
	3	TL até 180 °C; 1 °C/s; pico 110 °C monitorar sensibilidade
	4	TL até 500 °C; 1 °C/s; sinal TL “não zerado”
B: Obter sinal LM-LOE e TL “zerado”	1	TL até 500 °C; 1 °C/s; apagar sinal natural
	2	Dose-teste de 100 Gy
	3	TL até 180 °C; 1 °C/s; pico 110 °C monitorar sensibilidade
	4	LM-LOE termicamente assistido a 125 °C por 50 s; 0-100% da potência do LED para obter o sinal LOE
	5	TL até 500 °C; 1 °C/s; obter sinal TL “zerado”
	6	LM-LOE termicamente assistido a 125 °C por 50 s; 0-100% da potência do LED para obter o sinal LOE de <i>background</i>

Fonte: adaptado de Kitis al. (2010).

Figura 73 – Curvas TL de quartzo de diferentes procedências (a) nas condições não “zerada”, (b) “zerada” e (c) diferença entre as curvas não “zerada” e “zerada”.



Fonte: adaptado de Kitis et al. (2010).

Souza, Guzzo e Khoury (2014) atribuíram a sensibilização do sinal TL ao aniquilamento da competição entre armadilhas eletrônicas responsáveis pelo pico TL sensibilizado e armadilhas eletrônicas mais profundas, que devido à alta dose estão preenchidas. Por meio de medidas de espectroscopia RPE e IV em cristais de duas procedências distintas (um deles o cristal proveniente da Mina dos Cavalos do qual os discos quartzo-teflon foram preparados), Guzzo et al. (2017) propuseram que o efeito combinado da alta dose de radiação gama e tratamentos térmicos a 400 °C produzem os centros $[E'_1 - \text{GeO}_4]^0$ e $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$ pela transferência eletrônica e iônica para vacâncias de oxigênio e silício, respectivamente. Os autores sugeriram que os centros $[E'_1 - \text{GeO}_4]^0$ produzidos e os centros E'_1 produzidos pela aplicação da dose-teste em conjunto com os centros $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$ aumentam a capacidade de armadilhamento de elétrons das amostras sensibilizadas e que a existência dos centros $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$ eliminam a competição entre as vacâncias de silício e os centros $[\text{AlO}_4]^0$ (centro de recombinação) durante a emissão TL. Esse fenômeno é explicado pela migração de íons Li^+ . Para verificar se os centros de defeitos citados acima têm participação no sinal LOE da amostra sensibilizada, tentou-se verificar qual o nível de relação entre os sinais LOE e TL da amostra na condição sensibilizada. Para isso, foi realizada uma medida exploratória do sinal TL medido após uma leitura LOE, denominado sinal TL residual.

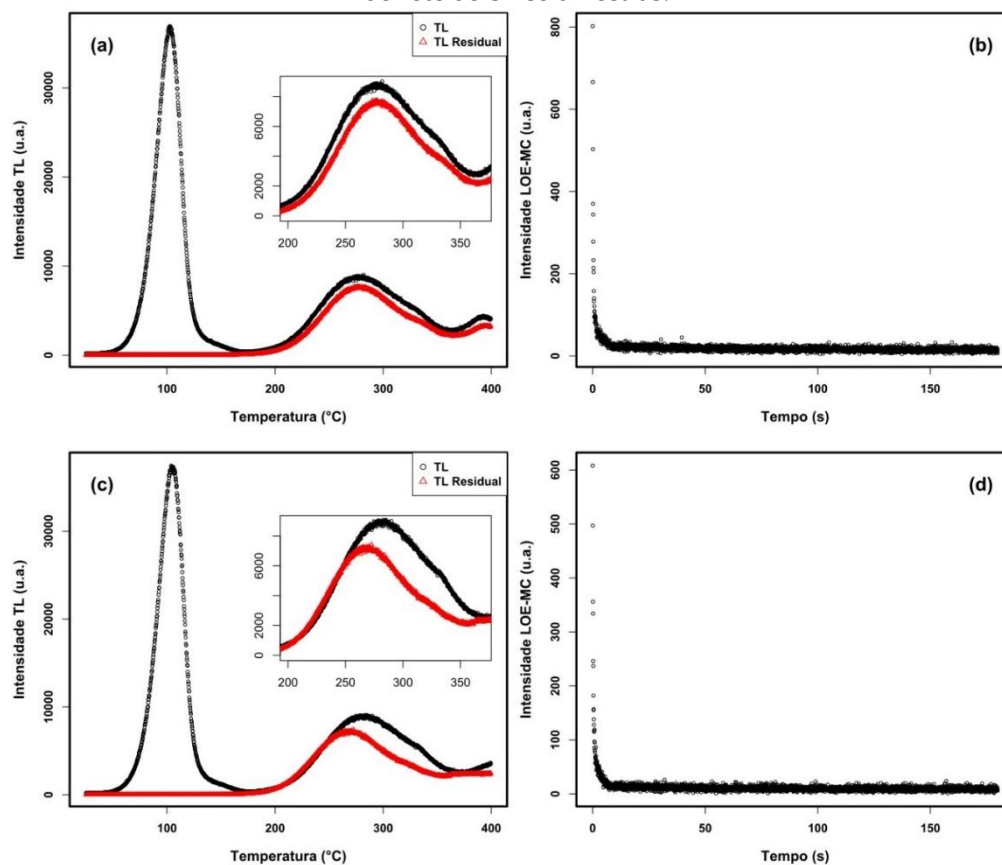
A Figura 74 apresenta os sinais TL (antes da leitura LOE) e TL residual (a;c) e o sinal LOE-MC (b;d) de duas amostras de quartzo na condição sensibilizada irradiada com uma dose de 500 mGy. Nas Figura 74 os sinais (a;b) são da amostra que apresentou menor redução do sinal TL após a leitura LOE e os sinais (c;d) são da amostra que apresentou maior redução. Na Figura 74 (a;c) observa-se para o sinal TL residual o apagamento do pico TL a 110 °C devido ao preaquecimento e uma redução do pico TL sensibilizado. A redução do pico TL sensibilizado após a leitura do sinal LOE (preaquecimento a 200 °C por 10 s e termicamente assistida a 125 °C) para o sinal mostrado em (a) foi de 18,1% e 23,8% para o sinal apresentado em (c). Para o lote de cinco discos a redução do sinal TL do pico sensibilizado foi de $(22,6 \pm 4,3) \%$. Na Figura 50 (a) nota-se uma redução do sinal LOE à medida que a temperatura de preaquecimento aumenta. Esses resultados sugerem uma relação entre o sinal LOE-MC e o sinal TL do pico sensibilizado. Constatou-se para os sinais apresentados na Figura 74, que a diferença da intensidade dos sinais TL e TL residual é aproximadamente 43,4 vezes maior que a intensidade do sinal LOE-MC para os sinais mostrados em (a;b) e 93,6 vezes para os sinais apresentados em (c;d). Esses comportamentos podem ser explicados se considerarmos que o

signal TL do pico sensibilizado e o signal LOE sejam originados pela recombinação no mesmo centro. Se assim for, a emissão ocorreria na mesma faixa de comprimento de onda. Sabe-se que Souza, Guzzo e Khoury (2014) observaram uma redução na intensidade do signal TL da ordem de cinquenta vezes quando se utilizou um filtro *Hoya U-340* em amostras de quartzo sensibilizado de mesma procedência das utilizadas nesse trabalho. E ainda, Guzzo et al. (2017) observou que o espectro de emissão TL de amostras de mesma procedência está centrado em ~480 nm. Além disso, os resultados apresentados na Figura 55 (b) mostram que houve aumento significativo do signal TL com a utilização do pacote de filtros F410, isto é, à medida que o filtro se aproxima do azul, há aumento do signal TL. Considerando que as medidas LOE foram realizadas com estimulação por luz azul (465 nm) e filtro similar ao *Hoya U-340*, acredita-se que devido a esse arranjo experimental grande parte da emissão LOE é filtrada e não é capturada pela fotomultiplicadora. Explicando a baixa intensidade do signal LOE.

Com o objetivo de avaliar se a redução do pico TL sensibilizado após a medida LOE ocorre devido à estimulação óptica ou ao preaquecimento a 200 °C por 10 s foram realizadas leituras do signal TL residual após estimulação óptica a temperatura ambiente.

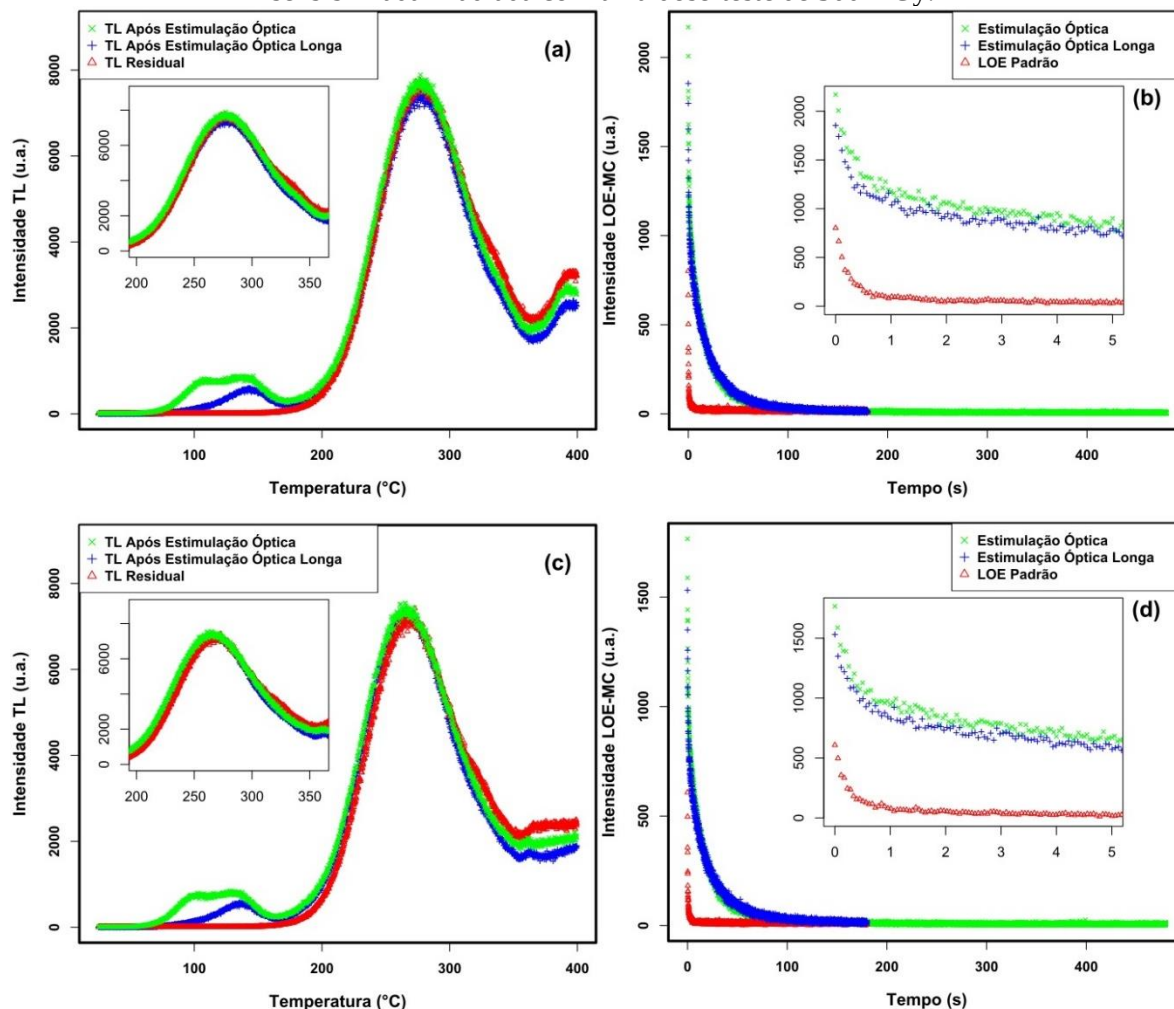
A Figura 75 apresenta os sinais TL residuais e LOE-MC obtidos com preaquecimento a 200 °C por 10 s e termicamente assistido a 125 °C e sem preaquecimento e a temperatura ambiente das mesmas amostras utilizadas na Figura 74. Na Figura 75, a estimulação óptica longa teve duração de 480 s (três vezes maior que a estimulação óptica). Na Figura 75(a;c) observa-se que a estimulação óptica (sem estímulo térmico) promove o esvaziamento significativo das armadilhas associadas ao pico TL a 110 °C e que para a estimulação longa a redução desse signal foi maior. O esvaziamento dessas armadilhas resulta no signal LOE mais intenso quando comparado com o signal LOE padrão, conforme se observa na Figura 75(b;d). O decaimento mais lento pode ser explicado pelo fato da leitura do signal ter sido realizada a temperatura ambiente. Ainda na Figura 75(a) observa-se que não há diferença significativa entre os sinais TL do pico sensibilizado. A estimulação óptica longa não proporcionou uma maior redução do signal TL do pico sensibilizado. Esse resultado sugere que a redução do signal TL do pico sensibilizado é resultado da estimulação óptica e que a estimulação óptica é capaz de promover o esvaziamento de uma parcela do signal TL do pico sensibilizado.

Figura 74 - (a;c) Sinais TL e TL residual e (b;d) o sinal LOE-MC de duas amostras de quartzo na condição sensibilizada irradiada com uma dose-teste de 500 mGy; menor e maior redução do sinal TL do lote de cinco amostras.



Fonte: o autor (2020).

Figura 75 - (a;c) Sinais TL residuais e (b;d) LOE-MC (sem preaquecimento e sem assistência térmica nas leituras chamadas Estimulação Óptica) característicos de duas amostras de quartzo na condição sensibilizada irradiada com uma dose-teste de 500 mGy.



Fonte: o autor (2020).

Com o objetivo de avançar na caracterização do sinal LOE do quartzo é necessário aprimorar o arranjo experimental utilizando uma fonte de estimulação luminosa com energia suficiente para realizar a estimulação óptica das armadilhas e permitir a utilização de filtros secundários que permitam observar uma porção mais significativa da emissão LOE. Bailey, Yukihiro e McKeever (2011) observaram que sinais LOE de quartzo estimulados com LEDs verdes (com emissão máxima em 525 nm) proporcionam uma melhor separação das componentes do sinal LOE do quartzo. Dessa forma, acredita-se que a estimulação com luz verde possa contribuir para o esclarecimento da emissão LOE desse material. Além disso, é necessário estabelecer no protocolo de medidas o monitoramento da mudança de sensibilidade para identificar a partir de quantos ciclos de medidas o efeito do *annealing* começa a afetar a

sensibilidade das amostras. Também é necessário avaliar o apagamento completo do sinal com estimulação óptica e observar se há mudança de sensibilidade dos sinais TL e LOE. Por fim, deve-se realizar um aprimoramento do protocolo de medidas PTTL utilizado por Souza, Guzzo e Khoury (2014) realizando o apagamento completo do sinal TL associado ao pico sensibilizado para avaliar se esse efeito é exclusivamente da estimulação óptica.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que os parâmetros: tempo de contagem por canal de 0,05 s, preaquecimento a 200 °C por 10 s, potência de estimulação de 80 mW/cm² e filtro com banda passante a 380 nm, foram os mais adequados para aquisição do sinal LOE de discos quartzo-teflon, produzidos a partir de partículas sensibilizadas pelo efeito combinado de altas doses de radiação gama (30 kGy) e tratamentos térmicos moderados (400 °C). Tais parâmetros de medida possibilitaram a maximização da intensidade do sinal LOE, a mitigação dos efeitos das armadilhas rasas e melhor separação das componentes dos sinais obtidos no modo contínuo durante 160 s com estimulação de LEDs azuis (465 nm). Embora toda a análise tenha sido realizada com discos produzidos com partículas oriundas de uma única amostra - um cristal procedente do município de Solonópole (CE) cuja sensibilidade TL e a estrutura de defeitos foram previamente estudadas, os parâmetros de medida aqui propostos sempre poderão ser tomados como ponto de partida para futuros estudos de caracterização do sinal LOE de cristais de quartzo de outras procedências.

A transformação do sinal LOE-MC para LOE-pLM e as deconvoluções de ambos os sinais utilizando o pacote *Luminescence* para a linguagem R permitiram determinação do número de componentes do sinal LOE e a caracterização dessas componentes. Nessa etapa foi proposto um tratamento matemático aos dados experimentais que permitiu a mitigação do ruído de fundo, melhorando a caracterização das componentes. Concluiu-se que o sinal LOE dos discos de quartzo-teflon na condição sensibilizada é composto por três componentes de primeira ordem. A caracterização das componentes foi realizada com os sinais LOE-MC e LOE-pLM. Os resultados obtidos com os dois tipos de sinais são estatisticamente iguais e as seções de choque de fotoionização são: $(2,13 \pm 0,33) \times 10^{-17}$; $(2,12 \pm 0,64) \times 10^{-18}$ e $(9,86 \pm 3,85) \times 10^{-20}$ cm². Pela análise comparativa com trabalhos publicados por diversos autores concluiu-se que se trata de componentes rápida, média e lenta, respectivamente.

A partir do estudo da intensidade LOE em função da dose-teste foi possível quantificar a mudança de sensibilidade e foi proposto um fator de correção da intensidade. O fator proposto trata-se de uma progressão geométrica. Esse fator proporcionou a linearização da intensidade em função da dose-teste. Como houve variação da dose-teste durante a série de medidas e a razão dessa progressão geométrica permitiu a correção das intensidades, acredita-se que a

mudança de sensibilidade é resultado do procedimento de *annealing*, que se manteve constante durante todas as medidas.

O modelo cinético proposto por Bailey (2004), frequentemente utilizado para simular uma série de processos luminescentes do quartzo não se mostrou satisfatório para descrever os sinais LOE e TL dos discos de quartzo-teflon na condição sensibilizada. As simulações foram realizadas com o pacote *RLumModel* da linguagem R. Os sinais LOE apresentam componentes LOE e curvas de intensidade LOE em função da dose-teste distintas. Além disso, o efeito do procedimento de preaquecimento sobre sinal LOE mostrou tendência contrária à observada experimentalmente.

Resultados iniciais do estudo do sinal TL residual sugerem que há relação entre o sinal TL do pico sensibilizado e o sinal LOE. Acredita-se que ambos os sinais são originados pelo mesmo centro de recombinação ($[AlO_4]^0$). Além disso, observou-se redução significativa do sinal TL do pico a 110 °C após estimulação óptica com LEDs azuis a temperatura ambiente. Essa estimulação óptica promoveu o apagamento parcial do sinal TL do pico sensibilizado, para o lote de cinco discos a redução média da ordem de 22%. Observou-se que o aumento do tempo de estimulação óptica promoveu uma redução maior do sinal TL do pico a 110 °C e não se observou uma maior redução do sinal TL do pico sensibilizado.

REFERÊNCIAS

- AKSELROD, M. et al. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective alpha-Al₂O₃: C single crystal detectors. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 32, n. 1, p. 15–20, 1990.
- AKSELROD, M. et al. Optically stimulated luminescence of Al₂O₃. **Radiation measurements**, v. 29, n. 3–4, p. 391–399, 1998.
- AKSELROD, M.; KORTOV, V.; GORELOVA, E. Preparation and properties of alpha-Al₂O₃: C. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 47, n. 1–4, p. 159–164, 1993.
- ANKJÆRGAARD, C. et al. Towards multi-exponential analysis in optically stimulated luminescence. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 19, p. 195501, 2010.
- ANTONOV-ROMANOVSKII, V. et al. Session of the division of physical and mathematical sciences. **USAEC Report AEC-tr-2435**, p. 239–250, 1956.
- BAILEY, R. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 1, p. 17–45, 2001.
- BAILEY, R. Paper I—simulation of dose absorption in quartz over geological timescales and its implications for the precision and accuracy of optical dating. **Radiation Measurements**, v. 38, n. 3, p. 299–310, 2004.
- BAILEY, R. M.; YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. Separation of quartz optically stimulated luminescence components using green (525 nm) stimulation. **Radiation Measurements**, v. 46, n. 8, p. 643–648, 2011.
- BAILEY, R.; SMITH, B.; RHODES, E. Partial bleaching and the decay form characteristics of quartz OSL. **Radiation measurements**, v. 27, n. 2, p. 123–136, 1997.
- BAILIFF, I. K.; HASKELL, E. H. The Use of the Pre-Dose Technique for Environmental Dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 6, n. 1–4, p. 245–248, 1983.
- BOS, A. J.; WALLINGA, J. How to visualize quartz OSL signal components. **Radiation measurements**, v. 47, n. 9, p. 752–758, 2012.
- BØTTER-JENSEN, L. et al. Blue light emitting diodes for optical stimulation of quartz in retrospective dosimetry and dating. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, n. 1–4, p. 335–340, 1999.
- BØTTER-JENSEN, L.; DULLER, G. A new system for measuring optically stimulated luminescence from quartz samples. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 20, n. 4, p. 549–553, 1992.

BØTTER-JENSEN, L.; DULLER, G.; POOLTON, N. Excitation and emission spectrometry of stimulated luminescence from quartz and feldspars. **Radiation Measurements**, v. 23, n. 2–3, p. 613–616, 1994.

BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W.; WINTLE, A. G. **Optically stimulated luminescence dosimetry**. [s.l.] Elsevier, 2003.

BULUR, E. An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. **Radiation Measurements**, v. 26, n. 5, p. 701–709, 1996.

BULUR, E. A simple transformation for converting CW-OSL curves to LM-OSL curves. **Radiation Measurements**, v. 32, n. 2, p. 141–145, 2000.

BULUR, E.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S. Optically stimulated luminescence from quartz measured using the linear modulation technique. **Radiation Measurements**, v. 32, n. 5, p. 407–411, 2000.

BULUR, E.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S. LM-OSL signals from some insulators: an analysis of the dependency of the detrapping probability on stimulation light intensity. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 5, p. 715–719, 2001.

CARVALHO, A. B. et al. Effect of particle size in the TL response of natural quartz sensitized with high gamma dose. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 249, p. 012027, nov. 2010.

CARVALHO, Á. B. DE et al. Manufacturing polycrystalline pellets of natural quartz for applications in thermoluminescence dosimetry. **Materials Research**, v. 15, n. 4, p. 536–543, 2012.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. [s.l.] World Scientific, 1997.

CHEN, R.; PAGONIS, V. **Thermally and optically stimulated luminescence: a simulation approach**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

CHITHAMBO, M. The analysis of time-resolved optically stimulated luminescence: I. Theoretical considerations. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 7, p. 1874, 2007.

FREIRE, L. E.; GUZZO, P. L. Preparação de amostras e caracterização de quartzo e ametista visando estudo de suas propriedades termoluminescentes. **Relatório Final de Atividades**, BCT-0031-3.09/12, 2012.

FRIEDRICH, J.; KREUTZER, S.; SCHMIDT, C. Solving ordinary differential equations to understand luminescence: ‘RLumModel’, an advanced research tool for simulating luminescence in quartz using R. **Quaternary Geochronology**, v. 35, p. 88–100, 2016.

GUZZO, P. L. Quartzo. In: **Rochas e Minerais Industriais**. [s.l.] CETEM/MCTI, 2008.

GUZZO, P. L. et al. Point defects and pre-dose requirements for sensitization of the 300 C TL peak in natural quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 36, n. 2, p. 75–85, 2009.

GUZZO, P. L. et al. Spectroscopic account of the point defects related to the sensitization of TL peaks beyond 220 C in natural quartz. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 118–128, 2017.

GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to γ -irradiation. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, n. 4, p. 254–263, 1997.

HUNTLEY, D. Thoughts arising from “Choi, Duller and Wintle: analysis of quartz LM-OSL curves. *Ancient TL* 24, 9–20 (2006)”. **Ancient TL**, v. 24, p. 69–70, 2006.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. Optical dating of sediments. **Nature**, v. 313, n. 5998, p. 105–107, 1985.

ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A. M. The predose effect in thermoluminescent dosimetry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 10, p. 2201–2209, fev. 2001.

JAIN, M.; CHOI, J. H.; THOMAS, P. J. The ultrafast OSL component in quartz: Origins and implications. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2, p. 709–714, 2008.

JAIN, M.; MURRAY, A. S.; BØTTER-JENSEN, L. Characterisation of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: implications for dose measurement. **Radiation Measurements**, v. 37, n. 4, p. 441–449, 2003.

KHOURY, H. et al. TL dosimetry of natural quartz sensitized by heat-treatment and high dose irradiation. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2–6, p. 487–491, 2008.

KHOURY, H. J. et al. Effect of high gamma doses on the sensitization of natural quartz used for thermoluminescence dosimetry. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 162, n. 2, p. 101–107, 2007.

KITIS, G. et al. The correlation of fast OSL component with the TL peak at 325°C in quartz of various origins. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 2, p. 298–303, 2010.

KITIS, G. et al. Preliminary results towards the equivalence of transformed continuous-wave Optically Stimulated Luminescence (CW-OSL) and linearly-modulated (LM-OSL) signals in quartz. **Geochronometria**, v. 38, n. 3, p. 209–216, 2011.

KITIS, G.; PAGONIS, V. Computerized curve deconvolution analysis for LM-OSL. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2, p. 737–741, 2008.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciências dos Minerais (23ª edição). **Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. Editora Bookman, Porto Alegre, Brasil**, 2012.

KREUTZER, S. et al. Introducing an R package for luminescence dating analysis. **Ancient TL**, v. 30, n. 1, p. 1–8, maio 2012.

- KUHNS, C. K.; LARSEN, N. [AGERSNAP; MCKEEVER, S. W. S. Characteristics of LM-OSL from several different types of quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, n. 5, p. 413–418, 2000.
- MARKEY, B.; COLYOTT, L.; MCKEEVER, S. Time-resolved optically stimulated luminescence from α -Al₂O₃: C. **Radiation Measurements**, v. 24, n. 4, p. 457–463, 1995.
- MCKEEVER, S. et al. Temperature dependence of OSL decay curves: experimental and theoretical aspects. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 2, p. 161–170, 1997.
- MCKEEVER, S. et al. Characterisation of Al₂O₃ for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, n. 1–4, p. 163–166, 1999.
- MCKEEVER, S.; AKSELROD, M.; MARKEY, B. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using alpha-Al₂O₃: C. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 65, n. 1–4, p. 267–272, 1996.
- MCKEEVER, S. W. **Thermoluminescence of solids**. [s.l.] Cambridge University Press, 1985. v. 3
- MURRAY, A. S.; ROBERTS, R. G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. **Radiation Measurements**, v. 29, n. 5, p. 503–515, 1998.
- MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. **Radiation measurements**, v. 32, n. 1, p. 57–73, 2000.
- NASCIMENTO, S. R. V. **Dosimetria termoluminescente do quartzo natural de Solonópole (CE) para aplicação em radiodiagnóstico**. Dissertação de Mestrado—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- PAGONIS, V. et al. A theoretical model for a new dating protocol for quartz based on thermally transferred OSL (TT-OSL). **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2, p. 704–708, 2008.
- PAGONIS, V. et al. Modelling the thermal quenching mechanism in quartz based on time-resolved optically stimulated luminescence. **Journal of luminescence**, v. 130, n. 5, p. 902–909, 2010.
- PAGONIS, V.; CHEN, R.; WINTLE, A. G. Modelling thermal transfer in optically stimulated luminescence of quartz. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 4, p. 998–1006, fev. 2007.
- PENG, J.; PAGONIS, V. Simulating comprehensive kinetic models for quartz luminescence using the R program KMS. **Radiation Measurements**, v. 86, p. 63–70, 2016.

PREUSSER, F. et al. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, n. 1–4, p. 184–214, 2009.

PUTNIS, A. **An introduction to mineral sciences**. [s.l.] Cambridge University Press, 1992.

RAWAT, N. et al. Optimization of CW-OSL parameters for improved dose detection threshold in Al₂O₃: C. **Radiation measurements**, v. 71, p. 212–216, 2014.

SCHILLES, T. et al. A multi-spectroscopic study of luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high-temperature annealing. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 5, p. 722–731, fev. 2001.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. [s.l.] Pearson, 2015.

SINGARAYER, J.; BAILEY, R. Further investigations of the quartz optically stimulated luminescence components using linear modulation. **Radiation Measurements**, v. 37, n. 4–5, p. 451–458, 2003.

SMITH, B.; RHODES, E. Charge movements in quartz and their relevance to optical dating. **Radiation Measurements**, v. 23, n. 2–3, p. 329–333, 1994.

SOUZA, L. B. F.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. OSL and photo-transferred TL of quartz single crystals sensitized by high-dose of gamma-radiation and moderate heat-treatments. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 94, p. 93–100, 2014.

SPOONER, N. et al. Archaeological dating by infrared-stimulated luminescence using a diode array. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 34, n. 1–4, p. 83–86, 1990.

WALLINGA, J.; BOS, A. J.; DULLER, G. A. On the separation of quartz OSL signal components using different stimulation modes. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2–6, p. 742–747, 2008.

WEIL, J. A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 10, n. 4, p. 149–165, 1984.

WINTLE, A.; ADAMIEC, G. Optically stimulated luminescence signals from quartz: A review. **Radiation Measurements**, v. 98, p. 10–33, 2017.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. Towards the development of a preheat procedure for OSL dating of quartz. **Radiation Measurements**, v. 29, n. 1, p. 81–94, 1998.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. **Radiation measurements**, v. 41, n. 4, p. 369–391, 2006.

WINTLE, A.; MURRAY, A. The relationship between quartz thermoluminescence, photo-transferred thermoluminescence, and optically stimulated luminescence. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 4, p. 611–624, 1997.

YUKIHARA, Eduardo Gardenali. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural**. 2001. Tese (Doutorado em Física Nuclear) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. **Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

ZIMMERMAN, J. The radiation-induced increase of the 100 C thermoluminescence sensitivity of fired quartz. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, n. 18, p. 3265–3276, dez. 1971.